

立体規則性高分子アイソタクチックポリプロピレンの 平衡融点と結晶化の分子量依存性

山田 浩司

広島大学大学院生物圏科学研究科環境計画科学専攻

Molecular Weight Dependence of Equilibrium Melting Temperature and Crystallization of Stereoregular Polymer of Isotactic Polypropylene

Koji Yamada

*Environmental and Material Sciences, Graduate School of Biosphere Sciences,
Hiroshima University*

ABSTRACT

Topological nature in crystallization of polymers was studied by using isotactic polypropylene (iPP) as a typical model of stereoregular polymers. From the following results, topological mechanism of the crystal growth and the formation of superstructure were universally confirmed for polymers.

A method to determine a reliable T_m^0 was proposed by using the Gibbs-Thomson plot. It is important to eliminate lamellar thickening by using thick lamellae (lamellar thickness > 20nm) and the effect of the “melting kinetics” on melting temperature (T_m) by applying slow heating (heating rate ≤ 0.01 K/min). One typical experimental method is to use optical microscope (OM) and transmission electron microscope (TEM) for the measurements of T_m and lamellar thickness (l), respectively. Another typical method is to use differential scanning calorimeter (DSC) and TEM. As a result, $T_m^0=186.1^\circ\text{C}$ was obtained for iPP ($M_n=64\times 10^3$). T_m^0 increased with increase of molecular weight (M).

Solid to solid transition ($\alpha 2-\alpha 2'$ form transition) was also confirmed by the breakings in slopes of l against T_c and that of T_m against T_c . It was also confirmed that $\alpha 2'$ phase of iPP is a mobile phase by experimental facts that l and T_m increased significantly in $\alpha 2'$ phase due to the significant lamellar thickening during isothermal crystallization. The transition temperature ($T_{\alpha 2-\alpha 2'}$) also increased with increase of M .

A power law of M dependence of lateral growth rate (V) of iPP, $V \propto M^{-H}$, where $H=0.6$ was obtained. It was shown that V is strongly controlled by the chain sliding diffusion within the interface between crystalline phase and the melt. Power H s of iPP (H_{iPP}) were smaller than that of polyethylene (PE) (H_{PE}). H_{iPP} is close to H_{PE} of hexagonal phase, because chain conformation of iPP is similar to that of hexagonal phase. It was concluded that the difference in H was caused by chain packing in the unit cell due to the chain conformation.

It was also found quantitatively that the degree of cross-hatching decreased with increase of tacticity

and crystallization temperature. It was shown that chain sliding diffusion occurred easily when defect of molecules decreased or crystallization temperature became high. It was concluded that the topological nature of polymers also controls the formation of superstructure.

Keywords

crystallization, equilibrium melting temperature, the Gibbs-Thomson plot, molecular weight dependence, isotactic polypropylene, lateral growth rate, morphology

第1章 序論

「高分子の結晶化は長いひも状の分子鎖が融液中の複雑な絡み合いを解消しつつ結晶格子へと滑り拡散しながら整列していくトポロジー的過程である」という「結晶化の滑り拡散理論」を彦坂らは提唱したが、その分子論的実体解明は重要な未解決課題である。^{1,2} また、結晶成長速度は過冷却度 ($\Delta T = T_m^0 - T_c$) の関数である。ここで、 T_m^0 は平衡融点、 T_c は結晶化温度である。従って、結晶成長研究上「 T_m^0 の決定」は重要不可欠であるが、多くの高分子で成功しておらず、重要な未解決問題である。上記の問題を、彦坂らはらせんなどの立体規則性を持たないポリエチレン (PE) について解明しつつあるが、高分子の重要な特徴である立体規則性を持つ場合にも普遍的に解明できるか否かは明らかでない。

「融点 (T_m) は結晶サイズ (l) の逆数に比例して降下する」という「融点降下に関するギブストムソン (G-T) 式」はよく知られている。³ 無限大の l の結晶の T_m である T_m^0 の最も信頼できる決定法は、 T_m 対 $1/l$ プロットで無限大の l に外挿した T_m を求める G-T プロット法である。長い間高分子の信頼できる T_m^0 が得られなかった理由は、多くの高分子結晶は l が十 nm 程度という著しく薄い板状結晶 (ラメラ) であり T_m 測定中に l (厚み) が増加すること、 T_m が昇温速度 (β) に影響されることにより、 T_m と l の対応が正しくなかったためである。

Fischer は、 l が小さいほど、アニール温度が高いほど短時間で l が増大することを示した。⁴ このようなラメラの厚化は l が大きいほど起こり難く、好ましい。彦坂らは、分子鎖のパッキングが緩く滑り拡散が顕著ないいわゆる mobile 相で厚いラメラが生成することを示した。我々は、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) の $\alpha 2$ 相が高温で mobile 相である $\alpha 2'$ 相に転移し、厚いラメラが得られることを見出した。 $\alpha 2$ - $\alpha 2'$ 転移温度は 159.3°C であった。しかし、この転移は X 線で得られたわずかな熱膨張係数の変化に基づき、十分に検証されていない。⁵

T_m の β 依存性の理由は知られていなかったが、最近戸田らによって “melting kinetics” による T_m の β 依存性の理論が提唱され、過熱により融解が進むことが示された。⁶ 戸田によると β で測定された T_m ($T_m(\beta)$) は、 $T_m(\beta) = p\beta^z + T_m$ で与えられる。ここで、 p 、 z は定数である。 $\beta \lim_{\beta \rightarrow 0} T_m(\beta) = T_m$ によって “melting kinetics” に影響されない T_m が得られることが示された。

彦坂らは、成長速度 (V) の分子量 (M) 依存性は臨界核生成によらず、分子鎖の自己拡散により支配されることを示した。^{1,2} つまり、よく知られた 2 次元核生成律速型の成長速度の式 $V = D \exp(-\Delta G^*/kT)$ において $V \propto D$ 、 $\Delta G^* = \text{一定}$ であった。ここで、 D は分子鎖の自己拡散定数、 ΔG^* は臨界核形成の自由エネルギーである。また、彼らは V の M 依存性が $V \propto M^{-H}$ という power law を示すことを見出した。ここで H は定数で、PE では $H=1.7$ (斜方晶) および $H=0.7$ (六方晶) であった。 H の異なる理由には、斜方晶相中ではきつい分子鎖のパッキングにより分子鎖の滑り拡散が困難で、一

方、六方晶相中では分子鎖が回転しているrod状の構造でパッキングが緩く滑り拡散が容易であることが考えられた。従って「高分子の結晶成長において結晶・融液界面または核内での分子鎖の滑り拡散が決定的に重要である」というトポロジ的メカニズムが明らかにされた。rod状の立体規則性高分子では小さな H が期待されるが、現在のところ検証されていない。

また、高分子の特徴はラメラや球晶という階層構造をもつことである。このような高次構造は分子鎖の滑り拡散の影響を受けることが予想される。厚いラメラとmobile相中の滑り拡散との関係は示されたが、立体規則性高分子の他の高次構造で示された例はない。

本研究の目的は、立体規則性高分子について①高分子の T_m^0 決定法を確立すること、② T_m^0 の M 依存性を明らかにすること、③ V の M 依存性を明らかにすること、及び④高次構造形成における滑り拡散の影響を示すことにより、結晶成長のトポロジ的メカニズムの普遍性を検証することである。本研究では、立体規則性高分子のモデル物質であるiPPを試料として用いた。

第2章 光学顕微鏡により決定された高立体規則性 アイソタクチックポリプロピレンの平衡融点

本章の第一の目的は T_m^0 決定法を確立することである。第二の目的は $\alpha 2$ - $\alpha 2'$ 転移を検証することである。148~166°Cで等温結晶化を行い、結晶化物の融解挙動を光学顕微鏡で、ラメラは透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。

本章では以下のことが明らかになった。mobile相で T_m 測定中に厚化しない厚いラメラが得られた。また“melting kinetics”の影響を無視できる $\beta \leq 0.01\text{K/min}$ で T_m 測定を行った。これらの実験的根拠は第3章で示す。球晶は2段階で融解した。融解の最高温度($T_{m,\max} = T_m(\text{OM})$)は最も厚いラメラの l (l_{\max})に対応するので、 $T_m(\text{OM})$ と l_{\max} を用いてG-Tプロットを行い、iPPについて $T_m^0 = 186.1^\circ\text{C}$ を得た。本方法により、信頼できる T_m^0 が得られることが示された。

また、 $T_m(\text{OM})$ 、 l_{\max} は結晶化温度(T_c)とともに増大したが、 dT_m/dT_c および dl/dT_c でX線の結果と対応する159.3°Cのbreakingが見られ、 $\alpha 2$ - $\alpha 2'$ 転移が検証された。厚いラメラが生成することから $\alpha 2'$ 相がmobile相であることが検証された。

第3章 示差走査熱量計により決定された高立体規則性 アイソタクチックポリプロピレンの平衡融点

本章の第一の目的は、ラメラ厚化と T_m における“melting kinetics”の影響を示すことである。第二の目的は、典型的な測定手段の一つとして示差走査熱量計(DSC)とTEMを用いた T_m^0 決定法を確立することである。

本章では以下のことが明らかになった。DSCでも顕微鏡と対応する2段階融解を示したので、厚いラメラに対応する高温側の融解ピーク温度を T_m ($T_m(\text{DSC})$)とした。148°C以上で結晶化した厚いラメラは T_m 測定中に厚化しないことがわかった。また、戸田の理論に基づき“melting kinetics”の影響を受けない $T_m(\text{DSC})$ を得た。同時に、 $\beta \leq 0.01\text{K/min}$ ではこの影響を無視できることが検証された。

ラメラ体積の l^3 に対する関数($X(l^3)$)がDSCカーブに対応するという理論を構築し、これに基づいて比較すると $X(l^3)$ のプロファイルはDSCカーブと良く一致した。 $T_m(\text{DSC})$ と温度の関数であるDSCプロファイルにおける温度の平均値($\langle T \rangle$)が対応したことから、 $T_m(\text{DSC})$ は l の重み付け平均

値 ($\langle l \rangle$) と対応することが明らかになった。これらによる G-T プロットから第 2 章で得られた値とよく一致する $T_m^0 = 186.2^\circ\text{C}$ を得た。また、 $dT_m(\text{DSC})/dT_c$ の breaking によっても $\alpha 2\text{-}\alpha 2'$ 転移が検証された。

第 4 章 高立体規則性アイソタクチックポリプロピレンの平衡融点の分子量依存性

本章の第一の目的は、第 2 章、第 3 章で確立した T_m^0 決定法により、iPP の T_m^0 の分子量 (M) 依存性を明らかにすることである。第二の目的は $\alpha 2\text{-}\alpha 2'$ 転移温度の M 依存性を示すことである。 M の異なる 4 種類の iPP を試料に用いた。

本章では以下のことが明らかになった。融解挙動やラメラ構造は M に依存しなかった。 T_m^0 は M とともに増大した。これは Flory と Vrij によって分子末端のエントロピーの効果であると考えられた。⁷ また、 T_m^0 と対応して $\alpha 2\text{-}\alpha 2'$ 転移温度も M とともに増大することが示された。

第 5 章 アイソタクチックポリプロピレンの沿面成長速度の分子量依存性

本章の目的は、立体規則性高分子で成長速度 (V) の M に関する power law が成り立つことを検証し、トポロジー的メカニズムの普遍性を示すことである。第 4 章と同じ試料を用い光学顕微鏡で結晶化の様子を観察した。 V の ΔT 依存性の解析は第 4 章で得た T_m^0 を用いた。

本章では以下のことが明らかになった。 V の M 依存性は分子鎖の拡散に依存し臨界核形成によらないことが示された。 $V \propto M^H = M^{0.6}$ が得られ、立体規則性高分子でも「 V の M に関する power law」が成り立つことが検証された。iPP の $H=0.6$ は PE の $H=1.7$ (斜方晶) より小さく $H=0.7$ (六方晶) と近かったので、分子鎖の滑り拡散が容易なことが明らかになった。このように、結晶成長におけるトポロジー的メカニズムが立体規則性高分子でも検証された。^{8,9}

第 6 章 アイソタクチックポリプロピレンの球晶構造の立体規則性依存性

本章の目的は、高分子の高次構造形成における滑り拡散の重要性を示すことである。分子構造欠陥が多いと滑り拡散し難いことが期待されるので、欠陥数の異なる 3 種類の iPP を用いて種々の温度で等温結晶化を行い、球晶を光学顕微鏡、TEM で観察した。

本章では以下のことが明らかになった。欠陥の増加や結晶化温度の低下により、iPP に特徴的な高次構造であるラメラが交差したクロスハッチが減少したことから、欠陥や低い結晶化温度により滑り拡散が抑制され結晶に取込まれなかったループ状の分子鎖が高次構造形成の起源になることが明らかになった。このように、滑り拡散と高次構造の関係から高分子鎖のトポロジー的本性の重要性が示された。

第 7 章 結論

T_m^0 決定法が確立され、iPP の信頼できる T_m^0 とその M 依存性がはじめて示された。さらに、立体規則性高分子でも結晶成長と高次構造形成において高分子鎖の滑り拡散が決定的に重要であることが示され、高分子の結晶成長のトポロジー的メカニズムの普遍性が検証された。

参考文献

- 1 Hikosaka, M. *Polymer* 1987, **28**, 1257
- 2 Hikosaka, M. *Polymer* 1990, **31**, 458
- 3 Wunderlich, B. *Macromolecular Physics. Vol.3, Crystal Melting*, Academic Press, New York, 1980
- 4 Fischer, E. W.; Schmidt, G. F. *Angew. Chem.* 1962, **74**, 551
- 5 Gu, F.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Ghosh, S. K.; Yamazaki, S.; Arakaki, M.; Yamada, K. *Polymer* 2002, **43**, 1473
- 6 Toda, A.; Hikosaka, M.; Yamada, K. *Polymer* 2002, **43**, 1667
- 7 Flory, P. J.; Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 3548
- 8 Nishi, M.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Takahashi, M. *Polymer* 1998, **39**, 1591
- 9 Okada, M.; Nishi, M.; Takahashi, M.; Matsuda, H.; Toda, A.; Hikosaka, M. *Polymer* 1998, **39**, 4535