

# アイソタクチックポリブテン-1の相転移カインेटクス

山口大理 坂本 侑佑 山口大院理工 丸山 真範・野崎 浩二・山本 隆  
サンアロマー 山田 浩司

【緒言】 1次相転移は、通常、核形成と成長の素過程を経て進行する。したがって、それらを調べることは1次相転移の全容を明らかにする意味で重要である。一般に、1次の固相転移は進行が早い。そのため、核形成と成長の素過程を直接実験的に観測することは困難である。しかし、高分子物質は低分子物質と比べると転移速度が遅いものが多い。それゆえ1次の固相転移研究に対しては都合が良い。したがって、高分子物質系は相転移カインेटクスの研究に適したモデル物質であると言える。

アイソタクチックポリブテン-1(iPBu1)を融液から結晶化させると、一旦準安定なII相(tetragonal 11/3 helix)に結晶化し、その後徐々に安定相であるI相(hexagonal 3/1 helix)へと固相転移する。iPBuの場合、結晶化したすべてのII相が完全にI相に転移するまでに数日を要す。一方、iPBuに少量のプロピレン(P)をランダム重合させたコポリマーはホモポリマーに比べてII-I固相転移が加速することが報告されている<sup>1,2</sup>。転移速度加速の具体的な原因は実験的に明らかにされていない。そこで本研究では1-ブテン-プロピレン-ランダムコポリマー(1-Bu-Pランダムコポリマー)を使用して、X線プロファイルの経時変化から転移速度を導出し、その温度依存性からII-I転移カインेटクスを議論する。

【実験】 試料1-Bu-Pランダムコポリマー(サンアロマー社製：プロピレン分率5.6%)を、ホットプレート上で160°Cで10分間融解させ(融点123°C)、60°Cで10分間等温結晶化させた。その後、試料をX線回折装置(Bruker AXS：DIP220)にマウントし、窒素ガス吹付式温度コントローラ(Oxford: Cryostreamer)によって一定の温度Tに保ち、II-I固相転移の進行に伴うX線回折プロファイルの変化を、時分割でイメージングプレート上に撮影した。X線回折プロファイルのII相の200反射ピークとI相の110反射ピークの積分反射強度の比からI相の分率を求め、その時間変化から転移速度Vを導出した。

【結果】 Fig.1はコポリマーのII-I転移速度Vの温度依存性である。過去に測定したiPBuホモポリマーのデータも併せて示す。報告されているように、コポリマー化によって明らかに転移速度が加速している。II-I転移が1次核形成律速であるとするればVは

$$V = V_0 \exp \left[ -\frac{\Delta E}{R(T - T_V)} \right] \exp \left[ -\frac{C}{T\Delta T^2} \right] \quad (1)$$

で表される。V<sub>0</sub>は定数である。右辺第1因子は分子拡散因子で、ΔEは分子拡散の活性化エネルギーを表し、T<sub>V</sub>はVogel温度と呼ばれ経験的にガラス転移点T<sub>g</sub>よりも30°C低い。第2因子は核生成因子で、ΔT = T<sub>II-I</sub> - Tは転移点からの過冷却度であり、過冷却度が増せばII-I固相転移の駆動力も増す。Fig.1に示されるように、iPBuホモポリマーの場合、転移速度は(1)式によく従う。すなわち、II-I転移が1次核形成律速であることが示された結果である。同様にコポリ

マーの転移速度の温度依存性についても(1)式に従うことが示された。II-I転移が1次核形成律速によって支配される場合、転移が加速する要因として、コポリマー中でたまたま連続するプロピレンモノマーのセグメントが、II相中でもI相と同じ3/1らせんコンフォメーションをとり、優先的に核形成が起こるサイトが生じることによると推測できる。これとは別に、部分的に側鎖の短いプロピレンモノマーが分子内に存在することが分子の拡散を容易にし、この結果、転移速度が加速されるとも考えられる。これらの推測のどちらが妥当であるかを検証するためにホモポリマーとコポリマーの間で(1)式中のパラメータの何に違いが生じているかを調べる。

1. A. Turnerjones, *Polymer* **7** (1966)23-58.

2. V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, G. Idiyatullina, F. Fantinel, *Polymer* **47** (2006)4773-4780.

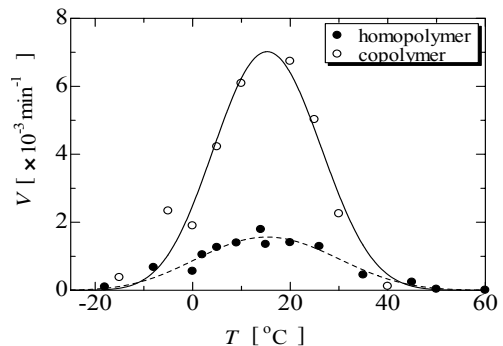


Fig. 1 Temperature dependence of the II-I transition rate of 1-Bu-P random copolymer.