

# アイソタクチックポリプロピレンの結晶化 - 高温域での結晶化挙動 -

山口大理 佐藤 香野 山口大院理工 野崎 浩二・山本 隆  
広島大院総合科 梶岡 寛・戸田 昭彦 サンアロマー 山田 浩司

**【緒言】** アイソタクチックポリプロピレン (iPP) の結晶成長速度の結晶化温度  $T_c$  依存性には複数の屈曲点が見られることが報告されている。最も高温側の屈曲点の原因について、Cheng らは成長様式における、regime II-III 転移によるとしている[1]。一方、中村らは、立体規則性の比較的低い iPP ( $[mmmm] = 88.7\%$ ) を用いて成長速度を測定し、同様の屈曲点の起源は、成長する結晶相が高温では  $\alpha_2$  相であるのに対し低温側では  $\alpha_1$  相に変化するためであると結論している[2]。以上のように、同じ成長速度の屈曲点に対して複数の起源が提案されている。そこで、我々は、今まで報告されているものよりもさらに立体規則性の高い iPP を用い、融液から成長する単結晶のモルフォロジーの観察と成長速度の測定を行い、成長速度の屈曲点の本質を探る研究に着手した。今までに、単結晶の成長速度の屈曲点は Cheng たちの観測した最も高温側の屈曲点と同じ、 $\Delta T = 47\text{K}$  ( $\Delta T \equiv T_m^0 - T_c$ ,  $T_m^0$  は平衡融点) 付近に1つだけ観測されること、また、通常 regime II-III 転移に見られる成長モルフォロジーの顕著な変化は見られないことが明らかになった[3]。本研究では、単結晶成長速度のさらなる解析と、成長する結晶多形の X 線回折法による同定を行った。

**【実験】** iPP ( $[mmmm] = 99.4\%$ ,  $M_w = 95,000$ ,  $M_w/M_n = 6.1$ ,  $T_m^0 = 186^\circ\text{C}$ ) を、銅製の試料ホルダに詰め、イメージングプレート搭載の X 線回折装置 (ブルカー・エイエックスエス DIP220) にマウントした。試料温度は高温ドライエアを吹き付けることによって制御した。温度を  $190^\circ\text{C}$  以上にして試料を一旦、融解させた後、 $T_c$  まで  $50^\circ/\text{min}$  で冷却して等温結晶化させ、X 線回折プロファイルを  $T_c$  のままでその場測定した。得られた X 線回折プロファイルから Bragg 反射の積分強度を求め、 $\alpha_2$  の分率を導出した。

**【結果】** 単結晶成長が結晶成長界面における二次元核生成律速であるとして、成長速度を  $(T_c \Delta T)^{-1}$  で整理した結果を Fig. 1 に示す。成長速度は  $V_c = V_0 \exp(-C / T_c \Delta T)$  で表される。ここで、 $V_c$  は粘性項の補正を施した成長速度、 $V_0$  は定数、 $C$  は  $C = (4b_0 \sigma \sigma_c T_m^0) / (mk \Delta h_f)$  で表される定数であり、Fig. 1 の傾きに相当する量である。 $b_0$  は1つの成長層の厚さ、 $\sigma$  と  $\sigma_c$  は表面自由エネルギー、 $m$  は成長メカニズム (regime) に関する定数、 $k$  はボルツマン定数、 $\Delta h_f$  は融解熱を示す。Fig. 1 では屈曲点前後の傾き  $C$  の比が  $C_1 / C_2 = 3.40$  となり、regime II-III 転移に特徴的な 2 にはならない。さらに、緒言で述べたように、regime II-III 転移によく見られるモルフォロジーの変化が見られなかった。このように、成長速度の屈曲点の起源を regime II-III 転移とする実験的な根拠は示されなかった。Fig. 2 は  $\alpha_2$  分率の  $T_c$  依存性を示す。結晶化温度の上昇に伴い、成長速度の屈曲点が見られる  $130^\circ\text{C}$  から  $140^\circ\text{C}$  の温度域で、 $\alpha_2$  分率が急激に増加することがわかった。これは屈曲点の起源と  $\alpha_1$ - $\alpha_2$  の間の変化が関連することを予想させる結果である。 $\alpha_1$ - $\alpha_2$  変化と成長直後の屈曲点を結びつける1つの説明として、 $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  の平衡融点の違いが考えられるが、本実験結果を説明するためには、 $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  の融点が  $25\text{K}$  程度違うことが要求される。しかしながら、 $\alpha_1$  相の平衡融点は明らかにされていない。今後、何らかの方法で  $\alpha_1$  の平衡融点を推定し、考察を進める。

1. J. J. Janimak, S. Z.D. Cheng, P. A. Giusti, and E. T. Hsieh, *Macromolecules*, **24**, 2253-2260 (2001).
2. K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Thierry, B. Lotz, and N. Okui, *Polymer J.*, **40**(9), 915-922 (2008).
3. K. Yamada, H. Kajioka, and A. Toda, *Polymer Preprints, Japan*, **57**(2), 3526-3527 (2008).

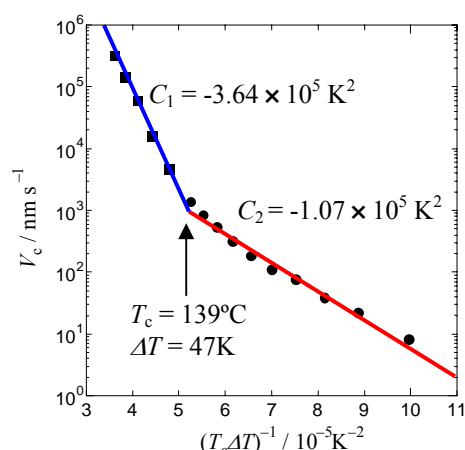


Fig. 1 Plots of  $\text{Log}(V_c)$  against  $(T_c \Delta T)^{-1}$ .  $T_m^0 = 186^\circ\text{C}$  was assumed.

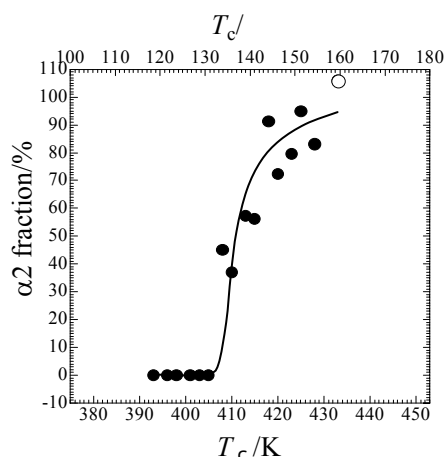


Fig. 2 Crystallization temperature  $T_c$  dependence of the  $\alpha_2$  fraction.