一般報文

(昭和62年12月18日受理)

11-アミノウンデカン酸の高圧固相重合にともなう ナイロン11の結晶化：モノマー結晶サイズ、圧力および温度の影響

岡山理科大学理学部 井川時實・前田 亘・伊達 智
岡山大学工学部 島村 薫・横山文義・物延一男

FORMATION OF NYLON 11 CRYSTALS BY SOLID STATE POLYCONDENSATION OF 11-AMINOUNDECANOIC ACID UNDER HIGH PRESSURE

By Tokimitsu Ikawa, Wataru Maeda, Satoshi Date, Kaoru Shimamura*
Fumiyoshi Yokoyama* and Kazuo Monobe*

(Faculty of Science, Okayama University of Science,
Ridaicho 1-1, Okayama 700, Japan)

* (School of Engineering, Okayama University,
Tsushima, Okayama 700, Japan)

Single crystal-like nylon 11 were prepared by solid state polycondensation of 11-amino-undecanoic acid (11-AUA) under high pressure. Resultant nylon 11 crystals kept the original shape of 11-aminoundecanoic acid crystals unchanged. Effects of monomer crystallite size, pressure and temperature on the crystallization during the solid state polycondensation were investigated. The crystallization during heterogeneous polycondensation proceeds in "one dimensional and growth" mechanism. Monomers are firstly converted into oligomeric nylon 11 which may be crystallized into pseudohexagonal form. Further chain growth increases crystallite size accompanying crystal transformation to β II-form. Finally, the β II-form crystals transform into the stable α -form crystals.

The smaller monomer crystallite size promotes the reaction rate. Degree of polycondensation depends on the original crystallite size. Increase in polymerization pressure extends polymerizable temperature range and makes the resultant nylon 11 well oriented.

(Received December 18, 1987)

1. 緒 言

合成高分子物質の極限的な性能を引き出すためには高分子結晶の構造と物性の関係を明らかにすることが重要である。そのためにモノマー結晶をトポタクチックに、あるいはトポケミカルに反応させる固相重合法は高分子固体の基本構造である単結晶を得る有効な方法と考えられてきた。ポリアミド結晶については今日まで固相での重合結晶化についての多くの研究がなされてきた。 ω -アミノ酸結晶やジアミン-ジカルボン酸からのナイ

ロン塩結晶は熱固相縮重合反応によりポリアミド化することがよく知られている^{1~16)}。しかしながら、この重合法によっては Macci²⁾ がナイロン 11 について電子顕微鏡下に見出した微小結晶の例を除いて、今日まで単結晶的と言えるものは得られていない。我々は前報において、分子易動度を抑制するために 12-アミノドデカン酸結晶の固相反応を高圧下で行わせることにより、容易にナイロン 12 が生成することを報告した¹⁷⁾。この場合には、生成したナイロン 12 結晶の形状はモノマー結晶の形状を保持し、生成するナイロン 12 の γ 型結晶はモ

ノマー結晶と類似の単位格子を持つために極めて高配向、高結晶性であり、分子量も10000を越える。

本報告では奇数個の炭素数を持つ11-アミノウンデカン酸結晶を用いて種々の条件下でナイロン11結晶の作成を行なった。この重合結晶化では前述のナイロン12と同様にモノマー結晶の形状を保持するが、種々の結晶変態を経て、最終的にはナイロン11の安定型結晶である α 型結晶を生成する。重合結晶化初期過程に見られる結晶変態の構造と結晶生長の機構を明らかにするために、モノマー結晶のサイズ、重合圧力、温度の高圧固相重合結晶化におよぼす影響を調べた。

2. 実 験

2.1 モノマー結晶の作成と固相重合法

市販の11-アミノウンデカン酸(11-AUA)を約80℃の水-メタノール混合溶媒に溶解したのち、室温まで冷却し放置すると透明な細長い板状の単結晶が析出する。この単結晶は二水和物であり、室温での数日間の自然乾燥により失透し無水和物の結晶となる。これをさらに40℃で真空乾燥した。この乾燥過程で11-AUAの二水和物単結晶はモザイク状の配向した無水物微結晶体となる¹⁸⁾。この無水物結晶(sample A)と、これをガラス管中で融解した後キャストしたもの(sample B)を油圧式高圧オートクレーブ(光高圧機器製)に入れ、所定の条件下で重合結晶化を行なった。高圧 DTA 測定により各圧力下でのモノマー結晶の融解挙動を調べ、モノマー結晶が融解しない重合温度(T_p)と重合圧力(P)を選択した。圧媒には低粘度のシリコンオイルを用いた。さらに、結晶サイズの影響を調べるために sample A を乳鉢ですり潰し、これをテフロン管中に押し固めたのちピストンシリンダー式高圧容器に入れ、所定の圧力下で加熱し重合させた。また、この反応には触媒を使用しなかった。重合圧力は98~490 MPaである。

2.2 モノマー結晶と生成物のキャラクタリゼーション

2.2.1 赤外吸収スペクトル(IR)

モノマー結晶と生成物の赤外吸収スペクトルは直接薄板状結晶、およびそれを融解しフィルムにしたものについて測定された。なお、測定は日本分光 IR-A102 を用いて透過法で行なった。

2.2.2 X線回折

sample A および生成結晶のX線回折写真は円筒カメラを用いて回転結晶法で行なった。さらに、生成結晶の微細構造についての詳細な知見を得るためにゴニオメーター法により回折図形を得た。使用X線はNi箔でフィルターしたCu K α 線である。なお、X線写真撮影に用

いられた結晶は1枚の板状結晶であり、ゴニオメーターに用いられた結晶は板状結晶を平行に重ね合わせたものである。

2.2.3 走査電子顕微鏡(SEM)観察

モノマーおよび生成結晶のSEM観察は結晶の長辺方向およびそれに直角に破断した面を金(Au)で被覆し、加速電圧15kVで行なった。

2.2.4 粘度測定

重合生成物の粘度測定は、生成物をm-クレゾールに溶解し、所定の濃度の溶液を調製し、オストワルド型粘度計を用いて25℃ $\pm$ 0.01℃で行なった。極限粘度 $[\eta]$ はHuggins式¹⁹⁾、Mead-Fuoss式²⁰⁾により求めた。

2.2.5 示差走査熱量計(DSC)および高圧示差熱分析(HP-DTA)測定

DSC測定は理学電機製DSC装置を用いて行なった。試料量は約1mg、昇温速度は特に断らない限り10℃/minである。温度、熱量の校正には標準物質としてインジウム(In)および錫(Sn)を用いた。さらに、高圧下でのモノマー結晶の融解挙動、融点および重合結晶化物の融解挙動等についての知見を得るために、高圧DTA装置(理学-光高圧製)を用いて高圧下でのDTA測定を行なった。試料量は約10mg、DTA昇温速度5℃/minである。

3. 結果と考察

11-AUA結晶では、他の ω -アミノ酸結晶、例えば、6-アミノカプロン酸⁹⁾や12-アミドデカン酸結晶¹⁷⁾と同様に分子軸方向に隣接する分子末端のアミノ基とカルボキシル基が $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{COO}^-$ の形でzwitter ion構造²¹⁾を形成していることがIRスペクトルにより確認された。そのイオン構造内で水素結合を形成していることは周知の事実である。一般にアミノ酸結晶の固相重合においてはこのイオン構造内で脱水縮合が起こり、高分子化されているとされている。

11-AUAと生成物の走査電子顕微鏡写真を図1に示す。(a)は11-AUA結晶であり、前報で報告した12-ADA結晶と同様に¹⁷⁾、薄い微結晶が板状結晶の長さ方向に平行にそして板面に垂直に積層しているモザイク状の配向微結晶体であることを示している。劈開はこの積層面に平行な面で起こる。ここで、この配向微結晶をモノクリスタル、これを構成する微結晶をモノクリスタリットと呼ぶこととする。(b)は生成物の外形がモノマー結晶の外形を保持していることを示す。又、破断面では薄いテープ状の組織がはぎ取られるのがしばしば観察される。このことは圧力によって誘起された固相重合結晶化が反応初期段階ではモノクリスタリット内で起こってい

Fig. 1 Scanning electron micrographs of 11-AUA (a) and solid state polycondensate crystals (b)

ることを示している。この生成結晶の破断面と上部表面の形態は明らかにモノマー結晶とは異なっており、高圧下の熱履歴により明らかに組織変化が生じたことを示している。さらに、結晶内部ではよく配向しているのに対し、板面上部では乱れている。この内部配向相は厳密には単結晶ではなく、モノマー結晶と同様にモザイク結晶である。

図2に11-AUA結晶の長軸を回転軸としそれに直角にX線を入射したときのX線回折図形を示す。この回折図形から格子定数は $a=8.94\text{ \AA}$, $b=32.6\text{ \AA}$, $c=9.0\text{ \AA}$, $\beta=59.5^\circ$ と決定された。結晶の長軸に平行に c 軸が、板面に垂直に b 軸があることになる。したがって、劈開面は(100)面ということになり、zwitter ion構造により分子軸方向に沿って形成された水素結合は(100)面内にあり、おそらくモノマー分子はその面内で約 7° 傾斜していると考えられる。また、回折図形において特徴的なことは、分子軸方向の回折に比べて側方の分子充填に関する回折、特に(100)の半価幅が広いことである。図3(a), (b)は生成結晶の回転結晶法による典型的なX線回折図形である。入射X線の方向は(a)では生成結晶の長辺方向と直角であり、(b)では結晶板面に平行である。これらの回折図形はモノマー結晶がナイロン11に変化したことを示すだけでなく、模式図に示されるように生成結晶内で擬六方晶、 β 型結晶および α 型結晶が共存していることを示す。ここで、 β 型結晶においては生成高分子鎖は結晶板面に垂直であり、水素結合形成は逆平行鎖間で形成される。それゆえに、この重合過程において生成す

Fig. 2 X-ray diffraction photograph of 11-AUA crystal. Incident X-ray beam is vertical to the long side of the crystal.

Fig. 3 X-ray diffraction photographs of the product at early stage of solid state polycondensation under high pressure. Incident X-ray beams are (a) vertical to the long side of nylon 11 crystal and (b) parallel to the basal plane of the crystal.

る α 型結晶では β 型結晶と同様に逆平行分子鎖間で水素結合形成するものでなければならない。高温での重合過程においては α 型結晶の占める分率は重合時間とともに増加し、擬六方晶、 β 型結晶の占める分率は減少する。また、 α 型結晶の配向は他の結晶変態に比べて悪く、 β 型結晶 $\rightarrow\alpha$ 型結晶転移に伴って、結晶の破断が円滑に行なわれないことから、もとのモノクリスタリット間でのsinteringが進行することを示唆する。重合の進行に伴うX線回折図形の変化から、この α 型結晶において、分子鎖は初期過程では板面に垂直に立っているが最終的には板面に対して約 32° 傾斜することがわかる。この過程において分子鎖相互の配列に大きな変化が生じ、同時にsinteringを伴うために生成結晶に明確な破断面が生じなくなると理解される。

本実験において観察されるこの β 型結晶の繊維周期は $14.7\text{ \AA}$ であり、溶液結晶化において得られた β 型結晶²²⁾に見られる $15.0\text{ \AA}$ と比べて、 $0.3\text{ \AA}$ 収縮している。この収縮値はポリアミド結晶における α 型結晶 $\rightarrow\gamma$ 型結晶転移におけるアミド基の振れに伴う収縮値とはほぼ一致している。しかしながらIRスペクトルにはこのアミド基の振れに起因する特性吸収帯は観察されない。したがって、ここで見出された β 型結晶を β II型結晶と呼ぶこととする。Macci^{1,2)}は11-アミノウンデカン酸の熱固相重合法による生成物の電子線回折により、 α 型結晶¹⁾と γ 型結晶²⁾が生成すると報告しているが、この繊維周期の短縮を γ 型結晶の根拠にしている。したがってMacciにより見出された γ 型結晶は我々により見出された擬六方晶と同一のものと思われる。ここで、擬六方

晶、 β II型結晶の単位胞の格子定数は次の通り決定された。

擬六方晶： $a=9.56\text{ \AA}$ ， $b=15.4\text{ \AA}$ ， $c=9.1\text{ \AA}$ ， $\beta=59^\circ$

β II型結晶： $a=9.75\text{ \AA}$ ， $b=14.7\text{ \AA}$ ， $c=8.1\text{ \AA}$ ， $\beta=65^\circ$

この擬六方晶における繊維周期の長さは四量体に相当する。

次に、モノマー結晶の(010)面に垂直な方向のサイズを(0 k 0)反射の半価幅から、Scherrer式²³⁾を用いて求めた。sample A，sample Bとsample Cの結晶サイズ(D_{0k0})はそれぞれ $500\text{ \AA}$ 以上、 $200\sim 300\text{ \AA}$ ， $150\sim 250\text{ \AA}$ である。これらの結晶サイズは加圧前後においてほとんど変化しない。モノマー結晶に対し、高分子生成物においては特に β II型結晶の(0 k 0)反射の半価幅は小さく、分子鎖軸方向の結晶サイズは大きいもので $500\text{ \AA}$ を超える。それに対し分子鎖側方向のサイズ D_{h0l} は小さく約 $200\text{ \AA}$ である。このことは、この重合結晶化過程における結晶成長が一次元的なフィブリル結晶の形で進行することを示唆している。また、これは走査電子顕微鏡による形態観察の結果とも一致する。一方、 α 型結晶の半価幅は β II型結晶の約2倍である。

重合結晶化初期段階に得られる生成物では未反応モノマー結晶が残存する。このような重合結晶化初期段階にある生成物から、モノマー結晶を除去した後の破断面の走査電子顕微鏡写真を図4に示す。(a)は熱メタノール中で加熱することにより残存するモノマーを除去した後の破断面のSEM像である。これよりこの高圧下での重合結晶化はフィブリル状に進行すること、重合初期段階

Fig. 4 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of the products at early stage of solid state polycondensation of 11-AUA crystals under high pressure. Remnant monomer was removed by (a) methanol extraction and (b) sublimation.

ではフィブリルはまだ完全につながってはいず、亀裂がフィブリル化方向に直角に約 1000 Å の周期で入っていることがわかる。(b) は同様の試料を 180°C で減圧下で残存モノマーを昇華させたあとの破断面である。写真の上下方向が結晶の厚さ方向であり、空洞部分がモノマーの昇華跡である。よく見ると結晶板面に平行な組織とそれをつなぐフィブリル組織が見られる。このことは重合結晶化が板面に平行に入った亀裂（内部表面）を活性点として開始すること、またそれぞれのモノクリスタリット内で結晶の厚さ方向（zwitter ion 構造で分子がつらなっているモノマー連鎖の方向）に不均一に進行することを示している。重合の進行とともに上述の亀裂は観察されなくなり、リボン状あるいはテープ状の結晶組織が観察されるようになる。さらに重合が進行すると α 型結晶が主生成物となるが、このような明確な組織は α 型結晶への転移後は観察されなくなる。

表 1 に所定の条件下で作られたナイロン 11 の極限粘度 $[\eta]$ を sample A, B, C について記載した。ここで、M, M + P, P はそれぞれ重合後の生成物がモノマー単独、モノマーと重合物の共存、重合物のみからなることを示す。また、擬六方晶の回折を示す結晶はオリゴマー結晶と思われるがここでは重合体の範疇に入れた。sample C のように結晶サイズが小さくなればなるほど反応はより低い温度から開始するが極限粘度は 0.35~0.74 の値が示すように高くない。一方、結晶サイズが大きい sample A では sample B や sample C に比べると重合開始までに長い誘導期間を要するが、生成物の極限粘度はこれら 3 つの試料間では一番高い。重合初期に反応を停止させたものでは未反応モノマーが共存するが、この未反応モノマーは減圧下で 180°C で容易に昇華する。したがって、未反応モノマーを共存する試料の重合部分の極限粘度は表 1 に示される値よりもさらに大きいはずである。また、ピストンシリンダーを用いた重合法では、縮重合と同時に生成する水が反応系外に離脱出来ないのに対し、高圧オートクレーブを用いた重合法では生成する水は成長しつつある結晶から圧媒中に離脱可能である。一般の熔融重合反応における

Schulz の縮合平衡²⁴⁾により、数平均重合度 $\bar{P}$ は次式で表される。

$$\bar{P} = (K/n_w)^{1/2}$$

ここで K は平衡定数、 n_w は生成する水のモル数である。この関係を考慮する限りは sample C からの生成物の重合度が上がらない筈である。しかしながら、生成する水が反応位置に固定されるならば、固相重合反応における

Table I Dependency of $[\eta]$ on polycondensation conditions

Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Time (hr)	Products from A	Intrinsic Viscosity $[\eta]$		
				A	B	C
196	190	25	M			0.58
		50	M + P			0.75
		100	M + P	0.43	1.01	
		200	M + P	0.51		
		25	P			
		50	P			0.63
	200	100	P	0.85	0.85	
		200	P	1.13	0.86	
		50	P	1.23	0.67	
		100	P	1.08	0.81	
		200	P	1.38	1.02	
	205	25	M			0.65
		100	M + P	0.17	1.01	
		200	P	0.93		
		210	25	P	0.41	0.67
		50	P	0.73		0.61
		100	P	0.97	0.87	0.53
294	200	200	P	1.14	0.79	
		25	P	0.98		0.52
		50	P	1.05	0.78	0.58
		100	P	1.08	0.86	
		200	P	1.21		
	230	25	P			0.33
		50	P		0.91	0.35
		100	P	1.22		
	392	25	M			0.65
		210	25	M	0.13	0.68
		100	M + P	0.48	0.73	
		200	P	1.09	0.81	
		220	25	M + P	0.49	
		50	M + P		0.83	0.74
392	230	100	P	1.12	0.80	
		25	P	1.07		
		50	P	1.14	1.06	
		100	P	1.28	0.86	
	240	25	P	0.89		
		50	P	1.45	0.91	
		100	P	1.50		
	250	25	P	1.08		
		50	P	1.54		

A: solution-crystallised 11-AUA

B: melt-crystallised 11-AUA

C: granular state 11-AUA destructured by applying pressure in piston cylinder

M: monomer

P: polymer

縮合平衡は熔融重合とは異なっている。本実験で行なわれた固相重合反応においては、各圧力下における到達分子量は、圧力、温度には依存しないで、用いた結晶の種類による。すなわち、結晶サイズの大きいものほど到達分子量は大きくなる。

次に、表1から、熔融条件下(196 MPaでの210℃以上)での反応では重合度があまり上がらないのに対し、固相重合のみが起こる条件下(196 MPaでは205℃以下)では T_p が高ければ高いほど重合速度は速く、重合度は大きくなるのがわかる。また、モノマー結晶の各圧力下での融点を $T_m(P)$ 、 $\Delta T_p = T_m(P) - T_p$ としたとき、一定の重合温度 T_p のもとでは、この ΔT_p が小さければ小さいほど重合反応が速やかに進むことがわかる。より高圧力下で、例えば490 MPaの圧力下で210℃のもとでは、重合度が小さいがこれは ΔT_p が大きく、したがって反応速度が遅いためである。さらに、各圧力下での重合可能な温度範囲は前報で報告したナイロン12生成における同様に圧力が増加するにしたがって広がり、大きな ΔT_p においても重合可能となることがわかる。一方、減圧下での11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸の熱固相重合においては、ナイロン11の生成は辛うじて確認されたが、ナイロン12は生成しなかった。高圧下でのモノマー分子の重合結晶化挙動、減圧下での重合の起りにくさを考慮すれば、 ω -アミノ酸結晶の固相重合反応は熱的に活性化されるが、圧力によって促進されると結論される。したがって、圧力はモノマーの分子易動度を抑制するだけでなく、zwitter ion 構造内の水素結合力を強める。その結果として、圧力は縮合にともなう結晶の破壊を最小限にとどめ、モノマー連鎖構造を維持するのに効果を持ち、さらにモノマー結晶の活性錯体形成に対しても効果的であると考えられる。また、同様に sample A よりも sample B の方がより低い温度で重合が開始する。このことは sample B の融解開始温度が sample A の融解開始温度よりも約20℃低いという HP-DTA 曲線に観察される事実と対応している。即ち、結晶サイズの小さな sample B の方が内部欠陥あるいは外部表面の乱れによる表面自由エネルギーが大きく、結晶そのものが不安定化し、高温高圧下で活性化されやすい状況下にあるといえる。

294 MPa の圧力下で種々の温度で6 hr 等温的に高圧固相重合を行なった sample B からの生成物について、294 MPa で測定した HP-DTA 曲線を図5に示す。(a) はモノマー結晶についてであり、このように単に昇温するだけではほとんど重合が起きないが、融解終了直前にわずかに観察される吸熱は重合生成物によると思われる。また、常圧下では融解直後にモノマーの蒸発による DSC

Fig. 5 HP-DTA curves (operated at 294 MPa); a, monomer crystals (sample B), b~e, products polymerized for 6 hr under 294 MPa at polycondensation temperature of 180, 190, 200 and 210°C, respectively. f is that of nylon 11 melt-crystallized by cooling slowly (2°C/min from melt under 294 MPa).

曲線に乱れが見られるが、高圧下では蒸発の痕跡は見られない。このことは常圧下での加熱によるモノマー結晶の昇華が高圧下では起きにくいことを示唆している。(b)~(e)はモノマー結晶を180, 190, 200, 210℃でHP-DTA装置内で6 hr 重合結晶化させたものであり、同一時間の重合では T_p が上がるにつれて重合が進行し、同時に融解ピークの位置が高温側に移行していくのがわかる。この融点上昇は後述の分子鎖方向への結晶成長と密接にかかわっていると考えられる。(f)は市販のナイロン11を294 MPaで融液から徐冷結晶化させたものである。この結晶化では伸び切り鎖結晶の生成はなく、したがって、この融点は折りたたみ鎖結晶の融点である。このナイロン11の折りたたみ鎖結晶の融点よりも重合結晶化物の融点の方が高いということが高圧固相重合による結晶組織の特徴である。

図6(a)~(i)は196 MPa, 294 MPa, 392 MPaの圧力下で210℃で、重合時間 t_p を変えて重合結晶化させ得られた生成物の回転X線写真である。196 MPaの圧力下ではモノマー結晶は210℃付近から融解し始めるために重合速度は極めて速く、(a), (b)いずれも重合は

Fig. 6 X-ray diffraction photographs of the products obtained at 210°C under various conditions. t_p and P are as follows: (a) 50hr, 196MPa, (b) 100hr, 196MPa, (c) 25hr, 294MPa, (d) 50hr, 294MPa, (e) 100hr, 294MPa, (f) 200hr, 294MPa, (g) 25hr, 392MPa, (h) 100hr, 392MPa, (i) 200hr, 392MPa.

完了し、それらの結晶構造は α 型であり、重合時間とともに生成結晶の配向が悪くなっているのがわかる。(c)は擬六方晶、 β II型結晶とモノマー結晶が共存する回折像である。(d)~(f)の回折図形においては構造的に差異は認められない。いずれにおいても、擬六方晶、 β II型結晶および α 型結晶の共存が観察される。392 MPaにおいても回折図形に本質的な差異はみられないが、(i)からもわかるように主生成物は β II型結晶である。図7は図6に対応した生成物についてのDSC曲線である。DSC曲線において観察される188°C付近の融解ピークはモノマー結晶の融解によるものである。(a)と(b)は196 MPaで得られた生成物で、この試料では重合反応はすでに完了し、それらの結晶構造は α 型である。(c)~(f)は294 MPaでの生成物で広い温度範囲にわたって2~3個の融解ピークを持つ複雑な融解挙動を示す。(c)においてはモノマー結晶による大きなピークの高温側に小さなピーク(193~195°C)が見られ、さらに高温側に中位の融解ピークが見られる。(d)ではモノマー結晶はほとんど存在せず、(c)において観察される低温側融解ピークが大きくなると同時に高温側ピークのピーク温度は

さらに高くなっている。(e)では高温側ピークのピーク位置は変わらないが低温側ピーク温度はかなり高くなっている。(f)では高温側ピーク温度は約220°Cと高くその吸熱量も大きい。(c)~(f)の試料では、擬六方晶、 β II型結晶、 α 型結晶が混在し、それぞれの結晶変態に対応する融解ピークは明確ではないが、高温側ピークは β II型結晶の融解に対応する。193~200°Cに見い出される融解ピークは擬六方晶によると考えてよい。392 MPaのように圧力が高くなり、したがって ΔT_p が大きい条件下では重合反応速度は遅い。重合時間 t_p が25 hrと短い(g)では重合はまだ開始せず、モノマー結晶による融解ピークが観察されるのみである。 t_p 100 hrの(h)では未反応モノマー結晶と生成物(β II型)の融解がみられ、 t_p 200 hrになる(i)では200°Cあたりから徐々に融解が始まり、主生成物の融解ピーク温度は222°Cと極めて高い融点を示す。この結晶では β II型結晶が主生成物であり、このように β II型結晶の融点は T_p , t_p に依存して変化する。生成結晶のX線回折図形とDSC融解挙動の関係から図7において観察される二重融解ピークのうち、200°C以上のピーク温度をもつ高温側ピークは

Fig. 7 DSC curves of the products obtained at 210°C under various conditions. (Polycondensation time and applied pressure are as follows: (a) 50hr, 196MPa, (b) 100hr, 196MPa, (c) 25hr, 294MPa, (d) 50hr, 294MPa, (e) 100hr, 294MPa, (f) 200hr, 294MPa, (g) 25hr, 392MPa, (h) 100hr, 392MPa, (i) 200hr, 392MPa.

β II 型結晶の融解によるものである。このように重合の進行とともに融点が増加するのはオリゴマー結晶（擬六方晶）を経て重合度の低い β II 型結晶になり、それが重合時間とともに分子鎖軸方向へ成長し結晶サイズが増大するためである。この一次元的な伸び切り鎖結晶成長の機構は X 線回折図形に見られる (0 k 0) 反射の半価幅が極端に小さいことや結晶化初期過程に見られるフィブリル状結晶からも支持される。

図 8 に 392 MPa, 230°C で、重合時間を変えて得られる生成物の DSC 曲線を示す。この温度では重合速度は 210°C での重合（図 7 (g)~(i) 参照）に比べて速く、230°C での生成物の構造は α 型結晶と β II 型結晶の共存を示し、モノマー結晶、擬六方晶は存在しない。X 線回折によれば重合時間とともに α 型結晶の分率が多くなることがわかる。DSC 融解曲線では、重合時間とともに高温側ピークの位置は変わらないがその吸熱量は減少する。一方、低温側ピークはピーク位置を高温側に移行さ

Fig. 8 DSC curves of the products prepared at 230°C under 392 MPa for (a) 25hr, (b) 50hr and (c) 100hr.

せながら、吸熱量を増加させる。このことは重合結晶化過程において β II 型結晶 $\rightarrow$ α 型結晶転移が生じていることと一致する。 β II 型結晶は極めて高配向、高結晶性であるのに対し、転移により生じた α 型結晶の配向は悪くなり、またその分子鎖方向に関する (001) 反射の半価幅は共存する β 型結晶の約 2 倍となり、分子鎖の傾斜により結晶の厚さが減少していることがわかる。この α 型結晶は高融点の β II 型結晶を経て生成するにもかかわらず、より低融点を示すのは熱力学的に見て不思議な現象である。

重合結晶化が進行しにくい条件下、即ち、196 MPa の圧力下で 170°C で 400hr 重合させると、ある程度重合が進行する（原試料）。この重合生成物を減圧下で熱処理すると、モノマーの昇華以外にどのような変化が生じるかを知るために DSC 融解曲線の変化を調べた（図 9）。原試料では、190°C のモノマー結晶による融解と同時に 209°C に重合体の融解が観察される。185°C で 1hr 原試料を熱処理すると 208°C 付近に新しい吸熱ピークが出現し、高温側融解ピークのピーク温度は 211°C と高くなり、吸熱量も増加している。この熱処理物をさらに処理温度を 190°C に上げ 1hr 処理すると新しい吸熱ピークの吸熱量は減少し高温側ピークが大きくなっていくのがわかる。この事実は減圧下でのモノマー結晶の昇華過程においても結晶サイズを大きくするような結晶成長が起きていることを示している。このような条件下でも結晶成長が起きるということは前述の β II 型結晶の結晶成長機構を支持するに十分である。なお、この現象はナイロン 12 の場合には観察されなかった。

Fig. 9 DSC curves of the products obtained at initial stage of solid state polycondensation (196 MPa, 170°C, 400 hr), and subsequently annealed in vacuo.

4. 結 論

(1) 11-アミノウンデカン酸結晶から高圧固相重合により、高配向、高結晶性のナイロン11結晶が無触媒下で得られる。この重合結晶化は本質的にはナイロン12結晶生成の機構と同一である。

(2) この重合結晶化過程は“一次元的な核生成と成長”の機構により進行し、不均一反応である。

(3) モノマー結晶の分子軸方向の結晶サイズの減少とともに、反応速度は増大するが、重合度は本質的には結晶サイズに依存する。

(4) 重合圧力が増加するにつれて、固相重合可能な温度範囲は広がり、高配向結晶が得られる。従って、この反応は熱的に誘起されるだけでなく、圧力によっても促進される。圧力はモノマー結晶および生成結晶の破壊を阻止するとともに活性錯合体形成に効果を持つ。

(5) この重合結晶化において、大きな ΔT_p のもとでは β Ⅱ型結晶、小さな ΔT_p のもとでは α 型結晶が主として生成するが、基本的には重合結晶化は擬六方晶（オリゴマー） $\rightarrow \beta$ Ⅱ型 $\rightarrow \alpha$ 型結晶の過程で進行する。この過程についてナイロン12 γ 型結晶生成の機構との違いはそれぞれのナイロン結晶においての安定型結晶が α 型結晶か γ 型結晶かに起因する。

(6) 高圧固相重合生成物中に残存する未反応モノマーはさらに減圧下で熱処理することにより、成長段階にある結晶表面の未反応官能基に重合して結晶をさらに成長させる。

(7) 熱力学的に安定結晶であると考えられる α 型結晶の融点は重合結晶化過程で生成される β Ⅱ型結晶の融点よりも低い。 α 型結晶への転移に伴い結晶サイズの減少が実測されているが、これに加えて、新たな因子が考慮されなければならない。

文 献

- 1) E. M. Macci, *Makromol. Chem.*, **180**, 1603 (1979)
- 2) E. M. Macci, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 563 (1980)
- 3) 山崎 隆, 学位論文(京都大学1983)
- 4) H. Morawetz, *Pure and Applied Chem.*, **12**, 201 (1966)
- 5) E. M. Macci, *J. Polymer Sci.*, **10**, 45 (1972)
- 6) E. M. Macci, M. Morosoff and H. Morawetz, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 2033 (1968)
- 7) 相宅省吾, 富岡政洋, 荒木忠昭, 高分子化学, **23**, 415 (1966)
- 8) T. Yamasaki, S. Oya, *Bull. Fac. Text. Sci., Kyoto University Ind. Arts, Text. Fib.*, **8**, 91 (1976)
- 9) 清造 剛, 大槻文英, 高分子化学, **29**, 159 (1972)
- 10) A. V. Volokhina, G. I. Kudryavtsev, S. M. Skuratov and A. K. Bonetskaya, *J. Polymer Sci.*, **53**, 289 (1961)
- 11) E. M. Kampouries, *Polymer*, **17**, 409 (1974)
- 12) R. J. Gaymans, J. A. Mirtharaj and H. Kamp, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 2513 (1982)
- 13) C. D. Papaspyrides and E. M. Kampouries, *Polymer*, **25**, 791 (1984)
- 14) E. M. Kampouries and C. D. Papaspyrides, *ibid.*, **26**, 413 (1985)
- 15) F. C. Chen, R. G. Griskey and H. Beyer, *AIChE Journal*, Sep., 680 (1969)
- 16) R. G. Griskey and B. I. Lee, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 105 (1966)
- 17) 井川時實, 横山文義, 島村 薫, 物延一男, 森義一, 田中嘉充, 繊維学会誌, **42**, T-403 (1986)
- 18) G. Rigotti, B. E. Rivero and E. M. Macci, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 466 (1981)
- 19) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2712 (1942)
- 20) D. F. Mead, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 277 (1942)
- 21) J. Khalabji and R. Vargoz, *Bull. Chim. Fr.*, **229**, 1105 (1953)
- 22) A. Kawaguchi, T. Ikawa, Y. Fujiwara, M. Tabuchi and K. Monobe, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B20**, 1 (1981)
- 23) A. Guinier, “X-ray Diffractions”, W. H. Freeman and Co (1963) chapter 5
- 24) G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem. (A)*, **182**, 127 (1938)