

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)の加熱処理 による融解挙動と構造・形態変化

サンアロマー(株)¹・広島大学² ○田頭克春¹・丸山真範¹・水谷容子¹
・梶岡寛¹・坂井和彦¹・岡田聖香²・彦坂正道²

目次

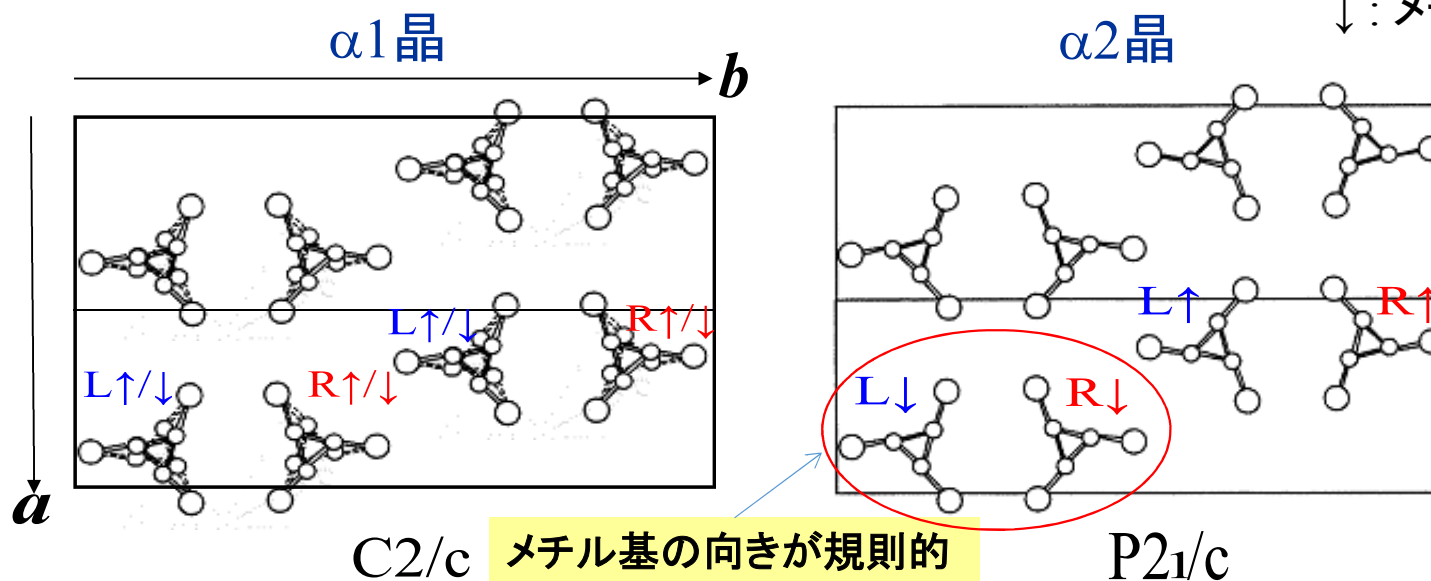
1. 背景・目的
 - 1.1 iPPの結晶構造
 - 1.2 iPPの多重融解挙動・モルフォロジーと融点との関係
2. 実験
 - 2.1 サンプル
 - 2.2 時分割WAXD/SAXS測定
3. 結果と考察
 - 3.1 昇温時の構造・形態変化
 - 3.2 融点近傍での短時間熱処理による構造・形態変化
4. 結論

1. 背景・目的

- アイソタクチックポリプロピレン(iPP)は比較的安価で軽量(比重約0.90)、高融点(約160°C)で成形加工の容易さにより自動車部品、家庭電化製品、食品包装フィルム・シート、雑貨などに幅広い需要があり、1年間に日本では250万トン、世界では約5000万トンが使用されている。
- iPPは、リサイクル性も高く、燃やしても有毒ガスを発生しないという環境に優しい性質もあわせ持っており、エンジニアリングプラスチックやiPP以外の汎用樹脂等の他樹脂との置換えが進んでいる。
- 通常の成形方法で得られたiPP等の結晶性高分子材料の構造は準安定状態なので、昇温や熱処理により安定な構造に変化しようとする。従って、この構造・形態変化を解明することは、材料の性能や物性評価の信頼性の向上につながる所以重要である。

1.1 iPPの結晶構造(1)¹⁾

L: 左巻きらせん
 R: 右巻きらせん
 ↑: メチル基が上向き
 ↓: メチル基が下向き



crystal system	space group	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
monoclinic	$C2/c$	6.65	20.83	6.5	99.8
monoclinic	$P2_1/c$	6.65	20.73	6.5	99.8

iPPの結晶構造には、 α 晶、 β 晶、 γ 晶の多形が存在し、 α 晶が熱力学的に安定である。
 α 晶には $\alpha 1$ 晶と $\alpha 2$ 晶があり、 $\alpha 2$ 晶が最安定である。

1.1 iPPの結晶構造(2)

$\alpha 2$ 晶の同定には、広角X線回折(WAXD)における-231,-161等の $h+k$ = 奇数の反射が使用される¹⁾(h, k はミラー指数)。 $h+k$ = 偶数の反射は $\alpha 1$ 晶と $\alpha 2$ 晶に共通である。

熱処理による $\alpha 1$ 晶から安定な $\alpha 2$ 晶への完全化の研究³⁾がある。

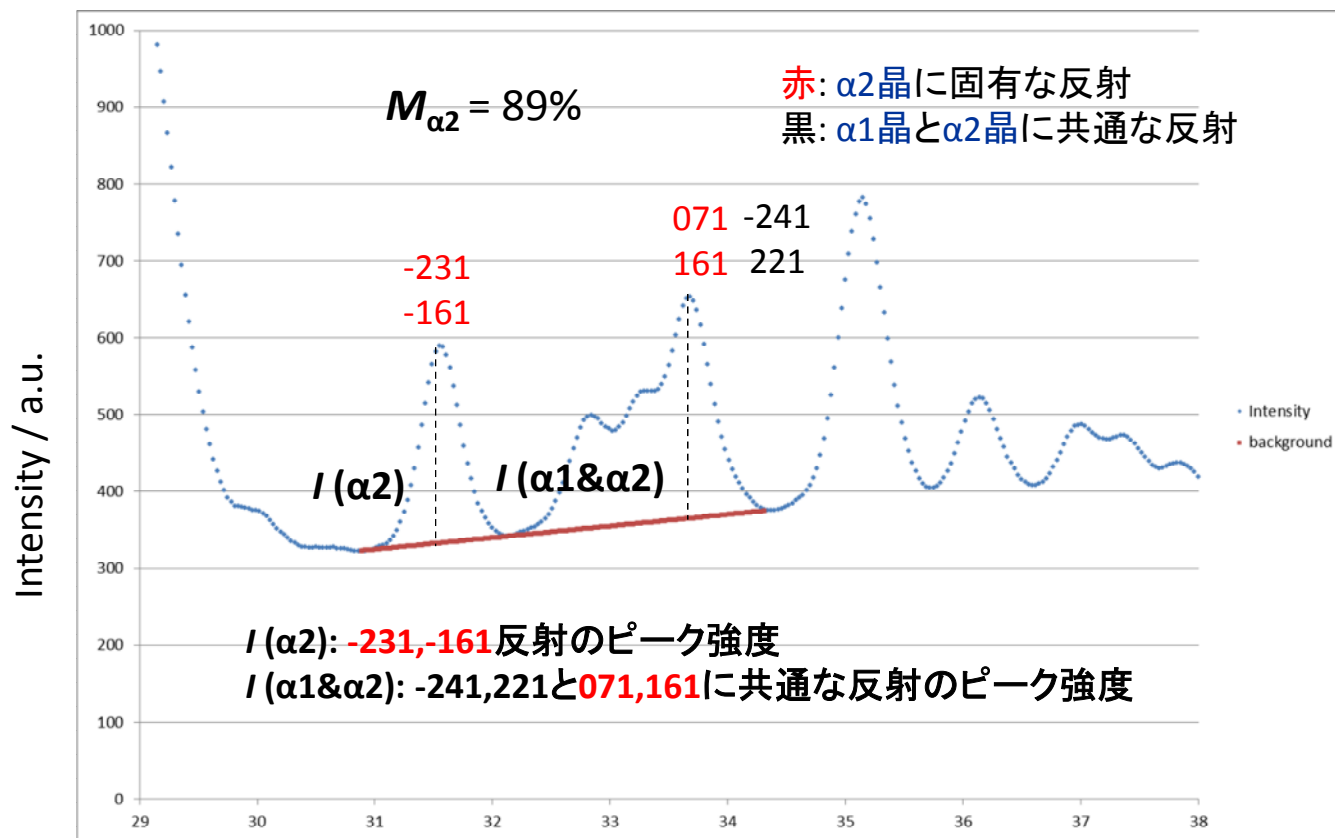
1) M. Hikosaka and T. Seto, *Polym. J.*, **5 (2)**, 111 (1973).

2) 特開2011-195830.

3) 佐藤ら, *高分子学会予稿集*, **59 (1)**, 3PC041 (2010).

$$\alpha 2 \text{ 晶含有量の指標 } (M_{\alpha 2}) = I(\alpha 2) / I(\alpha 1 \& \alpha 2)^{2)}$$

例) 145°Cで20 hメルト等温結晶化したiPPのWAXDプロファイル(高角度領域)



2θ (CuK α) / deg.

1.2 iPPの多重融解挙動・モルフォロジーと融点(T_m)との関係

- DSCによる多重融解挙動の昇温速度(HR)依存性¹⁾
- 熔融状態から130 °C以下に急冷結晶化したiPPのDSC融解曲線においては、HRが2 K/min以下の場合に、主融解ピークの高温側に吸熱ピークやショルダーが現れる^{1), 2)}。
- 低い温度での等温結晶化では薄いラメラ厚の結晶が発生する。薄いラメラ結晶を遅いHRで昇温した場合は、ラメラ結晶の厚化による融点上昇が生じる²⁾。
- ラメラ結晶の厚化による融点上昇は、HRが遅い程顕著である²⁾。
- 急冷で生じたメゾフェーズのiPPを特定のHRと温度で昇温と熱処理を行うことにより、平衡融点に近い T_m を有する針状の結晶が得られる³⁾。

1) A. Toda et.al, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **113(3)**, 1231 (2013).

2) K. Yamada et.al, *Macromolecules*, **36(13)**, 4790 (2003).

3) H. Asakawa et.al, *Polym. J.* **45**, 287 (2013).

上記の融解や熱処理に伴う構造・形態変化の実体は明らかでない。

➤ 昇温や熱処理によりiPPの融解挙動が変化する場合の構造・形態変化を解明する。

2. 実験

2.1 サンプル

(原料) チーグラナーナツタ触媒で重合された市販のiPPペレット

分子量と分子量分布: $M_w = 298,000$ 、 $M_w/M_n = 7.1$ (GPCで評価)

立体規則性: $m m m m = 97.2 \%$ (^{13}C -NMRで評価)

添加剤(添加量): 公知の酸化防止剤等(通常量)

(試料形状) シート状(厚み: 0.3 mm)に成形

(結晶化) N_2 雰囲気下DSCパン中で実施

融解(時間): 230°C (5 min) > 平衡融点 (T_m^0) = $182^\circ\text{C}^{1), 2)}$

結晶化: 降温速度 (CR) = 20 K/min (30°C まで)

1) S. Z. D. Cheng et.al, *Polymer.*, **32**, 648 (1991).

2) K. Yamada et.al, *J. of Macromol. Sci.*, **B42**, 733 (2003)

2.2 時分割WAXD/SAXS測定

ビームライン: SPring-8 BL03XU 第2ハッチ

加熱ステージ: LINKAM社 THMS 600 ¹⁾

放射光X線: 波長 0.1 nm、ビームサイズ 縦100 μ m × 横120 μ m

カメラ長: 254 mm (WAXD)、1850 mm (SAXS)

検出器: Flat Panel Display (WAXD)、II+CCD (SAXS)

露光時間(1測定): WAXD(高角度域 $2\theta = 17 \sim 35$ deg.) 2 sec

: WAXD(低角度域 $2\theta = 4 \sim 16$ deg.) 1 sec (Mo 40 μ m filter使用)

: SAXS 0.1 sec

トータル照射時間: 180 sec ²⁾

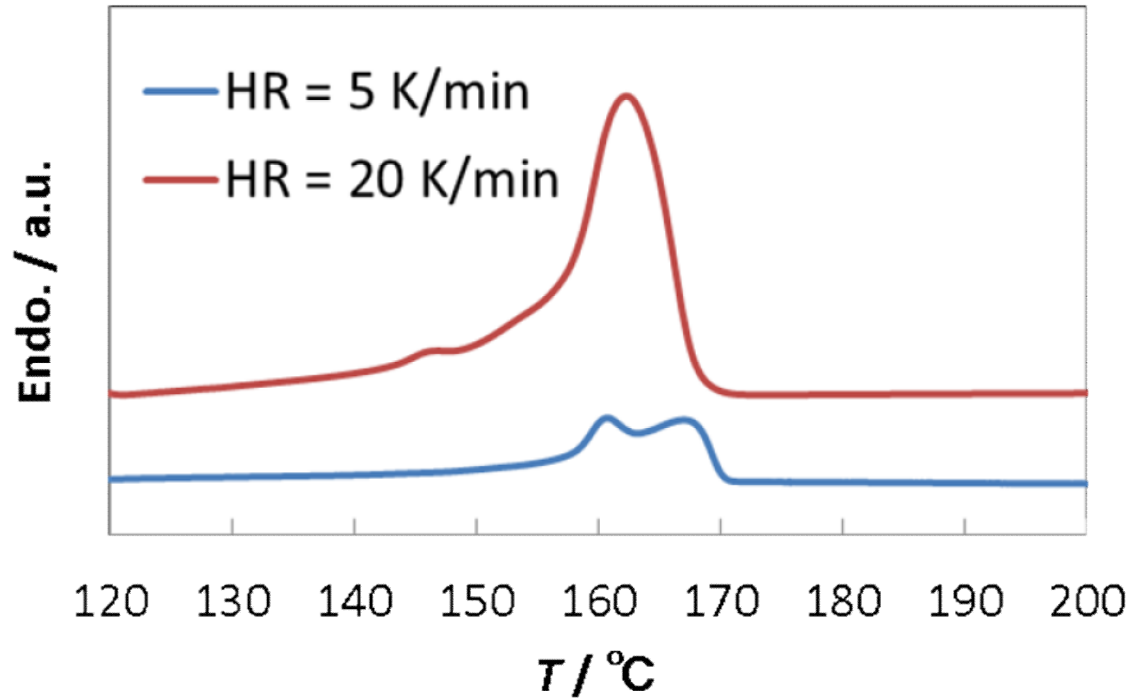
1) 高温でサンプルが流れるのを防ぐため、DSCパンから取出したサンプルをカプトン膜に包んで装着した。

2) 放射光によるサンプルのダメージを考慮し、昇温速度が異なる場合に同じ照射時間になる様に測定間隔を調整した。

3. 結果と考察

1) 融解挙動

3.1 昇温時の構造・形態変化



DSC profiles for HR = 5K/min and 20K/min, respectively.

CR=20 K/minでメルト結晶化したiPPをHR =5 K/minで昇温した場合は、160°C付近の融解ピークに加え、高温の融解ピークが生じる。

3.1 昇温時の構造・形態変化

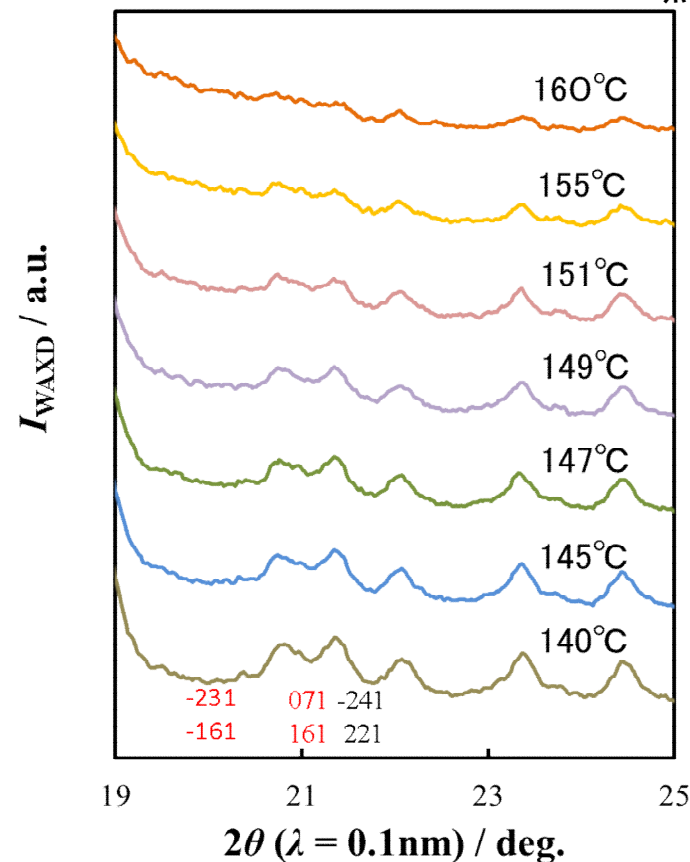
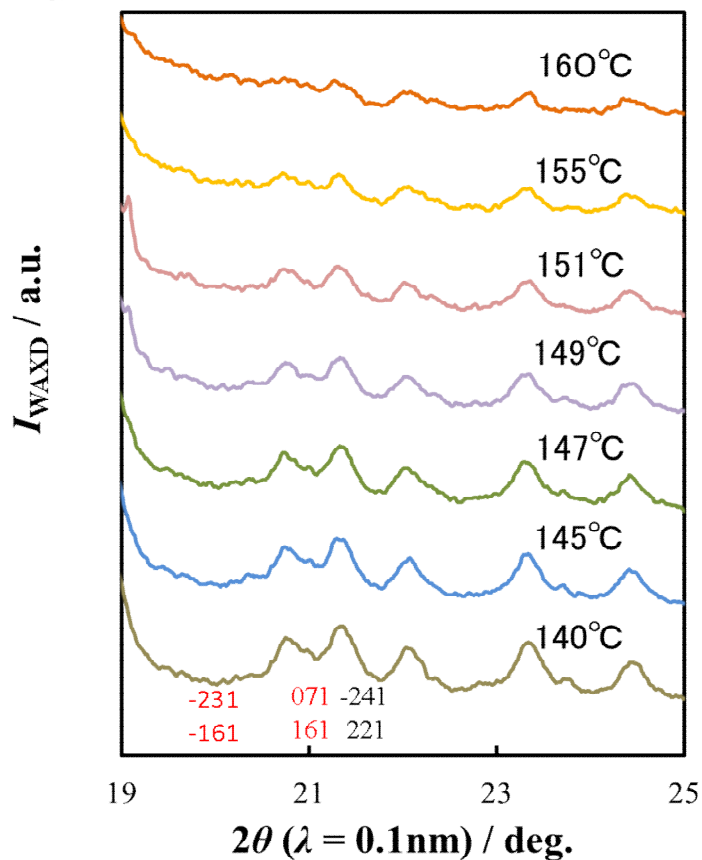
赤: α_2 晶に固有な反射

黒: α_1 晶と α_2 晶に共通な反射

2) $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 転移

HR = 5 K/min

HR = 20 K/min



Temperature dependencies of WAXD profile (high angle region) for HR = 5K/min and 20K/min, respectively.

α_2 晶の同定に通常使用する $2\theta = 20^\circ$ 付近の-161,-231の反射は弱かった。

➤ HRによらず、 α_2 晶への転移は少量であると思われる。

3.1 昇温時の構造・形態変化

3) 結晶化度の指標

結晶化度の指標¹⁾: $\chi_{c,WAXD}$ (%)

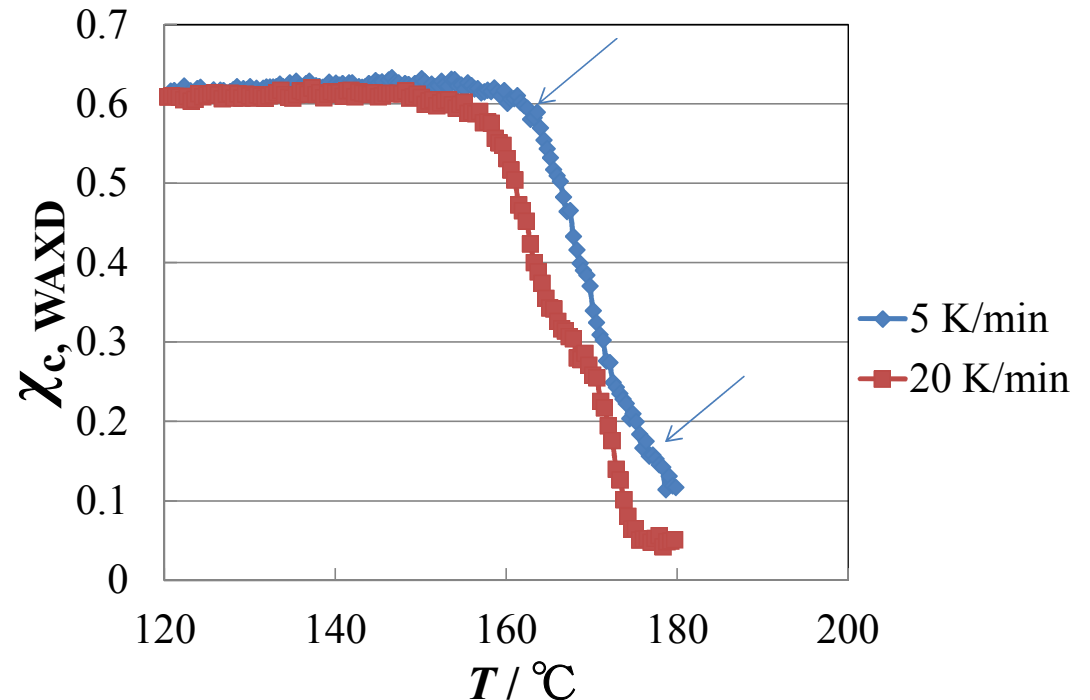
$$= (S_{110} + S_{040} + S_{130} + S_{111} + S_{-131,041}) / S_{all} \times 100$$

S_{hkl} : hkl 反射の積分強度

S_{all} : $2\theta^*) = 12.2 \sim 23.3 \text{ deg.}$ の I_{WAXD} の全積分強度

*) CuK α 換算値

1) Weidinger A., Hermans P.H.,
Macromol. Chem. Phys., 50, 98 (1961).

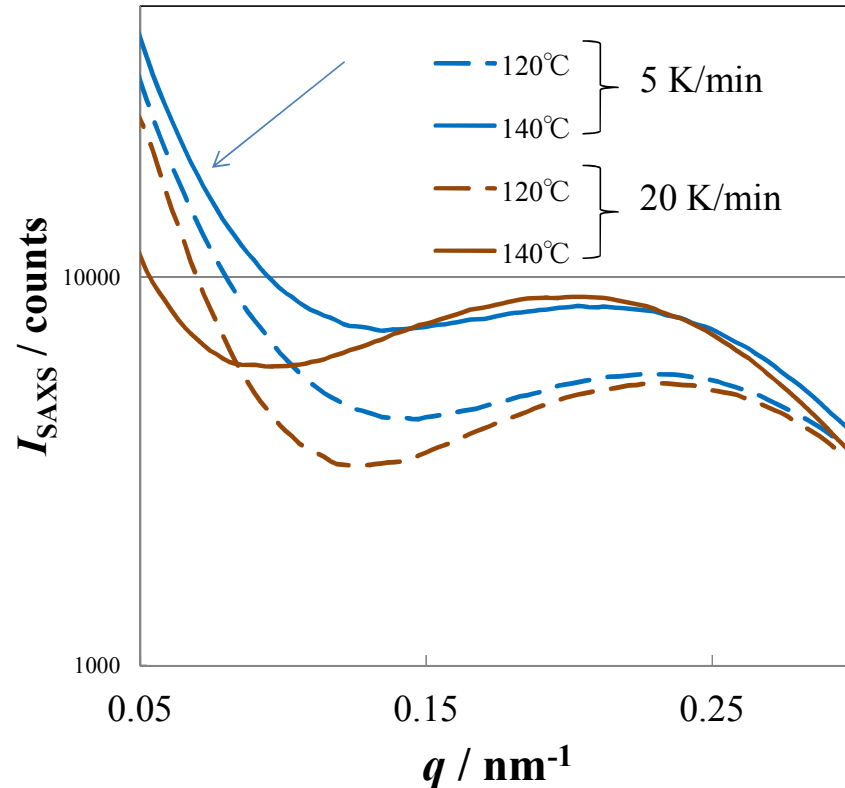


Temperature dependencies of $\chi_{c,WAXD}$ for HR = 5K/min and 20K/min, respectively.

$\chi_{c,WAXD}$ は、HR = 5 K/minの方が高温まで高い値を示した(DSCの結果に対応)。
➤ 高温迄残存した成分は、再組織化により生じた厚いラメラ結晶と思われる。

3.1 昇温時の構造・形態変化

4) 中心散漫散乱



SAXS profiles for HR = 5K/min and 20K/min, respectively.

中心散漫散乱の構造的要因は、位置相関の無い散乱体の存在であり、プロファイルは散乱体の大きさと形状に依存し、強度は数密度に依存する¹⁾。

1) A.Guinier著,「X線結晶学の理論と実際」,理学電機(株), 546頁 (1967).

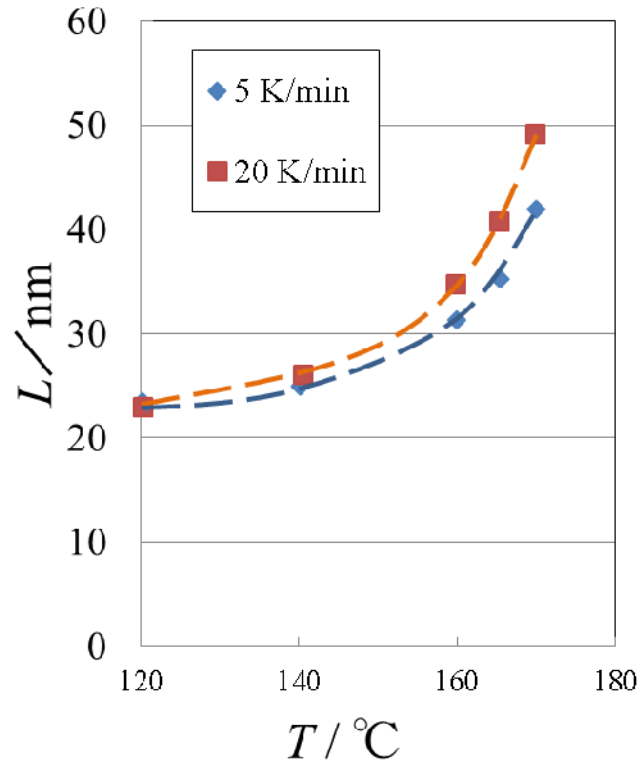
120°Cから140°Cへ昇温した場合、中心散漫散乱(I_{SAXS} ($q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$))強度は、HR = 5 K/minでは増加したが、HR = 20 K/minでは減少した。

➤ HR = 5 K/minでは、昇温とともに、incoherentに分散したより完全化した厚いラメラが増大したと思われる。

3.1 昇温時の構造・形態変化

5) 長周期

長周期(L): $L=2\pi/q_{\text{peak}}$
 q_{peak} は Lorentz 補正した I_{saxs}
プロファイルのピーク位置



Temperature dependencies of L for HR = 5K/min and 20K/min, respectively.

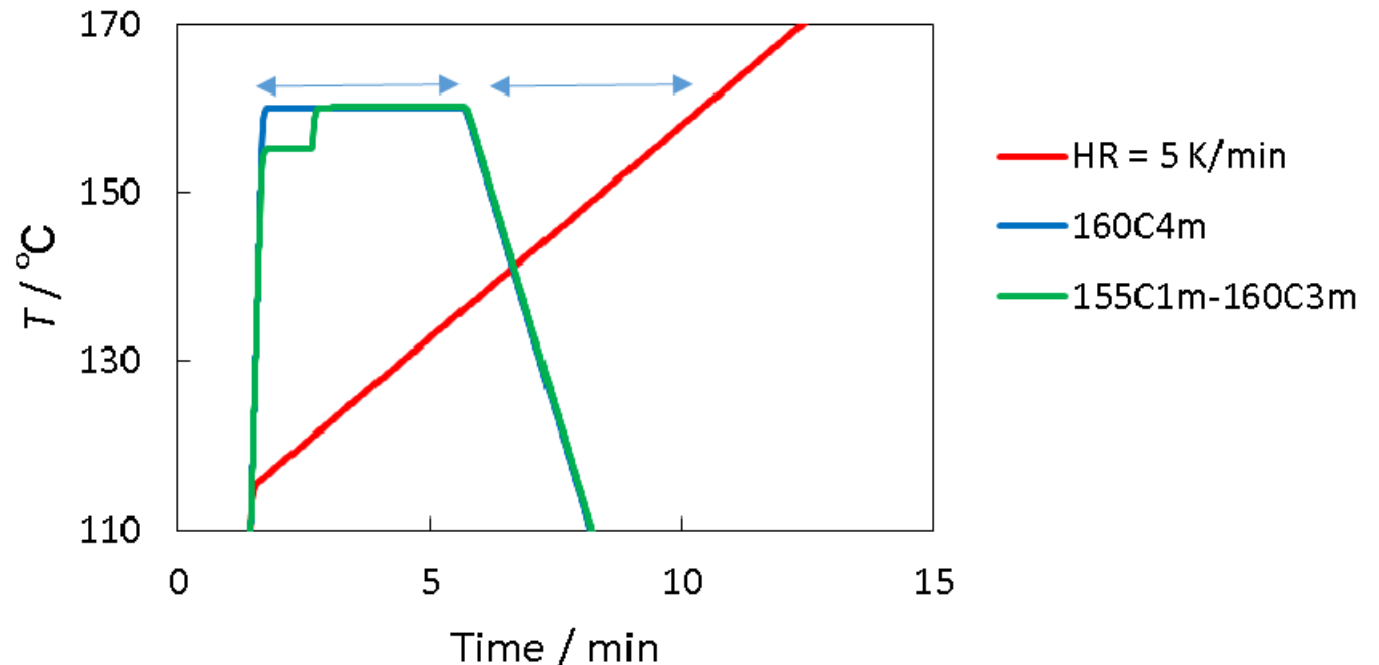
HRに依らず、 L は160°C以上で急激に増大した。
増大の程度はHR = 20 K/minの場合の方がやや大きかった。
➤ L の急激な増大は、厚いラメラ結晶間に存在する薄いラメラ結晶の融解による¹⁾。

1) 前田ら, 高分子化学, 第26巻, 第288号, 241頁 (1969).

1) 熱処理条件

3.2 融点近傍での短時間熱処理

- **230C5m**: 230°Cで5min融解後CR=20 K/minで冷却
- **160C4m**: **230C5m**を160°Cで4min熱処理後CR=20 K/minで冷却
- **155C1m-160C3m**: **230C5m**を155°Cで1minさらに160°Cで3min熱処理後、CR=20 K/minで冷却

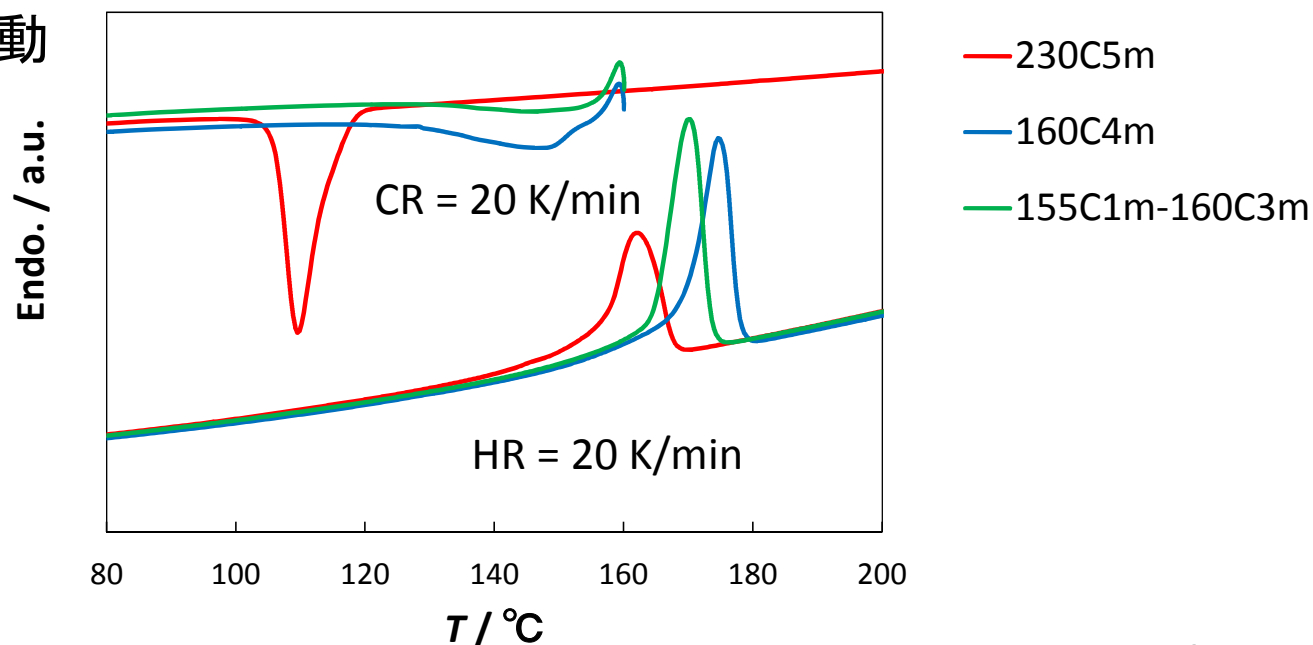


Sample temperature during heating and heat treatments.

再組織化が観察されたHR=5K /imnの融解時に140°C~160°Cで4分間保持されるため、熱処理の合計時間を4分間とした。

3.2 融点近傍での短時間熱処理

2) 結晶化・再融解挙動

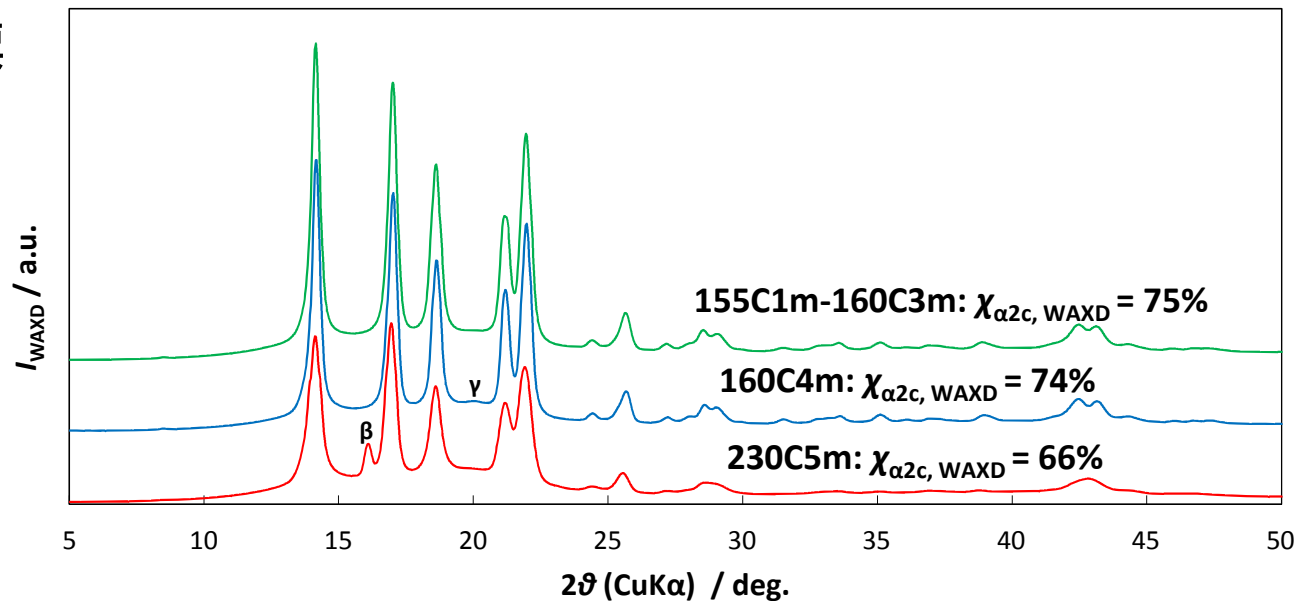


DSC cooling profiles and subsequent melting profiles after melted at 230°C for 5 min and after subsequent heat treating of 230C5m by the two different conditions.

160C4m は熱処理時に結晶化が完了せず、その後の冷却時にも結晶化が進行する。
 T_m は160C4mの方が高いが、融解熱は155C1m-160C3mの方が大きい。
➤ 熱処理による再組織化は155C1m-160C3mの方が進んでいると思われる。

3.2 融点近傍での短時間熱処理による構造・形態変化

3) 結晶化度の指標

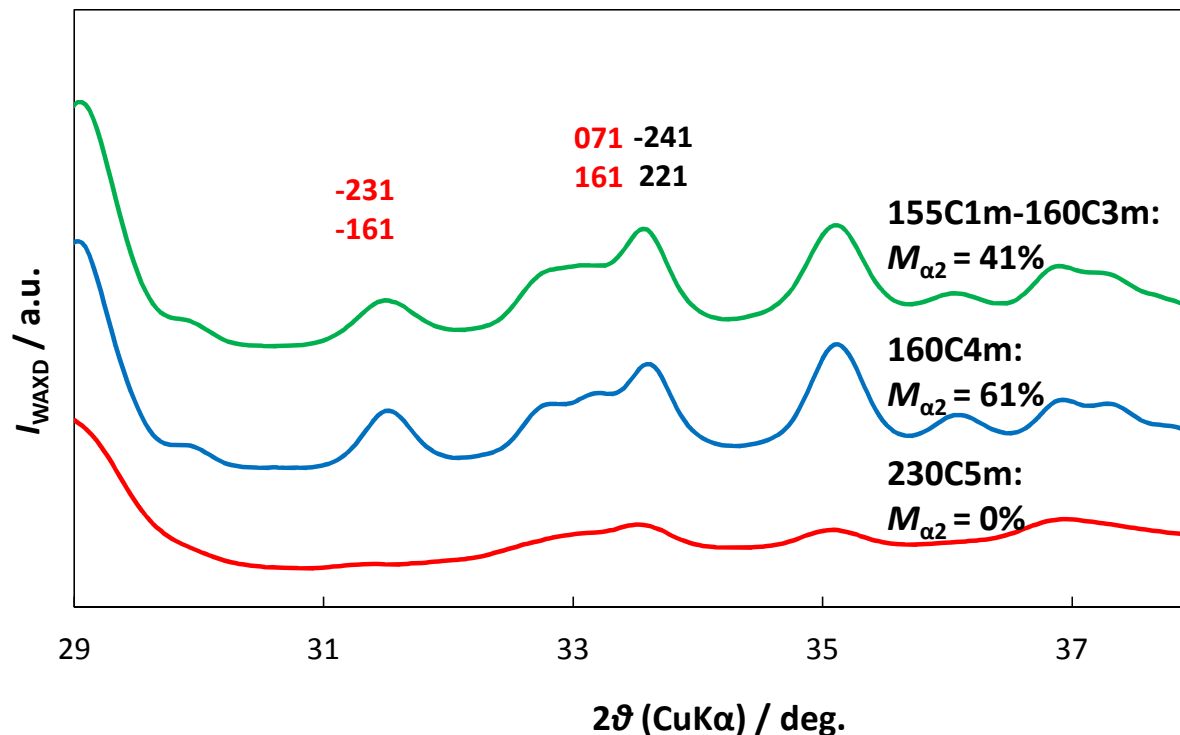


WAXD profiles for sample melt-crystallized by cooling at CR = 20K/min and for samples subsequently heat treated by different conditions.

$\chi_{c, WAXD}$ は、熱処理により大幅に向上した(融解熱と対応)。
230C5mは少量の β 晶、160C4mは微量の γ 晶を含んでいた。

3.2 融点近傍での短時間熱処理による構造・形態変化

4) $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 転移



WAXD profiles at high angle region for melt-crystallized and subsequently heat treated samples.

- HR = 5 K/minで昇温した場合と異なり、熱処理品は α_2 晶を含んでいた。
- 熱処理時には $\alpha_1 \Rightarrow \alpha_2$ 晶の融解再結晶化¹⁾も生じていると思われる。 α_2 晶は160C4mの方が155C1m-160C3mより大きくなった。
 - 160C4mは熱処理後の冷却時に結晶化した α_2 晶も含むと思われる。

3.2 融点近傍での短時間熱処理による構造・形態変化

5) 中心散漫散乱

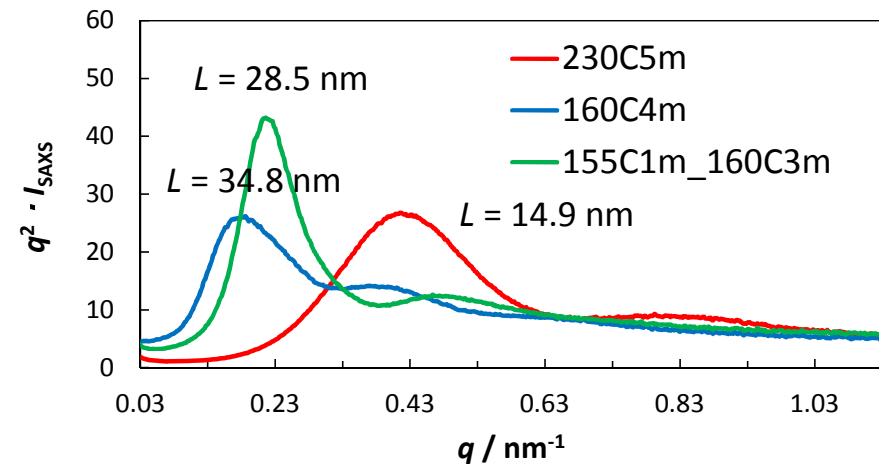
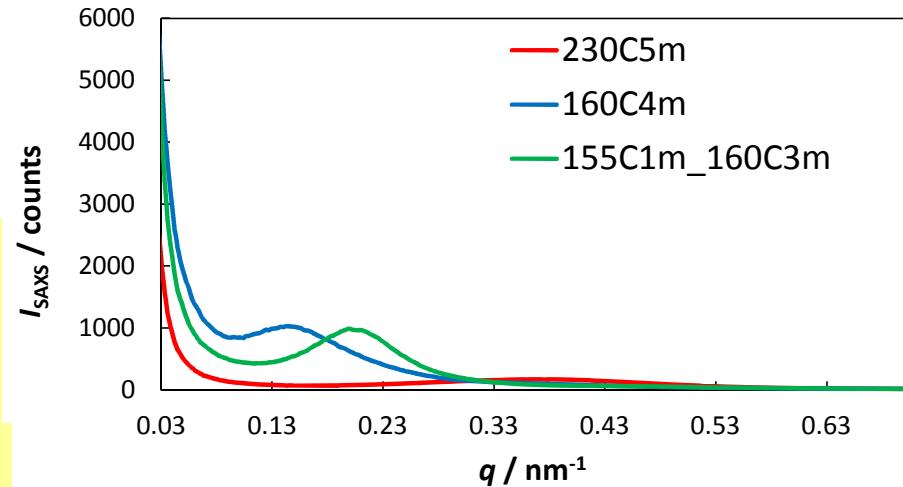
HR = 5 K/minで昇温した場合と同様、熱処理により、中心散漫散乱(I_{SAXS} ($q < 0.08 \text{ nm}^{-1}$))強度が増加した。

- 熱処理によりincoherentに分散した厚いらメラが増大したと思われる。

6) 長周期

L は熱処理により大幅に増大した。熱処理後の L の値は、初めの熱処理温度と昇温時の温度依存性からの見積りとほぼ一致した。

- 厚いらメラ結晶間に存在する薄いらメラ結晶の融解による L の増大が熱処理時の再組織化により維持されたと思われる。



SAXS profiles (above) and profiles in wider angle region after Lorentz correction (below) for sample melt-crystallized by cooling at CR = 20K/min and for samples subsequently heat treated by different conditions.

3.2 融点近傍での短時間熱処理による構造・形態変化

7) ラメラ厚

熱処理により、ラメラ厚 (l_c) が増大 (T_m と対応) したが、長周期 (L) の増加に対して平均値は小さかった。

➤ TEMで識別できないラメラや結晶リンクの存在が示唆された。

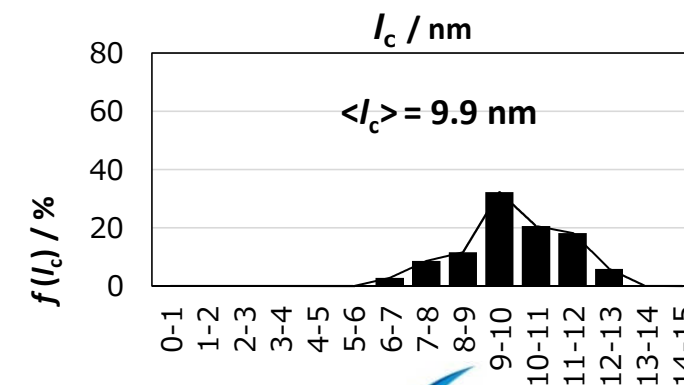
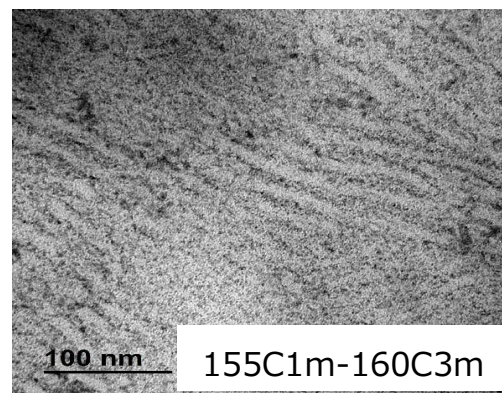
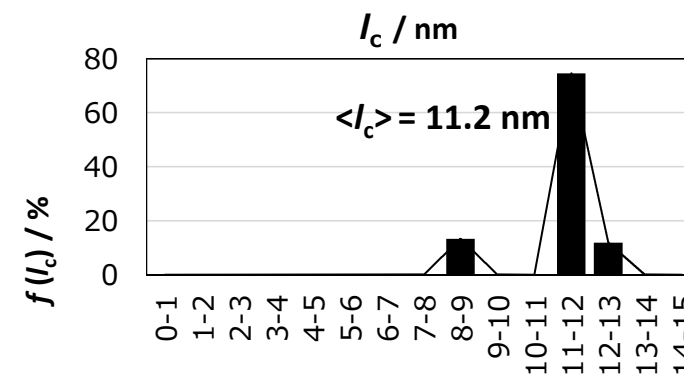
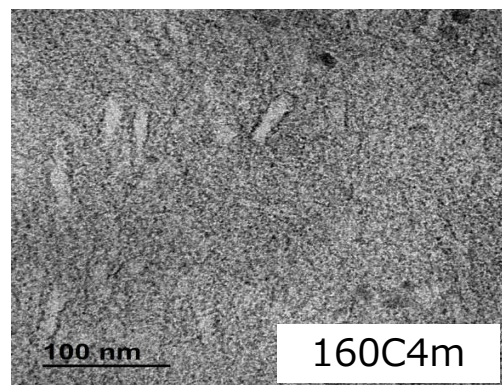
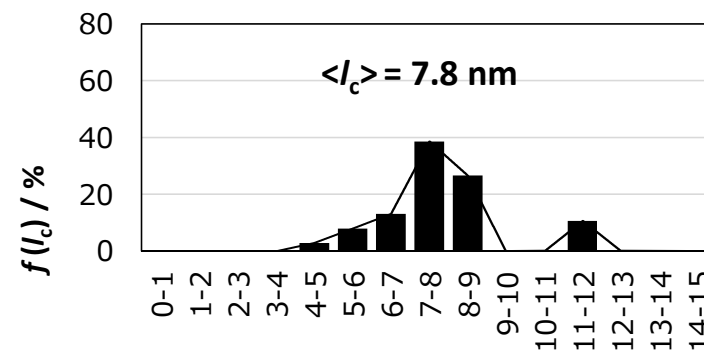
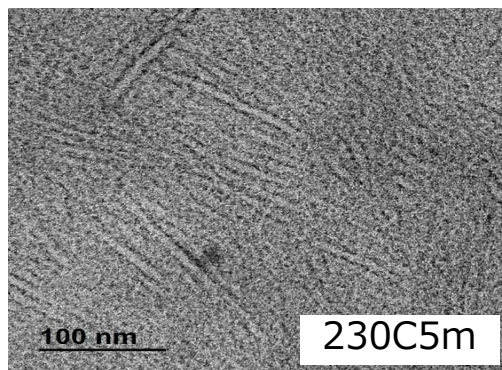
8) ラメラの配列

熱処理によりラメラの配列に乱れが生じた(得に1604mで大)。

➤ 熱処理で無秩序に生じたラメラの厚化の影響と思われる。

TEM (left) and the histograms of lamellar thickness (l_c) (right) for sample melt crystallized by cooling at CR = 20K/min and for samples subsequently heat treated by different conditions.

2018/8/24



4. 結論

CR = 20 K/minで融解結晶化したiPPで得られた結果：

1. HR = 5 K/minでの昇温中（高温融解ピーク出現）や融点近傍での短時間熱処理時の $\alpha 2$ 晶への転移は少量であった。
2. HR = 5 K/minでの昇温中や融点近傍での短時間熱処理時には、ラメラ厚が小さい $\alpha 1$ 晶からラメラ厚の大きい $\alpha 1$ 晶へと、再組織化した（ $\alpha 1$ 晶の厚化）。
3. $\alpha 1$ 晶の厚化はランダムに生じ、ラメラの配列の乱れを伴うことが示唆された。
4. 融点近傍での短時間熱処理に伴う再組織化により、高温で急激に増大した長周期が維持された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、FSBLビームライン担当者の増永啓康 博士、加部泰三 博士(以上 高輝度光科学研究センター)より多大な技術支援をいただきました。

また、発表資料の作成にあたり、戸田昭彦 教授(広島大学)、小椎尾謙 准教授(九州大学)、戸木田雅利 准教授(東京工業大学)より貴重な助言をいただきました。

ここに厚く御礼申し上げます。

ご清聴いただき有難うございました。

backup

Optical microscopy images for optical microscopy images for sample melt crystallized by cooling at CR = 20K/min and for samples subsequently heat treated by different conditions.

