

 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2016年7月6日
課題番号(Project No.) 2015AX0001 実験課題名(Title of experiment) 広角中性子回折を用いた iPP の立体規則性分布が結晶化に及ぼす影響の検討 実験責任者名(Name of principal investigator) 田頭克春 所属(Affiliation) サンアロマー株式会社 研究開発本部	装置責任者(Name of responsible person) 日下勝弘 特任教授 装置名(Name of Instrument : BL No.) 生命物質構造解析装置:BL03 iBIX 実施日(Date of Experiment) 2016年4月21日~4月23日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>アイソタクチックポリプロピレン (iPP, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n\text{-}$) の結晶状態は成形条件によって変化し、高温での結晶化やアニールにより $\alpha 2$ 型結晶、急冷によりメゾフェーズが生じる。</p> <p>一方、工業的に最も広く使用されているチーグラール・ナッタ系触媒による iPP においては、分子量と同様に立体規則性の異なる成分が存在し、所謂立体規則性分布が存在する。一般的に触媒系が異なると iPP 全体の平均の立体規則性以外に、立体規則性の分布も変化する。本研究では、iPP の結晶化に及ぼす立体規則性分布の影響を明らかにするため、重水素でラベリングした iPP-D ($-\text{[CD}_2\text{-CD(CD}_3\text{)]}_n\text{-}$) と立体規則性の異なる iPP とのブレンド物について、$\alpha 2$ 型結晶およびメゾフェーズの生成条件下で結晶化させ、それらの広角中性子回折測定を行った。そして、$\alpha 2$ 型結晶およびメゾフェーズの生成の様子がブレンド相手の立体規則性によってどの様に変化するかを検証した。</p>
--

<p>2. 試料及び実験方法 (Sample(s), chemical compositions and experimental procedure)</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>実験用試料の原料 iPP は、ZN 触媒による重合体中のキシレンに不溶な成分である。表 1 に重水素化プロピレンモノマーから重合した iPP-D と通常の iPP (iPP-H) の特性を示す。ここで、iPP-H には、GPC で評価した分子量 (M_n) が iPP-D と同等で、かつ $^{13}\text{C-NMR}$ による立体規則性 (mmmm) が互いに異なる 3 種類 (iPPI-H、iPPm-H、iPPh-H) を用いた。DSC (20°C/分 で結晶化後 20°C/分 で昇温) の融解ピーク温度 (T_{mp}) は立体規則性の増加と共に高くなることから判断すると、iPP-D の立体規則性は、iPPI-H と iPPh-H の中間程度と推定される ($^{13}\text{C-NMR}$ での評価は難)。表 2 には、キシレン溶液から作成した iPP-D と iPPI-H、iPPm-H、iPPh-H との 50:50 ブレンドについて、それらの特性を示す。各ブレンド物の DSC 融解プロファイルは全て単一ピークであり、しかも T_{mp} は各成分の T_{mp} のほぼ中間に位置することから、これらのブレンド物については、ほぼ均一に D と H 成分が混合されていると考えられる。表 1、2 に示した合計 7 種類の原料 iPP を、145°C で 20 時間メルト結晶化、およびドライアイス/エタノール中にメルト急冷して得た 0.2-0.4mm 厚のシートを実験用試料とした。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>中性子回折強度をかせぐために、1.5-3.0mm 厚に重ねた試料 (幅 2.5mm) を Al 箔に包んで iBIX の試料台に装着した。様々の角度から測定して選択的配向が無いことを確認した後、1 時間の露光で本測定を行った。</p>
--

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

3-1. 高温結晶化試料

iPP の α 型結晶構造には $\alpha 1$ 型結晶と $\alpha 2$ 型結晶が存在し、 $\alpha 1$ 型結晶では結晶格子内で隣接するポリプロピレン鎖の上向き、下向きの方位がランダムであるが、 $\alpha 2$ 型結晶では規則的な充填構造をとる。 $\alpha 2$ 型結晶の存在は、広角X線回折(WAXD)における-231 と-161 反射により確認することができる¹⁾。

図 1 は波長 0.1542nm(CuK α)の X 線を用いて測定した高温結晶化 iPP-D 試料の WAXD の 1 次元プロファイルである。 $\alpha 2$ 型結晶の割合は、 $2\theta=31.5$ 度付近に観察される $\alpha 2$ 型結晶に特有な-231 と-161 面のピーク強度 $I(\alpha 2)$ と、 $2\theta=33.5$ 度付近に観察される $\alpha 1$ 型及び $\alpha 2$ 型結晶に共通なピーク強度 $I(\alpha 1+\alpha 2)$ との比 $I(\alpha 2)/I(\alpha 1+\alpha 2)$ によって算出した²⁾。図 2 に高温結晶化試料の $\alpha 2$ 型結晶の割合と原料 iPP の Tmp(立体規則性の指標)との関係を示す。iPP-D を除き、iPP-H 成分やブレンドによらず、Tmp とともに $\alpha 2$ 型結晶の存在割合はほぼ直線的に大きくなっており、立体規則性の高い方が $\alpha 2$ 型結晶になり易いことを示している。また iPP-D は、同等の立体規則性を有する iPP-H に比べると $\alpha 2$ 型結晶を生成し易いが、iPP-H とのブレンドによって、その差がなくなってしまうことを示唆している。

図 3 に、高温結晶化した iPP-D 試料の広角中性子回折の 2 次元プロファイルを示す。図 4 は、図 3 のデータを 1 次元化した後に横軸を回折角度(2θ)に換算したものである。図 1 の X 線回折プロファイルとほぼ対応しており、図 4 のプロファイルを基に $\alpha 2$ 型結晶の割合に注目した解析が可能なことを示している。

3-2. 急冷試料

図 5 に、メルト急冷した iPP-D の広角中性子回折のプロファイルを示す。図 6 は、その 1 次元プロファイルである。中性子と X 線の回折プロファイルはほぼ対応している。急冷にもかかわらず、ほぼ α 型結晶が生成されている。

図 7 は、急冷した iPP-D/iPPm-H=50/50 ブレンド物の広角中性子回折プロファイルを広角 X 線回折プロファイルと比較して示したものである。両者はほぼ対応している。iPP-D の半分を同等の立体規則性の iPPm-H に置き換えることにより α 型結晶の生成が抑制され、殆どがメゾフェーズになっていることを示している。このように、D と H のブレンドの結晶化挙動は、相当に異なっていることがわかる³⁾。

参考文献

- 1) M. Hikosaka and T. Seto, *Polymer Journal*, **5**(2), 111(1973)
- 2) 特開 2011-195830
- 3) K. R. Reddy, K. Tashiro, T. Sakurai and N. Yamaguchi, *Macromolecules*, **41**, 9807 (2008).

表 1. 測定に使用した iPP の特性

original sample	mmmm mol%	Tmp °C	Mn *10 ⁻³	Mw/Mn
iPP-D	-	159.4	23.6	7.3
iPPh-H	98.8	162.5	30.9	5.3
iPPm-H	96.2	160.8	25.9	9.0
iPPI-H	92.3	156.7	25.5	8.8

表 2. iPP-D/H ブレンド物の特性

blend sample	Tmp °C	Mn *10 ⁻³	Mw/Mn
iPP-D/iPPh-H=50/50	161.2	27.5	6.8
iPP-D/iPPm-H=50/50	159.2	23.7	9.3
iPP-D/iPPI-H=50/50	157.6	23.2	8.9

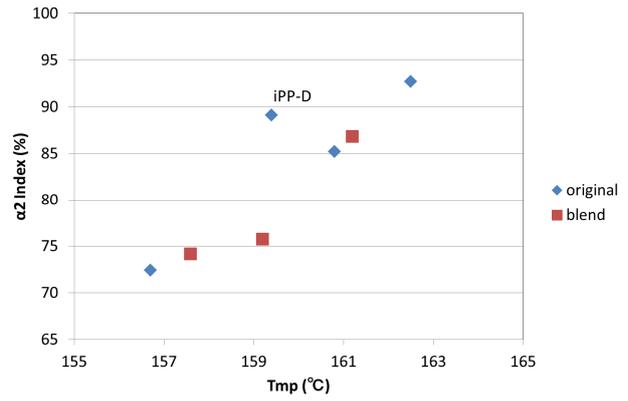
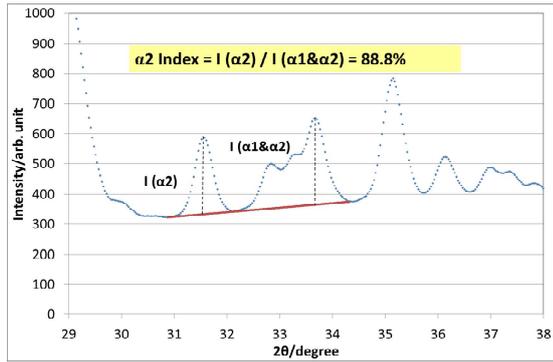


図 1. 高温結晶化した iPP-D の X 線 1 次元回折プロファイル 図 2. $\alpha 2$ 型結晶の割合の指標の Tmp 依存性

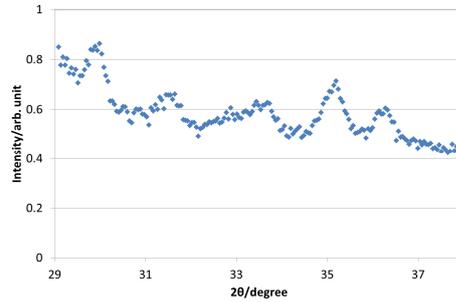
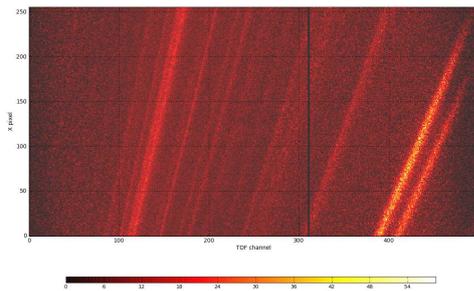


図 3. 高温結晶化 iPP-D の中性子回折パターン 図 4. 高温結晶化 iPP-D の中性子 1 次元回折プロファイル

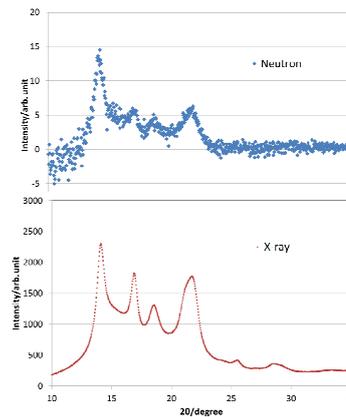
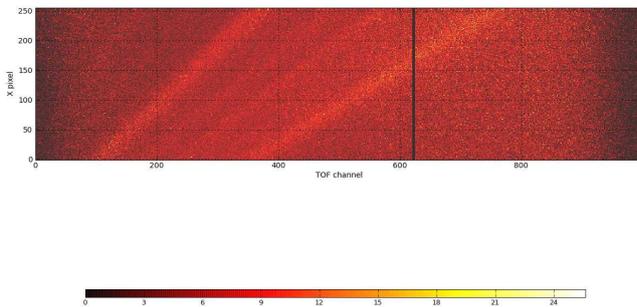


図 5. メルト急冷 iPP-D の中性子回折 図 6. メルト急冷 iPP-D の中性子及び X 線 1 次元回折プロファイル

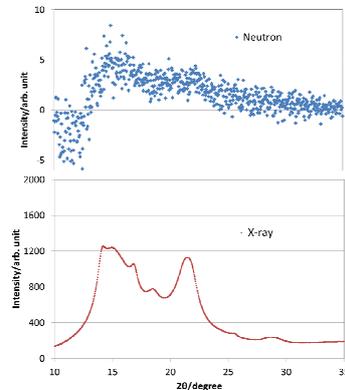


図 7. メルト急冷した iPP-D/iPPm-H=50/50 ブレンド物の中性子および X 線 1 次元回折プロファイル

4. 結論(Conclusions)

今回の測定により、結晶化条件の大きく異なる様々の iPP 試料の結晶状態について広角中性子回折による解析が可能であることがわかった。また iPP-D と立体規則性の異なる iPP-H とのブレンド物の解析を行うに際して、iPP-D と iPP-H の結晶化し易さの違いを考慮する必要があることが明らかになった。

今後、こうして得られた広角中性子回折プロファイルを、iPP-D、iPP-H、iPP-D/iPP-H 混晶に区別して解析することにより、iPP-D の結晶化に対する iPP-H の立体規則性の効果を明らかにする予定である。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

iPPの $\alpha 2$ 型結晶が多いと剛性と耐熱性が向上し、メゾフェーズが多いと透明性が向上するので、最終製品の成形方法や用途に応じ、 $\alpha 2$ 型結晶やメゾフェーズの制御を念頭に置いて、iPP材料を開発することが求められる。 $\alpha 2$ 型結晶やメゾフェーズの生成等のiPPの結晶化に及ぼす立体規則性分布の影響が明らかになることで、用途に応じて最適なiPPの立体規則性分布のデザインを行うことが可能となり、製造に用いる触媒系にフィードバックすることが出来る。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
口頭発表	高分子学会	2年以内

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; ex. refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation etc.

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; ex. within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, etc.

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)