— 論 文 —

熱 分 解 ポ リ プ ロ ヒ レ ン の 結 晶 性

(昭和 45 年 2 月 4 日 受 理)

石 塚 修・岡 本 正 雄・菅 野 慶 樹^{*1}

300°C で熱分解したポリプロピレンを各種の溶剤で分別して 13 個の分別物を得た。これらについて、諸性質の分子量依存性、特定結晶型の生成条件、結晶型間の互変性および結晶の溶解性について、主として示差熱、X線、赤外を用いて調べた。その結果、 γ 結晶の生成は分子量 2000 以下のものが特に有効であること、しかしその場合でも溶液結晶化を行えば α 結晶が生成すること、両者の融点の中間の温度での熱処理による結晶の消長から α は融点以下の温度での熱処理では二次結晶化によって一層強められること、これに反して、 γ は α の融点以上の温度での処理すなわち熔融徐冷でのみ生成すること、しかし熔融結晶化しても、冷却速度が早ければ α が生成することなどがわかった。また、同一分別物から出来た結晶でも α と γ では溶解挙動が異なり、 n -ヘキサン可溶分からの γ はもはや同溶剤 (bp 68°C) に溶けず 97.5°C でキシレンに溶けることも見出した。これは γ 結晶の定量に役立つと思われる。

1 緒 言

ポリプロピレン (以下 PP と略称) の結晶に関して、すでに数種の変態の存在が報告されている¹⁻³⁾。それらの変態のうち、特に γ 型については低分子量のアイソタクチック PP^{2,4)}、ステレオブロック PP⁵⁾ および高圧結晶化 PP⁶⁾ においてその存在が認められている。本研究においては、熱分解によって生成した低分子量 PP から溶剤分別法によって分別物を得、これらについて分子量、赤外線吸収スペクトル、X線回折強度曲線、融点、示差熱曲線、溶解減量を求めた結果、 γ 型の生成条件特に分子量の影響、 α 変態との変換性、 α および γ 結晶の溶解性について知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 未処理試料

市販の PP (数平均分子量 160000) をあらかじめ四塩化炭素、エチルエーテルおよび n -ヘプタンによってその含有する添加物および低結晶性部分を除去した後で熱分解用試料とした。

2.2 熱分解および分別

熱分解は窒素置換の後、真空中で温度 300°C で 20 時間行なった。この分解物は二分して、一つはメタノール、アセトン、エチルエーテル、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、ベンゼンで逐次分別し、他は n -ヘキサン可溶分を n -ペンタンで、また不溶分は n -ヘプタンで分別した。前者から 9 個、後者から 4 個の分別物を得た。なお、抽出はソックスレー抽出器でガラスフィルターを使用し 24 時間行なった。また、上記有機溶剤はアイオノール 0.1% を添加して用いた。分別要領を図 1 に示す。

図 1 分別方法

2.3 分子量測定

未処理および分別試料の分子量の測定は粘度法によった。溶剤にはデカリンを、粘度計は Ubbelohde 型を用い、135°C で測定し、次式によって分子量を求めた。 $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M_n^{0.8}$ 、溶剤には抗酸化剤としてアイオノール 0.1% を加えた。

2.4 X 線回折

理学電機社製の X 線回折装置によって、試料は粉末として回折強度曲線を得た。

2.5 赤外線吸収スペクトル

日立製作所製 EP-G 2 型を用い、974 cm^{-1} を基準バンド、997 cm^{-1} をラセン含量に比例する吸収バンドとし、 D_{997}/D_{974} を結晶性の目安とした⁶⁾。また、888 cm^{-1} を $R_1R_2C=CH_2$ 結合に対応する吸収バンド⁶⁾とし、 D_{888}/D_{974} を求めた。試料調製は大部分は錠

6) J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 302 (1960).

*1 Osamu ISHIZUKA, Masao OKAMOTO, Keiju KAMNO 山形大学工学部：山形県米沢市。

- 1) H. D. Keith, F. T. Padden, Jr., N. N. Walter., H. W. Wyckoff, *J. Appl. Phys.*, 30, 1485 (1959).
- 2) E. J. Addink, J. Beintema, *Polymer [London]*, 2, 185 (1961).
- 3) A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromol Chem.*, 75, 134 (1964).
- 4) M. Kojima, *J. Polym. Sci., A-2*, 6, 1255 (1968).
- 5) J. L. Kardos, A. W. Christiansen, E. Baer, *J. Polym. Sci., A-2*, 4, 777 (1966).

剤法にしたがい、未処理試料はホットプレスによるフィルム法を、*n*-ペンタン可溶分以下は岩塩セル法を用いた。

2.6 融点測定

加熱ステージ付きの偏光顕微鏡下で結晶の消失する温度を求めて融点とした。融点下約 40°C 以内の昇温速度は 1°C/min とした。また、ディラトメーターによる測定も一部併用したが、両方法の結果はよい一致を示した。

2.7 密度

水-メタノール系の密度勾配管を用い、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で行なった。

2.8 示差熱曲線および熱処理

理学電機社製差動熱量計 THERMOFLEX CAT No. 8001 を用いた。規準物質としては酸化アルミニウムを用い、試料は粉末として用いた。熱処理は真空下または窒素気流下で恒温槽中に試料の入った試験管を沈めて行なったが、一部は予備的に熱処理効果をみるために測定装置内で熱処理を行なった。

4 結果と考察

3.1 分別物の性質

各分別物の分子量、融点、 D_{997}/D_{974} 、 D_{888}/D_{974} を表 1 に示す。分子量と融点、 D_{997}/D_{974} および D_{888}/D_{974} との関係を図 2、3 および 4 にそれぞれ示す。熱分解に相応して末端二重結合が増加し、また、それに伴ってラセン含量が減少することがわかる。

3.2 X線回折による分別物の結晶型

すでに知られている^{2,3)} α 結晶と γ 結晶の X 線回折強度曲線 (図 5) 上の違いは、(1) α の最も強いピークは $2\theta = 14.15^\circ$ にあるが、 γ のそれは $2\theta = 16.75^\circ$ にある、(2) γ は $2\theta = 20.09^\circ$ に α にない強いピークがある、(3) γ は $2\theta = 15.00^\circ$ にピークがあるなどである。これらの 3 点に注目して結晶型を判断した。その結

表 1 分別物の諸性質

分別物	分別方法	分子量	融点 (°C)	D_{997}/D_{974}	D_{888}/D_{974}
分解蒸溜分				0.25	5.0
メタノール可溶分	I		30~40	0.23	2.4
アセトン可溶分	I	1,000	60~74	0.27	
エーテル可溶分	I	1,200	87~90	0.29	0.62
<i>n</i> -ペンタン可溶分	I	1,400	114	0.63	0.97
<i>n</i> -ヘキサン可溶分	I	2,100	143	0.85	0.67
"	II	2,600	146	0.97	0.45
<i>n</i> -ヘプタン可溶分	I	7,500	157	0.96	0.34
{ベンゼン可溶分	I	4,500	152.5	0.92	0.42
{ " 不溶分	I	6,000	157.5	0.98	0.43
<i>n</i> -ヘプタン可溶分	II	7,000	156		
残渣	I	13,000	163	1.00	0.21
未熱分解物		160,000	170	0.82	0

図 2 分別物の分子量と融点

果を表 2 に示す。これらの結果から各分別物は抽出溶液から結晶化沈殿した状態では、分子量によらず α 型である。これらの α のうち、分子量が約 2,000 以下のものは溶融後徐冷すれば完全に γ 型に変わる。しかし、分子量 4,000 程度になれば同じ処理をしても完全には γ 型にならず、両者が混在する。また、それ以上に分子量が大きくなれば、それに伴って γ の割合は減少し、分子量が 10,000 を越えるようになれば γ は現われにくくなる。

3.3 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変化

n-ヘキサン可溶・*n*-ペンタン不溶の分別物の示差熱曲線は図 6 に示すように、抽出沈殿後初回の測定結果と引き続きそのままの

図 3 分別物の分子量と結晶性 (IR による)

図 4 分別物の分子量と二重結合

図 5 α 型と γ 型結晶の X 線回折強度曲線

— : α (*n*-ヘプタン不溶分溶液結晶化)
 : γ (*n*-ヘキサン可溶分溶液結晶化)

表 2 各分別物の結晶型とその変化

試料	分別方法	分子量	処理	結晶型
1 未熱分解物		160,000	溶融熱処理	α
2 熱分解物		7,200	溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
			溶液沈澱	α
3 <i>n</i> -ヘプタン残渣	I	13,000	溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
	II		"	α
4 <i>n</i> -ヘプタン可溶分	I	7,500	未処理	α
	II	7,000	溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
	II		未処理	α
	II		溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
5 ベンゼン不溶分	I	6,000	未処理	α
	I		溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
6 ベンゼン可溶分	I	4,500	未処理	α
	I		溶融熱処理	$\alpha + \gamma$
7 <i>n</i> -キサン可溶分	I	2,100	溶融熱処理	γ
	II	2,600	未処理	α
	II		熱処理	α
	II		溶融熱処理	γ
8 <i>n</i> -ペンタン可溶分	I	1,400	溶融熱処理	γ
9 <i>n</i> -ペンタン可溶以下	II		未処理	α
	II		溶融熱処理	γ
10 エーテル可溶分	I	1,200	溶融熱処理	γ

表 3 各分別物の示差熱曲線のピークの位置

分別物	初回値 (°C)	第二回値 (°C)
エチルエーテル可溶分	110	97
<i>n</i> -ペンタン可溶分	127	117
<i>n</i> -ヘキサン可溶分	140	132
<i>n</i> -ヘプタン可溶分	152	143
残渣	164	160
未処理試料	171	160

条件で測定を繰り返した場合の結果は異なってくる。他の分別物についても同様で、表 3 にそれらの結果を示す。すでに述べた結果 (表 2) から初回測定後の試料は α 型から γ 型に変わっていることが期待されるが、上記の *n*-ヘキサン可溶分を測定装置とは別に調製した恒温槽を用いて、表 3 のどちらの温度よりも低い温度である 120°C で 3 時間およびどちらの温度よりも高い温度である 150°C で 0.5 時間熱処理を行ない、未熱処理試料とともに示差熱曲線を求め、また X 線回折強度を求めた。示差熱曲線は未熱処理試料と 120°C 熱処理試料はともに図 6 の初回測定のそれとまったく同じ経過をたどり、同じ位置にピークを示す。これらに対して、150°C 熱処理試料は第 2 回測定の曲線と同じであることを示す。X 線の結果は図 7 に示す。未熱処理試料は明らかに α 型であって、120°C、3 時間の熱処理で α 型の結晶はさらに二次結晶化によって強化されるが、 γ の生成はまったくなく、 γ 型の結晶は α の融点以上の温度での熱処理後 (すなわち、溶融徐冷後) にのみ生成する。また、少なくともこの分別物については示差熱曲線の二つのピークのうち高温ピークは α の融点に、低温のは γ のそれに対応させることができる。

3.4 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変化

図 6 において、 γ 型結晶の存在を示す試料を示差熱分析装置内

図 6 *n*-ヘキサン可溶分の繰り返し測定による示差熱曲線
(a): 初回, (b): 第 2 回, (c): 138°C に 1 時間保持後

図 7 *n*-ヘキサン可溶分の X 線回折強度

—: 未処理, ---: 120°C, 3 hr 処理,: 150°C, 0.5 hr 処理

で、 α の融点と γ の融点の中間の温度で熱処理することによって、次の測定には γ の融点のピークのほかにそれよりも高温側にピークが現われることがわかる。これは多重化現象⁷⁾とも考えられるが、結晶型に変化があるかどうかをみるために、180°C で溶融徐冷後、前節と同様恒温槽内で融点間の温度で熱処理した試料、その後再び溶融徐冷した試料について示差熱曲線と X 線回折強度曲線を求め、それぞれ図 8 と図 9 に示す。示差熱の結果は装置内で処理測定した場合と同様である。これらの X 線の結果は、溶融徐冷で得た γ 型に、 α 型融点よりも低い γ 型融点よりも高い温度で熱処理をほどこすことによって新たに α 型が加わってくることを示している。これは γ 結晶がその融点以上の温度で、準位の低い結晶粒子から部分融解を起こし、すでに存在していた非晶部分とともに α 型に再結晶化すると考えることができるが、さらに熱処理を加えても、それによって α および γ のピークがそれほど変化していないことから非晶部分の二次結晶化によるものと考えた方が妥当と思われる。これらの試料についての赤外線スペクトル上の変化は認めることはできなかった。

3.5 冷却速度の影響

溶融状態からの冷却の影響をみるために、恒温槽内で 180°C で 1 時間溶融後、10~5°C/hr で室温まで徐冷した試料と、-12°C に急冷した試料を調製して、これら二種の試料の示差熱曲

図 8 *n*-ヘキサン可溶分の熱処理による示差熱曲線の融解ピークの変化

(a): 未処理, (b): 180°C で溶融後徐冷; (c): (137°C, 1 hr + 138°C, 0.75 hr) 熱処理, (d): 再溶融 (180°C) 後徐冷

7) 吉本, 宮城, 工化, 69, 1771 (1966).

図 9 n -ヘキサン可溶分の熱処理による X 線回折強度曲線の変化

—: 180°C で溶融後徐冷, ---: 137°C, 1 hr 熱処理,: さらに 138°C, 0.75 hr 熱処理

図 10 n -ヘキサン可溶分の溶融後の急冷, 徐冷による示差熱曲線の変化

(a): 未溶融, (b): 溶融後徐冷
(c): 溶融後急冷

図 11 n -ヘキサン可溶分の溶融後の急冷, 徐冷による X 線回折強度曲線の変化

—: 徐冷, ---: 急冷

線と X 線回折強度曲線を求めた。示差熱曲線 (図 10) では急冷の場合にはピークが二つ現われる。X 線の結果 (図 11) では急冷試料では α が強く、示差熱から予想されるほどの γ はみられない。これについては、急冷試料には冷却の部分的不均質の影響が考えられる。

3.6 γ 結晶の溶解性

熱分解 PP の抽出分別において、 n -ヘキサンによる抽出時のガラスフィルターの温度は 67.5°C であった。すなわち、 n -ヘキサン可溶分別物の結晶は 67.5°C で n -ヘキサンの溶解したわけである。しかし、これを溶融後徐冷して γ 結晶を生成せしめた上で n -ヘキサン抽出を行なうと抽出減量は 23.0% にすぎない。この

抽出減量は γ 結晶以外のもの、例えば α 結晶あるいは非晶部分の溶出と考えられる。この γ 結晶からなる溶融徐冷試料 (密度 0.9133) をキシレン中で加熱昇温して行くと 97.5°C で溶解した。 α 結晶からなる試料 (0.9100) の溶解温度と 30°C の差がある。このことを利用して両者の分離すること、また γ 結晶を定量することが可能と考えられる。

(1968 年 10 月, 日本化学会および化学関係協会連合大会発表)

最後に、実験に協力された小幡茂信、今野公蔵の両氏に感謝の意を表する。