

(様式第 5 号)

## アイソタクチックポリプロピレン結晶の相転移：温度ジャンプ法による構造変化その場観察

In-situ observation of structural formation of isotactic polypropylene crystal during the phase transition by temperature-jump technique.

野崎 浩二・前田 祐欣  
Koji Nozaki and Yuki Maeda

山口大学大学院理工学研究科  
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

アイソタクチックポリプロピレン結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を広角 X 線回折法でその場観察した。球晶構造を持つ $\alpha 1$ 相結晶とノジュール構造を持つ $\alpha 1$ 相結晶を $166^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の速度で昇温すると、 $\alpha 1$ 相の Bragg 反射強度が一旦低下し、その後、Bragg 反射強度は再び増加した。その際、 $\alpha 2$ 相特有の Bragg 反射が出現し、強度が増加した。以上の実験事実は、iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移が $\alpha 1$ 相の融解と $\alpha 2$ 相への再結晶化によって進行していることを示している。

#### (English)

Phase transitions between the  $\alpha 1$  and  $\alpha 2$  forms of iPP crystal are investigated by in-situ wide angle X-ray diffraction (in situ WAXD). When the  $\alpha 1$  iPP samples with spherulite and nodular structure are heated to  $166^{\circ}\text{C}$  with the heating rate more than  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , the intensities of the Bragg reflections of  $\alpha 1$  crystal once decrease. Successively, the the Bragg intensities increase again and the Bragg peak peculiar to  $\alpha 2$  form increases significantly. It is concluded from the results that the  $\alpha 1$ - $\alpha 2$  phase transition proceeds with the melting of  $\alpha 1$  crystal and the recrystallization into the  $\alpha 2$  form.

### 2. 背景と目的

結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン (iPP) は、汎用性プラスチックとして広い用途に利用されている。結晶性高分子の物性は、結晶構造や高次構造に支配される。したがって、構造形成過程を理解することは重要である。

iPP を融液状態から冷却して結晶化させると  $130^{\circ}\text{C}$  以下では $\alpha 1$ 相が出現する[1-3]。その後、高温で熱処理すると $\alpha 1$ 相から $\alpha 2$ 相へと不可逆的な相転移を起こす[1,2]。 $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相の結晶構造はその存在が明らかにされた直後に決定されており、 $\alpha 2$ 相の方が秩序性の高い構造である。したがって、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移は iPP 結晶の最秩序化（再安定化）過程であり、それを理解することは基礎科学的にも興味を持たれると同時に材料応用分野でも重要である。事実、iPP 製品の製造現場では、巧みな熱処理工程によって耐熱性、透明性等の物性改善が行われている。

著者等は、今までに、iPP 結晶の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移が $\alpha 1$  相の融解・再結晶化によって進行している可能性を実験的に示してきた[2,4-6]。特に、過去の Saga-LS における実験により、その直接の証拠となる実験データの 1 つを得た。しかし、この相転移が融解・再結晶化によって進行する仮説を検証するに十分な実験結果は得られていない。

高分子はその分子の巨大性と分子構造の複雑性のため、結晶化において最安定構造にはなりにくい。そのため、結晶化後に熱処理すると、再組織化（最安定化）が進行するが多い。したがって、有限の昇温速度での昇温過程での現象を観測、議論する際には、途中で起こりうる再組織化の影響を考慮する必要がある。

本課題の実験を実験室レベルの X 線回折装置を用いて行う場合（以下、ラボ実験）、適当な昇温速度の下で昇温し、ある程度の測定時間を経てデータを収集し、 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移の進行を確認する。そのため、昇温中の相転移を観測するための昇温速度はある値以下に制限される。すでに述べた理由により、この観測には必ず昇温中の試料の再組織化が影響する。したがって、さまざまな試料の初期状態が相転移進行へどのように影響するか調べることは困難である。

本課題では、放射光 X 線の高輝度特性を利用し、iPP の昇温中の構造変化、さらには、高速昇温後、短時間で進行する構造変化を广角 X 線回折法でその場観察(in situ WAXD)する。結果から、iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移が融解・再結晶化によって進行することを示す。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

#### （1）試料

本実験ではサンアロマー株式会社製の iPP ( $M_w = 362,000$ ,  $M_w/M_n = 6.8$ ,  $[mmmm] = 97.8\%$ ) を用いた。iPP を  $200^\circ\text{C}$  で融解させた後、 $120^\circ\text{C}$  まで冷却し結晶化させた。このようにして得た試料は $\alpha 1$  相の球晶となる。以下、この試料を sampel A と呼ぶ。一方、iPP を  $200^\circ\text{C}$  で融解させた後、一旦、氷水中で急冷してメソフェーズ化し、再び  $120^\circ\text{C}$  に昇温して結晶化させた。この試料は $\alpha 1$  のノジュール結晶（微結晶）となる。以下、この試料を sample B と呼ぶ。

図 1 は本課題の X 線回折実験に用いた試料である。100  $\mu\text{m}$  の厚さの iPP 試料を、16 mm  $\phi$  の 2 枚の銅板の間に挟んだ。銅板の中心部には X 線入射用の 3 mm  $\phi$  の穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムが貼られ、試料が外気に触れないようにしてある。

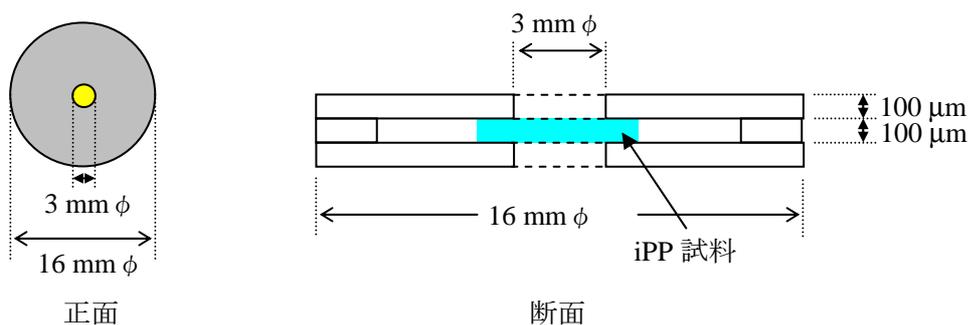


図 1 X 線回折実験用試料

#### （2）in situ WAXD

昇温中、あるいは昇温後の試料の广角 X 線回折像をその場観察することにより相転移の進行を確認した。in situ WAXD 実験は SAGA-LS の BL-11 で行った。广角 X 線回折像は 8 keV の X 線を用い、露光時間 15 s で 2 次元検出器 PILATUS に記録した。

in situ WAXD のレイアウトを図 2 に示す。試料温度制御には予備加熱ステージと測定ステージの 2 つを備えた温度ジャンプ式のホットステージを用いた。

試料を測定ステージ内に設置し、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の3種類の昇温速度で目的温度  $T_a$  まで昇温中に in situ WAXD を行った。急速昇温（温度ジャンプ）は、予備加熱ステージに設置した試料を、目的の  $T_a$  に温度を設定した測定ステージに瞬時に移動させることによって実現し、測定ステージに移動後に in situ WAXD を行った。この場合の昇温速度は約  $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$  であった。

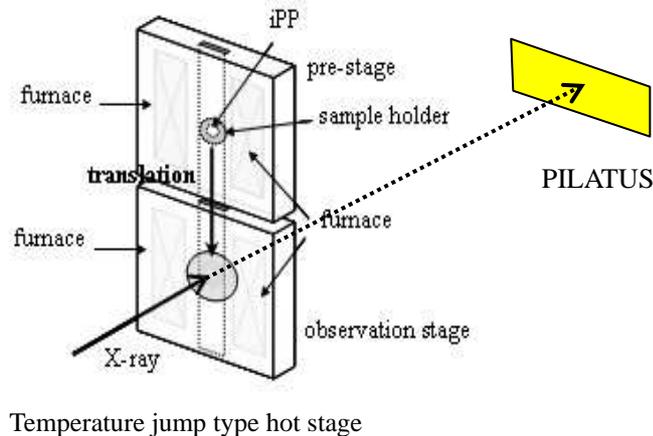


図2 温度ジャンプ式ホットステージを用いた in situ WAXD 測定レイアウト

#### 4. 実験結果と考察

##### (1) iPP の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移時の広角 X 線回折プロファイルの変化

iPP の  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相の結晶構造は類似している。結晶系は2相とも monoclinic であり、単位格子内の分子の配置と格子定数もほぼ同じである。唯一の違いは分子配列の秩序性であり、それを反映して空間群に違いが生じる。 $\alpha_1$  相の空間群は  $Cc$ 、 $\alpha_2$  相は  $P2_1/c$  である。

図3は iPP の  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相の広角 X 線回折プロファイル (WAXD プロファイル) である。両者の構造の類似性のため WAXD プロファイルも類似している。唯一の違いは C 底心構造の消滅則  $h+k=2n+1$  に関わる Bragg 反射  $\bar{2}31, \bar{1}61$  の部分であり、この Bragg 反射ピークが  $\alpha_2$  相に相転移すると出現する。

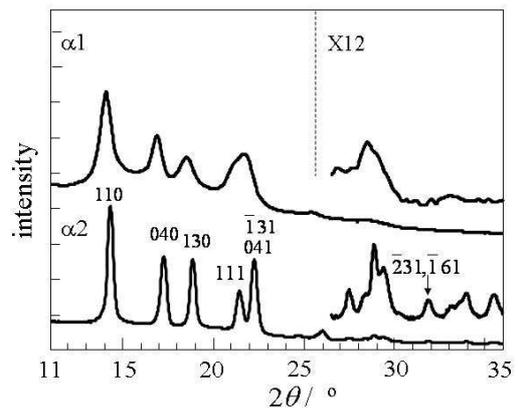


図3 iPP の  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相の WAXD プロファイル (Cu-K $\alpha$ )

##### (2) iPP の $\alpha_1$ 相球晶試料 (sample A) の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行過程

図4(a)は sample A を  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 166^{\circ}\text{C}$  まで昇温したときの昇温中の in situ WAXD の結果である。初期の WAXD プロファイルは典型的な  $\alpha_1$  相のプロファイルである。昇温中の  $149.5^{\circ}\text{C}$  で  $\alpha_2$  への相転移が開始したことを示す  $\bar{2}31, \bar{1}61$  Bragg 反射ピークが出現している。この結果は、著者らが実験室レベルの X 線発生装置を用いて行った  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の同じ実験での相転移開始温度よりも  $5^{\circ}\text{C}$  程度低い。すべての Bragg 反射強度が  $159.4^{\circ}\text{C}$  で低下し始め、 $162.7^{\circ}\text{C}$  でははっきりと低下する。試料の融解が開始したと考えられる。 $T_a = 166^{\circ}\text{C}$  に到達して時点では、試料の大部分が融解した。

図4(b)は sample A を  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 166^{\circ}\text{C}$  まで昇温したときの  $T_a$  に到達後の WAXD プロファイルの時間発展である。温度が  $T_a = 166^{\circ}\text{C}$  に到達直後は試料の大部分が融解したが、その後の 15min で Bragg 反射ピークの強度が徐々に増加している。それに加え、 $\alpha_2$  相にのみ観察される  $\bar{2}31, \bar{1}61$  Bragg 反射ピークが出現し、強度も増加している。この変化は観測を継続した 15 分間以降も継続すると推測される。

これらの実験事実から、昇温中に iPP の $\alpha 1$  結晶が一旦融解し、その後、再び結晶化することがわかる。さらに、再結晶化時には iPP は $\alpha 2$  相に結晶化していると考えられる。これは、著者らの過去のラボ実験の結果[6]とよく一致している。

結晶性高分子の場合、実際の融解温度は結晶の厚さ等の高次構造に強く影響される。2の「背景と目的」述べた通り、結晶性高分子は結晶化後の昇温時に再組織化が進行する場合が多い。特に結晶の厚化は結晶性高分子に典型的に見られる再組織化である。結晶が厚くなると実際の融解温度は高くなる。 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移が $\alpha 1$  相の融解と $\alpha 2$  相への再結晶化によって進行するとすれば、昇温速度の違いはこの相転移に少なからず影響すると考えられる。図 4 (a)の  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  での昇温過程においては、著者らの以前のラボ実験で行った  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温時の結果[6]よりも  $5^\circ\text{C}$  程度低い温度で相転移が開始した。昇温速度が速いと試料の再組織化が阻害され、 $\alpha 1$  相の融解が低い温度で開始するためと考えられる。本課題では  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  以外に  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  と  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度での実験を行った。前者は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とは顕著な違いは確認されなかった。後者は露光時間との関係で昇温途中の in situ WAXD を精密に調べることができなかった。

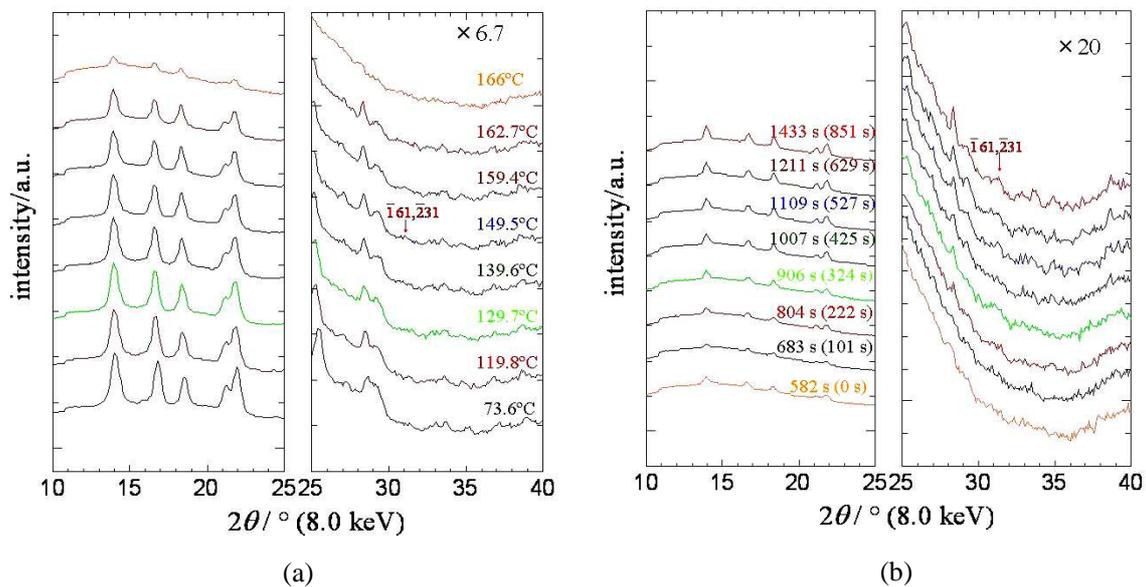


図 4 sample A を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 166^\circ\text{C}$  まで昇温中(a)と  $T_a$  に到達後(b)の WAXD プロファイルの変化

図 5 (a)-(d)は sample A を目的温度  $T_a$  まで温度ジャンプ方式で急速昇温したときの WAXD プロファイルの時間発展である。 $T_a = 150^\circ\text{C}$  (図 5 (a)) では、温度が  $T_a$  到達直後から Bragg 反射の僅かな増加が見られるが、 $\alpha 2$  相への相転移は確認できない。 $\alpha 1$  相の再組織化は起こるが、顕著な融解は起こらず、その結果、 $\alpha 2$  相への再結晶化も起こっていないと考えられる。 $T_a = 155^\circ\text{C}$  (図 5 (b)) の場合、 $T_a$  到達直後は非晶の散乱が強く、相対的に Bragg 反射強度が低い。昇温前の初期試料の WAXD プロファイル (図には示していないが) と比較すると、昇温直後は $\alpha 1$  相が部分的に融解していると考えられる。その後、4-5min で Bragg 反射ピークの強度が 2 倍以上に増加する。さらに、 $\alpha 2$  相に特有な  $\bar{2}31, \bar{1}61$  Bragg 反射が出現する。 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$  相転移が $\alpha 1$  相の融解と $\alpha 2$  相への再結晶化で起こっていることを示す結果である。 $T_a = 160^\circ\text{C}$  (図 5 (c)) では、 $T_a = 155^\circ\text{C}$  のときの振る舞いと同様である。しかし、再結晶化の速度が  $T_a = 160^\circ\text{C}$  の方が多少遅い。無限大試料の熱力学的な融点 (平衡融点) からの温度が低いほど (過冷却度  $\Delta T$  が大きいほど) 再結晶化の速度が速くなることは自然な結果である。

$T_a = 162^\circ\text{C}$  (図 5 (d)) の場合、昇温直後に融解がかなり進行しているのに加え、昇温後 40 s までは融解がそのまま進行し続ける。その後の再結晶化は非常に進行が遅く、途中で停止する。この実験事

実は、いくつかの要因が組み合わさった結果であると考えられる。まず、高温になるほど融解速度は速く、結晶化速度が遅いことが原因の1つである。薄い $\alpha 1$ 相結晶の融解は著しく速い速度で進行するが、再結晶化はゆっくりと進行する。次に、過去の研究[3]によれば、完全に等方的な融液からのiPPの結晶化は、 $155^{\circ}\text{C}$ 以上の高温では非常に遅い。ところが本実験結果の $T_a = 155^{\circ}\text{C}$ での再結晶化の速度(図5(c))はそれに比較すると著しく速い。おそらく、融解過程において、iPP分子が完全なランダムコイルになっておらず、部分的にらせん形態を維持しているため、再結晶化速度が速いものと考えられる。しかし、 $162^{\circ}\text{C}$ になると融解速度が速いため、融液後のiPP分子の構造の緩和が進み、それが再結晶化速度をさらに遅くしていることが予想される。これが2つ目に考えられる原因である。一方、通常の高分子には分子量分布が存在する。結晶性高分子の融点は分子量が大きいほど高い。 $T_a$ が高温になればなるほど分子量の高い $\alpha 1$ 結晶が融解し、試料中の $\alpha 1$ 結晶のうち融解するものの割合が増加する。一方、再結晶化はその $T_a$ よりも高い融点を持つ結晶が生成する。すなわち、高分子量の成分が主に再結晶化する成分であり、再結晶化できる分子量成分は高温ほど減る。その結果、 $T_a = 162^{\circ}\text{C}$ では、再結晶化成分の分子数が減少し、再結晶化が途中で停止する。

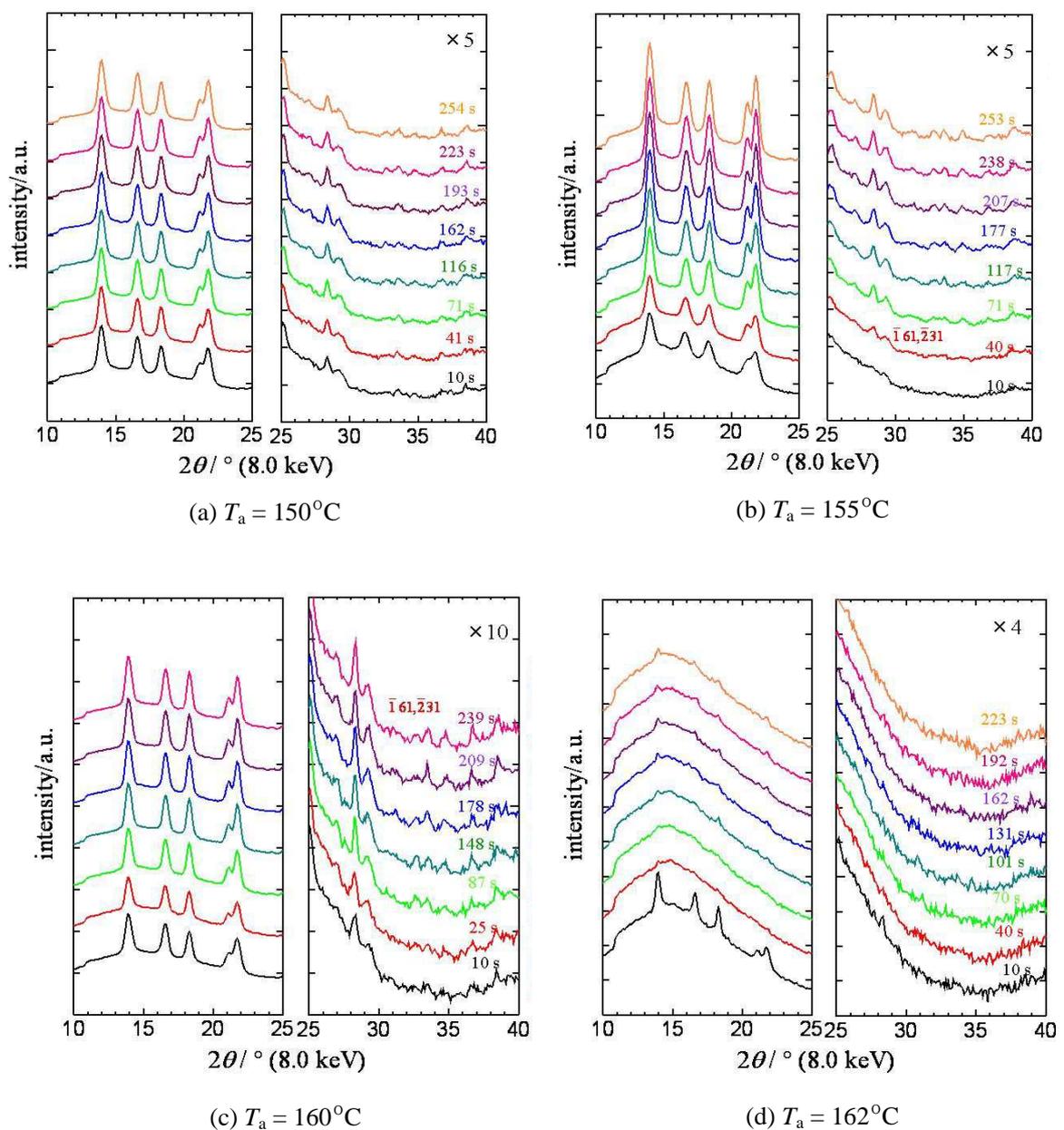


図5 sample A を(a):  $T_a = 150^{\circ}\text{C}$ , (b):  $155^{\circ}\text{C}$ , (c):  $160^{\circ}\text{C}$ , (d):  $162^{\circ}\text{C}$  まで急速昇温したときのWAXDプロファイルの時間発展

### (3) iPP の $\alpha_1$ 相のジュール結晶試料 (sample B) の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行過程

図6は sample B を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 166^\circ\text{C}$  まで昇温したときの昇温中、および、昇温後の WAXD プロファイルの変化である。基本的に sample A の  $T_a = 166^\circ\text{C}$  の場合 (図4) と同じ振る舞いを示す。昇温中の  $138.9^\circ\text{C}$  で $\alpha_2$  相への相転移の開始が確認される。著者らのラボ実験における  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$  での昇温時よりも  $5^\circ\text{C}$  程度低い温度で相転移が開始している。昇温中の再組織化が $\alpha_1$  相の融解開始温度に影響し、相転移開始温度に違いが出ていると考えられる。図7は sample B を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 162^\circ\text{C}$  まで昇温したときの昇温中、および、昇温後の WAXD プロファイルの変化である。 $T_a = 166^\circ\text{C}$  よりも明確に融解・再結晶化過程による $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  相転移の進行を確認できる。

同じ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度では、sample B の方が sample A よりも低い温度で相転移が開始し、より多くの $\alpha_1$  結晶が融解・再結晶化で $\alpha_2$  相に相転移する。これは、球晶とノジュール結晶という両試料の高次構造の違いが引き起こしていると推測される。iPP の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  相転移が $\alpha_1$  相の融解と $\alpha_2$  相への再結晶化によって進行するという推測に基づけば、実験事実はいくらか説明される。ノジュール結晶はその特性上、大規模な再組織化が起こりにくい。その結果、昇温中の $\alpha_1$  相の融点の上昇は抑制され、融解が低い温度で起きる。その結果、 $\alpha_2$  相への再結晶化も低い温度から起こり、再結晶化できる分子量成分も増加する。

## 5. 今後の課題

本課題によって、iPP の $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  相転移が $\alpha_1$  相の融解と $\alpha_2$  相への再結晶化で進行している証拠を示すことができたと考える。しかしながら、昇温速度や目的温度  $T_a$  の変化によって期待される結果が得られていない。今後は、さまざまな昇温速度、目的温度  $T_a$ 、さらには、多様な高次構造の初期試料を用いた実験結果を示すことにより、仮説の検証を進めたい。

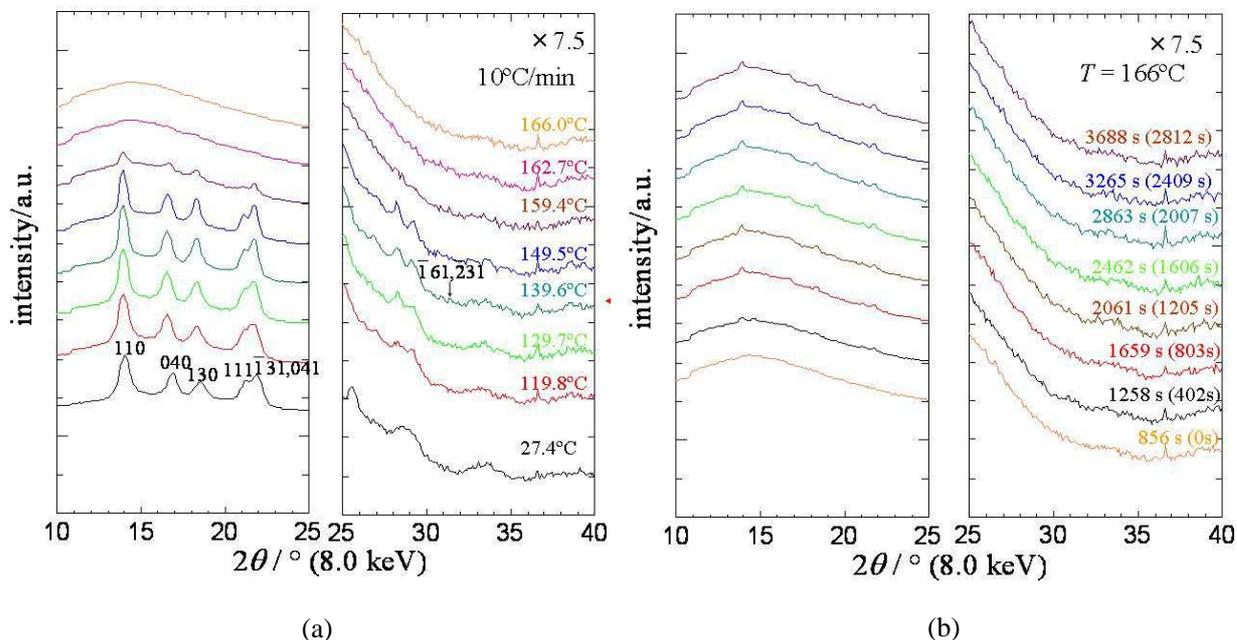


図6 sample B を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 166^\circ\text{C}$  まで昇温中(a)と  $T_a$  に到達後(b)の WAXD プロファイルの変化

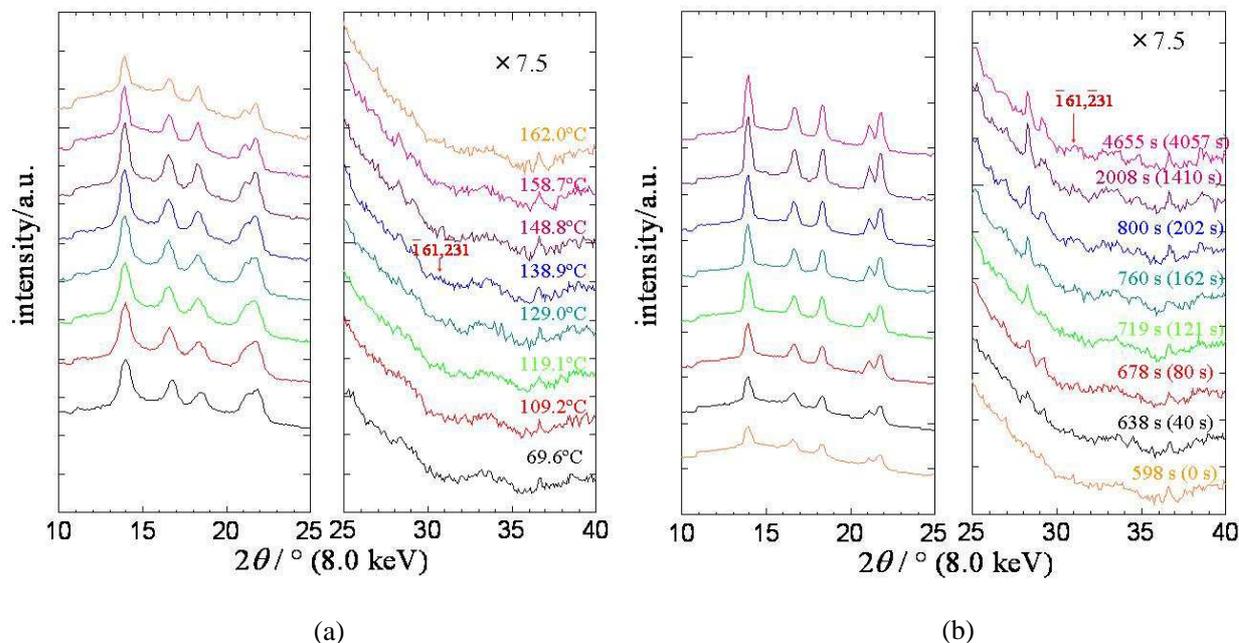


図7 sample B を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $T_a = 162^\circ\text{C}$  まで昇温中(a)と  $T_a$ に到達後(b)の WAXD プロファイルの変化

## 6. 参考文献

1. M. Hikosaka and T. Seto, *Polymer J.* **5**, 111-127 (1973).
2. M. Naiki, T. Yasuaki Endo, K. Nozaki, T. Yamamoto, and T. Hara, *Polymer* **42**, 5471-5477 (2001).
3. K. Nozaki, K. Sato, K. Yamada, H. Kajioka, A. Toda, and T. Yamamoto, *Polymer Preprints, Japan* Vol. 58, No. 2, pp3392 (2009).
4. K. Sato, K. Nozaki, A. Toda, K. Kajioka, K. Tadokoro, K. Yamada, and T. Yamamoto, *Polymer Preprints, Japan* **59**(2), 3013 (2010).
5. Y. Maeda, K. Nozaki, A. Toda, M. Maruyama, K. Tadokoro, T. Yoshida, T. Yamamoto, *Polymer Preprints, Japan* **61**(2), 2939 (2012).
6. Y. Maeda, K. Nozaki, A. Toda, M. Maruyama, K. Tadokoro, T. Yoshida, T. Yamamoto, *Polymer Preprints, Japan* **62**(1), 812 (2013).

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当事項なし

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

アイソタクチックポリプロピレン、その場広角 X 線回折法

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年12月)