

(様式第5号)

## アイソタクチックポリプロピレン結晶の融解挙動へのラメラ厚化の影響：X線小角散乱による結晶ラメラの厚化のその場測定 Effect of lamella thickening on melting behavior of isotactic polypropylene crystal: *In situ* small-angle X-ray scattering study.

安藤 大貴<sup>1)</sup>・戸田 昭彦<sup>1)</sup>・野崎 浩二<sup>2)</sup>・阿部 周文<sup>3)</sup>  
Taiki Ando<sup>1)</sup>, Akihiko Toda<sup>1)</sup>, Koji Nozaki<sup>2)</sup>, and Norifumi Abe<sup>3)</sup>

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

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

アイソタクチックポリプロピレン（iPP）は、高過冷却で成長させた低温領域では結晶の安定性が低いため、結晶ラメラの厚化が顕著に表れ、結晶ラメラ厚の結晶化条件依存性に関する結論が得られていない。そこで、さまざまな結晶化温度での結晶化物について、その後の結晶ラメラの厚化をX線小角散乱その場観察（*in situ* SAXS）によって測定し、結晶ラメラの厚化率の温度依存性を求めた。再組織化の影響で時間が経つにつれて、結晶ラメラは厚くなった。また、高過冷却になるにつれ、厚化率が大きくなった。

### (English)

For isotactic polypropylene (iPP), we have examined the higher order structure, such as the lamellar thickness, and its time evolution by means of *in situ* small-angle X-ray scattering (SAXS) for the crystals obtained over broad temperature ( $T_c$ ) range with the emphasis on the behaviors at low  $T_c$ , where the crystals easily undergo reorganization and thickening under isothermal crystallization process. We have successfully confirmed the isothermal thickening in parallel with the crystallization process and the stronger effect at low  $T_c$ .

### 2. 背景と目的

結晶性高分子である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、結晶性高分子では結晶化直後は準安定な状態が出現し、その後、昇温すると何らかの再組織化が起こり、安定状態に向かって構造が変化する。再組織化過程は、その後の結晶性高分子材料の物性に大きく影響する。特に再組織化過程における結晶ラメラの厚化はその後の融解挙動に直接影響する重要な過程である。同時に材料の耐熱性に直接影響する。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である。

我々は、今までに、iPP 結晶の融解過程は、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<sup>1,4</sup>。さらに、過去の Saga-LS での *in-situ* WAXD 実験により、昇温中に $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$  相転移が $\alpha_1$  相の融解・再結晶化によって進行する証拠も示した<sup>3,4</sup>。

結晶性高分子の結晶ラメラはととても薄いため、さまざまな「サイズ効果」が生じる。融点の結晶ラメラ厚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としては厚さ無限大の結晶の融点を平衡融点と定義して用いる。平衡融点は実測不可能であり、通常は融点の結晶ラメラ厚依存性 (Gibbs-Thomson プロット) から間接的に求める。

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、十分に長い結晶化時間の間に厚化がほぼ完了しているため、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、高速熱測定の結果から、結晶化直後の急速な再組織化が観察され、結晶ラメラ厚についてもラボレベルの SAXS で、速い速度 (数分で 10%程度) で厚化が進行していることがわかった。そこで低温結晶化物形成時のラメラ厚を知りたいときには、強い X 線源を用いた秒オーダーの短時間の時分割 SAXS 測定により結晶ラメラ厚の経時変化を計測し、結晶化直後の結晶ラメラ厚を把握する必要がある。

本実験では、さまざまな結晶化温度での結晶化物について、X 線小角散乱によるその場観察 (*in situ* SAXS) によって結晶ラメラ厚を測定し、結晶化直後の結晶ラメラ厚を決定し、低温結晶化時の結晶厚と結晶化温度との関係を見る。

### 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°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 $\phi$  × 0.3 mm t の円盤の中心部 3 mm $\phi$  の穴) に封入 (ホットステージ用)

測定範囲:  $0.15 \text{ nm}^{-1} \leq q \leq 1.0 \text{ nm}^{-1}$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  で  $0.2^\circ \leq 2\theta \leq 1.4^\circ$ )

$\Delta 2\theta < 0.01^\circ$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 8.1 keV)

カメラ長: 1133 mm

X 線エネルギー: 8.1 keV 以下

検出器: PILATUS

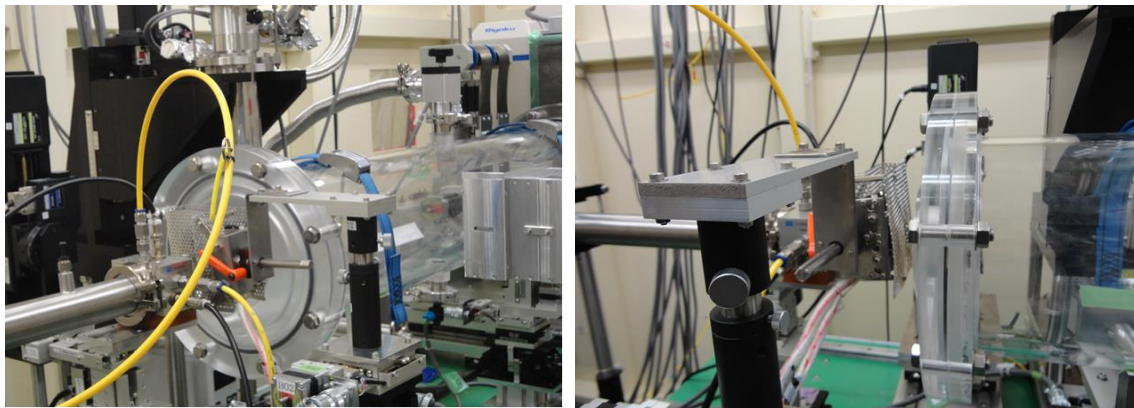
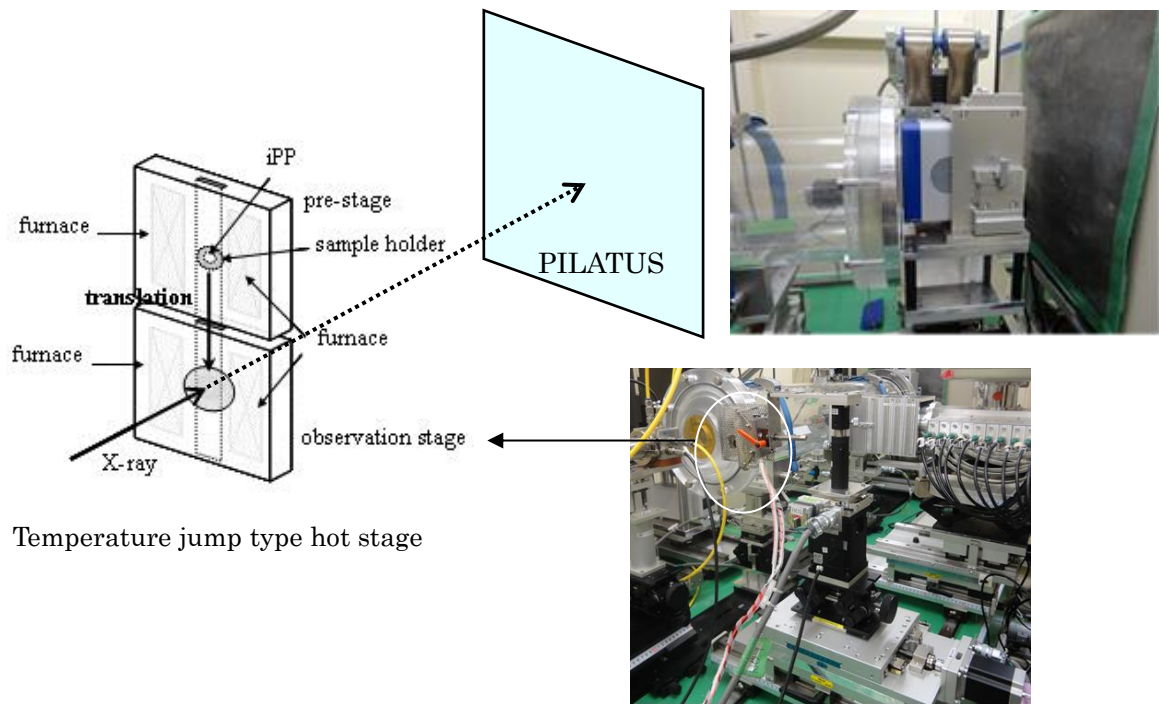
露光時間: 10 s

#### ・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°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瞬時に移動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)

結晶化温度と結晶化時間の関係

コポリマー		ホモポリマー	
結晶化温度[°C]	結晶化時間[s]	結晶化温度[°C]	結晶化時間[s]
80	2	90	0.7
90	15	100	5
100	120	110	60
110	600	120	300
		130	1800



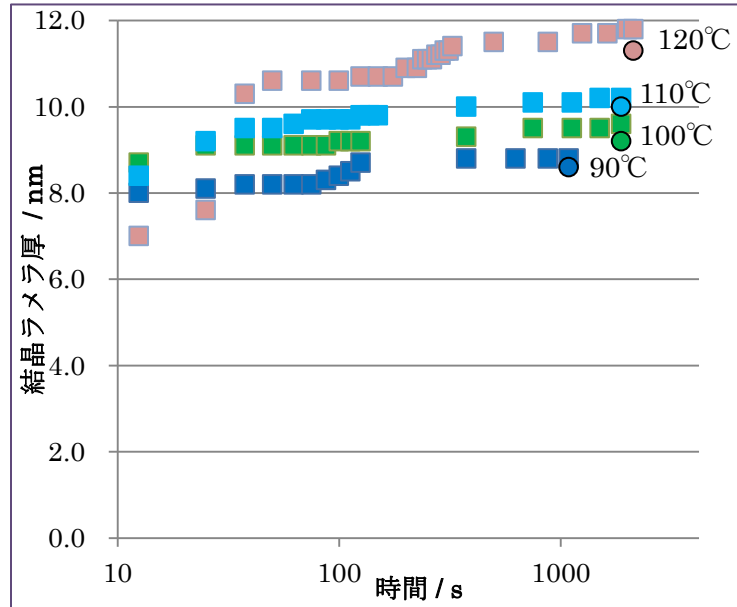
温度ジャンプホットステージの設置

#### 4. 実験結果と考察

ホモポリマーとコポリマーともに、結晶化条件で経時変化させると厚くなっている。結晶化後と30分後の厚化の変化率は、高過冷却の低温結晶化物になるにつれ大きくなっている。このことからホモポリマー90℃とコポリマー80℃は結晶化時間が数秒と露光時間（10秒）より短く、その間に著しく厚くなっていることが考えられる。

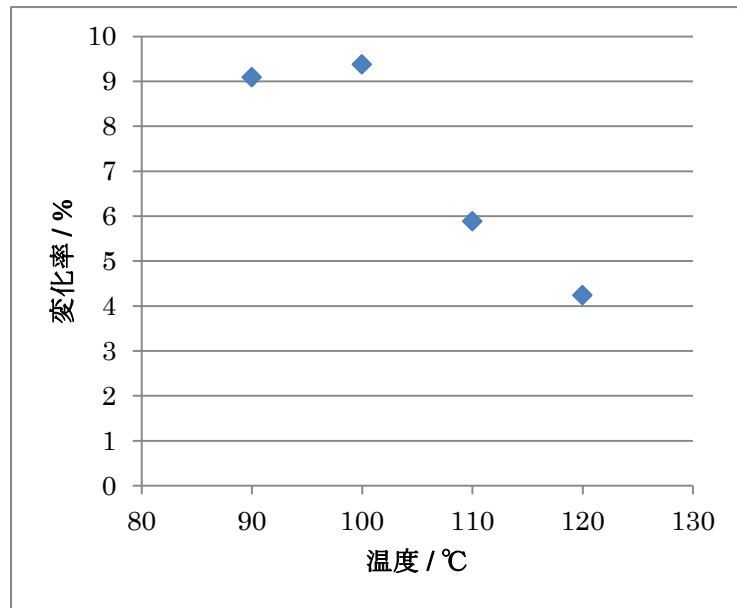
ラボレベルで測定した結果（露光時間30分）と結晶化後30分後の結果は、おおよそ一致した。

・ホモポリマー

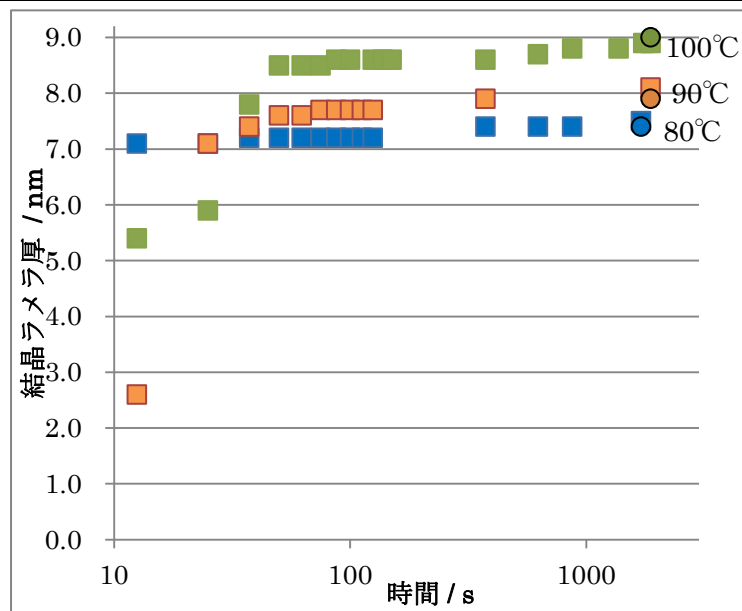


ホモポリマーの結晶ラメラ厚の経時変化

■は in situ SAXS の結果、●はラボレベルの結果である。

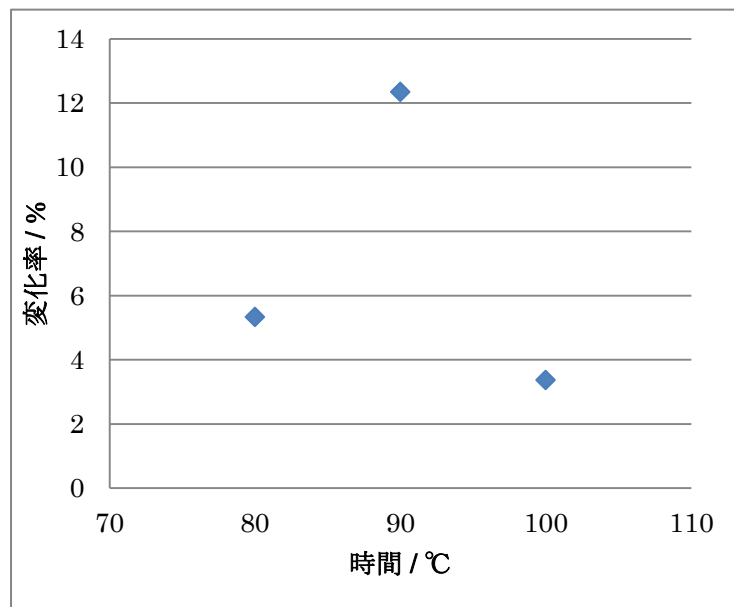


ホモポリマーの各温度の結晶化完了直後と30分後の結晶ラメラ厚の変化率



コポリマーの結晶ラメラ厚の経時変化

■は in situ SAXS の結果、●はラボレベルの結果である。



コポリマーの各温度の結晶化完了直後と 30 分後の結晶ラメラ厚の変化率

## 5. 今後の課題

正確な融点の結晶ラメラ厚依存性がわかるためには、結晶化直後の結晶ラメラ厚を決定しないといけない。また、高速熱測定 (DSC) で得た融解挙動と比較し、今まで得られていない正確な平衡融点を決定していく。

## 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

## 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（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：2016年度末）