

(様式第4号)

アイソタクチックポリプロピレンの結晶化・熱処理過程における構造形成観察
 Observation of structural formation of isotactic polypropylene in the crystallization and annealing processes

野崎 浩二¹・佐藤 香野¹・丸山 真範¹・田頭 克春²
 Koji Nozaki¹, Kano Sato¹, Masanori Maruyama¹, Katsuharu Tagashira²

¹ 山口大学大学院理工学研究科

¹ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

² サンアロマー株式会社

² Sunallomer Ltd.

1. 概要

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) の等温結晶化過程における X 線回折パターンの時分割測定を行った。放射光 X 線を用いると、結晶化温度の低い速い結晶化過程を時分割で観測できることが確認された。今後、iPP の結晶化・熱処理過程における構造形成過程の動的構造形成と多形出現挙動を明らかにする研究への展開に対して、放射光 X 線の利用が有効であることがわかった。

(English)

Time-resolved X-ray diffraction patterns of isotactic polypropylene (iPP) during isothermal crystallization at relatively lower temperatures are observed by using SOR X-rays. It is confirmed that the fast crystallization process at the lower crystallization temperatures are investigated by using SOR X-ray diffraction. It is expected from this result that SOR X-rays are useful for successive X-ray diffraction experiment in order to reveal the mechanism of the structure formation during some preparing processes iPP materials.

2. 背景と研究目的：

ポリエチレンと並ぶ汎用プラスチックであるアイソタクチックポリプロピレン (iPP) は、今後、材料の改質によって用途が拡大され、生産量が増加する可能性のある高分子材料である。著者らは今までの動的構造形成メカニズムを明らかにする目的の一連の研究を行ってきた。iPP は典型的なポリオレフィン系の結晶性高分子であり、その特徴の一つに、結晶化条件の違いによって多様な多形が出現することがあげられる [1]。結晶性高分子の物性は一次構造のみならず球晶構造、繊維配向等の高次構造に大きく支配される。高次構造形成と多形出現挙動は密接に関わり合うことも予想される。本実験の目的は、iPP の結晶化・熱処理過程における構造形成過程をその場観察し、動的構造形成と多形出現挙動を基礎的な観点から捕らえることである。

今回のトライアルユースは、今まで行ってきた研究室の X 線回折装置による実験データとの摺り合わせと、温度ジャンプ方式による iPP の結晶化過程の時分割測定をさまざまな試験的に行い、今後の具体的な実験計画をたてる際に必要となる実験条件の把握を目的とした。

3. 実験内容：

本実験には 2 種類の分子量の iPP 試料を用いた。試料 A は重量平均分子量 (M_w) が 370,000、分子量分布を示す数平均分子量 (M_n) と M_w の比 M_w/M_n は 5、立体規則性は $[mmmm] = 98\%$ である。試料 B は $M_w = 95,000$ と低分子量ながら $[mmmm] = 99.4\%$ と立体規則性が高い。分子量分布は $M_w/M_n = 6.1$ である。

試料を温度ジャンプホットステージ用の試料ホルダに詰めた。Figure 1 は本実験に用いた温度ジャンプホットステージである。プレスステージと測定用ステージを備えており、2 つのステージはほぼ断熱されている。プレスステージ内に設置した試料を、すばやく測定ステージ内に移動させることができる。プレスステージの温度を試料 iPP の融点以上の 200 に設定し、測定ステージの温度は目的の結晶化温度 T_c に設定した。試料をプレスステージで完全に融解させた後、測定ステージに移動させ、等温結晶化過程を時分割 X 線回折法によりその場観察した。

使用した X 線は 8.40 keV (波長 0.148 nm) であり、2 次元回折パターンは、試料から約 60 mm の位置に設置した CCD 検出器 (100 mm × 100 mm) を用いて 10 s あるいは 20 s 毎に観測した。

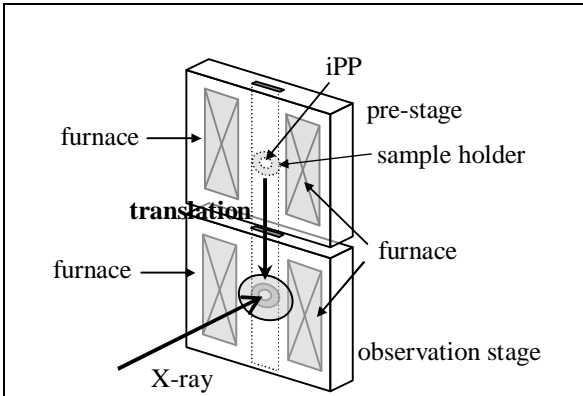
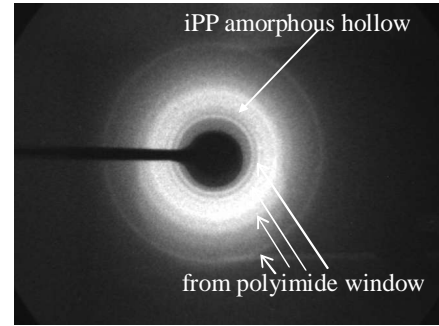


Figure 1 Temperature jump type hot stage.

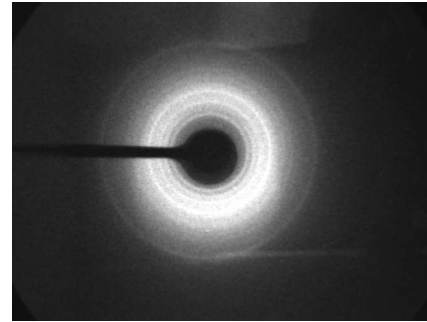
4. 結果、および、考察：

Figure 2 は結晶化温度 130 における試料 A の等温結晶化過程の X 線回折パターンの時間発展である。試料を 130 に温度設定した測定ステージに移動した後 20 s (Figure 2(a))ではホットステージの窓材のポリイミドの回折線が観測される。同時に iPP 融液のアモルファスハローが見られる。この時間ではまだ、iPP が結晶化した形跡は見られない。41 s 後 (Figure 2(b))では、iPP の結晶化に伴う Bragg 反射が出現している。おおよそ 30 s 程度の誘導期間を経た後、iPP は結晶化を開始する。その後、146 s (Figure 2(b))でおおよそ iPP の Bragg 反射強度の増加は停止し、結晶化が完了する。結晶化した iPP は相結晶であることが確認できるが、準安定な 1 相のみであるか、最安定な 2 相が出現しているかについては、それらの区別に用いる Bragg 反射の強度が低いため、本実験の条件では判別不能であった。

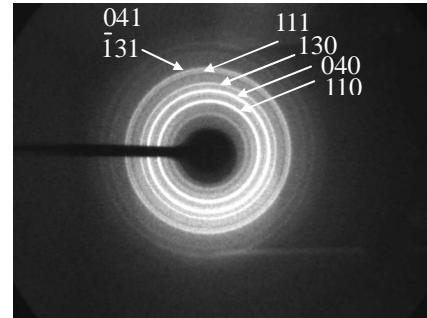
Figure 3 は 2 種類の iPP 試料をさまざまな温度で等温結晶化させ、結晶化過程を時分割 X 線回折法で観測して得た、結晶化完了時間 t_{end} の結晶化温度依存性である。 t_{end} の逆数は結晶化速度を示すおおよそのパラメータである。結晶化温度が高いほど結晶化速度は遅くなる。これは、この温度域の結晶化のドライビングフォースが液相と結晶の自由エネルギーの差 G によるものであり、単に G の温度依存性を反映しているものと考えられる。高温域で分子量の小さい iPP 試料 B の方が結晶化速度がより低下するのは、平衡融点が試料 A よりも相対的に低いことに起因すると推測できる。この結果より、通常の研究室の X 線回折装置では観測することのできない結晶化温度の低い場合に起こる速い iPP の結晶化過程を放射光 X 線では観測できることがわかった。今後、さまざまな構造形成過程の時分割観測に応用できることが本トライアルコースで確認できた。



(a) 20 s



(b) 41 s



(c) 146 s

Figure 2 Time-resolved X-ray diffraction patterns of iPP-A during isothermal crystallization at 130°C.

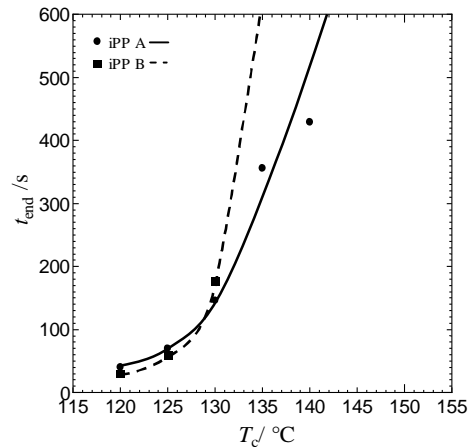


Figure 3 Crystallization period t_{end} vs crystallization temperature T_c of iPP-A and iPP-B.

5. 今後の課題：

本研究は今後、iPP のさまざまな動的構造形成過程の観測に応用する予定である。その際に、

1、 2、 、 などの iPP 特有の複雑な多形出現挙動を観測することは必須である。しかしながら、今回のトライアルコースでは、回折強度が十分でなく、多形の同定に必要な Bragg 反射の強度が低かった。今後は、入射 X 線強度を上げるあるいは、試料の照射体積を増加させるなどの工夫をする必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現時点ではない。

7. 参考文献

1 .Roger A. Phillips and Michael D. Wolkowicz, in “Polypropylene Handbook” ed. by Edward, P. Moore, Jr., p113, (Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1996)

8. キーワード

ポリオレフィン：オレフィンを重合することによって得られる高分子であり、代表的なものにポリエチレンやポリプロピレンなどがある。プラスチック生産量のかなりの部分を占める汎用プラスチック材料である。環境への配慮から最近見直されている高分子材料である。