アイソタクチック・ポリプロピレンの結晶構造について

栗 屋 裕*

1. まえがき

アイソタクチック・ポリプロピレンの単斜晶変態のX線構造解析は、Natta, Corradini が1960年 *Nuov Cimento* 誌に報告するに及んで、一応結末となった¹⁾。しかし Natta の発表された雑誌が特殊なものである、アイソタクチック・ポリプロピレンの結晶構造が十分に知られていないようである。そこで、これを簡単に紹介してみたい（以下、アイソタクチック・ポリプロピレンを I. PP. と略すこととする）。

2. 初期に考えられた結晶形

Natta が最初 I. PP. をつくったときのX線回折図は第1図のようなものであった。現在は図中第4ピークはさらに2本に分れていることがわかっているが、当時の I. PP. では、この2本が分離できなかったようである。繊維周期 $I=6.50\text{\AA}$ はすぐ決定された。そこでX線回折の解析の常法どおり、第1ピーク 100、第2ピーク 010、第3ピーク $\bar{1}10$ と指数配当してみると、第4ピークは 011 となり、もっともらしい結晶形が計算された。Natta の最初に発表した結晶形

第1図 I. PP. のX線回折—初期の考え方—

* Hiroshi AWAYA 徳山曹達株式会社研究部主任研究員
Structure of Isotactic Polypropylene

$$\left. \begin{array}{l} a: 6.56\text{\AA}, b: 5.45\text{\AA}, c: 6.50\text{\AA}, \\ \gamma: 106^\circ 30', \text{ 単斜晶} \end{array} \right\} \quad (1)$$

が、これである²⁾。

この面指数の考え方が大分長い間行なわれたので、少し古い本をみると、この指数を用いている。すでに過去のものなので注意を要する。

3. 単斜晶変態の正しい結晶形

その後、(1) で与えた Natta の結晶形では説明できないいくつかの現象がわかってきた。その一つは第4ピークの分離である。第2図に示すように、ただ1本と思われたピークが実は2本からなることが明らかになってきた。

第2図 I. PP. のX線回折 (無配向試料)

Natta が改めて再提案した結晶形は次のようなものである。

$$\left. \begin{array}{l} a: 6.65 \pm 0.05\text{\AA} \\ b: 20.96 \pm 0.15\text{\AA} \\ c: 6.50 \pm 0.05\text{\AA} \\ \beta: 99^\circ 20' \\ \text{単斜晶} \end{array} \right\} \quad (2)$$

これによってX線回折ピークの指数配当をすると、第1表のごとくである。

その結果、ただちに $h+k$ = 偶数の関係が得られる。単斜晶でこの関係をもつものは、空間群 C_2-C_2 , C_2-C_2 , C_2-C_2 , C_2-C_2 , C_2-C_2 の5種である。そ

第 1 表 I. PP. の面間隔と指数配当

$2\theta^*$	d (Å)	強度	指数 h, k, l	古典的指数 h, k, l
14.2°	6.25	vs	110	100
16.9°	5.25	vs	040	010
18.7°	4.75	vs	130	110
21.2°	4.20	s	111	—
21.9°	4.05	vs	13 $\bar{1}$ ~041.	011
24.6°	3.62	mw	131	
25.6°	3.48	m	150~060.	
27.2°	3.28	w	200	
28.5°	3.13	m	220	
29.3°	3.05	mw	11 $\bar{2}$	
32.9°	2.72	vw	170	
33.6°	2.66	vw	24 $\bar{1}$ ~221	
35.3°	2.54	vw	17 $\bar{1}$	
37.6°	2.39	vw	260	
41.2°	2.19	vw	190~310	

* Cu-K α 線による回折角

して、さらに $l=1, 2$ のピークを調べると、 hol のピークは l =奇数のときには現われないことがわかる。こうして対称性から考えられる空間群は $C_4-C_2, C_{2h}-C_{2v}$ (以下単に C_2, C_{2v} とする) の二つにせまられる。

3-1. 本結晶形の正しい理由

3-1-1. 球晶のX線回折

Natta の再提出した結晶形はもっとも確からしい。しかし、これは繊維構造 (c 軸配向試料) のX線回折で、一方向からの投影にすぎないから、これだけで完全な知見が得られたとはいえない。

Keith らは I. PP. の球晶の研究中、その 1 個の球晶のマイクロX線回折写真をとることに成功した³⁾。これは第 3 図のごとき特殊な形であり、c 軸方向に垂直な方向にX線を入れた繊維図形と異なり、201 配向とでもいう形態を示した。そして、他の結晶構造ではこのパターンを説明できないことは、Natta の結晶形の正当さを裏書きするものである。

第 3 図 I. PP. 球晶のX線回折パターンとその説明 (by Keith et al)³⁾

3-1-2. a 軸配向

著者は I. PP. を無配向状態から延伸していく過程に

において、赤道線上に濃縮されるべき 110 ピークが、一部子午線に取り残される中間段階のあることを発見した⁴⁾。

写真 1 に不完全延伸と完全延伸の場合のX線回折の比較を示した⁵⁾。I. PP. は延伸方向と c 軸が一致する (2) ものであるが、延伸初期には一部の結晶の a 軸が延伸方向に並んだため (1) の異常現象を生じる。この関係を第 4 図に示した。

(1) 延伸初期 (2) 完全延伸

写真 1. 延伸 I. PP. のX線回折⁵⁾

(1) c 軸配向 (2) a 軸配向 (3) 合成

第 4 図 110 異常の説明

3-1-3. 電子線回折

I. PP. の単結晶を得ることはきわめて困難である。小林は I. PP. を溶液から析出させた樹枝状晶の一部を電子顕微鏡および電子線回折によって調べたところ、単結晶的構造であることを発見した⁵⁾。

写真 2. I. PP. 樹枝状晶の電子線回折⁵⁾

第 5 図 I. PP. 樹枝状晶の電子線回折

この結果は写真2, 第5図に示すようなa軸配向のX線回折が得られた。

このように種々の方向からとった回折図形のいずれもが, Natta 構造を支持する。

4. I. PP. の骨格

プロピレンが重合するさい, 二重結合がとけて, 二つの結合法を生じる。第6図のI型のみ(あるいはII型のみ)配列すると, アイソタクチック, I-II交互配列がシンジオタクチック, I, IIが不規則配列するとアタクチックになる。

さて, I. PP. の繊維周期は $6.5 \text{ \AA}$ である。ポリエチレンのごとき C-C-C のジグザグ状分子の繊維周期は約 $2.5 \text{ \AA}$ で,

$$2.5 \times 2 < 6.5 < 2.5 \times 3$$

I. PP. の繊維周期は C-C-C 距離の整数倍にならない。これは I. PP. の骨格がラセン構造なことを示す。実際3回ラセンである。

そこで I. PP. 主鎖のみを考えると, 第7図のように, トランス(T), ゴーシュ(G)が T-G-T-G とくり返すことによって, 3回ラセンが形成されることがわかる。

-I-I-I-I-I- } アイソタクチック
-II-II-II-II- }
-I-II-I-II- } シンジオタクチック
-I-II-II-I-II } アタクチック

第6図 プロピレンモノマー二重結合の開き方¹⁾

右巻あるいは左巻に T-G-T-G と結合3回ラセンをつくる。

第7図 I. PP. 主鎖の回転

ところで, アイソタクチックには, 第6図に示したように I-I-I型, II-II-II型の2種があることを述べた。これは, 骨格のみを一つの平面内にジグザグ型に並べたとき, 側鎖が全部平面より上側に出ている場合と, 全部が下側に出ている場合の2とおりあることを示す(第8図)。

側鎖が紙面より上に出ている場合を, 右回りに回転させると, 側鎖上向の右巻ラセンの I. PP. 骨格ができる。左まわりに回転させると, 側鎖下向左巻骨格を生じる。同様に側鎖が紙面より下に出ている場合には, 右まわりで側鎖下向の右巻骨格, 左まわりで側鎖上向の左巻骨格と, 4種類の I. PP. 骨格が生じる(第9図)⁶⁾*1。

骨格を平面に並べると側鎖の CH₃ 基は第6図の I-I-I の場合すべて紙面より下側に II-II-II の場合は上側に向く。I. PP. はこの二つ場合のみ考えればよい。

第8図 I. PP. 側鎖のつき方

第9図 I. PP. 鎖の巻き方

5. I. PP. の空間配置

5-1. 一つの鎖について

I. PP. の一つの鎖について考えると, C-C の単結合

*1 田所の図は鎖の方向下を正にとっているが, ここでは上を正の方向にとった。

距離 1.54 Å, 骨格の C—C—C 結合角は 114° である。
側鎖 CH₃ に関しては CH₃—C—C 結合角 110° である。

5-2. 空間群

先に述べたように I. PP. 単斜晶の空間群は C₂ か C₂/c 空間群である。

unit cell 中にいくつプロピレンモノマーが入るか考えねばならない。これは X 線回折の結果から

$$\text{密度} = \frac{(\text{モノマー分子量} / \text{アボガドロ数}) \times (\text{モノマーの数})}{\text{unit cell 体積}} \quad (3)$$

結晶性良好な I. PP. の密度は 0.92 g/cm³ である。
unit cell の体積は $a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$ の関係に (2) 式を入れれば良い。こうしてモノマーの数 11.8 を得る。この数の半端なのは 100% I. PP. でないものの密度を用いたためである。そこで 100% I. PP. については unit cell 中に 12 個のプロピレンモノマーが入っていることがわかる。1 本の I. PP. 鎖は unit cell 中に 3 ケの C₃H₆ を含むから、一つの unit cell 中に I. PP. 鎖が 4 個入っていることになる。

5-2-1. C₂ 空間群

C₂ 空間群を第 10 図に示す⁷⁾。C₂ 空間群は位置の数が四つなので、第 10 図の○の位置に一つずつ I. PP. 鎖を配置すればよい。

第 10 図 C₂ 空間群⁷⁾

今、側鎖が下向きで右巻ラセンの I. PP. 鎖を例にとると、一つの I. PP. 鎖の原子座標は第 2 表のごとくである。

第 2 表の x, y, z を第 10 図の関係に入れると, unit cell 中の I. PP. 鎖の座標が完全に求まる。第 2 表から $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ を求めると、側鎖下向き左巻ラセンの I. PP. 鎖になる。

I. PP. 単斜晶を C₂ 空間群として (001) 面上への投影を画くと、第 11 図のごとくである。第 11 図は紙面が c

第 2 表 unit cell 中の原子の座標¹⁾

	x	y	z
C ₁	-0.291 (0.709)	0.075	0.035
C ₂	-0.076 (0.924)	0.100	0.151
C ₃	-0.076 (0.924)	0.100	0.388
C ₄	0.290	0.075	0.465
C ₅	0.121	0.119	0.519
C ₆	0.121	0.119	0.756
C ₇	0.000	0.233	0.750
C ₈	-0.033 (0.957)	0.164	0.826
C ₉	-0.033 (0.957)	0.164	0.063

軸に垂直なので、b 軸はこの面内にあるが、a 軸は紙面に傾斜し、図上 $a \sin \beta$ の関係に縮小されている。

第 11 図において、I. PP. 鎖中 CH₃ 基の高さの関係を示した。その数値は紙面からの高さを表わし、ab 面からの高さではない。このため、図中 1 の上の CH₃ 基の高さ 7/12 に対し、1' の同位の CH₃ 基の高さは 5/12 となっている。これは紙面と a 軸の傾斜の違い $|a \cos \beta| = c/6 = c \cdot 2/12$ を示すもので、ちょうど 1 周期ずれているので、本当の z には違いはない。

第 11 図 C₂ 空間群としての I. PP. 単斜晶。

5-2-2. C₂/c 空間群

C₂/c 空間群を第 12 図に示す⁷⁾。正規の C₂/c 空間群は

第 12 図 C₂/c 空間群

位置の数は八つであり、I. PP. 鎖4本に対し、倍になってしまう。この場合には側鎖下向右巻と側鎖上向右巻が、側鎖下向左巻と側鎖上向左巻が統計的にまじりあって、平均的には unit cell 中に I. PP. 鎖が4本存在するといった構造を考えればよい。

I. PP. 鎖の原子配置は、第2表の値をとり、第12図に代入して全座標が得られる。これによると、第9図に導いた4種のI. PP. 骨格が全部現われる。

(001) 面への投影¹⁾。

第13図 $C_{2/c}$ 空間群としてのI. PP. の結晶構造。

第13図に $C_{2/c}$ に空間群による配置を示した¹⁾。実線部と点線部は x, y, z と $\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$ の関係にあり、このいずれかが現われる。

5-3. 構造因子¹⁾

構造因子は、水素原子を無視し、炭素原子について第2図の x, y, z を C_0 空間群では、

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum 4 f_c \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos 2\pi \left(hx + ky + lz + \frac{l}{4} \right) \\ &\quad \times \cos 2\pi \left(ky - \frac{l}{4} \right) \\ B &= \sum 4 f_c \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \sin 2\pi \left(hx + ky + lz + \frac{l}{4} \right) \\ &\quad \times \cos 2\pi \left(ky - \frac{l}{4} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$C_{2/c}$ 空間群では

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum 4 f_c \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{l}{4} \right) \\ &\quad \times \cos 2\pi \left(ky - \frac{l}{4} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

に代入すればよい¹⁾。 $C_{2/c}$ 空間群は本来なら $A = \sum 8 f_c \dots$ となるが、I. PP. の $C_{2/c}$ 構造は統計構造でI. PP. 鎖が4本しか入らないので $\sum 4 f_c \dots$ となる。

構造因子は C_0 では $F = (A^2 + B^2)^{1/2}$ 、 $C_{2/c}$ では $F = A$ となるわけであるが、温度因子 B を C_0 のとき $8.5 \text{ \AA}^2$ 、 $C_{2/c}$ のとき $7.5 \text{ \AA}^2$ として $\exp\{-B(\sin\theta/\lambda)^2\}$ の形で上述の下値に乘じた。また多重度を考慮して $F(hol)$, $F(h00)$, $F(0k0)$ については、 $\sqrt{2}$ で割ったものを構造因

子とした。

Natta の計算した結果を第3表に示す¹⁾。

第3表 ポリプロピレンの構造因子、実測値 F_0

と計算値 F_c の比較 F_0 は角度による補正を行なった後のX線回折強度の平方根。温度因子の補正は、 $C_{2/c}$ の時、 $B = 7.5 \text{ \AA}^2$ 、 C_0 の時は $B = 8.5 \text{ \AA}^2$ を用いた。多重度は $F(hol)$, $F(hoo)$, $F(oko)$ のとき、構造因子を $\sqrt{2}$ で割ったため、おりこんである¹⁾

hkl	F_0	F_c $C_{2/c}$	F_c C_0	hkl	F_0	F_c $C_{2/c}$	F_c C_0
0 2 0	—	<1	<1	2 16 0	—	6	8
1 1 0	55	62	61	1 17 0	—	5	5
0 4 0	54	55	54	5 7 0	9	9	9
1 3 0	64	61	60	4 12 0			
1 5 0	35	30	30	0 18 0	7	5	4
0 6 0				5 9 0			
2 0 0	18	19	19	4 14 0	—	3	4
2 2 0	34	29	28	2 18 0	—	7	7
2 4 0	—	6	6	6 0 0			
1 7 0	12	11	13	1 19 0	—	3	3
0 8 0	3	5	5	5 11 0			
2 6 0	10	14	14	3 17 0	—	<1	2
1 9 0	15	17	19	0 2 1	—	1	2
3 1 0				1 1 1	3	4	5
0 10 0	—	5	5	1 1 1	47	41	46
3 3 0	—	7	9	1 3 1	67	62	69
2 8 0	12	12	16	0 4 1			
3 5 0	3	6	6	1 3 1	12	12	14
1 11 0	—	2	7	1 5 1	7	8	10
2 10 0	9	9	9	0 6 1	—	2	10
3 7 0				2 2 1	6	9	20
0 12 0	10	9	9	1 5 1			
4 0 0	4	6	11	2 4 1	16	8	36
4 2 0				2 2 1			
3 9 0	12	13	15	1 7 1	14	7	30
1 13 0				1 7 1	—	4	5
4 4 0	—	3	11	0 8 1	18	21	25
2 12 0				2 4 1			
0 14 0	7	4	3	2 6 1	20	18	22
4 6 0				3 1 1			
3 11 0	—	3	8	2 6 1	13	1	12
4 8 0	7	8	7	1 9 1			
1 15 0	16	16	14	3 3 1	21	22	23
2 14 0				3 3 1			
0 16 0	12	9	10	1 9 1	—	2	2
5 1 0				2 8 1	17	20	29
3 13 0	13	13	14	0 10 1			
4 10 0				3 1 1	15	24	28
5 3 0	17	12	11	3 5 1			
5 5 0				3 3 1	—	7	7
				2 8 1			

第 3 表 (続)

hkl	F_o	$\frac{F_o}{C_{2/o}}$	$\frac{F_o}{C_o}$	hkl	F_o	$\frac{F_o}{C_{2/o}}$	$\frac{F_o}{C_o}$
3 5 1 } 1 11 $\bar{1}$ }	9	8	19	4 4 $\bar{1}$ — 1 13 $\bar{1}$ }	—	6	8
3 7 $\bar{1}$ — 1 11 1 } 2 10 $\bar{1}$ }	<1	13	16	2 12 $\bar{1}$ } 4 2 1 }	16	13	16
0 12 1 — 2 10 1 } 3 7 1 }	10	13	16	1 13 1 — 3 9 1 — 4 6 $\bar{1}$ —	—	5	6
4 2 $\bar{1}$ } 3 9 $\bar{1}$ —	11	14	15	2 12 1 — 4 4 1 —	—	3	3
	5	6			—	5	6
					—	1	2

第 3 表から, 一般的に $C_{2/o}$ 空間群から求めた $|F|$ は, C_o 空間群から求めたものより小さな値をとる。これは C_o の方が規則的構造で, $C_{2/o}$ の方が統計的に disorder を示す構造なことを示す。しかし両者の違いは余りなく, いずれの方が正しいという判断はできない。

Natta はさらに電子密度分布の計算を行ない, 第 14 図, 第 2 表にかかげた原子座標の正しいことを実証した。

等高線は $2e/\text{\AA}^2$ から $0.5e/\text{\AA}^2$ ごとにかいた。

第 14 図 $C_{2/o}$ 空間群として計算した I.P.P. の (001) 面への電子密度投影図。

このように, I. PP. 単斜晶については空間群が C_o であるか $C_{2/o}$ であるかの不確定性を除くと, ほとんど完全な結晶解析が, Natta の手によってなされている。

6. I. PP. の変態

I. PP. の変態について多くの人が提唱しているが, その代表的なものは, Padden, Keith らの球晶による分類^{3), 8)}, Addink, Beintema による結晶構造的分類⁹⁾ である。

6-1. 球晶による変態

Padden, Keith らは I. PP. の球晶成長を調べて, 次の五つの変態を分類した^{3), 8)}。

I 型……単斜晶。134°C 以下で発生。複屈折 $+0.003 \pm 0.001$

II 型……単斜晶。138°C 以上で発生。複屈折 -0.002 ± 0.0005

Mix 型……単斜晶。138°C 付近でみられ, +, - の複屈折の混合晶。

III 型……六方晶。128°C 以下で I 型中にまじって発

生。複屈折 -0.007 ± 0.001

IV 型……六方晶。III 型に似て, 鱗片状模様。

結晶構造的には I, II, Mix 型の区別はつかない。

III, IV 型も同様である。これらの偏光顕微鏡写真を写真 3, 4 に掲げる。

(1) I 型球晶 (Padden, Keith)

(2) II 型球晶

写真 3. 単斜晶変態 (偏光顕微鏡クロスニコル)

(1) III 型球晶 (Padden, Keith)

(2) IV 型球晶 (Padden, Keith)

写真 4 六方晶球晶 (偏光顕微鏡クロスニコル)

6-2. 結晶構造による分類

Addink, Beintema らは Schooten らの分別した I. PP. 試料の X 線回折を行ない、四つの変態を見出した⁹⁾。

6-2-1. α 変態

Keith の I, II 型球晶がこれに相当し、今までに述べた単斜晶である。

6-2-2. β 変態

Isotacticity のよいものにみられる。いわゆる六方晶変態である。(第4表)

Keith らは $a=12.74\text{\AA}$, $c\approx 6.35\text{\AA}$ の六方晶で、右、左ラセンの I. PP. 鎖が交互に並んだ構造を考えた³⁾(第15図)。

第4表 I. PP. β 変態の X 線回折

2θ (Cu-K α)	d ($\text{\AA}$)	強度	$h\ k\ l$	
			Addink ら	Keith ら
16.3°	5.5	S	100	200
21.2°	4.2	m	101	201

第15図 Keith の六方充てん (メチル基の位置のみ示す。)

しかし Addink らは第15図の場合、六方充てんでなく斜方晶にしかなりえず、まだ図中……線で示したところの隣接メチル基間距離が $3.6\text{\AA}$ となり、1個のメチル基の van der Waals 半径 $2\text{\AA}$ から考えられる最短距離 $4\text{\AA}$ より小さいため、このような充てんが事実上不可能なことを示した。

Addink らは β 変態の unit cell は全部右ラセンのみ、あるいは左ラセンのみの I. PP. 鎖から成り、かつ単斜の C_2/c の場合同様、側鎖上向きと下向きが統計的にまじりあった構造であるとした。

三方晶系、空間群は $P3_121-D_3^4$ あるいは $P3_221-D_3^6$ で $a=6.38\text{\AA}$, $C=6.33\text{\AA}$, 同一方向のラセン回転の I. PP. 鎖が各頂点に存在する。彼等らの論文に Anacclinic, Cataclinic とあるのは、それぞれ側鎖上向、側鎖下向の意である(第16図)。

第16図 I. PP. β -変態の結晶構造の(100)面への投影。(側鎖下向(A)と上向(C)の鎖がまじりあっている。)

Addink らの考えに基づいて原子座標を求めると第5表のごとくである。

第5表 I. PP. 六方晶の原子座標

$P\ 3_121$ $\odot$			$P\ 3_221$ $\odot$		
x	y	z	x	y	z
-0.345, -0.345, 0		$\bar{x}, \bar{x}, 0$	-0.345, -0.345, 0		$\bar{x}, \bar{x}, 0$
		$x, 0, 1/3$			$x, 0, 2/3$
		$0, x, 2/3$			$0, x, 1/3$
0.147, 0.049, 0.407.....		x, y, z	0.147, 0.049, 0.339.....		x, y, z
		$y-x, \bar{x}, 2/3+z$			$y-x, \bar{x}, 1/3+z$
		$\bar{y}, x-y, 1/3+z$			$\bar{y}, x-y, 2/3+z$
		$x-y, \bar{y}, 2/3-z$			$x-y, \bar{y}, 1/3-z$
		$\bar{x}, y-x, 1/3-z$			$\bar{x}, y-x, 2/3-z$
		$y, x, \bar{z}$			$y, x, \bar{z}$
0.147, 0.049, 0.650.....		x, y, z	0.147, 0.049, 0.582.....		x, y, z
		$y-x, \bar{x}, 2/3+z$			$y-x, \bar{x}, 1/3+z$
		$\bar{y}, x-y, 1/3+z$			$\bar{y}, x-y, 2/3+z$
		$x-y, \bar{y}, 2/3-z$			$x-y, \bar{y}, 1/3-z$
		$\bar{x}, y-x, 1/3-z$			$\bar{x}, y-x, 2/3-z$
		$y, x, \bar{z}$			$y, x, \bar{z}$

基本になる原子は3種である。

この結晶解析はわずか2本の回折線から得たものにしては不十分である。しかし、最近、静岡大藤原らが配向結晶化法によって、純粋の β 変態試料を得ているので¹⁰⁾、完全な結晶解析がなされるのも時間の問題である。

筆者の実験によると、六方晶変態は右、左ラセンのI. PP. 鎖が交互に出る構造の方が考えやすい^{11), 12)}。この点についてはさらに検討をしたいと思う。

6-2-3. γ -変態

低分子量の試料にのみ見られる。Polymer chain の高度の動きやすさが、この変態のできる条件である。かなりの反射線が観測されながら、指数配当をなされていない(第6表)。

第6表 I. PP. γ -変態のX線回折⁹⁾

2θ (Cu-K α)	d (Å)	強度
13.8°	6.4	m
15.3°	5.8	mw
20.2°	4.4	vs
28.1°	3.18	w
32.0°	2.80	mw
35.3°	2.54	m
36.5°	2.46	w
40.6°	2.22	w
42.6°	2.12	mw

6-2-4. δ -変態

抽出によってアイソタクチックな物質のバルクから分離された Amorphous 物質を多量に含んだ試料中にのみ観測される。

シンジオタクチック・PP. と類似しているため、I. PP. の δ 変態とみるか、シンジオタクチック・PP. なのか区別しにくい。最近では同一なものと考えられる(第7表)。

第17図 シンジオタクチックポリプロピレンのX線ガイガー・スペクトル (Cu-K α 線使用)¹³⁾

6-3. 擬六方変態

6-1,2 におちた I. PP. の変態として擬六方(スメクチック)変態がある。これは Natta の考え方によると、 $a \approx 6.5\text{Å}$, $c \approx 6.5\text{Å}$ の六方晶 unit cell 中に右、左ラセンの I. PP. 鎖がまじりあって第18図のように配列したものである¹⁴⁾。

このスメクチック変態は、70°C以下で冷延伸したときや、熔融した I. PP. を急冷したときにみられる。比重は0.88 ぐらいである。

第18図 擬六方 I. PP. の構造¹⁴⁾

第7表 I. PP. の δ 変態とシンジオタクチック・PP. のX線回折

δ 変態 ⁹⁾				Syndiotactic・PP.				
2θ (Cu-K α)	d (Å)	Int.	hkl	2θ (Cu-K α)	d (Å)	Int.* obs.	Int.** cal.	hkl
12.5°	7.1	s	200	12.2°	7.25	vs	s	200
16.1°	5.5	m	110	16.4°	5.39	s	m	110
16.9°	5.25	s	201	17.1°	5.18	w	s	201
				20.4°	4.36	vs	s	111
25.0°	3.56	w	400	24.5°	3.63	w	w	400
				30.6°	2.92	—	vw	020

* Natta の data (第17図) から推定した強度¹³⁾

** 栗屋の計算したもの

7. I. PP. 単結晶

7-1. Rånby の単結晶¹⁵⁾

I. PP. の単結晶をつくるのはきわめて困難である。これに成功したと最初に発表したのが Rånby である。 n -ヘキサン、 n -ヘプタンおよび n -ベンゼンで抽出したきわめて純度の高い I. PP. を用いて、 p -キシレンに溶解、60°C の温度で単結晶をつくった (写真5)。

写真 5 Rånby の単結晶¹⁵⁾ (電子顕微鏡)

I. PP. 鎖は右巻、左巻の2種のラセンをもち、斜方晶のポリエチレンより対称性の悪いいためか、ポリエチレンのような整った単結晶は得られにくい。

7-2. Kargin らの単結晶¹⁶⁾

ソビエトの Kargin らは I. PP. を 0.01~0.05% のキシレン溶液にし、沸騰させてから魔法びん中で2~3週間かけて室温まで徐冷し、単結晶を得たという。

7-3. Geil の単結晶¹⁷⁾

Geil は I. PP. を溶融状態から結晶化してつくった film から単結晶、あるいは Spiral growth の結晶を得た。写真6はその1例である。

写真 6 ポリプロピレンを溶融結晶化してつくったフィルム中にみられたラセン成長 (Geil)¹⁷⁾

こうして得た単結晶の電子線回折は六角形模様を呈している。

7-4. 小林の単結晶⁵⁾

I. PP. を溶液から析出させると、写真7のようなデンドライトを生じる。これの電子線回折をとると、写真2のごとくで、このデンドライトは単結晶的構造なことがわかった。

写真 7 小林の単結晶⁵⁾ (○の所の電子線回折は単結晶構造を示した)

8. Folding について

ポリエチレンの結晶は第 19 図のような folding を示している。では I. PP. の結晶についてはいかに考えたらよいか。

もし第 20 図のように folding してゆくものと考えたらどうであろうか。今 C_6 空間群で図中の 1 を側鎖上向右巻とすると、2 は側鎖上向左巻である。しかし、1 の側鎖上向右巻が fold して方向をかえると、側鎖下向右巻となるはずで、2 の側鎖上向左巻と食違う。だが 1 の側鎖上向右巻は C—C—C ジグザグ面に対し側鎖が上にでているもので、2 の側鎖上向左巻、1 の裏返し側鎖下向右巻はともに、ジグザグ面に対し側鎖が下にでているものである。そこで fold による方向換えは、C—C—C 面に対し側鎖が上側か下側かということが問題になり、fold してから、ラセンの巻き方が右巻きが左巻きになるなど、逆になっても、それは本質的に差はないのだと考ええると、第 20 図において、 C_6 空間群をとっても 1-2-1' といったつながりをして矛盾はない。 $C_{2/c}$ 空間群の場合でも、fold した後、ラセンの巻き方が逆にならなくてはならない。

六方晶について Addink の考えをとった場合、一つの unit cell 内では、皆ラセンの巻き方は同じなので、fold してからの鎖のつながり方は、ずっと自由度をもっている。

I. PP. の単斜晶単結晶がデンドライトのようなものしか得られず、Geil が六方晶でかなりみごとな単結晶を得たのは、この fold した後、ラセンの向きが逆にならなければならないか、そのままですむかといった性質に基く

のであろうか。しかし、I. PP. の folding の方法は全くおくそくの段階で、ポリエチレンの場合のようなみごとにな見解が全く得られていないのは残念である。

第 19 図 ポリエチレン鎖の折り返しかた (Folding)。1 つの面 (Fold 面) に沿って折り返しをくりかえされる。

第 20 図 I. PP. 鎖の折り返しかた (Folding) の可能性。

9. 結 言

I. PP. の結晶構造について、おもに Natta の論文¹⁾を中心にまとめてみた。I. PP. の赤外吸収などの解説はすでに田所氏などの手によって本誌にのせられているが、X線回折的な結晶構造はかなり不十分なもののしかの

せられていない。これは冒頭に述べたように、Natta の発表した論文があまりにも特殊な本であったために他ならない。そこで、この論文を骨にして、結晶構造の問題に終始した次第である。そして、それに関連した結晶化度の問題にも当然ふれるべきであるが、紙数がかなりのものになったので、これで筆をとどめる。

文 献

- 1) G. Natta, P. Corradini: *N1 del Supplemento al 15, Serie X, del Nuovo Ciment*, 40 (1960)
- 2) G. Natta: *Angew. Chem.*, 68, 393 (1956)
- 3) H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff: *J. Appl. Phys.*, 30, 1485 (1959)
- 4) 栗屋 裕: 日化, 82, 1575 (1961)
- 5) 小林恵之助: “高分子の物性”, 218 (1962) 化学同人
- 6) 田所宏行, 茶谷陽三: “高分子の構造と物性” 61 (1963) (丸善)
- 7) International Tables for X-ray Crystallography, 1, Symmetry Groups, (1959) (Kynoch Press)
- 8) F. J. Padden, H. D. Keith: *J. Appl. Phys.*, 30, 1479 (1959)
- 9) E. J. Addink, J. Beintema: *Polymer*, 2, 185 (1961)
- 10) 藤原靖名, 吉田稔穂: 高分子学会第 12 回年次大会 (東京), 1963 年 5 月 25 日,
- 11) 栗屋 裕: 日化, 83, 865 (1962)
- 12) 栗屋 裕: 高化, 20, 1 (1963)
- 13) G. Natta: *J. American Chem. Soc.*, 84, 1488 (1962)
- 14) G. Natta: *Makromol. Chemi.*, 35, 93 (1960)
- 15) B. G. Rånby et al: *J. Polymer Sci.*, 44, 349 (1960)
- 16) V. A. Kargin et al: *Visoko Moleculanle Soedineniya*, 2, #8, 1278 (1960)
- 17) P. H. Geil: *J. Appl. Phys.*, 33, 642 (1962)

会費・購読費の納入について

39 年 12 月 31 日で下記の方々が会費切れとなります。至急ご納入下さい。

a. 該当者

- i) 昭和 39 年度上期より 1 カ年間 (昭和 39 年 1 月 ~ 39 年 12 月) の会費または購読費を納めている方
- ii) 昭和 39 年下期のみ (昭和 39 年 7 ~ 12 月) の会費または購読費を納めている方
- iii) ただし、正会費の場合、会費改正により、39 年下期分 (7 ~ 12 月) を旧会費 (600 円) で納めている方がかぎり、不足分として 200 円 納めていただきます。

b. 送金方法

- i) 本誌とじ込みの振替用紙を使用されるのが最も便利です。その他現金、小切手、為替などの場合は必ず書留でお送り下さい (書留以外の場合、事故発生があっても責任は負いません)。
- ii) 振替用紙の通信欄には、氏名・会員番号・送金の明細を必ずご記入下さい。

- iii) 送付先は 高分子学会会員課 (東京都中央区日本橋本町 3-9 繊維会館 2 階)
電話によるお問合せは直接会員課へねがいます。
東京 (253) 8703・(251) 5545

c. 金 額

(円)

	1 カ年 (昭和 40 年上期 昭和 40 年下期)	半カ年 (昭和 40 年上期)
正会員会費	800 (上期) 800 (下期)	800
会費改正による不足分	39 年下期 200	39 年下期 200
「高分子化学」購読費	1,320	660
「海外高分子研究」購読費	1,800	900