

(様式第 5 号)

アイソタクチックポリプロピレン結晶のラメラ厚化： X 線小角散乱による結晶ラメラの厚化のその場測定

Lamella thickening of isotactic polypropylene crystal: *In situ* small-angle X-ray scattering study.

野崎 浩二¹⁾, 戸田 昭彦²⁾・安藤 太貴²⁾・山下 隼³⁾・阿部 周文¹⁾・堀川 裕加¹⁾
Koji Nozaki¹⁾, Akihiko Toda²⁾, Taiki Ando²⁾, Hayato Yamashita³⁾, Norifumi Abe¹⁾,
Yuka Horikawa¹⁾

1)山口大学大学院理工学研究科, 2)広島大学大学院総合科学研究科, 3)広島大学総合科学部

- 1) Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University,
- 2) Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University,
- 3) Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima 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）

高分子結晶の厚化過程について、特に安定性の低い低温結晶化物の短時間での振る舞いに着目し、アイソタクチックポリプロピレンのホモポリマーとコポリマーについて、等温結晶化時の X 線小角散乱法によるその場観察を行った。1 次結晶化完了後の厚化について、ホモポリマーとコポリマーでの異なる振る舞いが確認された。

(English)

We have examined the thickening behavior of polymer crystals, especially on the crystals formed at low temperature with low stability. We have chosen homopolymer and copolymer of isotactic polypropylene. We have done *in situ* measurements of isothermal crystallization process by small angle X-ray scattering. We have observed different thickening behaviors of homopolymer and copolymer crystals.

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 のみならず、結晶性高分子は分子鎖が折りたたまれた準安定な状態として結晶化する。そのため、昇温時に安定性のより高い（より厚い）状態への再組織化が起こることが一般的に知られている。再組織化過程は、材料の耐熱性など、結晶性高分子材料の物性に大きく影響する。したがって、再組織化過程を理解することは、基礎科学分野のみならず、産業利用においても重要となる。

我々は、今までに、iPP 結晶の昇温時の融解過程は、結晶化温度とその後の昇温過程に大きく依存することを明らかにしてきた¹⁻⁴。さらに、過去の Saga-LS での X 線高角回折 (WAXD) によるその

場観察実験により、昇温中に $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が α_1 相の融解・再結晶化によって進行する証拠も示した^{3,4}。

結晶性高分子の結晶ラメラは10 nm程度の薄さであり、ナノスケールの「サイズ効果」が生じる。融点の厚さ依存性は典型的なサイズ効果である。したがって、結晶性高分子の固有物理量である厚さ無限大の結晶の融点である平衡融点は実質上測定不可能であり、融点の厚さ依存性の外挿により間接的に決定されている。iPPの場合、融点の結晶ラメラ厚依存性が正確に求められているのは、高温結晶化物に限られている。結晶化温度が高い場合、十分に安定性が高く、結晶ラメラ厚化の影響を考慮する必要はない。

これまでiPPの低温結晶化物については、分子鎖の運動性が低いため、結晶ラメラの厚化はゆっくりと進行すると考えられていた。ところが最近、毎秒数千 $^{\circ}\text{C}$ 程度の超高速熱測定により、等温結晶化による1次結晶化後の結晶が等温保持中に急速な再組織化を経ることで大きな融点上昇を生じることが明らかになった。結晶ラメラ厚についてもラボレベルでのX線小角散乱法(SAXS)で、等温結晶化時の厚化が進行していることがわかった。低温結晶化物形成時のラメラ厚変化の計測には、結晶化が秒オーダーで完了するため、強いX線源を用いた秒オーダーの短時間の時分割SAXS測定により、等温結晶化時の結晶ラメラ厚の経時変化を計測する必要がある。

本実験では、昨年度の測定⁵に引き続き、いくつかの結晶化温度での等温結晶化挙動について、X線小角散乱によるその場観察(*in situ* SAXS)で結晶ラメラ厚を測定し、低温でのiPP等温結晶化時の結晶の厚化過程について検討する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)のSAXSプロファイル測定

試料：iPPホモポリマー，propylene-ethyleneコポリマー

試料温度：室温-230 $^{\circ}\text{C}$ (持込の温度ジャンプホットステージ使用)

試料形状：銅製の専用ホルダ (15 mm ϕ ×0.3 mm t の円盤の中心部3 mm ϕ の穴) に封入

測定範囲：カメラ長: 1158.6 mm, $0.23^{\circ} \leq 2\theta \leq 3.7^{\circ}$, $\Delta(2\theta) = 0.01^{\circ}$

$\lambda = 1.55 \text{ \AA}$ (X線エネルギー 8.0 keV)

検出器：PILATUS

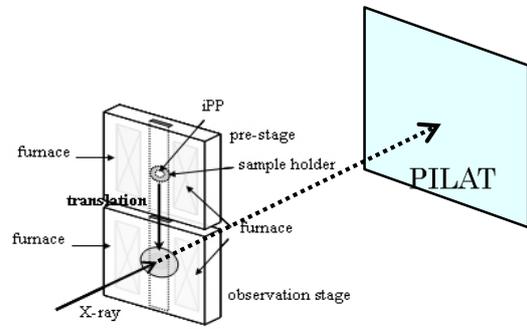
露光時間：10 s

・ホットステージによる時分割その場測定

1. 板状の試料を専用の銅製の試料ホルダにセットする。
2. 専用温度ジャンプホットステージ (2つの独立したステージを持ち、それぞれの温度を室温~230 $^{\circ}\text{C}$ の任意温度に設定可能) を入射ビームラインに設置する。片方のステージの中心にX線入射用のウィンドウがあり、もう一方のステージからこのステージに試料を落下させることにより温度ジャンプを実現する。
3. 試料をホットステージにセットし、試料の温度を制御しながら、SAXSプロファイルを測定する。
(露光時間10 s)

結晶化条件

ホモポリマー	コポリマー
結晶化温度[°C]	結晶化温度[°C]
85	85
105	100
130	115

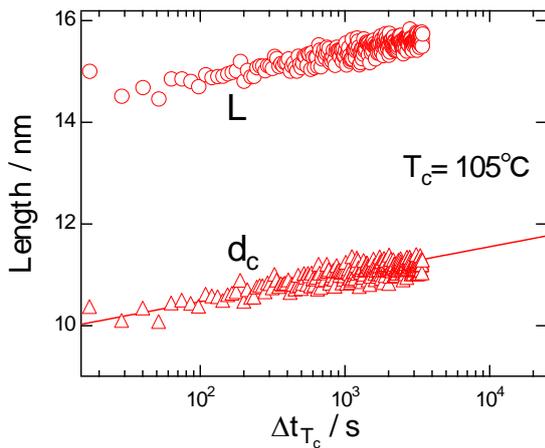


Temperature jump type hot

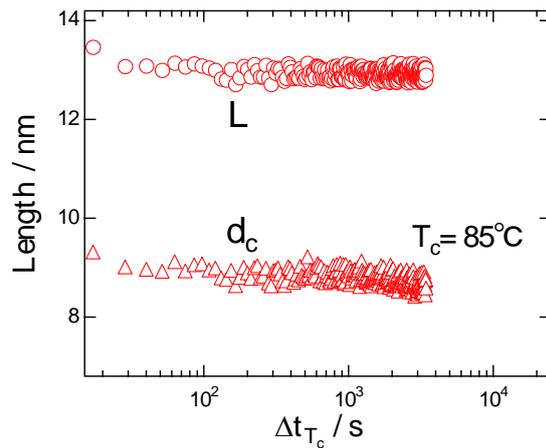
4. 実験結果と考察

SAXS の散乱パターンから、円環平均により 1 次元散乱曲線を得た後、基本的に熔融状態の散乱曲線をバックグラウンドとして差し引き、結晶-非晶のラメラ状積層構造からの散乱曲線を決定した。この散乱曲線のフーリエ変換により、ラメラ状積層構造の 1 次元相関関数を決定し、長周期 L 、結晶厚 d_c 、非晶厚 d_a を決定した。等温結晶化による 1 次結晶化後の厚化過程について、現在までの解析結果の要点について以下に示す。

ホモポリマーでの結果



コポリマーでの結果



上図のようにホモポリマーとコポリマーでは、厚化の振る舞いが異なることが分かった。ホモポリマーでは時間の対数に対する直線的な厚化を示した。このような振る舞いは折り畳み鎖高分子結晶でよく知られている。分子鎖の運動性が低く、厚化しにくいと考えられていた低温結晶化物についても、薄い厚さのための低い安定性のため、同様な厚化を示すことがホモポリマーでは確認された。一方のコポリマーでは厚化過程は確認されなかった。コポリマー内の分子鎖の欠陥により厚化に必要な分子鎖の滑り拡散が抑制されている可能性がある。超高速熱測定により、等温結晶化温度に保持している最中の再組織化は、融点上昇としてホモポリマー、コポリマー双方で確認されている。コポリマーの場合には、厚化ではない、結晶完全性の改善等の再組織化過程が起こっていると思われる。

5. 今後の課題

ラメラ厚は結晶化温度、ホモポリマー、コポリマーにより大きく変化する。そこで、カメラ長等 SAXS 測定条件について、結晶化条件によって適切な選択を行う必要がある。今後も異なる結晶化、

SAX 測定条件による検討を行う必要がある。また、高速熱測定で得た融解挙動と比較し、これまで知られていない新たな振る舞いについて検討していく。

6. 参考文献

1. Akihiko Toda, Ken Taguchi, Kano Sato, Koji Nozaki, Masanori Maruyama, Katsuharu Tagashira, and Misuzu Konishi, “Melting Kinetics of *it*-Polypropylene Crystals over Wide Heating Rates”, J Therm Anal Calorim. 113, 1231–1237 (2013).
2. Y. Maeda, K. Nozaki, A. Toda, M. Maruyama, K. Tadokoro, T. Yoshida, T. Yamamoto, Polymer Preprints, Japan ,**61**(2), 2939 (2012).
3. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2013 年度 短期先端創生利用課題 1304029S
4. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2013 年度 短期先端創生利用課題 1306083S
5. 野崎浩二, et al, Saga-LS 2013 年度 短期先端創生利用課題 1406057S

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)

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)

ポリプロピレン, X線小角散乱

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(2015年度実施課題は2017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：2017年度末)