

アイソタクチックポリプロピレンの加熱処理による 融解挙動と構造・形態変化

田頭克春^a, 丸山真範^a, 水谷容子^a, 梶岡寛^a, 坂井和彦^a

岡田聖香^b, 彦坂正道^b

昇温中の時分割 X 線測定、融点近傍で短時間熱処理された試料の結晶構造と形態観察により、20 K/min の冷却速度で熔融結晶化したアイソタクチックポリプロピレンの構造変化を明らかにした。5 K/min での昇温時に DSC で高融点ピークが出現したが、 $\alpha 2$ 晶に特有な反射は明確でなかった。 $\alpha 2$ 晶は、熱処理中に再組織化がほぼ完了した高融点試料においても少量成分であった。これらの結果は、 $\alpha 1$ 晶ラメラの厚化が再組織化の主なメカニズムであることを示している。ラメラの厚化は小角 X 線の中心散漫散乱の増加を伴い、ランダムな位置で厚化が生じてラメラの配列の乱れを招いたことが示唆された。160 °C以上で急激に増大した長周期は上記の再組織化の後も維持された。

1. 背景

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 5,000 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併せ持っており、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や形態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、材料の性能の向上につながるもので重要である。

iPP の融解挙動については、示差走査熱量計 (DSC) による多重融解挙動の昇温速度 (HR) 依存性の研究がある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)}。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⁾。

iPP については、熱処理 (158~162 °C, 5 min) 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。iPP の単位胞内で隣接するポリプロピレン鎖の上向きと下向きの配列は、 $\alpha 1$ 晶では無秩序であるが、 $\alpha 2$ 晶では規則的である⁴⁾。 $\alpha 2$ 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⁴⁾ (ここで 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。全結晶に対する $\alpha 2$ 晶の比率の簡易的な尺度 ($M_{\alpha 2}$) は、WAXD 強度の比 $I(\alpha 2)/I(\alpha 1+\alpha 2)$ ⁵⁾より算出される。 $I(\alpha 2)$ は上述した $\alpha 2$ 晶に特有な $-231, -161$ 反射の強度であり、 $I(\alpha 1+\alpha 2)$ は $\alpha 2$ 晶に特有な $071, 161$ 反射と同じ位置に観察される $\alpha 1$ と $\alpha 2$ 晶に共通な $-241, 221$ 反射とを合わせた強度である⁴⁾。

結晶形態の変化の研究では、予め急冷して得られたメソフェーズ試料を特定の HR で昇温してアニーリング (166 °C, 24 h) することで、平衡融点 (T_m^0) に近い融点 (T_m) を有する竹状または針状の iPP 結晶が得られている⁶⁾。

しかしながら、昇温および熱処理に伴う結晶構造と形態の変化の様式は明確ではない。この研究の目的は、昇温中および T_m 近傍 (160 °C、155 °Cで 1 min 前処理の後 160 °C) で短時間 (トータル 4 min) の熱処理中に生じる結晶構造と形態変化を X 線散乱法により解析し、iPP 結晶の再組織化の仕組みを明らかにすることである。結晶構造と形態との関係の明確化は、結晶性ポリマーの構造形成を理解する上でも意味がある。

2. 実験

2-1. iPP 試料

iPP ($M_w=298,000$, $M_w/M_n=7.1$, $mmmm=97.2\%$) のシート (厚み: 0.3 mm) を DSC パン中で 230 °C で 5 min 融解後、30 °C まで CR = 20 K/min で結晶化したも

a サンアロマー株式会社, 研究開発本部

b 広島大学, 大学院総合科学研究科

の（以下 230C5m と記載）を、昇温および熱処理中の構造変化の観察のための開始試料として使用した。

2-2. 時分割 X 線測定

昇温時の時分割 WAXD/SAXS 測定は、試料を DSC パンから取り出した後、カプトン膜に包み、加熱ステージにセットしてから、SPRing-8、BL03XU、第 2 ハッチにおいて、所定の HR で行った。X 線（波長：0.1 nm、ビームサイズ：100 μm ×120 μm ）をサンプル表面に垂直 (Through) 方向に入射した。カメラ長は WAXD：254 mm、SAXS：1,850 mm とした。検出した 2 次元散乱パターンを円環平均した後、バックグラウンドを補正して散乱強度 $I_{\text{WAXD}}(2\theta)$ と $I_{\text{SAXS}}(q)$ を得た（ここで 2θ は散乱角、 q は散乱ベクトル）。結晶化度の指標 ($\chi_{\text{c,WAXD}}$) は、 $2\theta = 7.9^\circ \sim 15.1^\circ$ の角度範囲の I_{WAXD} プロファイルを非晶成分と結晶成分に分離して、Hermans-Weidinger 法⁷⁾を基にした簡便法で算出した（(1)式）。

$$\chi_{\text{c,WAXD}}(\%) = (S_{110} + S_{040} + S_{130} + S_{111} + S_{-131,041}) / S_{\text{all}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 S_{hkl} は、 hkl 反射の積分強度、 S_{all} は、 I_{WAXD} の全積分強度である。

長周期 (L) は、ローレンツ補正 ($q^2 \times I_{\text{SAXS}}$)⁸⁾の後、 $L = 2\pi / q_{\text{peak}}$ より求めた（ただし、 q_{peak} は I_{SAXS} のピーク位置）。ローレンツ補正は周期的に配列したラメラから生じた散乱に適用し、中心散漫散乱には適用しなかった⁹⁾。

2-3. 熱処理試料の構造・形態観察

熔融結晶化試料 (230C5m) の熱処理は、DSC を用いて以下の 2 条件で行った。

160 $^\circ\text{C}$ で 4 min 熱処理した後、20 K/min の CR で冷却する（以下 160C4m と記載）。

155 $^\circ\text{C}$ で 1 min 予熱処理、さらに 160 $^\circ\text{C}$ で 3 min 熱処理した後、20 K/min の CR で冷却する（以下 155C1m-160C3m と記載）

155C1m-160C3m における 155 $^\circ\text{C}$ 1 min の予熱処理は、5 K/min の小 HR での昇温加熱に相当すると考えられるため導入した。加熱処理の合計時間は、5 K/min の HR での昇温時、試料が 140 $^\circ\text{C}$ ~ 160 $^\circ\text{C}$ に維持される 4 min とした。開始および最終の温度は 30 $^\circ\text{C}$ であった。開始温度と加熱処理温度との間の HR ならびに加熱処理温度間の HR は 200 K/min であった。熱処理中の試料の温度をモニターし、温度のオーバーシュートがないことを確認した。加熱処理温度 160 $^\circ\text{C}$ は、単一温度で 3 min 加熱処理した試料の DSC 融解曲線の吸熱ピーク面積で評価した結晶化度が最も高かったので選択した。また、予熱温

度 155 $^\circ\text{C}$ は、予熱 1 min の後 160 $^\circ\text{C}$ で 3 min 加熱処理した試料の DSC 融解曲線の吸熱ピーク面積で評価した結晶化度が最も高かったので選択した。

熱処理試料の WAXD 測定は、室温でラボの X 線回折装置（波長：0.154 nm、ビームサイズ：800 $\mu\text{m}\phi$ 、カメラ長：191 mm）を用い、試料表面に垂直方向 (Through) X 線を入射して行った。得られた 2D プロファイルを円環平均した後、バックグラウンドを補正して $I_{\text{WAXD}}(2\theta)$ を得た。上述した方法を用いて、結晶化指数 ($\chi_{\text{c,WAXD}}$) および α_2 晶の比率の目安 (M_{α_2}) を得た。 $\chi_{\text{c,WAXD}}$ の計算では、同じ q の範囲を使用するため、 2θ の範囲を調整した。

熱処理試料の SAXS 測定は、室温で SPRing-8、BL03XU、第 2 ハッチにおいて行った。試料表面に垂直方向 (Through) に X 線（波長：0.15nm、ビームサイズ：30~40 $\mu\text{m}\phi$ ）を入射し、カメラ長は 3,247mm とした。得られた 2D プロファイルを円環平均した後、バックグラウンドを補正して $I_{\text{SAXS}}(q)$ を得た。上述したように、周期的に配列したラメラから生じた散乱にはローレンツ補正を適用したが、中心散漫散乱には適用しなかった。

熱処理試料の TEM 観察は、DSC パンから取り出した試料を RuO₄ で染色後、約 100 nm の厚さの超薄切片を切り出して行った。得られた写真の画像解析を行い、各ラメラの厚み (l_c) とその割合 ($f(l_c)$) との関係を示すヒストグラムで示すと共に、平均のラメラ厚 ($\langle l_c \rangle$) を求めた。

3. 結果と考察

3-1. 時分割 X 線測定による昇温時の構造変化の観察

我々は、熔融結晶化試料 (230C5m) を HR = 20 K/min で急速昇温した場合の融解曲線は、単一吸熱ピーク（融解ピーク温度 $T_m = 162^\circ\text{C}$ ）を示すのに対し、HR = 5 K/min でゆっくり昇温した場合には、ダ

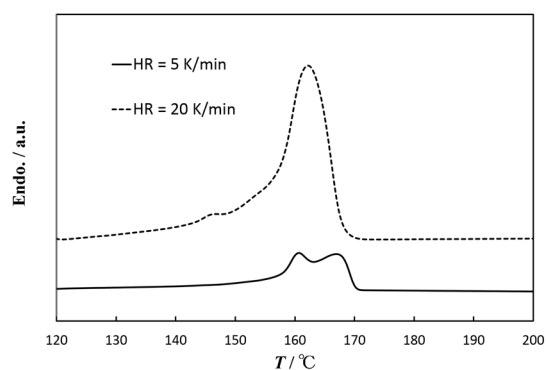


Fig. 1 DSC profiles for HR = 5 K/min and 20 K/min.

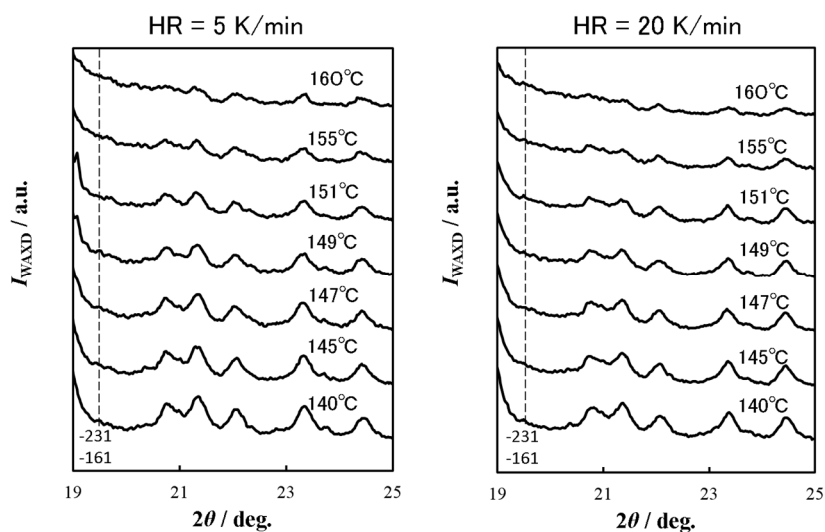


Fig. 2 Temperature dependencies of WAXD profiles (high angle region) for HR = 5 K/min and 20 K/min.

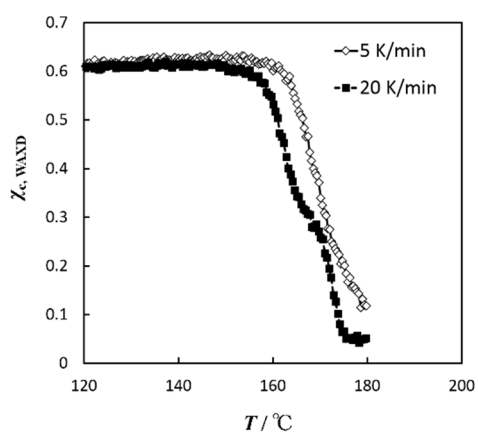


Fig. 3 Temperature dependencies of $\chi_{c,WAXD}$ for HR = 5 K/min and 20 K/min.

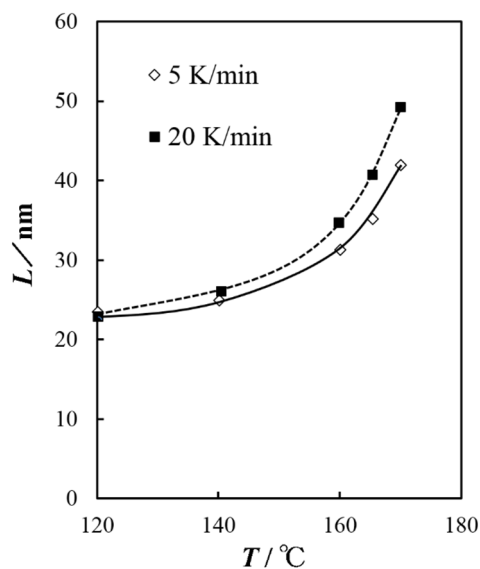


Fig. 5 Temperature dependencies of L for HR = 5 K/min and 20 K/min.

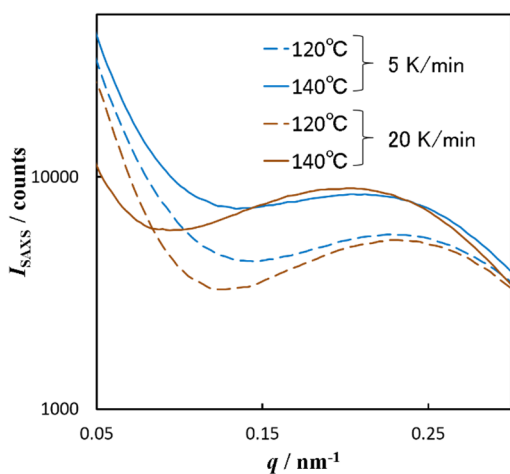


Fig. 4 Temperature dependencies of SAXS profiles for HR = 5 K/min and 20 K/min.

ブルピーク ($T_m = 161^\circ\text{C}$, 168°C)を示すことを見出した (Figure 1、ここで T は温度)。異なる HR で昇温した場合の WAXD プロファイルの温度変化を示した (Figure 2)。小 HR = 5 K/min、大 HR = 20 K/min のいずれの場合も、 α_2 晶の同定⁴⁾に通常使用する 19.5° 付近の -161 , -231 の反射は明確でなかった。 $\chi_{c,WAXD}$ は小 HR = 5 K/min の方が大 HR = 20 K/min よりも高温まで高い値を示した (Figure 3)。

異なる HR で昇温して 140°C で観察した SAXS プロファイルは、小 HR = 5 K/min の場合は、 120°C に

比較して中心散漫散乱の強度が増加したが、大 HR = 20 K/min の場合は減少した (Figure 4)。長周期 L は 160 °C 以上で急激に増大した (Figure 5)。増大の程度は大 HR = 20 K/min の場合の方がやや大きかった。

3-2. 昇温時と融点近傍での短時間熱処理に共通する構造変化

5 K/min の小 HR での昇温時と融点近傍で短時間熱処理した際の構造変化は多くの共通の特徴を有する。

処理前のサンプル (230C5m) を得た溶融から CR = 20 K/min での冷却時の結晶化においては、109.5 °C で結晶化の発熱ピークが観察された (Figure 6)。このような低温での結晶化の場合、薄いラメラ厚 (l_c) の結晶が生成される²⁾。薄いラメラ結晶を小 HR で昇温すると、ラメラの厚化により融点が上昇する²⁾。従って、5 K/min の小 HR での昇温中に観察された高温側の 168 °C の融解ピーク (Figure 1) は、昇温中の再組織化によって生成される厚いラメラ結晶の融解に対応すると考えられる。 χ_c , WAXD は、小 HR の 5 K/min において 20 K/min の大 HR より高温領域まで維持され (Figure 3)、上記の仮説を支持する。熱処理した試料 (160C4m および 155C1m-160C3m) も、174.6 °C および 170.3 °C と、出発試料 (230C5m) の値 (162.2 °C) より高い T_m を示し (Figure 6, Table 1)、それに対応して平均ラメラ厚 ($\langle l_c \rangle$) も 11.2 nm および 9.9 nm と、出発試料 (230C5m) の値 (7.8 nm) よりも厚かった (Figure 10, Table 1)。これらの $\langle l_c \rangle$ および T_m の増加はラメラの厚化によると考えられる¹⁰⁾。結晶化の初期段階における厚化のメカニズムに関する実験¹¹⁾および理論的¹²⁾研究がポリエチレンについて報告されている。

熱処理した試料では、長周期 L の値は熱処理前

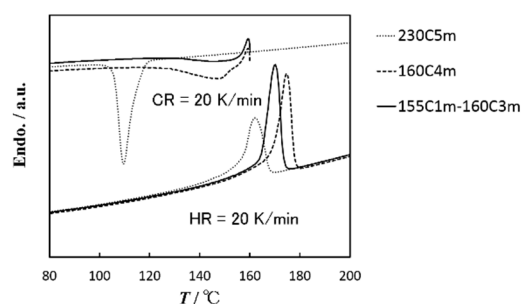


Fig. 6 DSC cooling profiles at CR = 20 K/min and subsequent melting profiles at HR = 20 K/min after melting at 230 °C for 5 min and after subsequent heat treatments by different conditions.

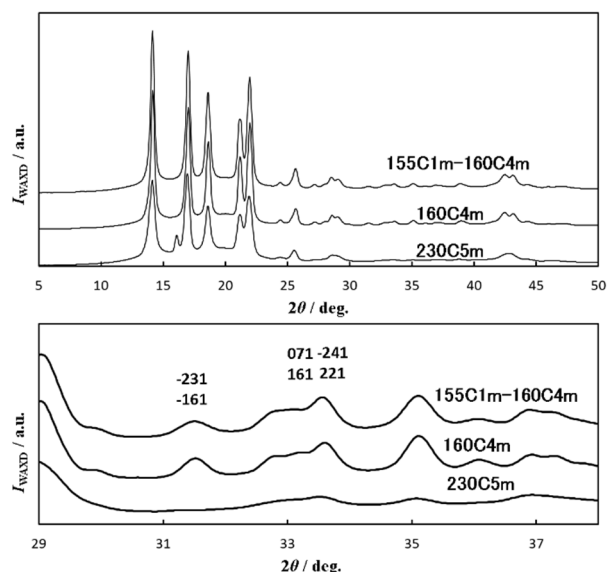


Fig. 8 Circle ring average of two-dimensional WAXD profiles for the sample that was crystallized from the melt by cooling at CR = 20 K/min and for samples subsequently heat-treated under different conditions (above) and profiles in the high-angle region (below).

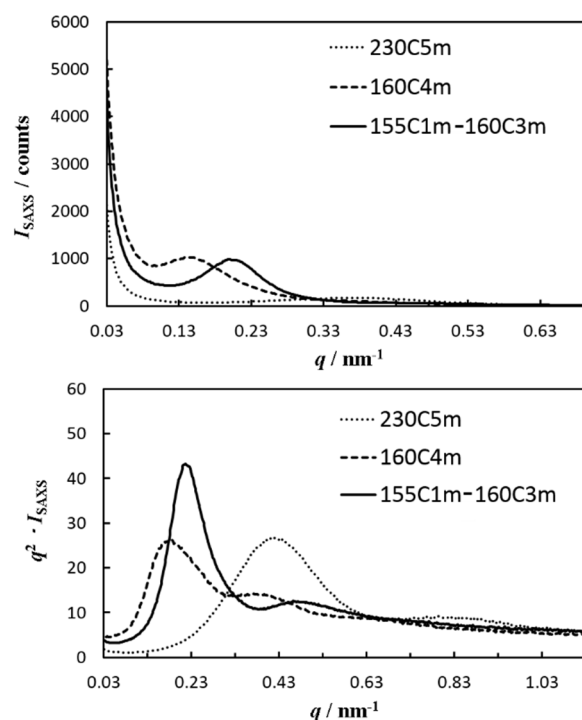


Fig. 9 Circle ring average of two-dimensional SAXS profiles (above) and profiles in the wider angle region after the Lorentz correction (below) for a sample that was crystallized from the melt by cooling at CR = 20 K/min and for samples subsequently heat-treated under different conditions.

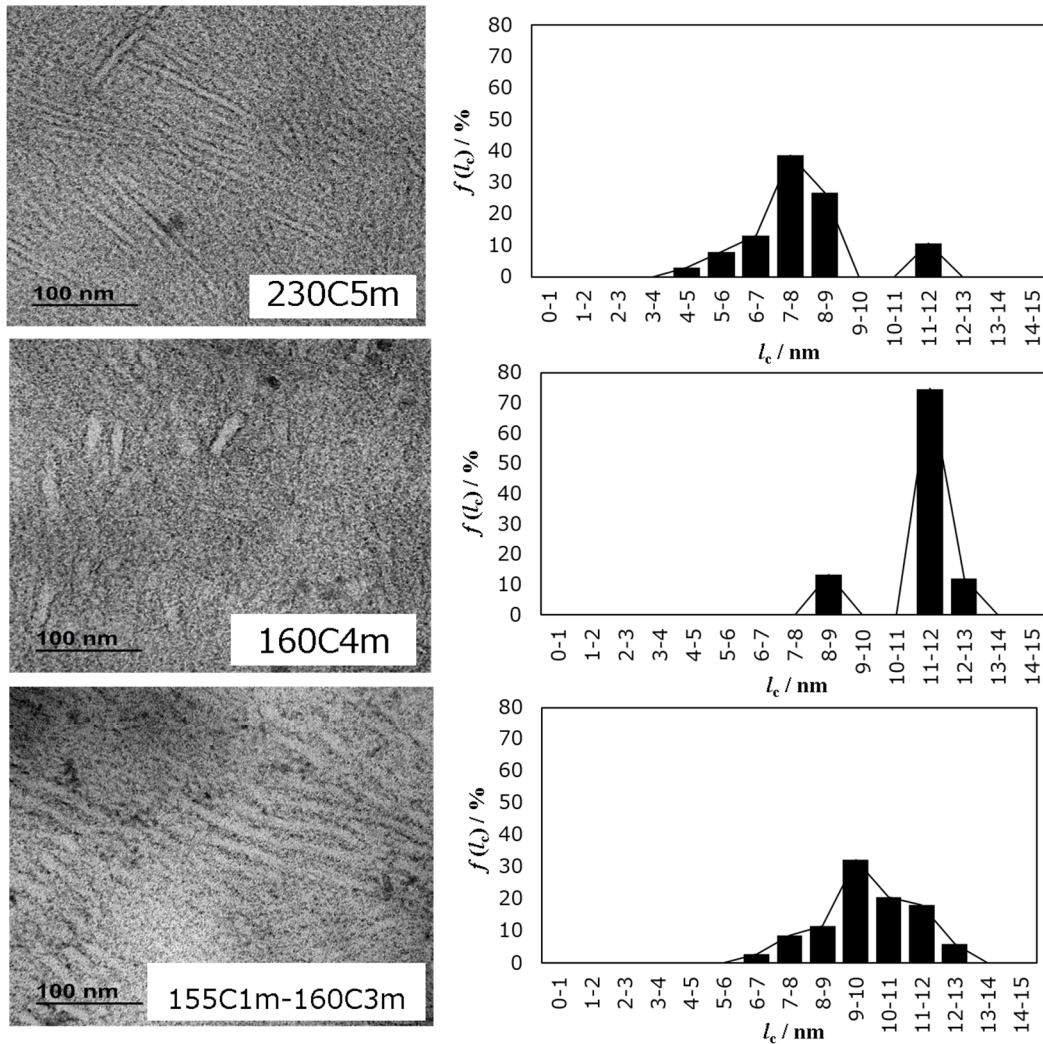


Fig. 10 Transmission electron micrographs and histograms of lamellar thickness (l_c) for a sample that was crystallized from the melt by cooling at CR = 20 K/min and for samples subsequently heat-treated under different conditions.

の2倍以上であり、これらの試料の $\chi_{c, WAXD}$ の値を考慮すると、厚化したラメラの間に何らかの結晶成分が存在することを示唆している。TEM 観察からはこれらの結晶成分の形態は明確でなかったが、熱処理された試料において、ふたつの厚いラメラを他のラメラが貫通しているような部分が見られた。

SAXS の中心散漫散乱強度の増加は、5 K/min の小 HR での昇温中 (Figure 4) および融点付近で短時間熱処理された試料 (Figure 9) の両方においても観察された。中心散漫散乱の構造的起源は、位置相関のない散乱成分の存在であり、そのプロファイルは、散乱成分のサイズおよび形状に依存する¹³⁾。5 K/min の小 HR での昇温中および熱処理されたサンプルで観察された中心散漫散乱の増加は、加熱による厚化したラメラ結晶の生成と関連していると考えられる。同様な SAXS の中心散漫散乱の増加がポリエチレンの結晶化においても報告されている¹⁴⁾。熱

処理した試料の TEM 写真は、ラメラの配列が熱処理前と比較して不規則であることを示しており、高温 (160 °C) での保持時間が 155C1m-160C3m に比較して長い 160C4m において不規則性がより顕著であった。同様なラメラの配列の不規則性の増加が、高温での iPP の結晶化において報告されている¹⁵⁾。

長周期 L は、20 K/min と 5 K/min の両方の HR において昇温中に 160°C 以上で急激に増大し、30 nm 以上になった (Figure 5)。30 °C から加熱処理温度まで 200 K/min の HR で昇温した 160C4m および 155C1m-160C3m の熱処理試料では、 L が 34.8 nm および 28.5 nm となり、初めの 1 min の加熱処理温度を 155°C から 160°C に上げることにより、 L が大きく増加した (Figure 9, Table 1)。 L の急激な増加は、厚いラメラ結晶の間に存在する薄いラメラ結晶の融解に起因する¹⁶⁾。ラメラの部分的融解による熱処理中の L の増加は、上記の再組織化により、後続の冷却を含む熱処

理工程が完了した後も維持されたと考えられる。

3-3. 融点近傍での短時間熱処理に特有な構造変化

α_2 晶に特有な -161 , -231 の反射は、5 K/min の小 HR での昇温中は明確でなかった (Figure 2)。これは、5 K/min の小 HR での昇温中の再組織化が、融解再結晶化に起因するものではなく、 α_1 晶の厚化に由来することを示している。一方、熱処理した試料 (Figure 8, Table 1) では、相当量の α_2 晶 (160C4m では $M_{\alpha_2} = 61$ %, 155C1m-160C3m では $M_{\alpha_2} = 41$ %) が観察された。この違いにはふたつの理由が考えられる。ひとつは α_1 晶の融解と α_2 晶への再結晶化によるものである¹⁷⁾。もうひとつは、加熱処理中に結晶化することができず、その後の冷却中に結晶化した熔融成分の存在に起因する。Figure 6 に示すように、加熱処理後の冷却中の DSC プロファイルにおいて、 α_2 晶が形成される温度である $146 \sim 147$ °C 付近で発熱ピークが見られた。これは、熱処理工程で最終的に得られた試料が、加熱処理後の冷却中に形成された α_2 晶を含むことを示唆している。発熱ピークの面積は、155C1m-160C3m と比較して 160C4m の方が遥かに大きかった。これは、加熱処理中に結晶化出来なかった熔融成分が加熱処理後により多く残存していることを示唆しており、 M_{α_2} が 155C1m-160C3m より 160C4m において大幅に大きい理由のひとつと考えられる。一方、Figure 8 および Table 1 に示すように、 $\chi_{c, \text{WAXD}}$ は 155C1m-160C3m の方が 160C4m と比較してわずかに高く、ラメラの厚化が結晶化度の増加に大きく寄与したことを示唆している。 155°C で予熱したことによる結晶化の促進は、予熱中に l_c が増加したラメラが 160°C での結晶化において結晶核として作用したと解釈される¹⁸⁾。

Table 1 Summary of experimental data.

	T_m (°C)	$\chi_{c, \text{WAXD}}$ (%)	M_{α_2} (%)	L (nm)	$\langle l_c \rangle$ (nm)
230C5m	162.2	66	0	14.9	7.8
160C4m	174.6	74	61	34.8	11.2
155C1m-160C3m	170.3	75	41	28.5	9.9

4. 結論

昇温中の時分割 X 線測定、融点近傍で短時間熱処理された試料の結晶構造と形態観察により、20 K/min の冷却速度で熔融結晶化した iPP の構造変化の様式を明らかにした。X 線および TEM による観察結果は、この

再組織化の主なメカニズムが α_1 晶の厚化であり、熔融再結晶化ではないことを示唆している。我々は、高温でのこの再組織化プロセスにおいてラメラの配列が乱れることを見出した。加熱中に熔融した薄いラメラの再組織化により、融点近傍で大幅に増大した長周期 L が熱処理後も維持された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、BL03XU 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、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。ここに厚く御礼を申し上げます。

文献

- 1) Toda, A., Taguchi, K., Sato, K., Nozaki, K., Maruyama, M., Tagashira, K. & Konishi, M. Melting kinetics of isotactic polypropylene crystals over wide heating rates. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* **113** (3), 1231–237 (2013).
- 2) Yamada, K., Hikosaka, M., Toda, A., Yamasaki S. & Tagashira, K. Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity: 1. Determination by differential scanning calorimetry. *Macromolecules* **36** (13), 4790–4801 (2003).
- 3) Sato, K., Nozaki, K., Toda, A., Kajioka, H., Tagashira, K., Yamada, K. & Yamamoto, T. Structural formation of α_1 phase and α_2 phase of isotactic polypropylene II Structural change in temperature jump annealing. *Proceedings of Polymer Society* **59** (1), 3PC041 (2010).
- 4) Hikosaka, M. & Seto, T. The order of the molecular chains in isotactic polypropylene crystals. *Polym. J.* **5** (2), 111–127 (1973).
- 5) Japanese Patent Application Publication No. JP 2011–195830.
- 6) Asakawa, H., Nishida, K., Kanaya, T. & Tosaka, M. Giant single crystal of isotactic polypropylene showing near-equilibrium melting temperature. *Polym. J.* **45**, 287–292 (2013).
- 7) Weidinger, A. & Hermans, P. H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray diffraction. *Macromol. Chem. Phys.* **50**, 98–115 (1961).
- 8) Wilson, A. J. C. *International Tables for*

Crystallography 518 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1995).

- 9) CSER, F. About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-Ray scattering data of semicrystalline polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 2300–2308 (2001).
- 10) Fischer, E. W. & Schmidt, G. F. On long periods of stretched polyethylene. *Angew. Chem.* **74**, 551–562 (1962).
- 11) Barham, P. J. & Keller, A. The initial stages of crystallization of polyethylene from the melt. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **27**, 1029–1042 (1989).
- 12) Hikosaka, M., Amano, K., Rastogi, S. & Keller, A. Lamellar thickening growth of an extended chain single crystal of polyethylene (II): ΔT dependence of lamellar thickening growth rate and comparison with lamellar thickening. *J. of Mater. Sci.* **35**, 5157-5168 (2000).
- 13) Guinier, A. *Theory and Practice of X-ray Crystallography* 546 (Rigaku Denki KK, Tokyo, Japan, 1967).
- 14) Dlugosz, J., Fraser, G. V., Grubb, D., Keller, A., Odell, J. A. & Goggin, P. L. Study of crystallization and isothermal thickening in polyethylene using SAXD, low frequency Raman spectroscopy and electron microscopy. *Polymer* **17**, 471-480 (1976).
- 15) Yamada, K., Hikosaka, M., Toda, A., Yamasaki S. & Tagashira, K. Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity. 2. Determination by optical microscopy. *Macromolecules* **36** (13), 4802–4812 (2003).
- 16) Maeda, M., Miyasaka, K. & Ishikawa K. [35] Change in small angle X-ray diffraction of fiber due to temperature change. *Polymer Chemistry* **26** (288), 241–248 (1969).
- 17) Maeda, Y., Nozaki, K., Fujikawa, T., Toda, A., Maruyama, M., Tagashira, K. & Yamamoto, $\alpha 1 \rightarrow \alpha 2$ phase transition of isotactic polypropylene crystal— in situ observation of melting and recrystallization. *Proceedings of Polymer Society* **62** (1), 1PC045 (2013).
- 18) Fillon, B. Wittmann, J. C., Lotz, B., Thierry, A., Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α Phase) investigated by differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **31**, 1383–1393 (1993)