

(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：昇温過程における構造変化その場観察

*In situ* observation of structural formation of isotactic polypropylene crystal during the phase transition on successive heating.

野崎 浩二<sup>1</sup>・前田 祐欣<sup>1</sup>・藤川 知典<sup>2</sup>  
Koji Nozaki<sup>1</sup>, Yuki Maeda<sup>1</sup>, and Akinori Fujikawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 山口大学大学院工学研究科  
<sup>2</sup> 山口大学理学部

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

<sup>2</sup> Faculty of science, 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）

iPP の $\alpha$ 相試料の融解・再結晶化挙動を広角 X 線回折プロファイルのその場観察によって調べた。その結果、再結晶化速度は再結晶化温度が高いほど低下することがわかった。また、再結晶化温度が高いほど、再結晶化試料中の $\alpha_2$ 相分率が高くなるらしいことも明らかになった。再結晶化速度はその前の融解温度と融解時間にも依存する。融解温度が高く、融解時間が長いほど、その後の再結晶化過程での結晶化速度が遅くなることが明らかになった。

#### (English)

Melting and recrystallization behavior of the  $\alpha$  crystal of isotactic polypropylene have been investigated by means of *in situ* wide-angle X-ray diffraction method. It is cleared that the recrystallization rate is higher with an increase in the recrystallization temperature. It is also found that the  $\alpha_2$  fraction seems to increase with increasing the recrystallization temperature. The recrystallization rate also depends on the melting temperature and time. When the melting temperature is high and the melting period is long, the crystallization rate becomes low in the successive recrystallization process.

### 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°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。

著者らは、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]。さらに、SAGA-LSにおける実験（1304029S）で $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を广角X線回折法でその場観察し、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実験的な証拠を得た[7]。

本課題では、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の融解・再結晶化挙動の温度履歴依存性と再結晶過程における $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相の結晶化挙動を調べる。

### 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°Cで融解させた後、120°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。

図1は本課題のX線回折実験に用いた試料である。200  $\mu\text{m}$ 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。

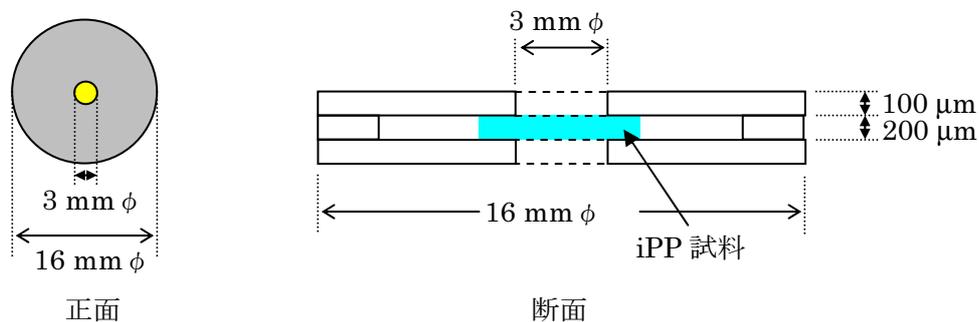


図1 X線回折実験用試料.

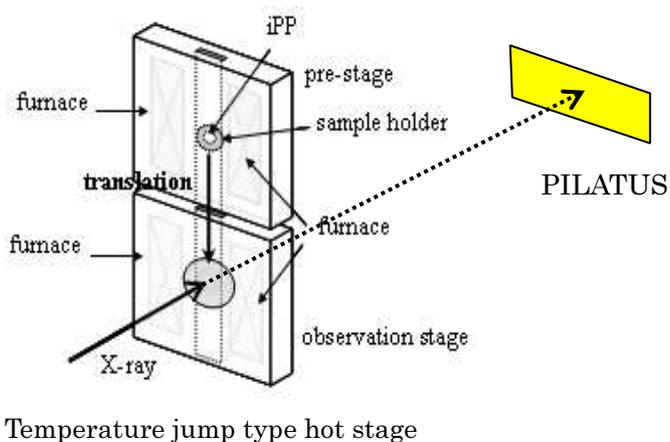


図2 温度ジャンプ式ホットステージを用いた *in situ* WAXD 測定レイアウト.

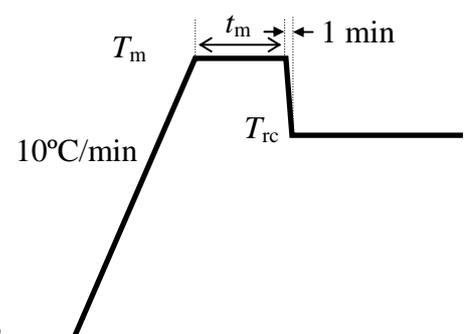


図3 融解・再結晶化過程.

## (2) *in situ* WAXD

融解・再結晶化過程中の試料の広角 X 線回折像をその場観察した。*in situ* WAXD 実験は SAGA-LS の BL-11 で行った。広角 X 線回折像は 8.0 keV の X 線を用い、露光時間 30 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。ただし、本実験では予備加熱ステージを使用していない。

融解・再結晶化は、図 3 で示される温度変化過程で行った。試料を測定ステージ内に設置し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で融解温度  $T_m$  ( $=173, 175, 177^{\circ}\text{C}$ ) まで昇温し、その温度で融解時間  $t_m$  (300, 900 s) 保持した。その後、再結晶化温度  $T_{rc}$  (140, 150, 160  $^{\circ}\text{C}$ ) まで 1 min で降温し、そのまま温度を保持した。融解・再結晶化中 *in situ* WAXD 測定を継続した。

## 4. 実験結果と考察

### (1) 融解挙動

図 4 (a)-(c) は融解温度  $T_m$  を 173, 175, 177 $^{\circ}\text{C}$  としたときの WAXD プロファイルの時間変化である。 $T_m = 173^{\circ}\text{C}$  の場合 (図 4 (a))、 $173^{\circ}\text{C}$  に到達後にわずかに Bragg 反射が観測される。試料は完全には融解していない。高分子結晶の場合、通常、結晶子は極めて薄い板状のラメラ結晶である。それが原因で融点は顕著なラメラ厚依存性を示す。結晶性高分子試料内の結晶ラメラ厚には分布があるのが普通である。さらに分子量分布が存在する事情もそれに加わり、試料の融点は幅を持つ。したがって、ある温度で融解する結晶子と結晶のまま留まる結晶子が存在することは珍しいことではない。

時間経過とともに、Bragg 反射強度は増加する。この実験結果は、試料内で一旦融解が進行するものの、再び結晶化が進行し始めることを示している。つまり、融解・再結晶化の進行が確認される。薄いラメラ厚の結晶が  $173^{\circ}\text{C}$  で融解するが、 $173^{\circ}\text{C}$  よりも高い融点を持つさらに厚い結晶が生成していると推測される。この場合、比較的強度の強い Bragg 反射ピーク位置から、 $\alpha$  相結晶が成長していることがわかる。しかしながら、Bragg 反射強度の不足のため、この時点で成長している結晶が  $\alpha 1$  相か  $\alpha 2$  相かは判定できない。

融解温度  $T_m = 175^{\circ}\text{C}$  の場合 (図 4 (b))、 $175^{\circ}\text{C}$  に到達後 Bragg 反射はほぼ消滅している。その後、時間経過に伴い 245 s 後にはわずかに Bragg 反射ピークが出現する。つまり、 $175^{\circ}\text{C}$  でも融解・再結晶化が進行することを示している。ただし、 $173^{\circ}\text{C}$  のときよりも再結晶化速度は小さい。

融解温度  $T_m = 177^{\circ}\text{C}$  の場合 (図 4 (c))、到達後 Bragg 反

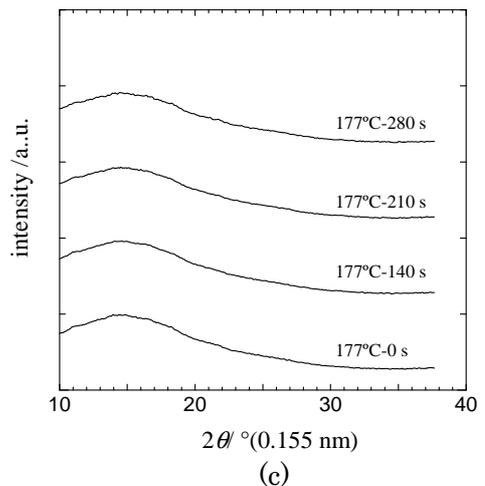
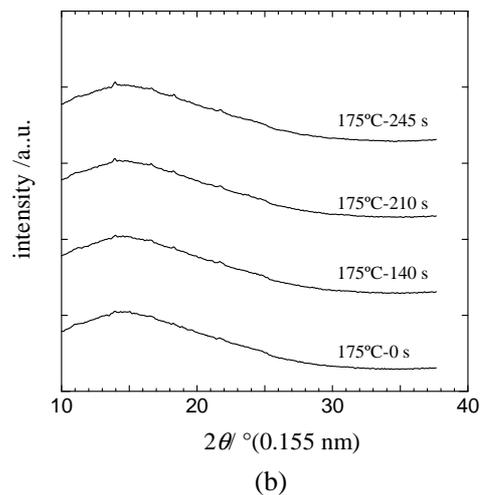
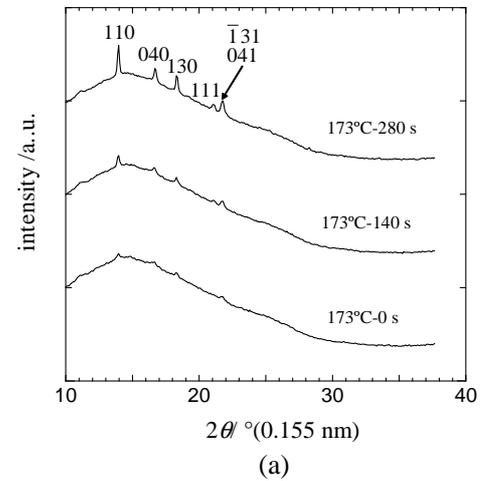


図 4  $T_m$  到達後の WAXD プロファイルの時間変化. (a)  $T_m = 173^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T_m = 175^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T_m = 177^{\circ}\text{C}$ .

射は観測されず、280 s 後も現れない。観測時間範囲では再結晶化は確認されなかった。

### (2) 再結晶化挙動の再結晶化温度 $T_{rc}$ 依存性

図 5 (a)-(c) は融解温度  $T_m = 173^\circ\text{C}$  で融解時間  $t_m = 300$  s 保持した後、再結晶化温度  $T_{rc} = 160, 150, 140^\circ\text{C}$  に急冷したときの WAXD プロファイルの時間変化である。  $2\theta > 25^\circ$  の高散乱角側のプロファイルの強度は低散乱角側のプロファイルの 10 倍で表示されている。  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  の場合 (図 5 (a))、  $T_{rc}$  到達直後は、温度降下前 (図 4 (a)) と比較すると Bragg 反射強度が増加している。  $T_m$  からの降温によって再結晶化が加速した結果である。その後、時間経過に伴って Bragg 反射ピークが発達し、400 s 程度で Bragg 反射強度の増加が停止する。高散乱角のプロファイルにおける  $2\theta = 31^\circ$  付近の  $\bar{1}61, \bar{2}31$  は  $\alpha_1$  相では消滅する  $\alpha_2$  相にのみ観測される Bragg 反射である。  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  では  $\alpha_2$  相の結晶化が確認される。

$T_{rc} = 150^\circ\text{C}$  では (図 5 (b))、  $T_{rc}$  到達直後の Bragg 反射強度は  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  の場合よりも大きい。降温中の再結晶化の進行は  $T_{rc}$  の低下に伴って大きくなる。  $T_{rc}$  到達後の Bragg 反射の増加も継続がし、350 s ではほぼ完了する。  $T_{rc} = 140^\circ\text{C}$  では (図 5 (c))、  $T_{rc}$  に到達後の再結晶化過程はさらに速くなり、100 s 以内に完了する。以上より、再結晶化過程も、通常の結晶化過程と同様、融点からの過冷却度が大きいほど結晶化速度は速くなることが明らかになった。ここで、Bragg 反射ピークの幅に着目すると、再結晶化温度  $T_{rc}$  が低いほど広い。これより、再結晶化温度が高いほど成長する結晶子の大きさが大きく、より完全であることが推測される。  $\alpha_2$  相のみに出現する  $\bar{1}61, \bar{2}31$  反射強度に関しては、再結晶化温度が高い方が相対的に強いように見える。再結晶化温度が高いほど  $\alpha_2$  相分率が高い可能性が示唆される。(詳細な議論は定量的な解析をもとにした考察が必要である。)

### (3) 再結晶化挙動の融解温度 $T_m$ 依存性

図 6 (a), (b) は試料を融解温度  $T_m = 175, 177^\circ\text{C}$  で 300 s 保持し、その後  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  に急冷したときの WAXD プロファイルの時間変化を示している。  $T_m = 173^\circ\text{C}$  の場合、  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  では 400 s 程度で再結晶化は完了する (図 5 (a))。一方、融解温度を  $T_m = 175^\circ\text{C}$  (図 6 (a)) まで上げると、再結晶化完了まで 500 s かかる。さらに、融解温度を  $T_m = 177^\circ\text{C}$  (図 6 (b)) に上げると測定した 840 s では再結晶化は完了していない。以上より、融解温度が上昇すると、その後の再結晶化速度が遅いことが明らかと

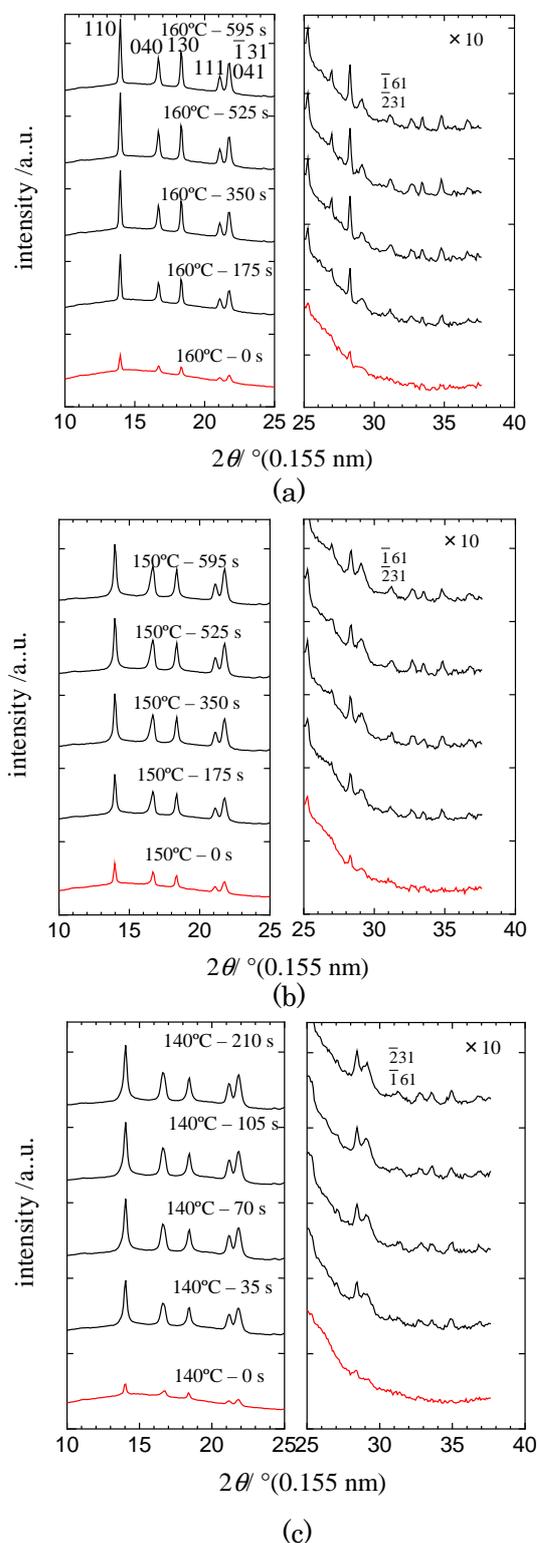


図 5 再結晶化過程における WAXD プロファイルの時間変化の  $T_{rc}$  依存性. (a)  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$ , (b)  $T_{rc} = 150^\circ\text{C}$ , (c)  $T_{rc} = 140^\circ\text{C}$ .  $T_m = 173^\circ\text{C}$ ,  $t_m = 300$  s.

なった。これは、融解温度で保持した後に試料中に残存している結晶子数が融解温度が低いほど多く、その残存結晶子が核となって再結晶化が進行するためと解釈できる（1次核形成不要説）。一方で、融解後の融液構造の緩和が融解温度上昇に伴って速くなり、その後の再結晶化における結晶成長速度を遅くしているとも解釈できる（成長速度加速説）。本実験結果のみから、両者のどちらが正しいかを推測することは困難である。

#### (4) 再結晶化挙動の融解時間 $t_m$ 依存性

図7は融解温度  $T_m = 177^\circ\text{C}$  で  $t_m = 900$  s 間保持後、 $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$  で再結晶化させたときの WAXD プロファイルの時間変化である。Bragg 反射ピークの出現が確認されるまでには 1000 s 以上の時間を要する。同じ融解温度で 300 s 保持した場合（図6(b)）では 210 s 後にはすでに Bragg 反射ピークが観測されている。融解温度保持時間  $t_m$  を長くするとその後の再結晶化速度が低下している。融解後の融液構造の緩和がその後の再結晶化に影響を及ぼしている証拠である。

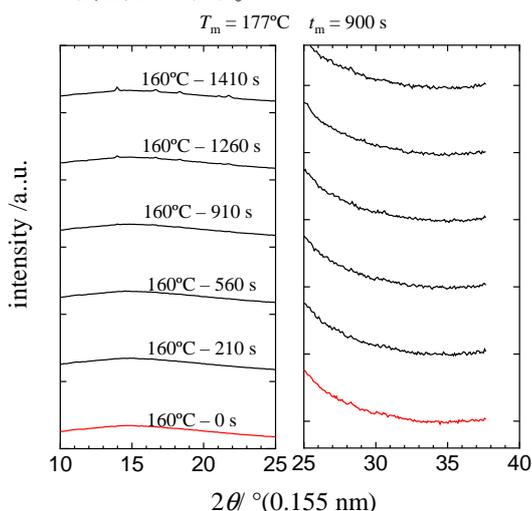


図7 再結晶化過程における WAXD プロファイルの時間変化の  $t_m$  依存性。  
 $T_m = 177^\circ\text{C}$ ,  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$ .

#### 5. 今後の課題

今後は、融解温度保持時間をさまざまに変化させ、再結晶化挙動について調べ、本実験結果で得られた結果をさらに検証する。融解後の融液構造の温度変化を X 線小角散乱で解析する。さらに、XRD のみならず、FTIR 等を用いた融液構造変化の観測も進める。

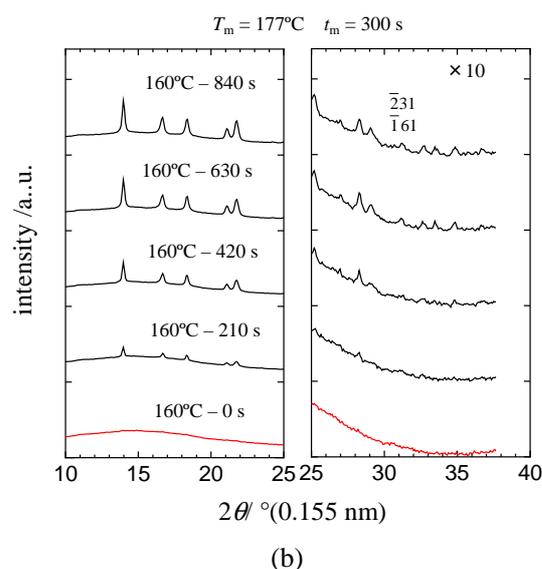
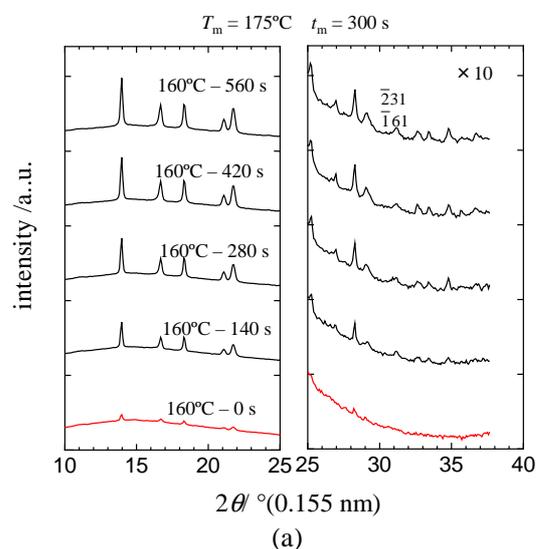


図6 再結晶化過程における WAXD プロファイルの時間変化の  $T_m$  依存性. (a)  $T_m = 175^\circ\text{C}$ , (b)  $T_m = 177^\circ\text{C}$ .  $t_m = 300$  s,  $T_{rc} = 160^\circ\text{C}$ .

## 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. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2013 年度 短期先端創生利用課題 1304029S.

## 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、融解・再結晶化

## 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(2014年度実施課題は2016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: 2015年10月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 2015年12月) |