細構造への影響によって、TSの方がTIより部分融解再結晶化を起こし易く、また、再結晶化したより熱力学的に安定な構造がひきつづいて再融解することによってピークII'が現われたものと考えられる。

TI, TS, HSの急冷試料を120°Cで熱処理した場合に約130°Cに吸熱ピークが現われたが、その吸熱ピークの大きさはHS>TS>TIの順であった。つぎにTI, TS, HSの0.1°C/min徐冷試料を120°Cで熱処理した場合、TIとTSは未処理試料とほとんど

と変わらなかったのに対して、HSは未処理試料の135°Cの吸熱ピークが111°Cと135°Cの吸熱ピークに分割された。

TIを降温速度が1/3°C/min~1°C/minで徐冷結晶化させた場合に六方晶変態が生成し、153°C~155°Cに吸熱ピークが現われた。とくに降温速度が1/3°C/minの場合が顕著であった。TSの徐冷結晶化では六方晶変態の生成が認められなかった。HSを0.1°C/minで徐冷結晶化させた場合に γ 変態が発生し、153°Cに吸熱ピークが現われた。

抽出分別ポリプロピレンの等温結晶化に及ぼす分子量の影響^{*1}

(昭和45年2月2日受理)

前田 勝啓^{*2}・金綱 久明^{*3}

抽出分別ポリプロピレンの等温結晶化に及ぼす分子量の影響について熱解析的研究を行なった。その結果次のようなことが明らかとなった。

- 1) Nattaの方法によるPPの抽出分別物の中で、最も立体規則性の高いトルエン不溶分について、196°Cで1時間融解したのち155°Cで120時間等温結晶化してから急冷した試料を、キシレンを用いて抽出分別した。その結果、得られたキシレン不溶分はトルエン不溶分よりも高結晶性であることが示された。
- 2) 分子量がほぼ等しい抽出分別物の間には、キシレン可溶・トルエン不溶分(XS)の融点はキシレン不溶分(XI)より低く、トルエン可溶・*n*-ヘプタン不溶分(TS)より高い。
- 3) キシレン不溶分の分別物について、最も高い平衡融点は $232 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。
- 4) 平衡融点および融点の分子量依存性が認められた。
- 5) サーモグラムに現われた主融解ピークは155°C以上の等温結晶化によって二重ピークとなった。
- 6) 結晶化温度が120~130°Cにおける等温結晶化機構について熱解析した。その結果、半減期 $t_{1/2}$ は分別物の分子量に依存した。分子量のほぼ等しい分別物について、XSの $t_{1/2}$ はXIよりも長く、TSよりも短かった。
- 7) 結晶化速度(半減期 $t_{1/2}$ の逆数)の温度係数から求めた界面自由エネルギー σ は6.2~15.5 erg/cm²であった。

1 緒 言

前報¹⁾において、Nattaの方法によるポリプロピレン(以下PPと略す)の抽出分別物²⁾を各種熱処理した試料について熱解析とX線回折とを行なった結果、PPの結晶性におよぼす立体規則性の影響が明らかになった。

本報では、Nattaの方法による抽出分別物の中で最も立体規則性の高いトルエン不溶分について、196°Cで1時間融解した後155°Cで120時間等温結晶化してから急冷した試料を、キシレンを用いて抽出分別した。その結果、キシレン不溶分はトルエン不溶分よりも高結晶性であることが熱解析によって示された。PPの*n*-ヘプタン不溶分をトルエンとキシレンにより抽出分別した分別物は、熱解析によって結晶性の相違が明らかにされた。しかし、これらの分別物は平均分子量 M_v の差が認められたので、各抽出分別物について結晶性におよぼす分子量による影響を検討す

る必要があり、これらの抽出分別物を分子量分別した。

このような分子量分別物の等温結晶化試料を熱解析した結果、(1) PPの融点は分子量依存性があること、(2) 分子量がほぼ等しいような抽出分別物の融点は、キシレン不溶分>キシレン可溶・トルエン不溶分>トルエン可溶・*n*-ヘプタン不溶分の順序で低下するような傾向が認められたが、しかし、明確な差は現われなかった。(3) キシレン不溶分の中で最も高分子量の分別物について、Hoffman-Weeksの方法にしたがって求めた平衡融点 T_m° は $232 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。同様な方法によって各分子量分別物について求めた平衡融点 T_m° の逆数と分子量 M_v の逆数との関係を、 $1/M_v \rightarrow 0$ に外挿して得られた T_m° は $213 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。(4) 結晶化温度が155°C以上における等温結晶化試料について、融点近傍における主融解ピークは二重ピークとなった。(5) 等温結晶化過程を熱解析した結果、PPの等温結晶化速度は分子量依存性が認められた。 $\ln(1/t_{1/2})$ は $(T_m^\circ/T_c)(1/\Delta T)^2$ に対して図示するとほぼ直線上にプロットされた。その直線の傾斜から求めた界面自由エネルギー σ は6.2~15.5 erg/cm²であった。

以上のような実験事実を考察した結果、抽出分別ポリプロピレンの等温結晶化におよぼす分子量の影響について興味ある知見が得られたので、これについて報告する。

*1 この報文を「ポリプロピレンの結晶性に関する熱解析(第2報)」とする。

*2 Katsuhiko MAEDA 元工業技術院繊維高分子材料研究所、現東京芝浦電気株式会社総合研究所精密加工研究センター：神奈川県川崎市小向東芝町。

*3 Hisaaki KANETSUNA 工業技術院繊維高分子材料研究所：神奈川県横浜市神奈川区沢渡。

1) 前田勝啓、金綱久明、工化、73、1407 (1970)。

2) G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 14, 143 (1954)。

3) J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Research NBS*, 66 A, 13 (1962)。

2 実験方法

2.1 試料の調製

Avisun 1014 を前報で述べた方法と次に述べる方法とにより、*n*-ヘプタン、トルエン、キシレンを用いて抽出分別した。分別物は、(1) トルエン可溶・*n*-ヘプタン不溶分 (以下 TS と略す)、(2) キシレン可溶・トルエン不溶分 (以下 XS と略す)、(3) キシレン不溶分 (以下 XI と略す) の 3 種類である。

XI はトルエン不溶分 (以下 TI と略す) を 196°C で 1 時間融解してから 155°C で 120 時間等温結晶化後急冷したのち、窒素気流中でキシレンを用いて 4 時間抽出分別した時の残渣である。

以上の 3 種類の抽出分別物をさらにキシレン-ポリエチレングリコール液系の分別沈殿によって分子量分別した。PP のキシレン溶液における PP の初濃度は 1 g/100 ml であった。沈殿剤としてポリエチレングリコール #200 を使用した。溶液の温度が 110°C 以下とならないように注意して、沈殿剤を溶液によくかきまぜながら添加した。所定の量の沈殿剤を滴下したのち、液温を 130°C に保って白色の沈殿物を完全に溶解させた。その後徐々に降温して溶液の温度が 120°C となったとき、温度を一定に保ちながら溶液を静置した。溶液の表面に薄く層状にたまった白色沈殿物をサイフォンによって分取した。分別区分数は各抽出分別物について 13~15 区分とし、そのうちの 6 または 7 区分ずつを実験用試料として用いた。

2.2 等温結晶化法

試料をガラス細管 (内径約 3 mm, 肉厚 0.5 mm 以下) 内に真空減圧下 (10^{-4} mmHg) で封じ込み、2 個の恒温槽を用いて等温結晶化させた。すなわち、一方の恒温槽 (精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中で試料を 196°C で 1 時間融解してから他方の恒温槽 (精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$) 中に移し、所定の温度と時間で等温結晶化したのち急冷した。急冷はメタノール・ドライアイス液中に浸漬して行なった。

2.3 分子量測定法

分子量分別物の 0.1 g/100 ml デカリン溶液の粘度をウベローデ式希釈型粘度計を用いて測定し、既知の Huggins constant $k=0.35$ を用いて $[\eta]$ を求め、Kinsinger-Hughes 式⁴⁾により平均分子量を計算した。

Waters 社製 GPC 装置を用いて分子量分布の拡がり M_w/M_v を測定した。測定条件として、温度: 135°C, 溶媒: トリクロロベンゼン, 流速: 1 ml/min, カラム構成: 10^6 , 10^5 , 10^4 , 250, 60 Å をそれぞれ選んだ。

2.4 熱解析法

島津自記示差熱分析装置 DT-10 型 (試料の重量: 30 mg, 感度: フルスケール $\pm 25 \mu\text{V}$, 昇温速度: 毎分約 6°C), Perkin-Elmer 社製走査動熱量計 DSC-1 B 型 (試料の重量: 3 mg) を使用した。等温結晶化速度は上出の方法⁵⁾によって測定した。

2.5 立体規則性の測定法

前報と同様に、立体規則性の尺度として、赤外線吸収スペクトルの測定により、最大結晶度における 998 cm^{-1} の吸収強度と 974 cm^{-1} の吸収強度との比 d_{998}/d_{974} を用いた⁶⁾。各抽出分別物

から製膜したフィルムを 155°C で真空減圧下 (10^{-4} mmHg) において熱処理した。吸収強度比 d_{998}/d_{974} の処理時間による変化が平衡に達した時最大結晶度が得られたとして、その平衡値によって立体規則性を比較した。

3 実験結果および考察

3.1 試料の characterization

抽出分別過程と分別物の収率、分子量および d_{998}/d_{974} の平衡値とを表 1 に示す。分子量が増加するとともに、 d_{998}/d_{974} の平衡値は、TS>XS>XI の順序にしたがって 1 に近づいた。

抽出分別過程において得られた各試料の DTA 曲線を図 1 に示す。TI の吸熱ピークは Avisun 1014 の場合よりも鋭くて大きい。このことはトルエン抽出によって結晶化が進行したことを示すものと考えられる。

TI を 155°C で等温結晶化した場合の結晶化時間による DTA

表 1 抽出分別過程と抽出分別物の物性値

アビスン 1014 $M_v = 2.06 \times 10^5$ $d_{998}/d_{974} = 1.03$	
トルエン抽出 (110°C)	
トルエン可溶分 $M_v = 1.08 \times 10^5$ $d_{998}/d_{974} = 1.10$ 30%	トルエン不溶分 $M_v = 2.37 \times 10^5$ $d_{998}/d_{974} = 1.02$ 70%
196°C で 1 時間加熱融解後 155°C で 120 時間等温結晶化してから急冷	
キシレン抽出 (125~130°C)	
キシレン可溶・ トルエン不溶分 $M_v = 1.89 \times 10^5$ $d_{998}/d_{974} = 1.05$ 67%	キシレン不溶分 $M_v = 2.65 \times 10^5$ $d_{998}/d_{974} = 1.01$ 33%

図 1 抽出過程で得られた試料の示差熱分析曲線

a: アビスン 1014, b: トルエン不溶分, c: トルエン不溶分を 155°C で 120 時間等温結晶化した試料, d: キシレン不溶分

4) J. B. Kinsinger, R. E. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **63**, 3002 (1959).

5) 上出健二, 藤井 清, 高分子化学, **25**, 155 (1968).

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

図2 トルエン不溶分を155°Cで等温結晶化した試料の処理時間による示差熱分析曲線の変化

結晶化時間 a: 20 時間, b: 48 時間, c: 72 時間, d: 96 時間, e: 120 時間

図3 キシレン不溶分を155°Cで等温結晶化した試料の処理時間による示差熱分析曲線の変化

結晶化時間 a: 20 時間, b: 48 時間, c: 72 時間, d: 96 時間, e: 120 時間

曲線の変化を図2に示す。前報で定義したピークⅡは（このピークは、等温結晶化を一定時間行なった時の未結晶化部分が冷却と経時変化によって再結晶化し、それによって形成した結晶構造が再び融解することを示すものと考えられる）結晶化時間の経過とともにその高さが減少し、結晶化時間が120時間の時に消失した。このことは155°Cの等温結晶化における結晶化が120時間でほとんど終了するものと考えられる。この試料の主融解ピークはピーク温度が180.5°Cと183°Cとの二重ピークになった。

このように熱力学的に非常に安定な構造が形成するために、この試料はキシレンにより抽出しても完全に溶解しない。残分は白

色化して多孔質となり、抽出前の外形がそのまま保たれた。

図1に示したとおり XI の DTA 曲線は2個の吸熱ピークが現われた。166°C の吸熱ピークはキシレンにより膨潤あるいは溶解した部分が溶出されないまま溶媒の蒸発によって結晶化した構造の融解を示すものと考えられる。183°C の吸熱ピークは、TI を155°Cで120時間等温結晶化した試料に形成した熱力学的に非常に安定な構造がキシレン抽出した時残分となると考えられるので、同試料の場合の183.5°Cの吸熱ピークに対応するものと考えられる。

XI を155°Cで等温結晶化した場合の結晶化時間による DTA 曲線の変化を図3に示す。結晶化時間が96時間でピークⅡは消失した。TI の場合と同様に主融解ピークは181°Cと185°Cとの二重ピークになるが、それぞれのピーク温度は TI の場合よりも高温であった。

以上の実験結果から、 d_{998}/d_{974} の平衡値は XI の場合が TI の場合よりも1に近いこと、結晶化が終了したものとみなし得る結晶化時間は XI の場合が TI の場合よりも短時間であること、融点近傍の二重ピークの温度は XI の場合が TI の場合よりも高温であることなどは、XI が TI よりも高結晶性であることを示すものと考えられる。

表2は試料として用いた各分子量分別物の物性値を示したものである。

3.2 融点の分子量依存性

表3は各分子量分別物を110, 120, 130, 140, 150°Cで20時間、155°Cで120時間、160°Cで144時間等温結晶化した試料の融点を示したものである。この融点は DTA 曲線に現われたピークⅠ（これは前報で定義したように主融解ピークにおけるいわゆる融点を示すピークである）と融点近傍における二重ピークの高温側ピークとの温度である。各試料の融点は結晶化温度に対してほぼ直線上に図示された。平衡融点 T_m^0 はその直線の外挿線と $T_c = T_m$ との交点によって求めたものである。図4は結晶化温度

表2 分子量分別物の物性値

試料	$[\eta]_{d,135}$	M_v	M_w/M_n
XI-1	8.11	1.22×10^6	
2	6.44	9.11×10^5	
3	5.22	7.00	
4	4.11	5.20	
5	3.56	4.33	2.2
6	2.47	2.75	2.3
7	2.30	2.52	3.0
XS-1	4.87	6.42	
2	3.35	4.03	
3	2.47	2.74	
4	2.02	2.14	2.8
5	1.62	1.62	2.8
6	1.45	1.05	
TS-1	3.32	5.97	2.7
2	2.56	2.87	2.8
3	2.20	2.38	2.8
4	1.31	1.16	2.6
5	1.15	1.06	3.1
6	1.01	8.95×10^4	3.3
7	0.90	7.81	3.4
Avisun 1014	2.46	2.73×10^5	4.2

表3 分子量分別物を等温結晶化した試料の融点と結晶化温度(°C)

試料	T_c	110	120	130	140	150	155	160	T_m^0
XI-1	169	169	174	178	183	187	190	232	
2	167	167	174	178	181	187	190	227	
3	168	169	172	174	182	187	185	207	
4	167	168	172	177	181	185	185	206	
5	166	167	172	178	178	183	187	204	
6	164	166	169	175	177	183	184	203	
7	165	165	170	176	180	182	182	201	
XS-1	163	166	170	177	182	184	186	205	
2	165	166	170	176	181	181	182	205	
3	165	164	168	172	178	180		203	
4	163	164	169	174	179			196	
5	163	165	166	172	175			187	
6	167	163	166	170	171			185	
TS-1	165	167	170	177	183	184		205	
2	163	165	168	174	176	181		198	
3	164	166	168	175	178			192	
4	167	164	167	167	175			176	
5	166	163	164	167	173			174	
6	166	166	162	167	171			172	
7	165	165	165	167	174			175

図4 融点の分子量依存性

結晶化温度 a: 120°C, b: 150°C, c: 平衡融点

●: キシレン不溶分, ◐: キシレン可溶・トルエン不溶分, ○: トルエン可溶・n-ヘプタン不溶分

が 120°C と 150°C である時の融点 T_m の逆数と平衡融点 T_m° の逆数とを平均分子量 M_v の逆数に対して図示したものである⁷⁾。 $1/T_m$ と $1/T_m^\circ$ とは $1/M_v$ に対してほぼ直線上に図示された。その直線の傾斜は結晶化温度の上昇とともに増大した。このことは PP の融点と平衡融点とが分子量に依存すること、結晶化温度の上昇とともに融点の分子量依存性がより大きくなることなどを示すものと考えられる。

PP の平衡融点は多くの研究者によって報告されている⁸⁻¹¹⁾。平衡融点を求める方法として、Hoffman-Weeks⁹⁾、上出¹⁰⁾、植松-Krigbaum¹¹⁾、Broadhurst¹²⁾による報告などがある。本報告では前述したように Hoffman-Weeks の方法によって各分子量分別物の T_m° を求めた。その結果は表 3 に示したとおりであって、最も分子量の大きい XI-1 の T_m° は $232 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。

図 3 に示したように、 $1/T_m^\circ$ と $1/M_v$ との関係を表わす直線を $1/M_v \rightarrow 0$ に外挿して求めた T_m° は $213 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。

XI, XS, TS について、 M_v がほぼ等しいような分子量分別物を同一温度で等温結晶化した試料の融点はおおよそ次のような傾向が認められたが、相互の温度差が明確に現われなかった。

$$T_{mXI} > T_{mXS} > T_{mTS}$$

このように明確な温度差が現われなかったことに対して次のような原因が考えられる。

(1) 分別の効果が十分でないことによる原因 抽出されやすい分子鎖が抽出によって溶出した時、同時に高分子量および高立体規則性の分子鎖が溶出した結果、XI と分子量がほぼ等しいような XS および TS の分子量分別物中に高立体規則性の分子鎖が含まれたものと考えられる。

GPC によれば表 2 に示したとおり各試料の M_w/M_n の値が比較的大きく、分子量分別した試料は平均分子量が低くても高分子

量側にすそをひいた分子量分布をしていた。

(2) 融点の決定方法による原因 前述したとおり DTA 曲線のピーク温度を融点とした。DTA による融解曲線はピーク温度が融解の完了した温度とほとんど差がないので（その差は約 2°C である）、そのピーク温度は試料中に形成した最も熱力学的に安定な結晶構造が融解する温度とほとんど等しいとみなすことができる。したがって、(1) で述べたような原因によって結晶性の高い分子鎖が XS と TS にも存在するために、明確な融点の差は現われなかったものと考えられる。

(3) 供試料による原因 本報告で使用した供試料は Avisun 1014 の n-ヘプタン不溶分であって、もともと立体規則性の高いものである。したがって、このことは結晶性におよぼす分子量の影響と比較して立体規則性による影響を少なくさせたものと考えられる。

3.3 等温結晶化過程の熱解析

等温結晶化の動力学的研究はディラトメトリーにより比容積の変化を測定する手法が一般的に用いられてきたが、最近、熱解析による研究が報告されている^{5,13)}。本報告は DSC を用いて研究した上出の方法⁹⁾により、PP の等温結晶化過程を熱解析した。

図 5 は結晶化による DSC 曲線の時間的变化を模式的に示したものである。試料は 230°C で 10 分間融解してから、ダイアルを所定の結晶化温度に設定した。パイロットランプが点灯した時刻を $t=0$ とした。 t_{id} は結晶化が観測できる程度にまで進んだ時刻、すなわち誘導期である。 t_c は 1 次結晶化が終了した時刻である。2 次結晶化が無視できなければ、 t_c は決定することが困難である。しかし、アイソタクチックポリプロピレンでは 2 次結晶化が起こるとしても極端に結晶化速度が遅いので、図に示したように DSC 曲線と基準線（点線）との接点を t_c とした。

図 4 の DSC 曲線と基準線とによって囲まれた部分の面積から全結晶化熱 ΔH_c が求められる。もし、等温結晶化過程で形成した結晶の完全度が結晶の生成時期と無関係に一定であると仮定できるならば、結晶化熱から結晶化度を求めることが可能である。

パイロットランプが点灯してから t 分経過した時の未結晶化分率を θ とすれば、結晶化時間が t 分の時、 θ は次式によって定義される。

図5 等温結晶化における DSC 曲線の結晶化時間による変化の模式図

- 7) Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", p. 568, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
- 8) B. Falkai, *Makromol. Chem.*, 41, 86 (1960).
- 9) H. W. Wyckoff, *J. Polym. Sci.*, 62, 83 (1962).
- 10) 上出健二, 高分子化学, 25, 532 (1968).
- 11) W. R. Krigbaum, I. Uematsu, *J. Polym. Sci.*, A 3, 767 (1965).
- 12) M. G. Broadhurst, *J. Chem. Phys.*, 36, 2578 (1962).

- 13) Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimski, *Vysokomol. Soed.*, 8, 403 (1966).

図6 半減期 $t_{1/2}$ の分子量依存性

●：キシレン不溶分，●：キシレン可溶・トルエン不溶分
○：トルエン可溶・n-ヘプタン不溶分

$$(1-\theta) = \frac{\left\{ \int_0^t \frac{d\Delta H(t)}{dt} \cdot dt \right\}}{\left\{ \int_2^{t_0} \frac{d\Delta H(t)}{dt} \cdot dt \right\}} \quad (1)$$

実験的には、データを XEROX により複写した紙を切りとる方法により、図5における斜線部の紙片の重量と、DSC 曲線と基準線とによって囲まれた部分の紙片の重量とを秤量し、前者の重量に対する後者の重量の比によって $(1-\theta)$ を求めた。

図6は結晶化温度が 120°C と 130°C とにおける半減期 $t_{1/2}$ と分子量 M_v との関係を示したものである。半減期 $t_{1/2}$ の分子量依存性が明らかに認められた。ほぼ等しい分子量を持った抽出分別物についてその半減期 $t_{1/2}$ を比較すると、 $t_{1/2}$ は XI, XS, TS の順序で長かった。

結晶が3次的に成長する時、バルク高分子の全結晶化速度の温度係数は次のような関係式¹⁴⁾によって表わされる。

$$\ln(1/t_{1/2}) = \frac{\ln k_0 - \ln \ln 2}{n} - \frac{E_0}{RT_c} - \frac{[1 + (n-1)\bar{a}]\kappa T_m^2}{nT_c(\Delta T)^2} \quad (2)$$

ただし、 E_D ：(液-核) 界面を横ぎる輸送のための活性化自由エネルギー

$\bar{a}$ ：1次核を生成するために必要な臨界自由エネルギーと2次核を生成するために必要な臨界自由エネルギーとの比

ΔT ： $T_m^0 - T_c$ 過冷度

n ：Avrami 係数

$$\kappa = \frac{8\pi\bar{\sigma}^3}{R(\Delta H_u)^2} \quad (3)$$

ただし、 $\bar{\sigma}$ ：界面自由エネルギー

ΔH_u ：分子鎖のくり返し単位当りの融解のエンタルピー

ただ一種の核生成過程を仮定すれば、 $\bar{a}=1$ となる。過冷度の小さい時には(2)式の最終項が速度を決める支配的な項とな

14) L. Mandelkern, R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (eds.), "Growth and Perfection of Crystals", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.

るので次のように書き表わされる。

$$\ln(1/t_{1/2}) = A - \frac{\kappa T_m^2}{T_c(\Delta T)^2} \quad (4)$$

ただし、 A ：ほぼ定数と考えてよい

結晶化温度の上昇とともに融点の分子量依存性が増加することは図3によって示されたとおりである。したがって、一定の結晶化温度では、 $(\Delta T/T_m)^2$ の値は分子量の増加とともに大きくなり、(4)式によって計算された $t_{1/2}$ の値は小さくなる。このことは図6に示した結晶化速度の分子量依存性を定性的に説明するものと考えられる。

(4)式において、 $\ln(1/t_{1/2})$ と $T_m^2/T_c(\Delta T)^2$ との関係を図示した時 $\ln(1/t_{1/2})$ が $T_m^2/T_c(\Delta T)^2$ に対して直線上にプロットされた場合、その直線の勾配は κ に等しいので、勾配を図から求めることによって $\bar{\sigma}$ を計算することができる¹⁵⁾。

120°C、125°C および 130°C の等温結晶化過程を熱解析した結果、Avrami 係数 n は 2.5~3.2 の範囲にあることが確かめられた。 $\ln(1/t_{1/2})$ と $T_m^2/T_c(\Delta T)^2$ との関係を図示した結果、結晶化温度が 120°C、125°C および 130°C の時における $\ln(1/t_{1/2})$ の値は $T_m^2/T_c(\Delta T)^2$ に対してほぼ直線上にプロットされた。その場合の各試料の平衡融点は表3の T_m^0 の値を用いた。

表4は、結晶化温度が 120°C、125°C および 130°C の時の半減期 $t_{1/2}$ 、図上から求めた勾配、これらの値と $\Delta H_u=2.60$ kcal/monomer unit¹⁶⁾を用いて計算した $\bar{\sigma}$ をまとめて示したものである。 $\bar{\sigma}=6.2\sim 15.5$ erg/cm² が求められたが、上出によって報告された値 $\bar{\sigma}=5\sim 6$ erg/cm² よりもかなり大きい¹⁷⁾。

$\bar{\sigma}$ の分子量依存性が認められたことは、結晶の表面構造とあわせて考えると興味ある問題である。

3.4 多重ピーク

等温結晶化試料の DTA 曲線は XI, XS および TS について結晶化温度によって著しい相違が認められた。

表4 $\ln(1/t_{1/2})$ と $T_m^0/T_c(\Delta T)^2$ との関係を表わす直線の勾配から求めた界面自由エネルギー $\bar{\sigma}$ (erg/cm²)

試料	$(t_{1/2})_{120^\circ\text{C}}$	$(t_{1/2})_{125^\circ\text{C}}$	$(t_{1/2})_{130^\circ\text{C}}$	T_m^0	勾配	$\bar{\sigma}$ (erg/cm ²)
XI-1	1.140	0.395	1.05×10^{-1}	232	114	15.5
2	1.056	0.359	9.41×10^{-2}	227	102	14.9
3	0.991	0.321	8.32	207	57	12.3
4	0.942	0.285	6.90	206	55	12.1
5	0.905	0.289	8.48	204	49	11.7
6	0.813	0.240	5.88	203	52	11.9
7	0.792	0.240	5.70	201	49	11.7
XS-1	0.696	0.224	6.11	206	49	11.7
2	0.621	0.207	5.52	205	52	11.9
3	0.553	0.193	5.17	203	47	11.5
4	0.528	0.185	5.02	196	36	10.5
5	0.475	0.175	4.43	187	24	9.2
5	0.460	0.163	4.59	185	22	8.9
TS-1	0.598	0.205	5.88	205	50	11.8
2	0.542	0.183	5.40	198	38	10.7
3	0.479	0.142	4.46	192	36	10.5
4	0.411	0.145	3.29	176	15	7.9
5	0.402	0.132	3.17	174	9.8	6.7
6	0.391	0.140	3.00	172	14	6.4
7	0.383	0.135	3.23	175	14	6.2

15) L. Mandelkern, F. A. Quinn, Jr., P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **25**, 830 (1954).

16) F. Dannuso, G. Moraglio, E. Flores, *Atti. Accad. Lincei. Rend., Classe sci. fis. mat. e nat.*, **25**, 520 (1958).

17) 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫, 高分子化学, **22**, 597 (1965).

(1) 六方晶変態による吸熱ピーク XI のすべての分子量分別試料, XS-1, 2, 3 および TS-1, 2 をそれぞれ 130°C で等温結晶化した時, 六方晶変態が単斜晶中に形成され, それによって DTA 曲線の約 153°C のところに比較的小さな吸熱ピークが現われた¹⁾。

XS および TS のその他の分子量分別試料では, 130°C の等温結晶化によって六方晶変態の形成による吸熱ピークが現われなかった。

(2) 融点近傍における二重ピーク XI のすべての分子量分別試料, XS-1, 2, 3 および TS-1, 2 を 155°C で 120 時間等温結晶化させた試料について, 主融解ピークは融点近傍において二重ピークとなった。しかし, その他の分子量分別試料では同様な処理によって二重ピークが現われなかった。

次に 160°C で 144 時間等温結晶化した場合, XI の全ての分

子量分別試料, および XS-1 と 2 については主融解ピークは二重ピークとなったが, その他の分子量分別試料では現われなかった。

図 7 は, XI, XS および TS について, ほぼ分子量の等しい分別物を 155°C で 120 時間等温結晶化した試料の DTA 曲線を, 横軸右方向に分子量が大きくなるように, 縦軸上方向に結晶性が高くなるように示したものである。二重ピークの高温側ピークは試料の分子量が増加するとともに現われやすくなり, 一方, 抽出分別試料については XI, XS, TS の順序で現われにくくなった。

図 8 は XI を各種結晶化した試料について二重ピークの変化を示したものである。(a₁) と (b₁) とは分子量分別物を, (a₂), (b₂), (c₁) および (c₂) は未分別物を用いて, (a₁) と (a₂) との場合が 155°C で 120 時間, (b₁) と (b₂) との場合が 160°C で 144 時間それぞれ等温結晶化したものである。(c₂) の場合は, 未分別物をその融点 (183°C) で 10 分間加熱してから 159°C で 76 時間等温結晶化した後, ひきつづいて, あらかじめ調べたその試料の融点よりも 1°C 低い温度 (185°C) で 10 分間加熱融解後, 163°C で 96 時間等温結晶化したものである。(c₁) の場合は, 未分別物を 183°C で 10 分間加熱してから 163°C で 96 時間等温結晶化したものである。

二重ピークの高温側ピークは未分別試料よりも分別試料の方が現われやすく, また, (c₁) よりも (c₂) の方が現われやすい。このような高温で等温結晶化するにあたって, あらかじめその温度よりも数 °C 低い温度で等温結晶化した試料をその試料の融点よりも 1°C 低い温度で融解したとき, その試料に形成したもっとも熱力学的に安定な結晶構造が完全に融解しなかったために, その部分が結晶核となって結晶化をより容易に生じさせたものと考えられる。

図 9 は XI-1 について結晶化温度 T_c と融点 T_m との関係を図示したものである。図中の実線は T_c と T_m との関係を表わす直線である。 $T_c > 155^\circ\text{C}$ の場合に, 主融解ピークは二重ピークとなった。二重ピークの高温側ピークはほぼ上述した直線上にプロットされたが, 低温側ピークはほぼ一定温度であった。また, 前に述べたとおり, 試料の分子量が増加するに従って, 融点と平衡融点とが上昇すること, 結晶化速度が速くなることおよび界面

図 7 分子量と結晶性による二重ピークの変化

a₁: TS-2, a₂: TS-1, b₁: XS-3, b₂: XS-2, c₁: XI-6, c₂: XI-5
結晶化温度: 155°C, 結晶化時間: 120 時間

図 8 二重ピークに及ぼす分子量分別と結晶化条件による影響

試料 a₁, b₁, c₁, c₂: キシレン不溶分未分別物 $M_v = 2.65 \times 10^5$,
a₂, b₂: キシレン不溶分物 $M_v = 4.33 \times 10^5$
結晶化条件 a₁, a₂: 150°C, 120 時間, b₁, b₂: 160°C, 144 時間,
c₁: 183°C で 10 分間加熱融解してから 163°C で 96 時間結晶化,
c₂: 183°C で 10 分間加熱融解してから 159°C で 76 時間結晶化したのち, ひきつづき 185°C で 10 分間加熱融解してから 163°C で 96 時間結晶化。

図 9 XI-1 を等温結晶化した試料の融点と結晶化温度との関係

●: 二重ピークの高温側ピーク, ○: 二重ピークの低温側ピーク

自由エネルギーが増加することなどが示された。これらのことは、図 7, 図 8, 図 9 に示したとおり、 155°C 以上の等温結晶化において、高分子量でかつ高立体規則性の分子鎖が比較的低分子量でかつ低立体規則性の分子鎖よりも結晶化し易いこと、より熱力学的に安定な結晶構造を形成することなどのような実験結果とともに、高分子量でかつ高立体規則性の分子鎖が分別結晶化することを示すものと考えられる。その結果、結晶化温度に対応して形成した結晶の熱力学的安定度に対する分布は不連続となり、主融解ピークは分別結晶化した構造の融解を示す高温側ピークと、上述した分布のピークに相当する低温側ピークとに分割されたものと考えられる。

4 結 論

前報について、PP の結晶性に関する熱解析の研究を行なった。Natta の方法による PP の抽出分別物の中でもっとも立体規則性の高いトルエン不溶分について、 196°C で 1 時間融解したのち 155°C で 120 時間等温結晶化してから急冷した試料を、キシレンを用いて抽出分別した。その結果、得られた XI は TI よりも高結晶性であることが熱解析によって示された。

XI, XS および TS は平均分子量の差のあることが認められたので、これらの分別物の結晶性に及ぼす分子量による影響について検討した。その結果次のようなことが明らかになった。

(1) PP の融点は分子量依存性のあることが認められた。(2) XI, XS および TS について、分子量がほぼ等しい分子量分別物

を同一温度で等温結晶化した試料の融点は、XI, XS, TS の順序で低くなるような傾向が認められたが、相互の温度差が明確に現われなかった。この原因として、分別の効果が十分でなかったこと、融点の決定法に問題があること、供試料はもともと立体規則性が高いために、立体規則性よりも分子量による結晶性に及ぼす影響の方が強いことなどが考えられた。(3) 融点の逆数は分子量の逆数に対してほぼ直線上に図示された。結晶化温度が 120°C より高くなるにともなって、その直線の勾配は増加した。(4) Hofman-Weeks の方法によって求めた各分子量分別物の平衡融点 T_m° は分子量依存性が認められた。もっとも分子量 M_v の大きい XI-1 の T_m° は $232 \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。 $1/T_m^{\circ}$ と $1/M_v$ との関係を表わす直線を $1/M_v \rightarrow 0$ に外挿して求めた T_m° は $213 \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。(5) 等温結晶化過程を熱解析した結果、半減期 $t_{1/2}$ は分子量の増加とともに減少した。分子量がほぼ等しい抽出分別物について、半減期は $\text{XI} < \text{XS} < \text{TS}$ の順序で大きくなるような傾向が認められた。(6) 結晶化速度 (半減期 $t_{1/2}$ の逆数) の温度係数から求めた界面自由エネルギー $\bar{\sigma}$ は $6.2 \sim 15.5 \text{ erg/cm}^2$ であった。 $\bar{\sigma}$ の分子量依存性が認められた。(7) 結晶化温度が 155°C 以上の等温結晶化では、主融解ピークの融点近傍における吸熱ピークが二重ピークとなった。二重ピークの高温側ピークは、高結晶性の分子鎖が分別結晶化してできた熱力学的に非常に安定な構造の融解を示すものと考えられる。

(以上は第 3 回と第 4 回熱測定討論会で口頭発表した内容を主体にしてまとめたものである)