

なかがわ ともゆき

氏名	中川 知之
授与学位	博士 (理学)
学位記番号	理工博甲650号
学位授与年月日	平成27年3月16日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 自然科学基盤系専攻
学位論文題目	ポリオキサミドの結晶構造 (Crystal Structures of Polyoxamides)
論文審査委員	主査 山口大学 教授 野崎 浩二 山口大学 教授 山本 隆 山口大学 教授 朝日 孝尚 山口大学 准教授 笠野 裕修 山口大学 准教授 綱島 亮

【学位論文内容の要旨】

ポリオキサミドはジアミンとシュウ酸化合物（シュウ酸を含む）とを重縮合して得られるポリアミドであり、脂肪族鎖を主とする場合は、ナイロン $m,2$ (m はジアミンの炭素数) に分類される。ポリオキサミドは、一般に結晶性高分子であり、他のナイロンに比べて吸水性が低く、高弾性率を示し、耐薬品性も高いことからナイロン系の高機能材料として期待されている。

結晶性高分子においては、分子の一次構造、結晶構造および高次構造が材料物性に影響を及ぼす。ここで、結晶構造は、高次構造にも影響を与えることから、結晶構造を理解することは重要である。しかしながら、ポリオキサミドの結晶構造に関する研究は少なく、そのほとんどは、メチレン数が偶数のジアミンからなるポリオキサミドが対象である。

本研究では、メチレン数が奇数であるポリノナメチレンオキサミド（ナイロン 9,2）の結晶多形現象について調べ、X 線回折パターンの温度変化から新しい結晶相の存在を明らかにし、その構造を考察した。また、メチル側鎖を有するポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド（ナイロン MOMD-2）の分子の一次構造、結晶中での二次構造（コンフォーメーション）および結晶構造を初めて決定し、側鎖が結晶構造に及ぼす影響について考察した。以下に具体的な内容について述べる。

（1）ポリノナメチレンオキサミド（ナイロン 9,2）結晶の結晶多形（第2章）

ナイロン 9,2 の結晶化条件と出現する結晶相の関係を X 線回折法によって調べ、2 つの異なる結晶相が存在することを明らかにした。そのうちの 1 つは、既に結晶構造が決定され、ナイロンの α -form に類似した構造（form I）であることがわかっている。

本研究で作製した繊維試料は、すでに報告されているものと本質的に同じ広角 X 線回折(WAXD)パターンを示し、form I のみが生成していることを確認した。繊維試料に加え、本研究では、希薄溶液からの結晶化試料（SCS）および熔融結晶化試料（MCS）も調製し、それらの WAXD パターンを詳細に比較した。その結果、SCS 中には主に form I が存在し、MCS 中に form I とは異なる別の結晶相（form I'）が共存していることを明らかにした。

form I' の WAXD パターンにおける Bragg 反射位置を form I と比較し、両者の構造の違いについて結晶中の分子配置の観点から考察した。form I' の面間隔 d_{002} は、form I のそれに比べて大きい。form I の格子定数 β が大きくなった場合、 d_{002} は拡大する。form I' と form I とで、水素結合様式の違いによって隣接する分子同士の分子軸方向の相対的な位置が異なる可能性がある。よって、ここでは 2 つの結晶多形で格子定数 β が異なることを想定し、観測された form I' の Bragg 反射に指数づけした。最終的に form I' の格子定数を $a = 4.83 \text{ \AA}$, $b = 8.97 \text{ \AA}$, $c = 30.64 \text{ \AA}$ および $\beta = 70.9^\circ$ と決定した。

MCS 試料を用いて 2 つの結晶相の融解温度を調べた結果、form I の融解温度の方が高いことが分かった。また、融点以下の温度域で form I—form I' 間の相転移は起こらない。さらに、比較的最安定相が出現しやすい SCS においては、ほとんど form I が出現する。以上の結果より、固相の全温度域で form I が最安定相であり、form I' が準安定

相であると推測される。form I'の結晶構造は form I と比べて多少乱れており、form I'中には多くの欠陥が存在することが推測される。

(2) ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド (ナイロン MOMD-2) の分子構造 (第 3 章)

ナイロン MOMD-2 分子の一次構造を ^{13}C 核磁気共鳴により調べた。その結果、メチル基はオキサミド基の両側の 4 つの β 位に占有率 4 分の 1 で無秩序に付加していることが明らかになった。

さらに、ナイロン MOMD-2 のモデル低分子を用い、分子の最安定なコンフォーメーションを分子力学計算により探した。その結果、2 つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 二面角はおよそ 120° の *skew* のコンフォーメーションをとることが示された。このときのねじれの向き (+*skew* or -*skew*) は、メチル基の付加位置によって異なることも明らかになった。以上より、ナイロン MOMD-2 の結晶中の分子は、2 つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 二面角が \pm *skew* のコンフォーメーションをとっていると推定した。

(3) ナイロン MOMD-2 の結晶構造 (第 4 章)

ナイロン MOMD-2 の結晶構造とその温度変化を X 線回折法で調べた。高分子量化した試料を延伸し、十分に配向した繊維試料を作製して結晶構造解析を行った。繊維試料の WAXD パターンから、単位格子は単斜晶系であり、格子定数は $a = 6.26 \text{ \AA}$, $b = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 14.7 \text{ \AA}$ および $\beta = 50.7^\circ$ と決定した。この格子定数を用いて、観測された Bragg 反射の指数づけを行い、消滅則から空間群を $C2/m$ と推定した。

(2) でモデル分子の分子力学計算から予測したコンフォーメーションを持つ分子を単位格子内に配置して結晶構造モデルを構築した。ナイロン MOMD-2 結晶は、分子が 2 つのコンフォーメーションのうちのどちらか一方を等しい確率でとっている統計構造であり、各オキサミド基は ab 面投影図の両対角線方向のどちらかを向く。その結果、分子間の水素結合は ab 面の対角方向のどちらか一方に隣接する分子との間で形成され、結晶全体では水素結合の方向は $[110]$ 方向、もしくは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向のどちらか 1 方向になる。

さらに、ナイロン MOMD-2 の結晶は、Brill 転移等が見られる他のナイロンの結晶とは異なり、昇温過程では格子の熱膨張による変化のみが観測され、固相転移は起こらないことが明らかになった。この原因は、一般的なナイロンの結晶とは異なり、ナイロン MOMD-2 結晶が統計的な乱れた構造であるためと考えられる。

(4) 総括

以上の結果から、ポリオキサミドの結晶多形およびメチル側鎖含有ポリオキサミドの結晶構造についての新しい知見を得ることができた。メチレン数が 9 では、結晶多形現象が見られることが明らかになった。今までにその存在が明らかにされ、結晶構造が決定されていた結晶相 (form I) 以外に準安定な結晶相 (form I') の存在が本研究で新たに明らかになった。一方、オキサミド基の β 位に統計的にメチル側鎖が導入されると、結晶構造が乱れた統計構造になることが明らかになった。その場合、ナイロン結晶の特徴である隣接分子間の水素結合の方向も統計的に無秩序になる。これらは、オキサミド結合間の脂肪族鎖の構造を変えることで、ポリオキサミドの結晶構造を制御できる可能性を示している。

本研究で得られた知見は、単独重合体のポリオキサミドの構造と物性の理解に有用であると考えられる。さらに、高分子材料では、その特性改良のために共重合化の手法がよく用いられることから、2 つ以上のモノマーの共重合体の材料開発にも役立つと期待される。

【論文審査結果の要旨】

本論文は結晶性高分子であるポリオキサミドの結晶構造に関する研究成果をまとめたものである。ポリオキサミドはジアミンとシュウ酸化合物とを重縮合して得られるポリアミドであり、脂肪族鎖を主とする場合は、いわゆるナイロン $m,2$ (m はジアミンの炭素数) に分類される。ポリオキサミドは、吸水性が低く、高弾性率を示し、耐薬品性も高いことからナイロン系の高機能材料として期待されている。ポリオキサミドのような結晶性高分子においては、分子の一次構造、結晶構造および高次構造が材料物性に影響を及ぼす。結晶構造は、高次構造にも影響を与えることから、結晶構造を理解することは重要である。

本研究は、最初にメチレン数が奇数であるポリノナメチレンオキサミド (ナイロン 9,2) の結晶多形現象につい

て調べ、X線回折パターンから温度変化から新しい結晶相の存在を明らかにし、その構造を推測している。次にメチル側鎖を有するポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド (ナイロン MOMD-2) の結晶構造解析を行い、結晶構造を決定するとともに、結晶構造の温度変化を議論している。その結果、以下のような具体的な成果を得ている。

- (1) ナイロン 9,2 を高温融液状態から冷却して結晶化させると、過去に明らかにされていた結晶相 (form I) に加え、新しい結晶相(form I')も出現することを明らかにした。
- (2) ナイロン 9,2 の form I'結晶の広角 X 線回折 (WAXD) パターンから格子定数を決定した。さらに form I と form I'では水素結合様式が異なるため、隣接する分子同士の分子軸方向の相対的な位置に違いが生じていると推測した。
- (3) form I の融点が form I'の融点よりも高いこと、2 相間の固相転移が観測されないこと、溶液成長試料においては、主に form I が出現すること等の実験事実から、融点以下の全温度域で form I が最安定相であり、form I' が準安定相であると推測した。
- (4) ナイロン MOMD-2 分子の一次構造を ^{13}C 核磁気共鳴により決定した。その結果、メチル基はオキサミド基の両側の 4 つの β 位に占有率 4 分の 1 で無秩序に付加していることを明らかにした。
- (5) ナイロン MOMD-2 のモデル低分子を用い、分子の最安定なコンフォメーションを分子力学計算により探した。その結果、ナイロン MOMD-2 の結晶中の分子は、2 つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 二面角が $\pm\text{skew}$ のコンフォメーションをとっていると推測した。
- (6) ナイロン MOMD-2 の繊維試料の WAXD パターンを測定し、それを解析して結晶構造を初めて決定した。その結果、結晶中でのナイロン MOMD-2 分子構造は、2 つのコンフォメーションのうちのどちらか一方を等しい確率でとっている統計構造であることを明らかにした。その結果、分子間の水素結合は、 $[110]$ と $[1\bar{1}0]$ の 2 つの方向のどちらかに形成されることも推測した。
- (7) ナイロン MOMD-2 の結晶における分子間距離は温度上昇に伴って単調に増加することを明らかにした。これは、結晶構造が統計構造であり、乱れを多く含むことが原因であると考察した。

公聴会では、ナイロン 9,2 の熔融結晶化で得た等方性試料には form I'が多く含まれるようであるが、射出成形品のような配向試料の場合も同じかという質問がされ、発表者は、実際に行った繊維試料調製の例をあげながら的確に回答した。また、側鎖の付加したナイロン MOMD-2 の結晶化度についての質問に対しては、実測した結晶化度の値を示すとともに、WAXD プロファイルからの結晶化度の導出方法を丁寧に説明した。その他、ナイロン 9,2 の form I'から form I への相転移が観測されない理由、通常のナイロン材料とポリオキサミドの水素結合様式の違いから生じる物性の違い等に関する質問に対しても適切に回答した。

本研究の成果は、ポリオキサミドの構造全般と物性の理解に必要な基礎的な情報を与えている。さらに、得られた知見は今後のポリオキサミド材料開発における物性制御のために有効であると考えられる。以上より、本論文の内容は、新規性、有用性、信頼性ともに優れ、博士 (理学) の論文に十分に値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は以下の通りである。(関連論文 計 2 編、参考論文 なし)

- 1) Tomoyuki Nakagawa, Shuichi Maeda, Koji Nozaki, and Takashi Yamamoto, "Crystal Structure of an Aliphatic Polyoxamide Containing Methyl Side-Groups: Poly(2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide)", *Polymer* 55 2254-2261 (2014).
- 2) Tomoyuki Nakagawa, Koji Nozaki, Shuichi Maeda, and Takashi Yamamoto, "Polymorphism of Poly(nonamethyleneoxamide) crystal", *Polymer* 57 99-104 (2015).