脂肪族系ポリエステルの結晶構造

野口恵一*

東京農工大学工学部
Keiichi NOGUCHI

奥山健二

東京農工大学工学部
Kenji OKUYAMA

脂肪族系ポリエステルは一般に融点が低く、従来の縮重合法では分子量が高くなり脆いため、繊維やフィルムとして成形するほどの物性が得られなかったが、近年、縮重合法の改良により実用物性をもつものが得られるようになった。このような脂肪族系ポリエステルの中に、機械的な変形により結晶相転移を示すものが見いだされた。ここでは、転移前後における脂肪族系ポリエステルの結晶構造に関するわれわれの研究について紹介する。

ポリテトラメチレンスクシネート（以下 PTMS）は脂肪族系ポリエステルの中でも高融点（114℃）を示す結晶性ポリマーであり、その結晶構造は茶谷ら¹⁾により報告されている。最近われわれは、PTMS の一軸配向試料を 15～25% 程度延伸することにより新たな結晶型が出現することを見いだした²⁾。従来より知られていた結晶型を α 型、延伸により出現した結晶型を β 型と呼ぶ。 β 型は応力下でのみ存在し、 α 型- β 型間の構造転移は試料の延伸と弛緩により可逆的に生じ、また、この転移機構は熱力学的一次転移であることも明らかにされている³⁾。PTMS の結晶構造解析を行った結果、構造転移は主として分子鎖のコンホメーション変化によるものであることがわかった（図 1）⁴⁾。すなわち、 α 型から β 型への転移により、ジオールのテトラメチレン部分のコンホメーションが GTG から TTT へと変化しているが、分子鎖の相対的な高さやラテラル方向のパッキングには大きな変化は見られなかった。

ポリエチレンスクシネート（以下 PES）も延伸と弛緩による可逆的な結晶構造転移を示す。PES β 型（応力下での結晶相）の回折パターンは、赤道線のみに反射スポットが見られ、他の層線は赤道に平行なすじ状の散漫な散乱（ストリーク）となっていた。また、層線の間隔より得られる繊維周期は 9.60 Å であった。この回折パターンに見られる特徴は、 β 型では、1 本の分子鎖は平面ジグザグのコンホメーションをとり、繊維軸方向から眺めた投影面での分子鎖のパッキングは規則的であるが、繊維軸方向の分子鎖間の関係に乱れがあることを示している。c 軸投影構造について解析を行った結果、 α 型における分子鎖のコンホメーションは $T_3GT_3\bar{G}$ で、分子鎖はバラレルにパッキングしているが⁵⁾、 β 型への転移によりコンホメーションは全トランス (T_a) となり、分子鎖のパッキングは斜方晶ポリエチレンのようなパッキングへと変化することがわかった⁴⁾。

PES, PTMS とともに延伸と弛緩によってゴーシュ (G) $\rightleftharpoons$ トランス (T) の可逆的な構造変化を示すが、PTMS の場合は分子鎖の一部でのみ分子構造が変化するのに対

図 1 ポリテトラメチレンスクシネートの結晶構造: (a) α 型, (b) β 型

し、PES の場合はコンホメーション変化の生じる部分が分子鎖内の比較的離れた位置にある。このため、分子鎖全体の構造が変化し、分子鎖のパッキングにも大きな変化が現れたものと考えている。

文 献

- 1) 茶谷陽三, 長谷川隆平, 田所宏行: 第 20 回高分子学会年次大会講演要旨集 (1971) p. 420
- 2) Y. Ichikawa, J. Suzuki, J. Washiyama, Y. Moteki, K. Noguchi, K. Okuyama: *Polymer*, **35**, 3338 (1994)
- 3) Y. Ichikawa, J. Washiyama, Y. Moteki, K. Noguchi, K. Okuyama: *Polym. J.*, **27**, 1230 (1995)
- 4) K. Noguchi, Y. Ichikawa, H. Kondo, K. Okuyama, J. Washiyama: *214th ACS National Meeting, Las Vegas*, **38**(2), 50 (1997)
- 5) A. S. Ueda, Y. Chatani, H. Tadokoro: *Polym. J.*, **2**, 387 (1971)

(*東京農工大学工学部生命工学科・助手, 工博. 専門=高分子構造)

(東京農工大学工学部生命工学科・教授. 専門=生体高分子構造)