

アイソタクチックポリプロピレン結晶の再組織化と相転移進行のその場観測

野崎浩二, 稲垣美沙子, 三好崇太

山口大学

1. はじめに

結晶化完了後の高分子結晶ではさまざまな再組織化過程が競合して進行する。高分子結晶の諸物性に関する研究やプラスチック材料応用分野等のさまざまな場面でこの高分子結晶の再組織化を考慮する必要がある。そのとき「その場観測」は有力な手法となる。著者らは、高分子結晶の典型的な再組織化過程である融解・再結晶化が関与する高分子結晶の相転移進行をその場観測し、再組織化が相転移にどのように関係するかを明らかにする目的で研究を行っている。

iPP は融液状態からは低温で $\alpha 1$ 相, 高温では $\alpha 2$ 相に結晶化する。 $\alpha 1$ 相結晶は昇温すると $\alpha 2$ 相に相転移する ($\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移)。この相転移は融解・再結晶化によって進行すると推測される実験事実が過去に示されている¹⁾。

本報告では、iPP の熱処理時に進行する $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を広角 X 線回折その場観測 (*in situ* WAXD) した結果、この相転移が融解・再結晶化によって進行することを直接示す実験事実が得られたので報告する。さらに、定速昇温、温度ジャンプ、等温熱処理を組み合わせた熱処理を行い、そのときに進行する $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移を *in situ* WAXD で観測し、融解過程、再結晶化過程と相転移進行の関係を明らかにしたので報告する。

2. 実験

2-1 試料調製

重量平均分子量 $M_w = 240,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 4.4$ 、タクティシティー $[mmmm] = 97.8\%$ の iPP 試料を用い、融点以上の 230°C で 5 min 融解し、 120°C に急冷後 30 min 間等温結晶化させた試料を用いた。この方法により、積層ラメラ構造によって構成される $\alpha 1$ 相のみからなる球晶試料が得られる。

厚さ 0.4 mm の初期試料を図 1(a)に示すような中心部に X 線が透過する観察窓(3 mmφ)を有する 2 枚

の銅製円板(16 mmφ)で挟んだ。

2-2 実験方法

図 1(b)に熱処理に使用した温度ジャンプステージを示す。この温度ジャンプステージは個々に温度制御できる上下に並んだ 2 つ (あるいは 3 つ) の縦型ステージを搭載している。上方ステージから X 線散乱実験が可能な下方ステージに試料を落とすことで、温度ジャンプが実現できる。

温度ジャンプステージを SAGA-LS の BL11 に設置し、図 2 に示すような定速昇温・等温熱処理過程 (下方ステージで実施) と定速昇温 (上方ステージ) ・温度ジャンプ・等温熱処理過程 (下方ステージ) における WAXD プロファイルをその場観測した。X 線は 8.0 keV、カメラ長は 80 mm 程度、検出器には PILATUS を用い、露光時間は 5 s あるいは 60 s とした。

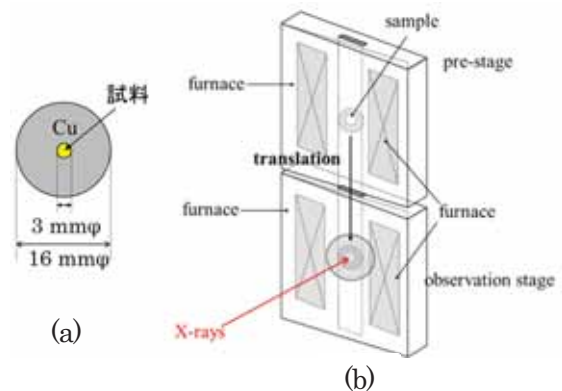


図 1 試料ホルダ(a)と 2 ステージ型の温度ジャンプステージ(b)

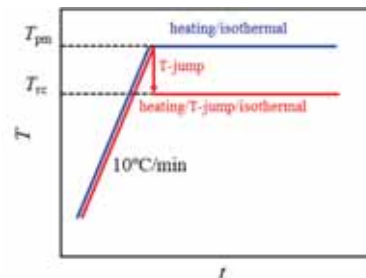


図 2 定速昇温・等温熱処理過程と定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における温度変化

3. 結果及び考察

図3は初期試料を10°C/minの定速で昇温し、昇温中の温度164°Cで昇温を停止し、その温度で等温保持した定速昇温・等温熱処理過程におけるWAXDプロファイルの変化である。昇温中はすべてのBragg反射ピークの強度が減少する、つまり、融解が進行する。等温過程に移行後は、Bragg反射ピークの強度が再び増加する。再結晶化が進行していることを意味している。等温過程ではiPPの α_2 相結晶にのみ観測される $\bar{1}61$ と $\bar{2}31$ 反射が出現する。これらの反射は昇温中は観測されない。以上の結果はiPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が α_1 相結晶の融解と α_2 相結晶の再結晶化で進行することを示している。

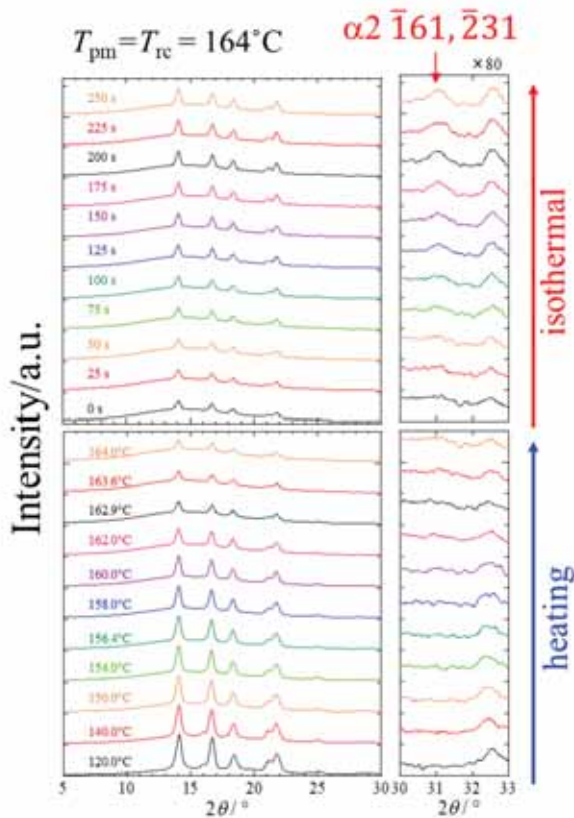


図3 定速昇温・等温熱処理過程におけるWAXDプロファイルの変化

図4はWAXDプロファイルの変化から導出した全結晶化度 χ_c 、 α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} 、 α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の変化である。定速昇温中は全結晶化度（ α_1 相の結晶化度）が低下する。この場合、到達温度164°Cでは結晶化度は0にはならない。すなわち「部分融解」が進行する。そこで等速昇温の到達温度を部分融解温度 T_{pm} と呼ぶ。等温熱処理過程では主に α_2 相の結晶化度が増加し、再結晶化が進行していることを明確に示

している。ここで等温熱処理温度を再結晶化温度 T_{rc} と呼ぶ。以上のように、 α_1 相の融解と α_2 相の再結晶化という形で $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が進行していることを直接示すことができた。定速昇温・等温熱処理過程では、定速昇温をある温度で停止することによって再結晶化に必要な時間が確保され、融解過程と再結晶化過程を分離できる。

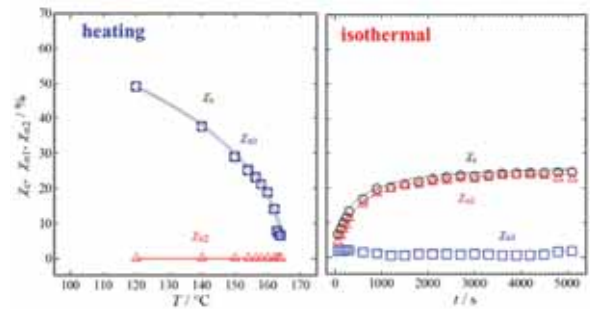


図4 定速昇温・等温熱処理過程 ($T_{pm} = T_{rc} = 164^\circ\text{C}$) における全結晶化度 χ_c 、 α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} 、 α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の変化

図5はさまざまな部分融解温度（再結晶化温度）で行った定速昇温・等温熱処理過程における χ_c 、 χ_{α_1} 、 χ_{α_2} の変化である。すべての部分融解温度において昇温中の結晶化度の減少曲線、すなわち部分融解過程には再現性が見られ、 α_2 相の出現も確認されない。等温熱処理過程に移行すると、すべての再結晶化温度において結晶化度の増加が見られ、再結晶化が進行していることが確認できる。このとき、 $T_{rc} = 153^\circ\text{C}$ では α_2 相はほとんど生成しない。 $T_{rc} = 155 \sim 164^\circ\text{C}$ では等温過程で α_2 相が出現し、その量は T_{rc} が高いほど多い。

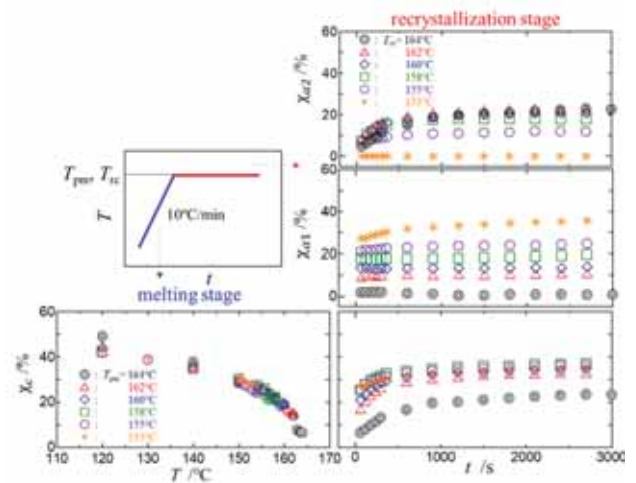


図5 定速昇温・等温熱処理過程 ($T_{pm} = T_{rc}$) における全結晶化度 χ_c 、 α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} 、 α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の変化

図 6 はさまざまな再結晶化温度 T_{rc} で行った定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程における χ_{c} 、 $\chi_{\alpha 1}$ 、 $\chi_{\alpha 2}$ の変化である。部分融解温度は $T_{\text{pm}} = 164^{\circ}\text{C}$ に固定している。等温熱処理過程では、すべての再結晶化温度において結晶化度の増加が見られ、再結晶化が進行していることが確認できる。このとき、すべての結晶化温度において $\alpha 1$ 相の生成量は少なく、 $\alpha 2$ 相の生成量が多い。

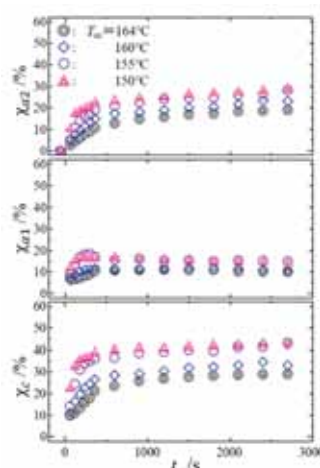


図 6 定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程の等温熱処理過程移行後の全結晶化度 χ_{c} 、 $\alpha 1$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 1}$ 、 $\alpha 2$ 相の結晶化度 $\chi_{\alpha 2}$ の時間変化

図 7 は再結晶化過程において成長する結晶の $\alpha 2$ 相分率 $W_{\alpha 2}^{\text{recry}}$ の再結晶化温度 T_{rc} 依存性を示している。 $T_{\text{rc}} = 164^{\circ}\text{C}$ に固定した定速昇温・温度ジャンプ・等温熱処理過程の場合 (○) は、再結晶化する結晶中の $\alpha 2$ 分率はほぼ一定であり、 T_{rc} 依存性は見られない。一方、定速昇温・等温熱処理過程 ($T_{\text{pm}} = T_{\text{rc}}$) の場合 (●) は、 T_{rc} が高いほど $\alpha 2$ 相分率 $W_{\alpha 2}^{\text{recry}}$ が高い。以上より、再結晶化する結晶中の $\alpha 2$ 相分率は部分融解温度 T_{pm} に依存し、 T_{pm} が高いほど $\alpha 2$ 相分率が高くなることが明らかになった。

以上のように iPP の $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移は、高分子結晶で進行する典型的な再組織化過程の一つである融解・再結晶化によって進行することが明らかになった。この相転移進行は部分融解過程において部分融解が多く進行し、再結晶化過程において再結晶化量が多く、そのときの $\alpha 2$ 相分率が高いほど多く進行する。さらに、再結晶化時の $\alpha 2$ 相分率は部分融解温度が高いほど高くなる。

ここでの再結晶化は部分融解後に残存する結晶を種結晶とするシーディング結晶化である。シーディング結晶化によって再結晶化した結晶中の $\alpha 2$ 分率が部分融解温度 T_{pm} で決定される理由を考察する。

部分融解後に残存する結晶の状態は部分融解温度 T_{pm} によって決まると考えられる。 T_{pm} が高いほど残

存する結晶領域が少なくなり、結晶子サイズも小さくなると予想される。部分融解温度が高いほど、残存する結晶領域が少なく、非晶中の分子鎖が結晶に束縛されないで、分子の運動性が高い環境になると考えられる。

ここで iPP の $\alpha 1$ 相と $\alpha 2$ 相では iPP 分子は 3/1 螺旋構造をとって配列する。その配列の秩序性は $\alpha 2$ 相の方が高い。融解後すぐの融液中には 3/1 らせんセグメントが残存し、シーディング結晶化では 3/1 らせんセグメントが種結晶に再度取り込まれながら再結晶化が進行する。このとき、分子の運動性が高い方が 3/1 らせん分子の高い秩序配列が形成される、つまり、 $\alpha 2$ 相への結晶化が進行することが期待される。一方、部分融解温度が低い場合、残存する結晶領域が多く、残存する結晶子間の狭い空間に非晶分子が存在することになる。そのような環境における分子鎖は運動性が低いため高い秩序配列を形成できず、 $\alpha 1$ 相の成長が優勢となる。このように融解した分子鎖の存在する環境によって分子セグメントの運動性の違いが生じ、再結晶化過程に影響すると考えられる。

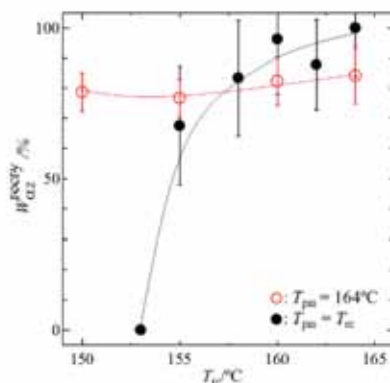


図 7 再結晶化過程で生成する結晶中の $\alpha 2$ 相分率 $W_{\alpha 2}^{\text{recry}}$ の再結晶化温度 T_{rc} 依存性

4. まとめ

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その場観測で確認した。 $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ 相転移進行は昇温中の部分融解過程後の状態、および、その状態での再結晶化に制御される。

参考文献

[1] M. Naiki, et al., "Crystal Ordering of α Phase of Isotactic Polypropylene" Polymer, 42, 5471-5477 (2001).