繊維学会誌

昭和40年11月 第21巻 第11号 (通巻第226号)

報 文

(昭和40年1月12日受理)

ポリプロピレンの延伸配向機構と力学的性質との
関連性に関する研究

第1報 逐次溶媒抽出によるポリプロピレンの分別とフラクションの物性

京都大学工学部 高分子化学教室 高原 弘和・河合 弘迪

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN ORIENTATION MECHANISM
AND MECHANICAL PROPERTIES OF ORIENTED POLYPROPYLENE. (1) SU-
CCESSIVE SOLVENT EXTRACTION AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE
FRACTIONS OF POLYPROPYLENE

By Hirokazu Takahara and Hiromichi Kawai

(Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University, Kyoto, Japan)

Atactic and isotactic polypropylenes were fractionated by means of successive solvent extraction method using saturated hydrocarbons at their boiling point. Physical properties of each fraction were evaluated in terms of isotacticity, viscosity average molecular weight, density, melting point, tensile stress-strain curve, infrared spectrum, x-ray diffraction and tensile storage and loss moduli.

The tacticity of lower temperature fractions increases with extracting temperature, while the viscosity average molecular weight stays almost constant.

The stereoregularity of each fraction was estimated qualitatively by using Fiory-Coleman's theory on sequence propagation probability and isotacticity, and it is concluded that each fraction is of block polymer nature composing of isotactic and atactic sequences.

The drastic change of tensile storage modulus was observed at about 70% crystallinity and is explained in term of Fujino's theory of simple mechanical mixture of island-matrix mixing. It is concluded that the change could be explained in term of phase conversion from crystalline islands in amorphous matrix to amorphous islands in crystalline matrix due to hexagonal close-packing of crystalline phase at about 70% crystallinity.

Tensile stress-strain behavior of each fraction shows that the higher the isotacticity the larger the yield stress, initial tensile modulus and ultimate energy resistance, even if the viscosity average molecular weight be same.

(Received January 12, 1965)

1. 緒 言

立体規則性高分子ではその立体規則度により生成固体

の力学的性質のいちじるしく変わることはよく知られている。この力学的性質の変化は立体規則度(アイソタクチック, シンジオタクチックおよびアタクチックの割合)

の変化にともなう結晶性の変化、換言すれば微結晶およびその高次集合組織さらに非結晶領域の性状の差に原因すると考えられ、これらがさらにその延伸時における延伸配向性に大きく作用し延伸配向物の性質を支配すると考えられる。しかしこれらについての系統的研究はなお不充分のようである。ここで著者らは立体規則性高分子として最も一般的であるポリプロピレンを用い立体規則度の相違がどのように延伸配向性に影響し、ひいては延伸配向物の力学的性質を支配するかを実験的に検討しようとするものである。

ポリプロピレンの分別にはカラムによる分別溶解法、分別沈殿法およびソックスレーによる分別抽出法が一般に適用されている。カラム法では定温で溶媒を変える(溶媒および非溶媒の混合比を変える)分別溶解法^{1,2,3)}および一定溶媒で温度を変化する分別溶解法^{1,2)}がある。溶媒および非溶媒の混合比を変える分別溶解法は結晶性(タクチシティ)の影響はなく分別はポリマーの分子量のみによつて行なわれ温度を高くするほど低分子量部分を有効に分別できるが、一定溶媒での温度上昇分別溶解法は結晶性(タクチシティ)と分子量の兼ね合いで分別される。分別沈殿法は溶媒と沈殿剤を用いる方法⁴⁾および単一溶媒または混合溶媒を用いる温度降下法^{2,5)}がある。沈殿剤を用いる方法はアタクチック部分が最後の区分まで残るが温度降下法は分子量のみにより分別される。ソックスレーによる方法^{6,7,8)}は溶媒の沸点で行なわれるため安定した条件でしかも各段階で溶媒の溶媒能を変えて行なえる。最近中島ら⁹⁾は多数の沸点を異にする炭化水素を用いて分別を行ない良好な結果を得ている。すなわちこの方法によれば低立体規則度の区分では分別は主として立体規則度により行なわれ高立体規則度の区分では分子量により分別されている。

以上の事実より立体規則度の異なつた試料を得るために溶媒による逐次抽出を行ないあわせて各抽出区分につき二、三の物性を測定し抽出区分の性質を明らかにした。

2. 実 験

2.1 試 料

安定剤および滑剤を含まないアタクチック重合塊およびアイソタクチック重合原粉を用いた。アタクチック重合塊はドライアイスで冷却しウイレー氏式粉碎機で細粉する。ついで攪拌攪潰機にドライアイスおよび石英砂とともに入れ攪潰機を操作する¹⁰⁾。粉末化物和石英砂を水中に入れポリプロピレンを浮上させ分離し減圧乾燥を行なつた。

2.2 抽出溶媒

精製された石油エーテル、石油ベンジンおよびグロインをこまかく分留し沸点抽出溶媒とした。

2.3 逐次溶媒抽出

上記抽出溶媒をその沸点の順に低沸点物より順次用い抽出を行なつた。すなわち 3l の溶媒中に 100 g の粉末化試料を加え窒素気流下(100 cc/min)で2時間煮沸し溶媒は煮沸状態でサイフォンで抜き取り再び新しい溶媒を加え抽出を行なう。この操作をその温度で抽出されるポリマーがなくなるまで繰返す。抽出物は減圧下で溶媒を留去し減圧乾燥した。なお予備実験の結果 55°C 以下の温度での抽出物は実験に供せようなフィルムができないためにまず 55°C でこれ以下の温度での抽出物を全部抽出し 60°C より逐次抽出を行なつた(55°~60°C の間の抽出物を表1では60°C 抽出区分としてある)。またアタクチック重合塊からは高アイソクチック区分は非常に少量しか得られないために高アイソタクチック区分はアイソタクチック重合原粉を *n*-ヘプタンで抽出して得た。

2.4 各抽出区分の二、三の物性の測定

抽出区分の検討のため粘度、密度、立体規則度、融点、伸長応力-ひずみ曲線、複素動的伸長弾性率、X線回折像および赤外線吸収スペクトルの測定を行なつた。粘度および融点測定以外は次のような条件でプレスヒータで約 100 μ の厚さに成型した急冷フィルムまたはアニーリングフィルムを用いた。これらの結果を第1表および第1図~第9図に示す。

成型条件	加熱温度 各抽出区分の融点より 20°C 高い温度	
	予 熱 5分	
	100 kg/cm ² 5分	
	200 kg/cm ² 5分	
アニーリング条件	ドライアイス-メタノール中 (-40°C) に投入し急冷	
	アニーリング温度	60°C 抽出区分 90°C
		70°C, 90°C 抽出区分 100°C
		アタクチック抽出残, アイソタクチック重合原粉, 同 <i>n</i> -ヘプタン抽出残 135°C
	アニーリング時間 5時間	

イ 固有粘度

デカリンに抗酸化剤として 2, 4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを 0.3% 加え濃度 0.1g/100cc で窒素気流下 135 ± 0.1°C で一点測定した。Huggins の定数 k' は佐藤により未分別および分別ポリプロピレン試料につき数濃度で測定された結果 0.3~0.4 程度の値をとり、平均値として 0.33 という値が報告されているので²⁾ この値を用

Table 1. Physical properties of each fraction.

Specification of fraction	Fraction	$[\eta]$	$\bar{M}_v$ ($\times 10^4$)	d_{25}^{25} (g/cm ³)	Crystallinity	Isotacticity	Melting point (°C)	Primary dispersion temp. (°C)	Annealed Cryst. dispersion temp. (monoclinic) (°C)	Tensile storage modulus (dyne/cm ²)	Q quenched Cryst. dispersion temp. (pseudo-hexagonal) (°C)
A	Atactic original	0.367	2.6	0.880	0.32	0.48	112	-4	—	5.0×10^9	—
B	50°C extract*	0.342	2.5	0.876	0.27	0.56	101	-4	—	6.0×10^9	44
C	60°C extract	0.338	2.8	0.878	0.29	0.57	119	0	—	6.4×10^9	44
D	70°C extract	0.435	3.0	0.895	0.51	0.68	132	0	—	7.8×10^9	43
E	90°C extract	0.660	5.3	0.908	0.67	0.76	138	2	100	1.0×10^{10}	46
F	Residue	1.892	16.4	0.911	0.72	0.84	170	10	110	1.2×10^{10}	48
G	Isotactic original	3.480	24.9	0.910	0.70	0.88	166	10	110	1.3×10^{10}	50
H	Isotactic n-heptane residue	2.144	17.5	0.913	0.74	0.96	176	14	120	1.3×10^{10}	50

* Preliminary experiment.

** Values at primary dispersion temperature at 110°C/s

い固有粘度を算出した。また粘度平均分子量は現在最もよく用いられている次式⁴⁾より算出した(第1表)。なお Kinsinger はこの関係式がタクチシティーにより変わらないとしている⁴⁾。

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_w^{0.8}$$

ロ 融 点

毛管に試料を封入し観察により求めた(第1表)昇温速度 0.5°C/min.

ハ 密 度

アニーリングフィルムを水—メタノール系密度勾配管(25°C)で測定した。なお結晶化度への換算は結晶密度 0.934, 非結晶密度 0.855 g/cm³(いずれも 25°C)として行なった*(第1表)。

ニ アイソタクチック含量(立体規則度)

アニーリングフィルムの赤外線吸収スペクトルを測定し 974 cm⁻¹ と 995 cm⁻¹ の吸光度の比を求め Luongo の求めた関係¹²⁾より算出した(第1表)。この値について Luongo は結晶化度の依存性が小さいと報告している。しかし Schmidt により一般に定量に用いられているバンドは3回らせん構造によるものであり、さらに非結晶の3回らせん構造は存在しないと報告されている¹³⁾ことより測定値は結晶性の影響を相当うけると考えられるが他に適当な方法がないので Luongo の方法を用いた。

ホ 伸長応力—ひずみ曲線

急冷フィルムを用い 20°C, 伸長速度 100%/min で求めた(第1図)。

ヘ 複素動的伸長弾性率

急冷およびアニーリングフィルムを東洋測器製 Vibration II 型を用いて測定した。測定周波数 110 c/s, 測定温度 -50~170°C。伸長貯蔵弾性率 E' および伸長損失弾性率 E'' を第2図~第5図に、そしてアニーリングフィルムの主分散、結晶分散の温度および主分散温度での伸長貯蔵弾性率 E' を第1表に示す。また急冷フィルムの急冷結晶分散¹⁴⁾温度を第1表に示す。第6図に急冷結晶分散の一例を示す。

ト X線回折像

アニーリングフィルムの赤道線干涉曲線を第7図に示す。なおX線は CuK α (Ni フィルター), 1.542 Å を使用した。Hermans の方法¹⁵⁾により評価した非結晶部分にもとづく干涉曲線を点線であわせて示した。

チ 赤外線吸収スペクトル

* Sauer¹¹⁾ により与えられている比容積—温度の関係より求めた。

$$v_c = 1.061 + 4.2 \times 10^{-4} t$$

$$v_a = 1.147 + 9.2 \times 10^{-4} t$$

Fig. 1. Tensile stress-strain curves of quenched polypropylenes obtained from each fraction.

(A) : atactic original
 (B) : 50°C extract
 (C) : 60°C extract
 (D) : 70°C extract
 (E) : 90°C extract
 (F) : atactic residue
 (G) : isotactic original
 (H) : isotactic original n-heptane residue
 (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G) and (H) are the same through Fig. 1 to Fig. 9.

Fig. 3. Temperature dependence of tensile storage modulus of annealed polypropylenes obtained from each fraction (110 c/s)

Fig. 2. Temperature dependence of tensile storage modulus of quenched polypropylenes obtained from each fraction (110 c/s).

Fig. 4. Temperature dependence of tensile loss modulus of quenched polypropylenes obtained from each fraction 110 c/s).

Fig. 5. Temperature dependence of tensile loss modulus of annealed polypropylenes obtained from each fraction (110 c/s).

Fig. 6. Typical example of temperature dependence of $\tan \delta$ for quenched polypropylene. An arrow shows the pseudo-hexagonal crystalline dispersion at around 50°C (110 c/s).

Fig. 7. Intensity distribution of x-ray diffraction along Bragg angle for annealed polypropylenes obtained from each fraction.

Fig. 8. Infrared spectra (1100~1200 cm^{-1}) of annealed polypropylenes obtained from each fraction, showing the separation of 1167- cm^{-1} band from 1157- cm^{-1} band due to the change of isotactic contents. (at 25°C)

Fig. 9. Change of infrared spectrum (800~1100 cm⁻¹) of annealed polypropylene with isotactic contents. (at 25°C)

Fig. 10. Relationship between isotacticity and molecular weight of fractions.

アニーリングフィルムの 1100~1200 cm⁻¹ 領域および領域のバンドの変化を第 9 図および第 9 図に示した。

3. 考 察

3.1 逐次抽出区分の立体規則度と分子量

アイソタクチックポリプロピレンの赤外線吸収スペク

** 例えば他の方法としては Brader の方法¹⁷⁾がある。この方法は 974 cm⁻¹ と 1167 cm⁻¹ のバンドの吸光度の比より求めるが、アイソタクチック含量の変化により第 7 図のように 1167 cm⁻¹ のバンドの形が変化し特に低アイソタクチック含量の場合には少し不便である。

トルでは 3 回らせん構造に関する分子内相互作用によるバンドは多数見出されているが、結晶内の分子間相互作用によるバンドはないとされている¹⁶⁾。ゆえに一般にアイソタクチック部分の存在割合 (立体規則度) および結晶化度はこれら 3 回らせん構造に関するバンドの強度を測定して推定されている^{13,17,18,19)}。立体規則度の変化によるこれらのバンドの変化は第 8 図および第 9 図である。本報告では前述のように問題はあるが簡単でありよく用いられている Luongo の方法¹⁸⁾ によりアイソタクチック含量を求めることとした**。

抽出区分の立体規則度と分子量との関係は第 10 図のようである。すなわち 60°C, 70°C および 90°C 抽出区分は分子量にはあまり関係なく立体規則度の順に抽出されている。

3.2 逐次抽出区分の立体規則特性

立体規則性高分子の立体規則特性の表示のため数多くの研究が行なわれている^{7,20,21)}。例えば Flory-Coleman の共重合結晶に関する説^{7,22,23)} では融点は sequence propagation probability によりきまることが結晶化度とか結晶 sequence の数は全タクチンティーの関数である。そしてこの 2 つのパラメータ (sequence propagation probability, α_i と全タクチンティー α) の比 α/α_i を規則性のメジャーとする。すなわちこの比が 1 より小さいと立体規則性 sequence はよりブロック的であり、1 より大きいとよりランダム的である。Sequence propagation probability は次式より求める。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m0}} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln \alpha_i$$

α_i : sequenre propagation probability

T_m : 抽出区分の融点 (°K)

T_{m0} : 完全にアイソタクチックポリマーの融点 (°K) 450°K²⁰⁾

ΔH_u : モノマー単位当りの融解熱 (cal/mol), 2370 cal/mol²⁰⁾

R : 気体定数

ここで著者らが問題にしたいのは α_i 絶対値でなく α/α_i の比の相対値である。測定された融点 T_m は測定時の昇温速度が比較的早いので充分に熱力学的平衡に達せしめて測定した融点より低いと考えるべきである。ゆえに上式より求める α_i は真の値より小さく α/α_i の比は真の値より大きい。しかし立体規則特性の定性的比較のためには充分に使用しうると考えられる。第 2 表に各抽出区分の α, α_i および α/α_i の値を示す。 α/α_i はいず

Fig. 11. Relationship between isotacticity and melting point of fractions.

- ▲—▲ mixtures of isotactic and atactic polypropylenes (after Natta).
- calcd. from Flory's random copolymer theory on melting point.
- experimental.

Table 2. Stereoregular characteristics of each fraction.

Fraction	α	α_i	α/α_i
Atactic original	0.48	0.59	0.81
60°C extract	0.57	0.68	0.84
70°C extract	0.68	0.74	0.92
90°C extract	0.76	0.78	0.97
Residue	0.84	0.95	0.88
Isotactic original	0.88	0.94	0.94
Isotactic n-heptane residue	0.96	0.99	0.97

れも1より小さくよりブロック的であると考えてもあやまりでない。

さらに間接的証明になるが第11図に抽出区分の融点とアイソタクチンティーの関係を示す。またNattaのアイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物の融点⁶⁾とFloryのランダム共重合物の融点に関する説²⁴⁾より計算した値を比較のため示した。なお $\Delta H_u = 2370 \text{ cal/mol}^{20)}$, $T_{m0} = 450^\circ\text{K}^{20)}$ として計算した。図からも明らかなように抽出区分はアイソタクチックとアタクチックの混合物でもなくまたアイソタクチックとアタクチックのランダム共重合物でもない。

3-3 逐次抽出区分の結晶相および非結晶相の状態

伸長損失弾性率 E'' の極大を示す温度 (いわゆる主分散温度) がアイソタクチック含量 (結晶化度) の異なる抽出区分相互について相応する温度と考え伸長損失弾性率

Fig. 12. Relationship between storage modulus and degree of crystallinity and its comparison with simple mechanical mixture of islands-matrix mixing.

E'' の極大における伸長貯蔵弾性率 E' を結晶化度に対してプロットしたのが第12図である。アイソタクチック100%およびアタクチック100%の伸長貯蔵弾性率 E' は求められないが、これらの点をつらねるとS字型の関係が得られる。アタクチック100%に外挿した値は $4.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ となり、これはポリエチレンテレフタレートにつき高柳ら²⁵⁾により報告されている値とほぼ一致する。一方、アイソタクチック100%への外挿は測定点の不足のため困難であるので次のようにして評価した。すなわちこのS字型の曲線は二相混合の一般的特性であるが、結晶性高分子も近似的に結晶相および非結晶相の単純な二相混合系とみなし非結晶相中に分散した結晶相をまた結晶相中に分散した非結晶相を仮定して藤野ら²⁶⁾の二成分ポリマー機械混合系の混合状態に関する単純な島-海混合モデルを用いアイソタクチック100%の伸長貯蔵弾性率を種々変えて計算した結果 $1.6 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ とした場合実験結果に最もよく一致する。これを第12図に示す。

以上のようにアタクチック100%およびアイソタクチック100%の伸長貯蔵弾性率 E' を $4.5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ および $1.6 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ とし結晶相および非結晶相の単純な島-海混合状態と仮定すればよく実験値と一致し、結晶化度約70%のところで六方最密充填による相配分の転換をおこしていると解釈される。すなわち結晶化度約70%までは非結晶相の海の中に結晶相の島がそ

してこれ以上では結晶相の海の中に非結晶相の島が分散していると解釈される。

次に伸長損失弾性率の温度分散における主分散のピークの形状から非結晶相の状態を判断すれば低アイソタック抽出区分は分散ピークがシャープであり、これは分散様式が比較的単純であることすなわち非結晶相の分子鎖は比較的均一に自由な状態で存在するが、高アイソタック抽出区分では分散ピークがブロードであり分散様式の複雑性、すなわち分子鎖の自由な状態の非結晶相と何らかの形で分子鎖が結晶に束縛されている非結晶相とが混在することを暗示する。

急冷物については高柳らにより報告されている 50°C 付近の急冷結晶分散¹⁴⁾がみられるがこれは $\tan \delta$ 曲線に明確に現われる。試料をアニールすることによりこれは消失し 120°C 付近の結晶分散はより明確になる。

3.4 逐出区分の伸長応力一ひずみ挙動

アイソタック含量の多いアイソタック重合原粉などはわずか数%の伸長で巨視的なネッキングをおこして明確な降伏点を示すが、アタック含量の多いアタック重合塊および 50°C 抽出区分はネッキングを示さずまた明確な降伏点を示さないで塑性変形をおこしている。分子量が同一であつてもアイソタック含量の多いほど弾性率、降伏応力が大きく変形のためにはより多くのエネルギーが必要である。すなわち結晶相の配向、転換により多くのエネルギーを必要とすることを示している。アタック重合塊の破断伸度の極度に低いのは低重合物が多く含まれるからであろうし、またアイソタック重合原粉とアタック重合塊抽出残の降伏応力の差も分子量の差によるものであろう。

4. 結 論

アタックポリプロピレン重合塊の粉末化試料およびアイソタックポリプロピレン重合原粉を溶媒による逐次抽出法により分別した。これら各区分の物性測定の結果次のことが結論される。

1. 分別は立体規則性の順に行なわれ分子量の影響は少ない。
2. 抽出区分はアイソタック部分とアタック部分のブロックポリマーである。
3. 結晶相および非結晶相の分散状態は結晶化度 70% までは結晶相が非結晶相中に分散しているが、70% をこせば結晶相中に非結晶相が分散している。
4. 伸長応力一ひずみ挙動より高アイソタック区

分ほど変形に対する抵抗性が大き分子の配向に対する抵抗性も大きい。

これらの試料を用いて延伸を行なつた場合、結晶相および非結晶相の分散状態が異れば大きくその挙動が異なるであろうし、また同じ分散状態にあつても結晶部分および非結晶部分の鎖長の長短によつてもおのずからその挙動が異なるであろうと推察される。そしてこれらの問題を検討することによつて、ポリプロピレンの延伸配向機構と力学的性質との関連性に関する知見が得られるものと考ええる。

文 献

- 1) P. Wijga, J. van Schooten, J. Boerma; *Makromol. Chem.*, 36, 115 (1960)
- 2) 佐藤宏; 工化, 65, 385 (1962)
- 3) P. Parrini, G. Sebastians, G. Messina; *Makromol. Chem.*, 38, 27 (1960)
- 4) J. Kinsinger, R. Hughes; *J. Phys. Chem.* 63, 2002 (1959)
- 5) 小寺 明: 高分子討論会講演 (1960)
- 6) G. Natta; *J. Poly. Sci.*, 34, 351 (1959)
- 7) S. Newman; *J. Poly. Sci.*, 47, 111 (1960)
- 8) C. A. Russell; *J. Appl. Poly. Sci.*, 4, 219 (1960)
- 9) 中島章夫, 藤原弘史; 高分子討論会講演 (1962)
- 10) 小西一生; 分析化学, 12, 664 (1963)
- 11) J. A. Sauer; *J. Appl. Phys.*, 33, 642 (1962)
- 12) J. P. Luongo; *J. Appl. Poly. Sci.*, 3, 302 (1960)
- 13) P. G. Schmidt; *J. Poly. Sci., Part A* 1, 2317 (1963)
- 14) S. Minami, S. Uemura, M. Takayanagi; *Reports on Progress in Physics in Japan* 7, 252 (1964)
- 15) A. Weidinger, P. H. Hermans; *Makromol. Chem.*, 50, 98 (1961)
- 16) 田所宏行; 高分子の物性, 20 (1962), 化学同人
- 17) J. J. Brader; *J. Appl. Poly. Sci.*, 3, 370 (1960)
- 18) R. G. Quynn, J. L. Reley, D. A. Young, H. D. Naether; *J. Appl. Poly. Sci.*, 2, 166 (1959)
- 19) W. Heinen; *J. Poly. Sci.* 38, 545 (1959)
- 20) R. L. Miller; *J. Poly. Sci.*, 57, 795 (1962)
- 21) 綜説としては W. R. Krigbaum; *Newer Methods of Polymer Characterization*, 1 (1964), Interscience Publishers, N. Y.
- 22) P. J. Flory; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 848 (1955)
- 23) B. D. Coleman; *J. Poly. Sci.*, 31, 155 (1958)
- 24) P. J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, 565 (1953), Cornell University Press, N. Y.
- 25) 高柳素夫, 植村振作, 南俊輔, 帆足興次; 高分子討論会講演 (1962)
- 26) K. Fujino, Y. Ogawa, H. Kawai; *J. Appl. Poly. Sci.*, 8, 2147 (1964)