

2015A3386

BL08B2

## アイソタクティックポリプロピレンの高温溶融状態における メモリー効果と結晶融解構造に関する研究（Ⅱ）

### Studies of Memory Effects at the Temperature Much Higher than Melting Point and Melt Structures in Isotactic Polypropylene（Ⅱ）.

伊村 宏之, 山下 友義

Hiroyuki Imura, Tomoyoshi Yamashita

三菱ケミカル（株）

Mitsubishi Chemical Corporation

アイソタクティックポリプロピレン（iPP）の昇温過程（50℃～200℃）における SAXS/WAXS 同時測定を行い、iPP の  $\alpha$  晶の融解過程について詳細に調べた。その結果、結晶融解過程に関しては、昇温に伴う WAXS ピークの消失挙動から、iPP の  $\alpha$  晶は、DSC の吸熱反応が検出できないレベルの温度領域（174℃～190℃）においても残存していることを明らかにした。

また、SAXS プロファイルの変化より、昇温に伴うラメラ周期長の増大と、並びに、ドメイン構造の出現が明らかとなり、かつその構造は融点よりやや低い温度領域から 190℃付近まで明確に観測されることを示した。

**キーワード：** アイソタクティックポリプロピレン、メモリー効果、 $\alpha$  晶、放射光 X 線散乱、SAXS、オリジン、メソフェイズ、SPring-8

#### 背景と研究目的

前報告（第Ⅰ報）では、280℃よりも高い溶融状態から得られた未延伸糸では、アイソタクティックポリプロピレン（iPP）の  $\alpha$  晶は形成されず、準安定相であるメソフェイズが形成され、逆に 280℃より低温での紡糸では  $\alpha$  晶が生成されることを示した。すなわち、iPP の溶融紡糸における未延伸糸の作製において、融点（ $T_m$ ）より非常に高い温度での溶融状態が、急速冷却後の結晶化の有無や状態を決定づけていることを明らかにした。こうしたことは実に不思議な現象であり、このことを解明することは、工業的応用においても、また学際的観点からも極めて重要なことである。

この理由として、第Ⅰ報では、高温溶融状態にて、iPP の結晶化に重要な影響を与える何らかの凝集構造（オリジン）が存在し、これがメモリー効果として融点より 100℃以上も高い高温領域まで残存し、急速冷却であっても、それが核生成を誘発し  $\alpha$  晶が生成していると考え、一方、溶融温度が 280℃を超えるとメモリー効果の影響が小さくなり、または消失するため、メソフェイズ化するものと考察した。

これまで iPP の温度ジャンプでの結晶化過程の追跡やメソフェイズに関わる研究はいくつか報告されている。[1-3] また、ポリプロピレン（PP）のメモリー効果に関しては、K. Cho と D. N. Saheb ら[4]が、 $\beta$  結晶核剤を用いて作製した  $\beta$ -iPP を用い、その融解直後の非晶相内に残存局在化した  $\alpha$  相の秩序構造が存在し、その後の結晶化の振る舞いにメモリー効果として影響を与えることを、融点近傍の示差走査熱量計（DSC）と広角 X 線散乱（WAXS）の測定を用いて調べている。また、A. Maus と E. Hempel ら[5] は、シンジオタクティックポリプロピレンのメモリー効果について、核磁気共鳴（NMR）の測定から、その解明を試みようとした。

しかし、融点より 100℃以上も高い溶融状態での  $\alpha$  晶形成に関わるメモリー効果に関してはこれまで全く報告がない。

ここで我々は、この高温領域での溶融状態のオリジンの問題に触れる前に、まず iPP の結晶融解過程の構造を詳細に調べておく必要があると考え、SPring-8 放射光を用い iPP の昇温過程（50

～200℃)における小角 X 線散乱 (SAXS) と WAXS の同時測定を実施したのでその結果について報告する。

## 実 験

### サンプル

実験に用いた iPP サンプルは、第 I 報で示した、熔融状態から急速冷却後の  $\alpha$  晶とメソフェイズの割合が熔融温度によって大きく変化する Pellet B を用いた。

### 昇温過程における SAXS/WAXS 同時測定

Pellet B の昇温過程における SAXS/WAXS 同時測定を SPRING-8 の兵庫県ビームライン (BL08B2) にて実施した。サンプルは真空乾燥機の中で十分乾燥させたものを使用し、ペレットを熔融させた状態でホルダーに充填し作製した。X 線測定は、50℃、100℃の温度と、さらに 150℃以上では 10℃おきに 200℃まで実施し (昇温速度は 10℃/分)、所望の測定温度に到達して 5 分程度保持した後、平衡状態にて SAXS / WAXS の同時測定を行った。

また、温度測定の妥当性を検証するため、X 線散乱測定に使用したセルを用いて、事前に昇温過程 (2℃/分) で PP の様子を目視観察し、DSC 結果との整合性を確認した上で SAXS/WAXS 同時測定を実施した。

X 線の波長は 1.0 Å、SAXS のカメラ長は 6136 mm、WAXS のカメラ長は 67.1 mm で行った。SAXS の検出器には DECTRIS 社製 PILATUS-100K、WAXS の検出器には浜松ホトニクス (株) 製フラットパネルセンサ C9732DK-11 を用いた。

SAXS プロファイルのフィッティング解析には、Jan Ilavsky らによって開発された IRENA パッケージの “Small angle diffraction tool” [6] を用いて行った。

### DSC 測定

DSC 測定には SII 製 DSC220 を用いた。サンプルはアルミニウム製のパンに充填し 250℃でクリンプした。サンプルは窒素雰囲気下で 250℃まで昇温し、次いで 250℃で 10 分間保持、そして 2℃/分で 80℃以下まで降温させた後、速度 2℃/分で比較的ゆっくりと昇温し DSC 測定を行った。

## 結果と考察

### DSC 測定結果と X 線散乱測定温度の検証

DSC の吸熱反応は 160℃付近から急激に増大し (第 I 報 Fig. 1 参照)、DSC 吸熱ピーク (融点) は 163.7℃と 169.4℃に観測された。また DSC にて吸熱反応が検出されなくなる温度は 174.0℃であった。この温度は 2℃/分～50℃/分の昇温速度によらず 174℃～175℃であることを確認した。

X 線散乱測定セルを用いた熔融過程の目視観察では、160℃付近から少しずつ熔融し始め、上記 DSC の測定結果とほぼ一致することから、温度測定の妥当性が確認された。

### WAXS 測定

Fig. 1 に 50℃から 200℃までの Pellet B の WAXS の測定結果を示す。高温側の DSC 吸熱ピークより見積もられた融点付近の約 170℃では iPP の  $\alpha$  晶由来の回折ピークは見られるが、180℃に向けてアモルファスハロー由来と考えられる 1 本のブロードなピークが主成分として観測され、 $\alpha$  晶由来の回折ピークは著しく減少するものの、その存在は 190℃付近まで明確に観測されることがわかった。200℃ではこの回折ピークは完全に消失していた。Pellet B は 170℃を超えると流動可能な融解状態に見えるが、iPP の結晶は明確に残存しており、この流動性は、結晶子間に存在する増大した非晶部分の運動により起こり始めたものと考えられる。

DSC の測定結果から得られた吸熱反応が検出されなくなる温度 (174℃) を超えても  $\alpha$  晶由来の回折ピークが観測される理由としては、この温度領域では  $\alpha$  晶のサイズや総体積量は非常に小さく、その吸熱反応は DSC の検出下限を下回っているものと考えられる。一方、電子密度差や回折に基づく、特に放射光 X 線散乱法では、極めて構造検出に関する感度が高いためと思われる。

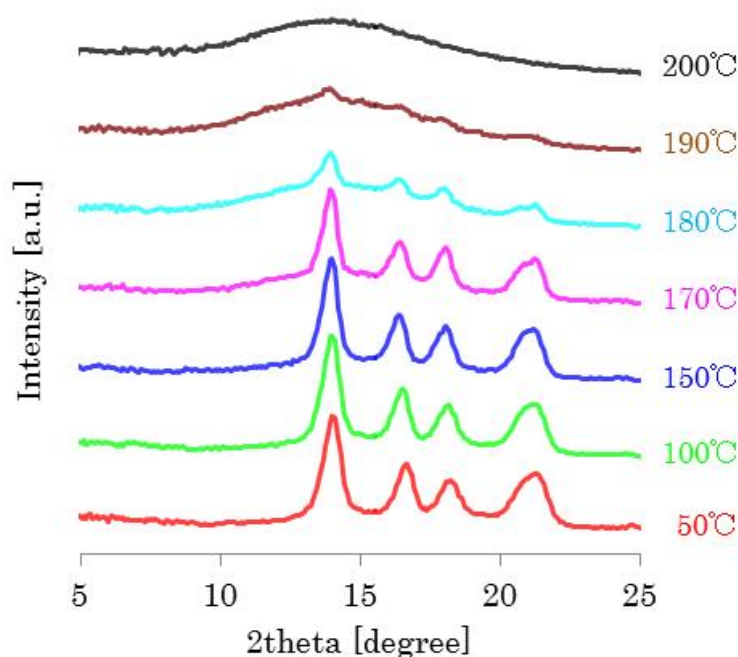


Fig. 1 1D-WAXS patterns of Pellet B at 50°C~200°C.

#### 50°C~200°Cの SAXS 測定

Fig. 2 に 50°C から 200°C までの Pellet B の SAXS 測定結果を示す。ラメラの長周期 (LP) 由来と思われる回折ピークが温度上昇と共に low-q 側へシフトしていく様子が観測された。すなわち昇温に伴う LP の増大が確認された。

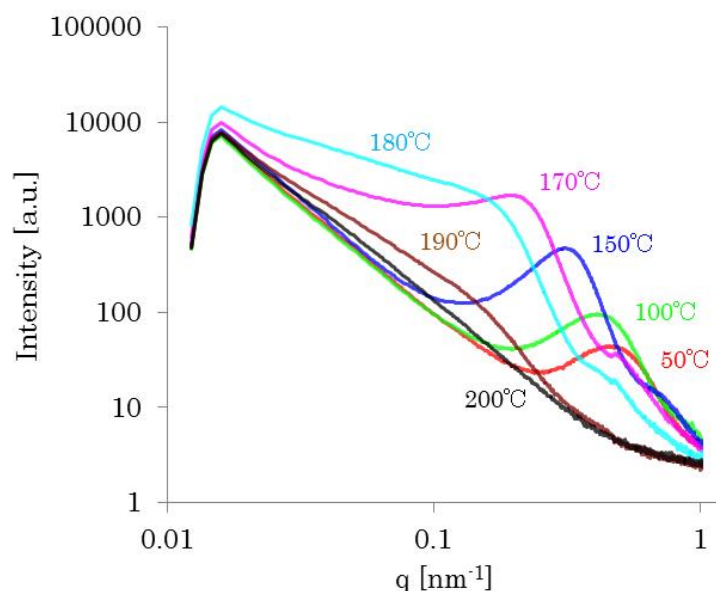
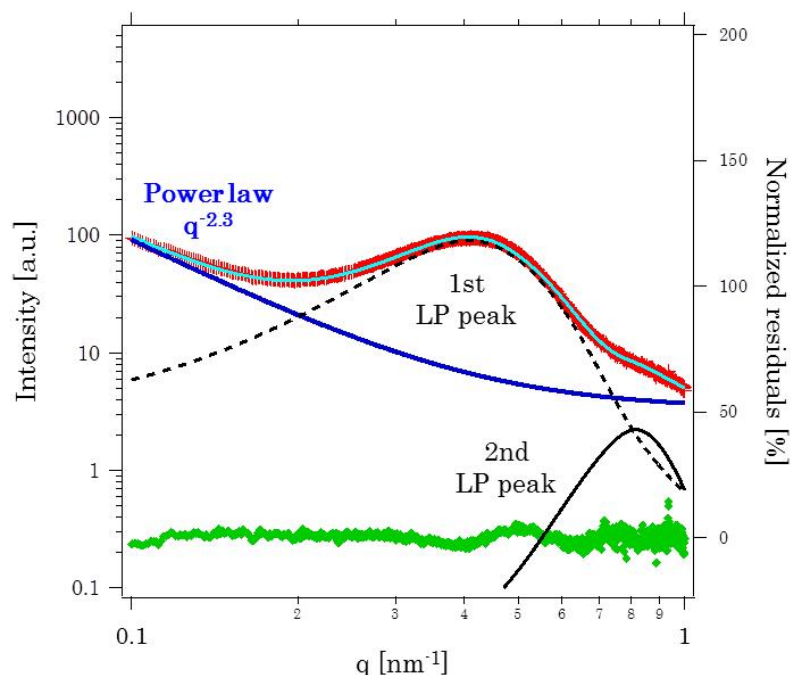


Fig. 2 1D-SAXS patterns of Pellet B at 50°C~200°C.

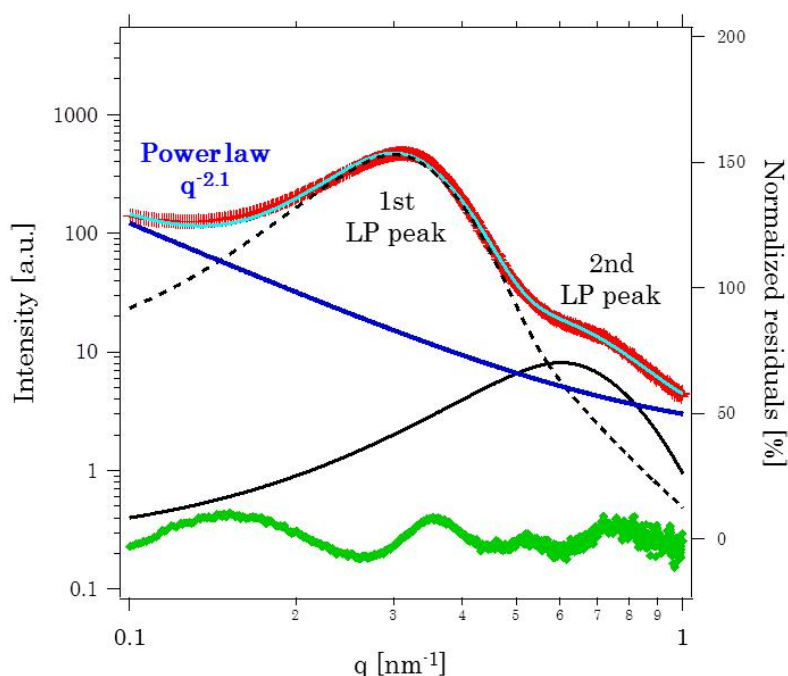
100°C の SAXS パターンの解析におけるフィッティング結果を Fig. 3 に示す。low-q 側の散乱強度は指数則 (power law) で、high-q 側のピークは LP に由来する回折ピークで、1 次 (点線) と 2 次 (実線) の 2 本のピークでフィッティングした。グラフ下部の◆マークは実測値と計算値の強度の差分を実測値の強度で規格化した値 (normalized residuals) でありフィッティング精度を示

すものである。この解析の結果、極めて良いフィッティングが得られていることがわかる。50℃の SAXS プロファイルにおいても同様であった。



**Fig. 3** Profile fitting of SAXS pattern at 100°C: experimental intensity (red), total fitting curve (light blue), power law and baseline fitting curve (blue), normalized residuals (green).

一方、150℃以上ではラメラピークの low-q 側に指数則 (power law) では説明できない新たな散乱成分が現れ、フィッティング精度が低下した (Fig. 4)。

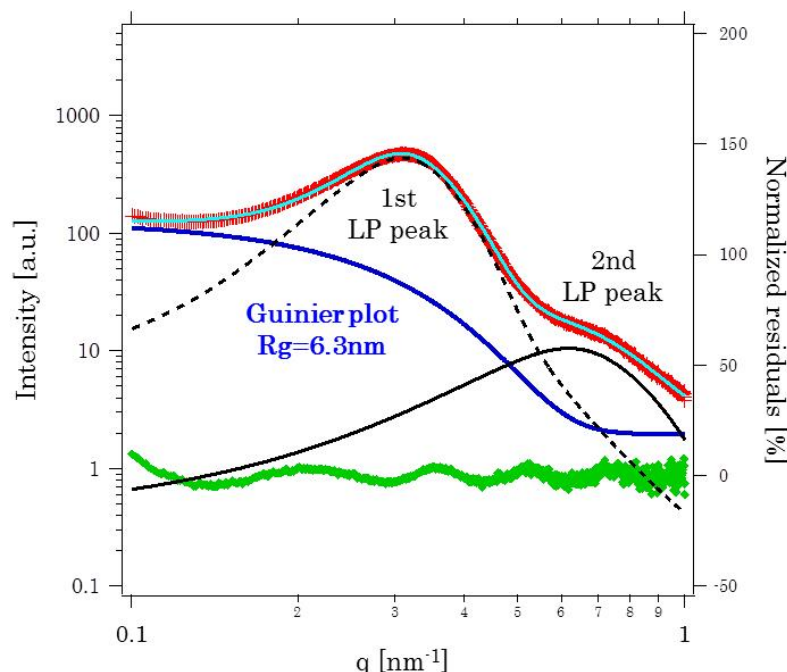


**Fig. 4** Profile fitting of SAXS pattern at 150°C: experimental intensity (red), total fitting curve (light blue), power law and baseline fitting curve (blue), normalized residuals (green).

この点に関しては、これまでの関連性の深い研究として、K. R. Reddy と K. Tashiro ら[3] の報告がある。これは、水素化/重水素化した iPP のブレンド試料を用い、融点以上の 200℃から 130℃

への温度ジャンプによる等温過程での構造の時間発展を調べたものであり、ドメイン構造を経由し結晶化に至ることを報告している。

そこで、上記の温度ジャンプとは異なるが、150℃以上のラメラ晶の融解過程においても、ドメイン構造の出現とそれに起因する散乱成分が存在している可能性を考え、以下の式 (1) に示したギニエ関数と、ラメラ周期モデルを想定したフィッティングを試みた。ここで $N_p$ は散乱体の数、 $V$ は散乱体の体積、 $\Delta\rho$ は散乱体の電子密度差を表す。 $q^2$ と $I(q)$ の対数プロット（ギニエプロット）の傾斜から散乱体の慣性半径の二乗平均 $\langle R_g^2 \rangle$ を、 $q=0$ への切片から散乱体数や電子密度差の大きさの概略を見積もることができる。



**Fig. 5** Profile fitting of SAXS pattern at 150℃: experimental intensity (red), total fitting curve (light blue), guinier plot, power law and baseline fitting curve (blue), normalized residuals (green).

$$I(q) = N_p V^2 \Delta\rho^2 e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} \quad \dots(1)$$

**Fig. 5** に 150℃ のプロファイルフィッティングの結果を示す。ギニエ関数とラメラ周期モデルを用いることで、normalized residuals の値が全領域で小さくなっており、フィッティング精度が著しく向上したことがわかる。このギニエ関数で記述されるドメイン構造由来と思われる散乱成分は、少なくとも 190℃ 付近まで明確に観測されることが分かった。そして 190℃ の SAXS パターンにおいては、LP 起因の散乱ピークはほとんど確認されず、ドメイン構造由来の弱い散乱成分のみが存在していることが明らかとなった。（**Fig. 6**）。

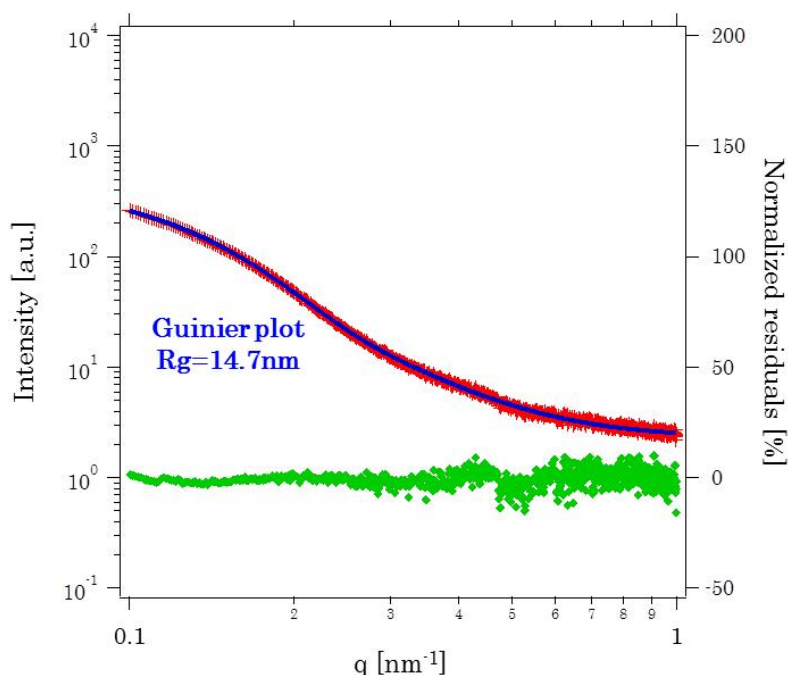
さらに高温の 200℃ においては、このドメイン構造由来の散乱ピークは、ほとんど解析不可能なレベルにまで減少していた（**Fig. 2** 参照）。

以上こうしたドメイン構造が、熱力学的に平衡な系において、融点よりやや低い温度から出現し、また融点より 20℃ 程もい領域まで存在していることは極めて興味深い。このドメイン構造については、結晶の融解過程も踏まえ、次の第Ⅲ報にて定量的な議論を行う。

## まとめ

iPP の昇温過程（50℃～200℃）における SAXS/WAXS 同時測定を行い、iPP の  $\alpha$  晶の融解過程について詳細に調べた。その結果、結晶融解過程に関しては、昇温に伴う WAXS ピークの消失挙動から、iPP の  $\alpha$  晶は、DSC の吸熱反応が検出できないレベルの温度領域（174℃～190℃）においても残存していることを明らかにした。

また、SAXS プロファイルの温度変化から、昇温に伴うラメラ周期長 (LP) の増大と、並びに、ドメイン構造の出現が明らかとなり、かつその構造は融点よりやや低い温度領域から 190°C 付近まで明確に観測されることを示した。



**Fig. 6** Profile fitting of SAXS pattern at 190°C: experimental intensity (red), guinier plot, power law and baseline fitting curve (blue), normalized residuals (green).

## 謝辞

本論文で紹介した実験結果は、三菱ケミカル (株) の藤江正樹氏、また、SPRING-8 での放射光実験は放射光ナノテクセンターの桑本滋生博士らのご協力によって得られたことに、感謝と御礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] T. Konishi and K. Nishida, et. al., *Macromolecules*, **39**, p8035 (2006).
- [2] G. Strobl, *Eur. Phys. J.*, **E3**, p165 (2000).
- [3] K. R. Reddy, K. Tashiro, et. al., *Macromolecules*, **42**, p4191 (2009).
- [4] K. Cho, D. N. Saheb, et. al., *Polymer*, **44**, p4053 (2003).
- [5] A. Maus, E. Hempel, et. al, *Eur. Phys. J.*, **E23**, p91 (2007).
- [6] Jan Ilavsky and Peter R. Jemian, *J. Appl. Cryst.*, **42** 2, p347 (2009).

(Received: June 1, 2018; Early edition: October 30, 2019;  
Accepted: December 16, 2019; Published: January 22, 2020)