

## 単量体結晶から重合体結晶への転換 - ナイロン塩結晶の高圧固相重合

岡山理大理学部 高分子材料化学研究室 井川時實

Key word : ナイロン結晶、高圧固相重合、トランスアミデーション

### 1 研究目的

高分子結晶の結晶構造は通常延伸繊維やラメラ状単結晶を用いて決定される。しかし、高分子結晶では分子鎖軸方向のサイズが小さく（約 10nm）、繰り返し周期の長い高分子では鎖軸方向での繰り返し単位数が少ないために、構造解析が複雑化する。また延伸繊維においては、少ない繰り返し単位数に加えて、分子鎖に方向性がある高分子、あるいは分子に対称性を持たない高分子では、延伸により生じた構造は分子鎖充填において統計的分子配置を含まざるを得ない。ナイロン結晶の構造や熱力学量はこのようなナノサイズの不完全結晶により求められている。そこで、モノマー単結晶の分子配置を利用して、そのまま高分子結晶に転換し、格子不整の少ない高分子結晶を作成し、結晶構造や融解の熱力学量を求めることである。

### 2 高圧固相重合の特徴

ナイロン塩分子は両性イオン構造で連結された鎖状構造をとり、高圧固相重合において一次元的に重合し、同時に結晶化する。鎖軸方向の大きさに関しては、通常の方法で作成した高分子結晶より大きなサイズの結晶が得られるが、側方充填については満足な結果が得られていない。これは縮重合反応により発生する水が結晶の完全化を阻害すると考えられる。広角X線回折は元のモノマー結晶の分子配置を踏襲し進行することを示し、重合度も  $10^4$  を越える。融点も通常の結晶化物に比べ、約 20~30°C 高くなる。

### 3 応用の可能性

高圧固相重合結晶化物は高結晶性ではあるが、分子鎖間に絡み合いを持たず、そのために極めて脆弱である。従って工業的応用の可能性としては、一度成形したものを後重合の形で重合させるか、トランスアミデーションの形で再重合させれば何らかの応用もあるかも知れない。

(注) トランスアミデーションとは、この場合ラメラ表面部のアミド結合が切断し、ラメラ間で再結合し直すことをさす。これによりラメラ間の接合が可能である (図参照)。

### 4) その他の研究

立体規則性ポリオレフィンの立体規則性と結晶化との関係、ポリエチレン単結晶の層厚と溶液濃度、分子量との関係、PET (ポリエチレンテレフタレート) -PEN (ポリエチレン-2,6-ナフタレート) ブレンドの相構造形成、相溶化におよぼす PET/PEN コポリマーの効果 等

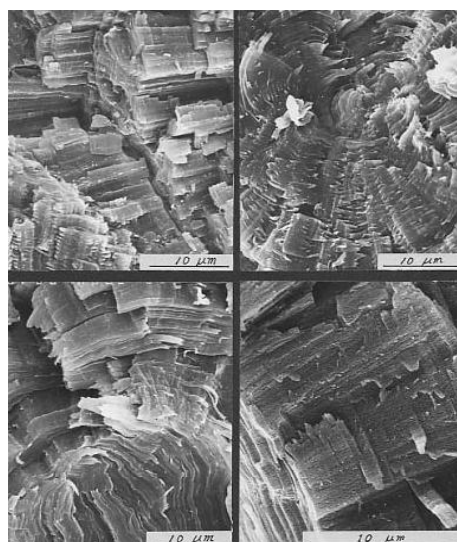


図 ナイロン 12 球晶組織の高圧熱処理にともなう構造の経時変化