

N-10

イソタクチックポリプロピレン単分子鎖粒子集合体の調製と物性 ～絡み合いと結晶化度が物性に与える影響～

Preparation and Physical Properties of Single-chain Collective Particles of Isotactic Polypropylene ～Effect of Entanglement and Crystallinity on Physical Properties～

○中西悠輔¹, 清水悠稀², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴*Yusuke Nakanishi¹, Yuki Shimizu², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: We have been studying on examining the physical properties of single-chain collective particles without entanglement prepared from dilute solution of poly(methyl methacrylate) (PMMA). In this study, we tried the preparation of single-chain collective particles without entanglement from dilute solution of commercial isotactic polypropylene. The effects of entanglement and crystallinity on the physical properties of the films and the particles were examined.

1. 緒言

一般に高分子は各種添加剤を加えて融点以上で熔融混練しペレット化され、その後熔融成形加工されるが、これらの熔融過程で高分子鎖間の十分な絡み合いが形成される。高分子鎖間の絡み合いが十分に形成されていない単分子鎖粒子集合体が凍結乾燥法で調製され、ミクロ構造解析や結晶化速度などが検討されている。しかし、凍結乾燥法では得られる試料量に乏しく、単分子鎖粒子集合体の物性がほとんど知られていなかったことから、非晶性高分子の単分子鎖粒子集合体の物性研究が行われている¹⁾。我々はポリメタクリル酸メチルの単分散試料の単分子鎖粒子集合体を調製し、諸物性の測定結果から絡み合い形成過程と物性の関係を調査した²⁾。

一方、代表的な結晶性高分子であるイソタクチックポリプロピレン(iPP)は結晶多形を持ち、物性に影響を与えることが知られている。本研究では市販 iPP を用いてポリマーの希薄溶液からの再沈殿法やスプレードライ法によって高分子鎖同士の絡み合いの極めて少ない単分子鎖粒子集合体の調製を試み、得られた粉末およびその粉末から作製したフィルムの諸物性を検討した。

2. 実験方法

スプレードライ法で調製した iPP 粉末[東邦チタニウム(株)提供³⁾]は 0.05wt% の iPP スラリーをスプレードライしたもので絡み合いが少なく、数平均分子量 8.4×10^4 、分散度 4.5 である。市販ペレットは数平均分子量 1.4×10^5 、分散度 7.9 である。スプレードライ粉末(SD 粉末)およびペレットのフィルムはヒートプレスを用いて各温度で試料を加熱後、30MPa で 10 回プレスし、 -80°C で急冷もしくは徐冷をして作製した。フィルムの物性は示差走査熱量測定 (DSC)、広角 X 線回折 (WAXD)、動的粘弾性測定 (DMA)、引張試験等で評価した。

3. 結果・考察

Fig.1 にペレットを 200°C で熔融し、 -80°C で急冷したフィルムの DSC 曲線を示す。1st heating では結晶融解ピークより低温度領域の 60°C 付近でメソ相の融解と 100°C 付近で α 晶への転移のピークが現れた。2nd heating では 1st cooling において再結晶化した結晶の融解ピークのみ出現した。

Fig.2 は異なる濃度の溶液から調製した粉末の WAXD パターンである。高分子鎖同士の絡み合いが形成され、物性に影

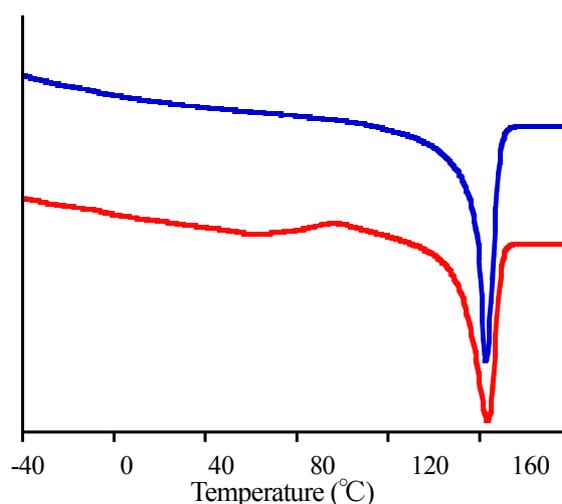


Fig.1 DSC curves of quenched film prepared from iPP pellet.

1 : 日大理工・院 (前)・応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・学部・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

響を与える濃度 (C_0^*)以下の濃度 0.05wt%以下では高分子鎖同士が絡み合いを形成していない⁴⁾だけでなくブロードなメソ相のパターンを示した。0.05wt%の溶液から調製した粉末の DSC 曲線において、ペレットを溶融・急冷して得たフィルムと同様に 1st heating では結晶融解ピークより低温度領域でメソ相の融解や α 晶への転移のピークが現れた。2nd heating では 1st cooling において再結晶化した結晶の融解ピークのみが出現した。このように高分子鎖の絡み合いのない孤立鎖から成る C_0^* 以下の濃度の溶液から調製した粉末はメソ相を形成している。

次に、SD 粉末および SD 粉末から作製したフィルムの WAXD パターンを Fig.3 に示す。SD 粉末の WAXD パターンは Fig.2 の C_0^* 以下の濃度の溶液から調製した粉末やメソ相のパターンと一致した。また、DSC 測定においても 0.05wt%の溶液から調製した粉末の曲線と同様の結果となり、メソ相の融解ピークと α 晶への転移のピークが見られた。これらのことから SD 粉末は単分子鎖粒子集合体が形成されていると考えられる。また、SD 粉末を 130°C以上の所定の条件で加熱後、-80°Cで急冷して作製したフィルムはどの条件でも α 晶が生成した。絡み合いの少ない SD 粉末は十分に絡み合っているペレットよりも結晶化速度が速いため、-80°Cで急冷をしてもメソ相は生成せずに α 晶が生成したと考えられる。

Fig.4にSD粉末およびペレットを160°C以上で所定の条件で加熱後、-80°Cで急冷もしくは徐冷をして作製した各フィルムのDMA(E')曲線を示す。200°C加熱のペレットフィルム(急冷, α 晶 0%, メソ相 50%, 非晶 50%)の E' 曲線は最も低い値を示した。200°C加熱のSD粉末フィルム(急冷)とペレットフィルム(徐冷)の E' 曲線はほぼ一致した。また、160°C加熱のSD粉末フィルムの E' 曲線は200°C加熱のSD粉末フィルムよりも絡み合いがほとんど形成されていないと考えられるにも関わらず、結晶化度が増加したため著しく上昇した。

4. 結言

0.05wt%の iPP 溶液から調製した SD 粉末は単分子鎖粒子集合体を形成した。また、SD 粉末は絡み合いが進行していないので結晶化速度が速くなり、結晶化度が増加し、絡み合いが少なくとも E' 曲線が上昇した。

5. 参考文献

- 1)扇澤ら, Polym. Prep. Jpn., 60, 2972 (2011).
- 2)竹内ら, Polym. Prep. Jpn., 60, 3407 (2011).
- 3)東邦チタニウム(株), ポリプロピレン微粒子の製造方法及びポリプロピレン微粒子, 特開 2011-74345.
- 4) L.Chen et.al., Polym. Int., 53, 131 (2004).

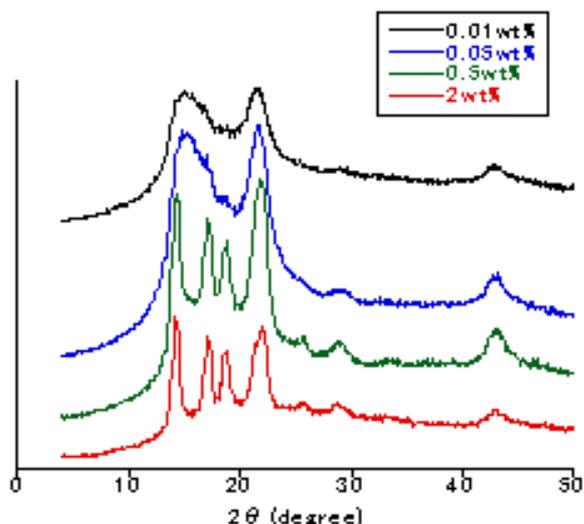


Fig.2 WAXD pattern of iPP powder prepared from the solution of different concentration.

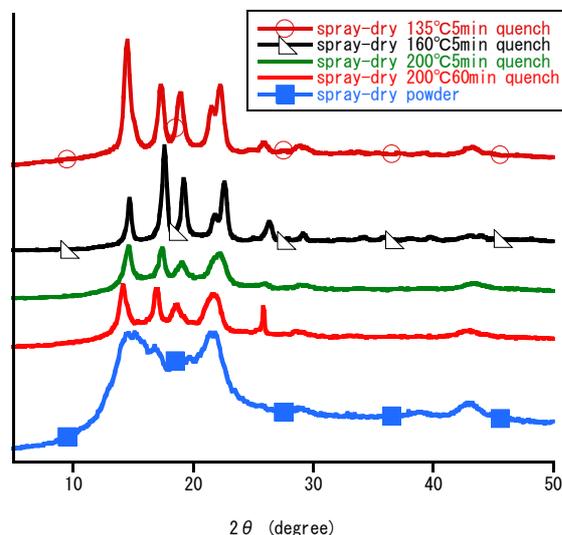


Fig.3 WAXD pattern of the spray-dry powder and the quenched films prepared from the powder.

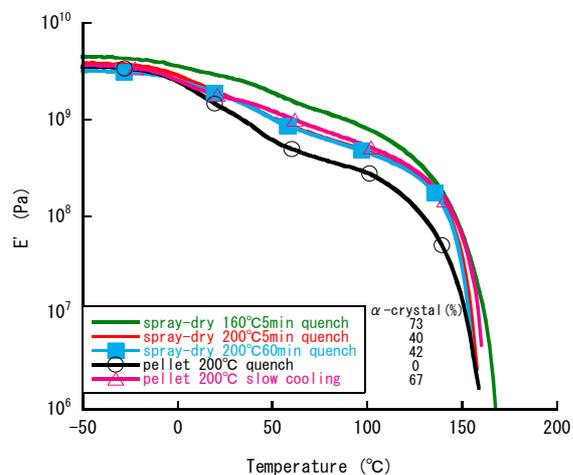


Fig.4 DMA curves of the films prepared from the spray-dry powder and the pellet.