

アイソタクチックポリプロピレン  $\beta$  晶の再結晶化

山本雄三\*, 中里正喜\*\*, 齋藤安史\*\*

(平成元年1月19日受理)

Recrystallization behavior of  $\beta$ -phase isotactic polypropylene by heating

Y Yuzo Yamamoto, Masaki Nakazato, Yasushi Saito

Recrystallization behavior of  $\beta$ -phase iPP by heating was studied using DSC, WAXD and photomicrograph measurements. The heating rate dependence of the melting temperature was obtained at rates of 1.25 to 80 k/min. When the sample is heating with slow rate, the melting and the crystallization processes occur at about same temperature. And the recrystallization process is the  $\beta \rightarrow \alpha$  transition. The melting temperature of the resultant did not depend on the heating rate.

Annealing procedures used were a combination of slow heating (5 K/min) to  $T_a$  ( $T_a = 382\text{K} \sim 444\text{K}$ ) and subsequent rapid cooling (40 K/min) to room temperature. The resultant structure was measured by rescanning with the constant heating rate of 40 K/min. By heating to 402 ~ 416K with a heating rate of 5 K/min,  $\beta$ -phase iPP slightly recrystallized to  $\alpha$ -phase. The melting temperature of  $\beta$ -phase ( $T_m(\beta)$ ) increased with  $T_a$  in the range of  $T_a = 416\text{K}$  to  $T_a = 422\text{K}$  and it became 429.1K for the sample annealed at  $T_a = 422\text{K}$ . But the sample annealed at higher temperatures ( $T_a > 428\text{K}$ ) could not find the existence of  $\beta$ -phase.

## 1. 緒言

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) は結晶化条件によって、いくつかの結晶変態が現れることが知られている。このうち、結晶型が単斜晶である  $\alpha$  変態のものは、熔融物の徐冷結晶化などにより一般的によく現れるタイプである。また、六方晶である  $\beta$  変態のものは温度勾配下での結晶化<sup>1), 2)</sup> や 132°C 以下での等温結晶化<sup>3), 4)</sup> など現れることが知られている。

$\beta$  変態結晶の熱的性質について、これまでいくつか報告されている。上出, 中村<sup>5)</sup> は温度勾配下で結晶化させて得た  $\beta$  晶フィルムの示差走査熱量計 (DSC) による熱解析を行った。昇温速度を大きくすると低温側の  $\beta$  晶の融解による吸熱ピークは大きくなるのに対して、高温側の  $\alpha$  晶の融解によるピークは小さくなる。また昇温速度が低い、例えば 0.625°C/min とき、 $\beta$  晶の融解ピークに続いて  $\alpha$  晶の結晶化に起因する発熱ピークが現れることを示した。このことから、 $\beta$  晶から  $\alpha$  晶への転移は  $\beta$  晶の融解とそれに引き続く  $\alpha$  晶への結晶化であることを明らかにした。さらに、晶の生成機構が一種の Seeded Crystallization によるものであることを示した。

Fujiwara ら<sup>6)</sup> は、上出らと同様に温度勾配下で作製した  $\beta$  晶フィルムを  $\beta$  晶の融点より数度低い温度 (149°C) で熱処理し、この熱処理過程における昇温速度、および降温速度と再結晶化過程との関係を DSC と X線回折により検討している。その結果、上出らと同様、 $\beta$  晶

\* 群馬大学工業短期大学部:

群馬県桐生市天神町1-5-1 〒376

College of Technology, Gunma University:  
Tenjin-cho, Kiryu 376, Japan

\*\* 群馬大学工学部: 群馬県桐生市天神町1-5-1 〒376

Faculty of Technology, Gunma University:  
Tenjin-cho, Kiryu 376, Japan

から $\alpha$ 晶への転移は主に融解-再結晶化によることを示唆した。しかし、これまでの研究では $\beta$ 晶の熱的性質や $\beta \rightarrow \alpha$ 晶の転移現象などの昇温速度依存性について十分には明らかにされていない。そこで、本研究ではフィルムの厚さ方向に温度勾配をつけて作製した $\beta$ 晶からなるiPPトランスクリスタルフィルムを試料とし、主としてDSCを用い、昇温過程での再結晶化について検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

iPPフィルム(チッソ社製, 粘度平均分子量 $M_v = 2.0 \times 10^5$ , アイソタクチシティ95%)を原試料とした。この片面にテフロンシート(厚さ0.2 mm)を接触させたものをフェロタイプ板で挟み、熱プレスを用いて200°Cで加圧溶融し、そのまま170°Cまで徐冷した後、抜重し、熱プレスの上下ヒーターの温度を165°Cおよび65°C(テフロン側のヒーター温度)に調節し、軽く再プレスすることによりフィルムの厚さ方向に温度勾配をつけ結晶化させ、 $\beta$ 晶トランスクリスタルフィルム( $\beta$ -TC)を作製した。なお、得られた試料フィルムの厚さは0.14 mmであった。

### 2.2 熱測定

パーキンエルマー社製示差走査熱量計DSC-2型を用いた。試料重量は約3 mgとし、昇温速度1.25~80 K/minの範囲で測定を行った。DSCを用いて382 K~444 Kの範囲で試料の熱処理を行った。すなわち、所定の熱処理温度まで5 K/minで昇温した後、直ちに40 K/minで冷却したものをX線回折および偏光顕微鏡用の熱処理試料とした。従って、ここでの熱処理は所定の温度に達するまでに受けることになる。なお、標準試料としてインジウム(融点 $T_m = 429.8$  K)を用いた。

### 2.3 X線回折

理学電機社製X線発生装置ガイガーフレックス(CuK $\alpha$ 線)を用い、広角X線回折(WAXD)写真を撮影した。X線の入射方向は試料のフィルム面に対して垂直および平行であり、それぞれをThrough, Edgeパターンと呼ぶ。

### 2.4 偏光顕微鏡

試料の断面をライツ社製偏光顕微鏡および付属の写真撮影装置を用いて撮影した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 $\beta$ 晶トランスクリスタルフィルム( $\beta$ -TC)の構造

Fig.1に温度勾配結晶化法で得た $\beta$ -TCフィルムの断面の偏光顕微鏡写真を示す。フィルム面に垂直にラメラが成長しているのがわかる。なお、ラメラのtwistは認められない。

$\beta$ -TCフィルムのWAXD写真をFig.2に示す。Throughパターンでは(300), (301)反射がそれぞ

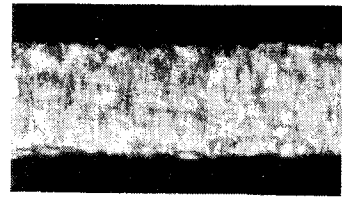


Fig. 1 Polarization micrograph of a cross section of a  $\beta$ -phase transcrystal film.

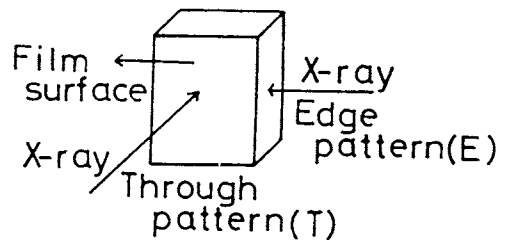
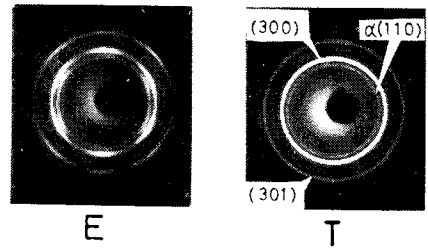


Fig. 2 WAXS patterns of a  $\beta$ -phase transcrystal film.

れリング状に現れるのに対してEdgeパターンではこれらの反射は六点像となり、これまで配向結晶化で報告されているように<sup>5)-8)</sup>、温度勾配方向すなわちフィルムの厚さ方向に結晶 $a$ 軸が配向していることがわかる。このとき、 $c$ 軸はフィルム面に平行に面配向している。また弱い $\alpha$ 晶の(110)反射が回折リングの一番内側に認められる。

### 3.2 融解曲線の昇温速度依存性

Fig.3に昇温速度1.25~80 K/minにおける未処理β-TCフィルムのDSCサーモグラフを示す。昇温速度が40, 80 K/minの場合、420 Kおよび430 K付近にそれぞれβ晶, α晶の融解ピーク(それぞれ $T_m(\beta 1)$ ,  $T_m(\alpha 1)$ )とする)が現れる。この時、試料の全融解熱に対するα晶によるものの割合は40, 80 K/minとも約18%である。これに対し、昇温速度20 K/min以下の場合には439 K付近のα晶による吸熱ピーク( $T_m(\alpha 2)$ )が新たに現れ、昇温速度が小さくなるにつれて大きくなる。これは上出らが指摘しているように昇温中にβ晶が融解

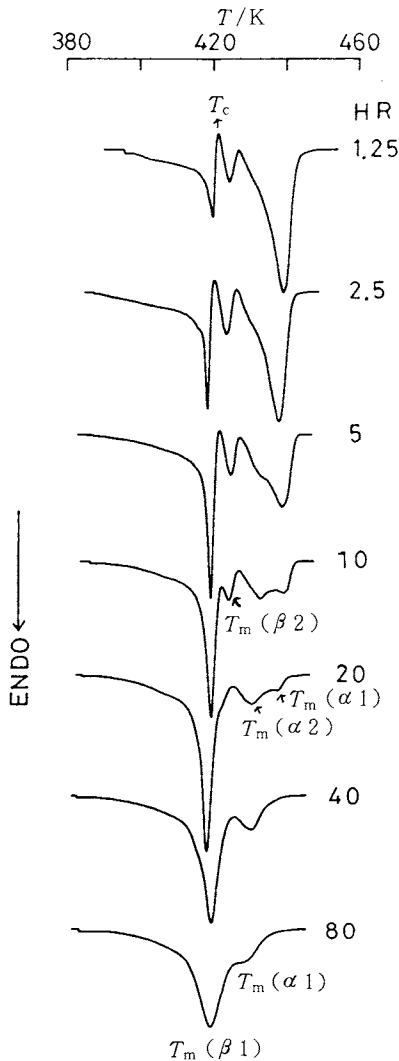


Fig. 3 Effect of heating rate on DSC curves.

しα晶に再結晶化したものの融解<sup>5)</sup>と考えられる。さらに、昇温速度10 K/min以下の場合、424 K付近に小さな吸熱ピーク( $T_m(\beta 2)$ )、昇温速度20 K/minの場合はショルダー)が現れる。また昇温速度が小さいとき、より明白になるが吸熱ピークに続き421 K付近に発熱ピーク( $T_c$ )がみられる。

$T_m(\beta 2)$ は、Fig.4に示す(10 K/minの場合)ように、 $T_m(\beta 1)$ ピークの高温側の接線と $T_m(\beta 2)$ のピークを結んでできる斜線部分が発熱ピークとして消費されたため生じたと考えられる(昇温速度が5 K/min以下の場合には $T_m(\beta 1)$ の低温側の接線と $T_m(\beta 2)$ の高温側の接線で囲まれる面積を考える)。 $T_m(\alpha 1)$ と $T_m(\alpha 2)$ のピークを分離し、 $T_m(\alpha 2)$ に相当する斜線部分の面積を求めると、この両方の斜線部分の面積はほぼ同等になった。従ってピークの分離には任意性があるが421 K付近でβ晶の融解過程に重なってα晶の再結晶化が起こっていると考えerことは妥当であろう。このことは昇温速度が5 K/min以下の場合についても同様にいえる。すなわち、 $T_m(\beta 2)$ のピークはβ晶の融解と同時に起こるα晶化の発熱によって見かけ上生じたものと考えられる。

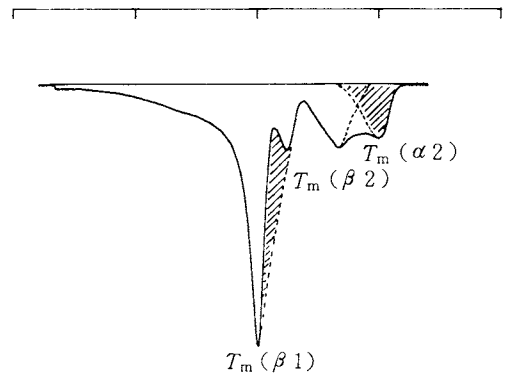


Fig. 4 Schematic representation of peak separation of DSC curve. Heating rate 10 K/min.

Fig.5にα, β晶の融解ピークの昇温速度依存性を示す。β晶の融解ピーク $T_m(\beta 1)$ は昇温速度が低くなるにつれてわずかに下がる。しかし、β晶の融解ピークはFig.4に示したようなα晶の結晶化による発熱を考慮にいれると、その融点は昇温速度10~1.25 K/minで約420 Kとなる。一方、昇温速度が大きいときに現れるα晶の低温側ピーク $T_m(\alpha 1)$ は昇温速度が低くなるにつれて高くなる。このことは、もともと存在していたα晶の結晶サイズや結晶完全度が昇温中の熱処理効果により増加したためと思われる。これに対し、昇温速度が低い

ときに現れる  $T_m(\alpha 2)$  ピークは昇温速度に依らない。すなわち、再結晶化によって生成した  $\alpha$  晶の融点は昇温速度に関係なく、ほぼ一定であるといえる。

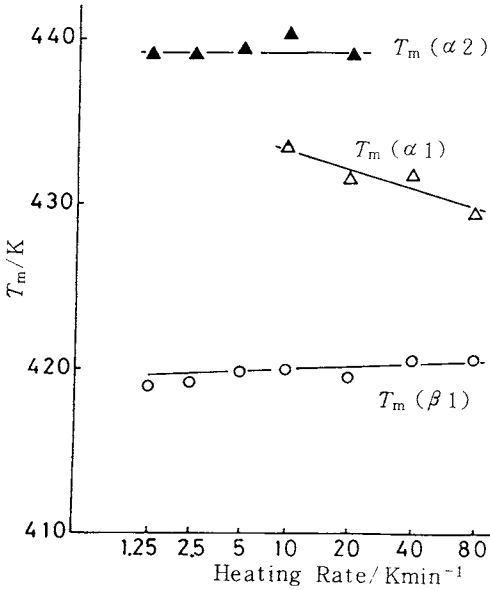


Fig. 5 Effect of heating rate on the peak temperatures of melting.  
 ○ :  $T_m(\beta 1)$     △ :  $T_m(\alpha 1)$     ▲ :  $T_m(\alpha 2)$

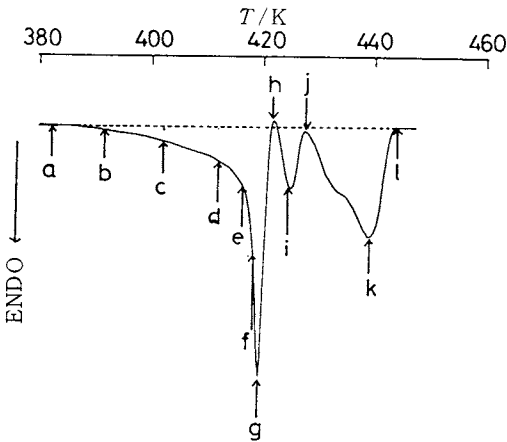


Fig. 6a Illustration of annealing procedures. Heated to the temperature of (a) to (l) at 5 K/min and subsequently quenched to room temperature at 40 K/min.  
 a : 382K    b : 392 K    c : 402K    d : 412K  
 e : 416K    f : 418K    g : 420K    h : 422K  
 i : 424K    j : 428K    k : 440K    l : 444K

### 3.3 熱処理による融解曲線の変化

昇温速度が20K/min以下で得られた融解、再結晶化の機構は本質的に同じであると考えられることから、昇温時の再結晶化の検討は5K/minの場合についてのみ行った。Fig. 6aに示した融解曲線上に矢印で示した温

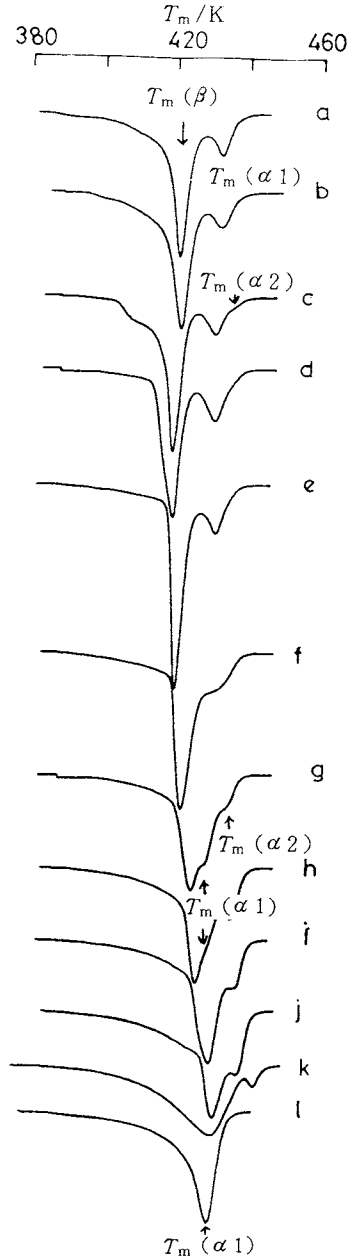


Fig. 6b Effect of annealing temperature on DSC curve of  $\beta$ -phase transcrystal film, (heating rate 40 K/min)

度 ( $T_a$ ) まで 5 K/min で昇温した後、直ちに 40 K/min で室温まで冷却したものを熱処理試料とした。Fig. 6b に熱処理試料の DSC サーモグラフを示す。昇温速度は 40 K/min である。熱処理温度  $T_a = 392$  K (b) までは未処理のものとプロファイルはそれほど変わらないが  $T_a = 402$  K (c) になると  $\alpha$  晶の融解ピーク  $T_m(\alpha 1)$  のほかに 437 K 付近に小さなショルダーが現れる。これは前項におけると同様、 $\beta$  晶の再結晶化によって生じた  $\alpha$  晶の融解 ( $T_m(\alpha 2)$ ) に起因すると思われる。このショルダーは  $T_a = 416$  K (e) では認められず、また  $T_a = 418$  K (f) ではブロードなショルダーになるが  $T_a = 420$  K (h) 以上では再び現れることから、(e)、(f) においては  $T_m(\alpha 1)$  と  $T_m(\alpha 2)$  のピークが重なっていると考えられる。Fig. 7 に熱処理温度と融点および試料全体の融解熱  $\Delta H$  との関係を示す。図から明かなように  $T_m(\alpha 2)$  は  $T_a = 420$  K (g) までは約 437 K で一定であるが、 $T_a$  が高くなるにつれて高温側にシフトする。すなわち、 $T_a = 420$  K 以下では熱処理効果が十分には現れない。

$\beta$  晶のピーク温度  $T_m(\beta)$  は  $T_a = 412$  K (d) までは  $T_a$  が高くなるにつれてわずかに低下するが  $T_a = 416$  K (e) 以上になると急激に上昇し、かつピークは小さくなる。 $T_a = 424$  K (i) になるとわずかに  $\beta$  晶の存在が認め

られる程度である。さらに高温で熱処理すると熱処理後の冷却時に結晶化した  $\alpha$  晶の寄与が大きくなり、低温側にブロードなピークが現れる。一方、 $\Delta H$  は  $T_a = 410$  K 付近までは減少するが、その後  $T_a = 428$  K までは増加し、再び減少する。 $T_a = 410$  K 付近までの熱処理では融解した  $\beta$  晶がすべてが再結晶化するのではなく非晶部分が増加するため  $\Delta H$  が減少するためと思われる。 $T_a = 418$  K 以上では熱処理効果が顕著となり  $\Delta H$  は増加するが  $T_a = 428$  K 以上では再び  $\alpha$  晶の融解にともない減少すると考えられる。

Fig. 8 に Fig. 6a, 6b に対する WAXD 写真 (DSC 測定と同一条件で熱処理したものを温室で測定) を示す。 $T_a = 416$  K (e) までは未処理のものとそれほど変化しないが  $T_a = 418$  K (f) 以上になると  $\beta$  晶の (300) 反射 (Edge パターンにおいて) の強度が低下し始め、 $T_a = 424$  K (i) でわずかに認められるだけになる。この時、Through パターンは  $\beta$  晶の (300) 反射と  $\alpha$  晶の (040) 反射が接近しているため、ブロードな反射を示している (代表例として  $T_a = 422$  K (h) の場合について写真中に面指数を図示した)。Trough パターンで  $\beta$  晶の (300) 反射と  $\alpha$  晶の (110) 反射の強度化  $I(\beta)/I(\alpha)$  は未処理のものが 3.9 であり、 $T_a$  が高くなるにつれて徐々に減少し、 $T_a = 416$  K (e) では 3.2 となる。さらに  $T_a = 418$  K (f) 以上では急激な減少がみられ、 $T_a = 422$  K では 1 となる。 $T_a = 428$  K (j) 以上の高温で処理すると、 $\beta$  晶の回折は認められず  $\alpha$  晶のみとなり、かつ配向のランダム化が起こる。しかし、Edge パターンにみられるように (040) 反射が子午線方向にわずかに強度の極大を示し、一部配向結晶化が起こっていることを示す。この配向結晶化は上出らが指摘しているように、 $\beta$  晶を核とした結晶化と思われる。

Fig. 9 に熱処理試料の偏光顕微鏡写真を示す。 $T_a = 418$  K までは未処理のものとほとんど同じである。 $T_a = 420$  K になるとかなりの量の  $\alpha$  晶の混在が認められる。さらに高温での熱処理によって、微球晶と思われる領域が増え最終的には  $T_a = 444$  K (l) のように巨視的には無配向の状態になる。しかし、 $T_a = 426$  K の場合のように、熱処理によって試料全体が融解されていない時はフィルムの厚さ方向に配向組織がみられ、これは WAXD 写真の結果から  $\alpha$  晶の  $b$  軸が多少フィルムの厚さの方向に配向をしていることを示している。

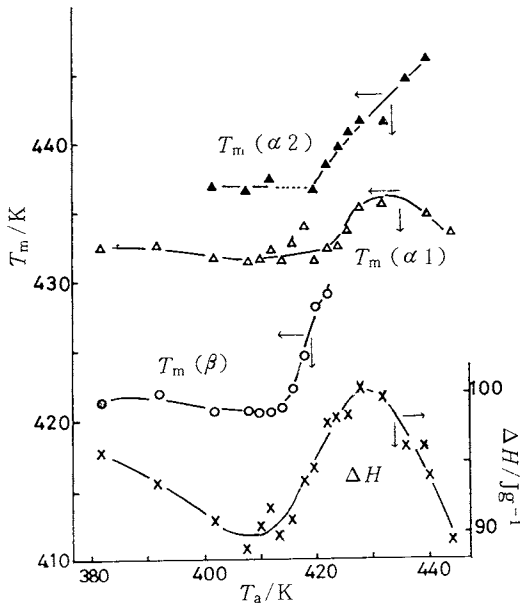


Fig. 7 Effect of annealing temperature on peak temperature of melting and heat of fusion  $\Delta H$ .  
 ○:  $T_m(\beta)$     △:  $T_m(\alpha 1)$     ▲:  $T_m(\alpha 2)$   
 ×:  $\Delta H$

#### 4. 結論

アイソタクチックポリプロピレンの  $\beta$  晶からなるランスクリスタルファイルを作製し、DSC を用い、昇温過程で起こる再結晶化について検討し、以下の知見を得た。

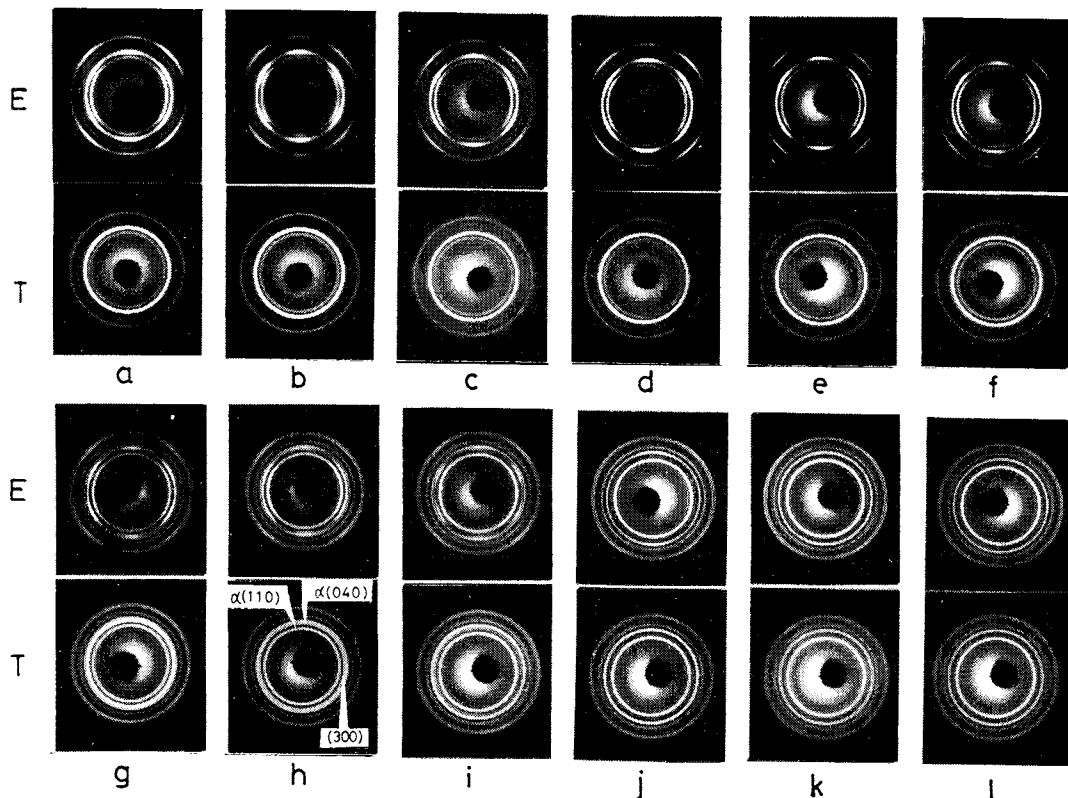


Fig. 8 WAXD patterns of annealed  $\beta$ -phase trans-crystal films.

(E : Edge pattern T : Through pattern)

a : 382K b : 392K c : 402K d : 412K

e : 416K f : 418K g : 420K h : 422K

i : 424K j : 424K k : 440K l : 444K

(1)昇温速度が20K/min以下の時は昇温過程で $\beta$ 晶の $\alpha$ 晶への融解-再結晶化が起こり、その量は昇温速度が低いほど多い。

(2)再結晶化は $\beta$ 晶の融解とオーバーラップして起こり、また再結晶化によって生成した $\alpha$ 晶は昇温速度に存在せず、ほぼ一定(439.5 K)である。一方、もともとあった $\alpha$ 晶の融点は昇温速度が低くなるにつれて熱処理効果によりかなり高くなるが、 $\beta$ 晶の観点はやや低下する。

(3)昇温速度が5 K/minのときは402 K~416 Kまでの昇温でわずかに再結晶化する。

(4)熱処理温度が418 K以上になると $\alpha$ 晶の成長も盛んになる。 $\beta$ 晶は416 K以上の熱処理で著しく融点が高くなり、422 Kのとき、429.1 Kになる。424 Kでも $\beta$ 晶はわずかに存在するが、それ以上の温度での熱処理ではすべて $\alpha$ 晶となる。

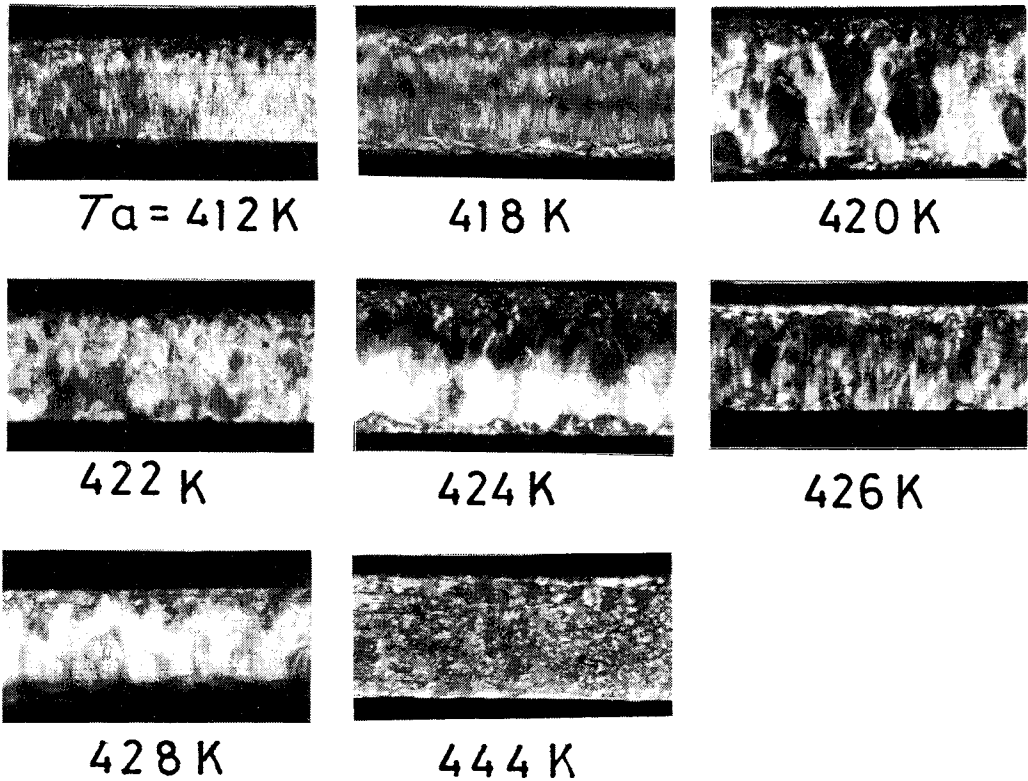


Fig. 9 Polarization micrographs of cross section of annealed  $\beta$ -phase transcrystal films.

文献

- 1) K. Tanaka, T. Seto, Y. Fujiwara, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* p. 285 (1968).
- 2) Y. Fujiwara, *Kolloid Z. Z. Polym.* **226**, 135 (1968).
- 3) F.J. Padden, Jr., H.D. Keith, *J. Appl. Phys.* **30**, 1479 (1959).
- 4) A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, *Makromol. Chem.* **75**, 134 (1964).
- 5) 上出健二、中村清昭、*繊維学会誌* **25**, 53 (1969).
- 6) Y. Fujiwara, T. Goto and Y. Yamashita, *Polymer* **28**, 1253 (1987).
- 7) T. Asano, Y. Fujiwara, *Polymer*, **19** 99 (1978).
- 8) T. Yoshida, Y. Fujiwara, T. Asano, *Polymer* **24**, 925 (1983).