

博士論文

ポリオキサミドの結晶構造
(Crystal Structures of Polyoxamides)

平成27年3月

中川 知之

山口大学大学院理工学研究科

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' 中の分子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 NMR 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* の立体配座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 $\pm\textit{skew}$ のコンフォ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ある 2 方向に統計的な確率で形成される。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。

Abstract

Polyoxamide (-NH-R-NH-CO-CO-) is a type of polyamide and have oxamide groups composed by two amide bonds in the molecule. Therefore, aliphatic polyoxamides are classified into nylon-x,2. Polyoxamides are semi-crystalline polymers and have excellent properties such as high melting points, high modulus, and low solubility in engineering plastics.

Some properties of the semi-crystalline polymer is affected by chemical structure of the molecule, crystal structure, and higher order structures such as lamellar structure, morphology, etc. Furthermore, the lower order structure affects the higher order one. Therefore, understanding of the crystal structure is important for the crystalline polymer. Although the crystal structure of nylons has been widely studied, there are a few studies of the polyoxamide crystal. Most of them are on polyoxamides with even methylenes.

In this study, first, the polymorphism of poly(nonamethyleneoxamide) (nylon-9,2) has been investigated by using wide angle X-ray diffraction (WAXD). We found that nylon-9,2 crystal has a new crystalline phase, which is different from the phase already reported. The crystal structure of the polymorph of nylon-9,2 was discussed. Secondly, the crystal structure of an aliphatic polyoxamide containing methyl side-groups: poly(2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide) (nylon-MOMD-2) has been investigated. The chemical structure (configuration) of the molecules, the molecular conformation in crystalline phase, and crystal structure were determined. The influence of the side methyl groups on the crystal structure and the temperature dependence of crystal structure were discussed. The major results are summarized as follows.

(1) Polymorphism of poly(nonamethyleneoxamide) (nylon-9,2) crystal (Chapter 2)

The crystal structures of the nylon-9,2 samples were investigated by WAXD and differential scanning calorimetry (DSC). It was found that there are two different polymorphs in nylon-9,2. One is form I, crystal structure of which has been already determined and is similar to that of the α -form of conventional nylon crystals. The other is a new polymorph, which we call form I', found in this study.

The solution-crystallized sample (SCS) and the melt-crystallized sample (MCS) were prepared in this study. The crystalline phases appearing in the samples were identified by using their WAXD patterns. It was revealed that a new crystalline form (form I') coexists with form I in the MCS, while the form I mainly exists in the SCS.

The peak positions of the Bragg reflection in the WAXD pattern of the form I' are compared to those of the form I to investigate differences in crystal structure between the two forms. The d_{002} value in form I' is larger than that in form I. The increase in unit cell parameter β results in the large d_{002} values in form I'. The difference in relative molecular position along the chain axis between neighboring chains arises the difference in β values, and is caused by the hydrogen bond geometry. Therefore, we assumed here that the β value is different between two forms and indexed the observed Bragg reflections of form I'. Finally, the lattice constant of form I' was determined as $a = 4.83 \text{ \AA}$, $b = 8.97 \text{ \AA}$, $c = 30.64 \text{ \AA}$, and $\beta = 70.9^\circ$.

The temperature variation of the WAXD and the DSC heating curve show that the melting temperature of form I is higher than that of form I'. Moreover, the solid-solid phase transition between form I' and form I does not occur in the temperature range below their melting points. In addition, form I dominantly appears in the SCS, in which the most stable phase tend to emerges. It is concluded that form I is considered to be the most stable phase and form I' is a metastable phase, and that the crystal structure of form I' is disordered compared to that of form I.

(2) Chemical structure of poly(2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide) (nylon-MOMD-2) (Chapter 3)

The chemical structure of nylon-MOMD-2 was investigated by ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR). The ^{13}C NMR spectrum revealed that the methyl groups distribute among the four β -sites of the oxamide bond with equal probability.

The most stable conformation of nylon-MOMD-2 molecule was predicted by molecular mechanics (MM) calculations of the low-molecular-weight model compounds. The results indicate that the two $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ dihedral angles are 120° (*skew*), where the direction of the torsion (*+skew* or *-skew*) depends on the position of the methyl group. While, the aliphatic parts of molecules is considered to take all-trans conformation. Thus, in the crystalline state, the nylon-MOMD-2 molecules are expected to take the extended conformation, where the two $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ dihedral angles in the nylon-MOMD-2 molecules take $\pm\textit{skew}$ conformation.

(3) Crystal structure of nylon-MOMD-2 (Chapter 4)

The crystal structure was investigated by X-ray diffraction (XRD). The fiber sample of nylon-MOMD-2 was prepared and used for XRD. It was found that the nylon-MOMD-2 crystal has a monoclinic unit cell with $a = 6.26 \text{ \AA}$, $b = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 14.7 \text{ \AA}$, and $\beta = 50.7^\circ$. Space group is predicted to be $C2/m$. The molecular packing in nylon-MOMD-2 crystal is looser than that in nylon-9,2 crystal. This loose packing is considered to be originated from the methyl side-groups.

The crystal structure is predicted by packing the molecules taking the conformation assumed at (2) in the unit cell. The nylon-MOMD-2 crystal is a statistical structure in which the molecules have one of two conformations that are related by mirror symmetry. As a result, the hydrogen bond in the ab projection of the nylon-MOMD-2 crystal also forms statistically along either the $[110]$ or $[\bar{1}\bar{1}0]$ direction.

The nylon-MOMD-2 crystal shows no phase transition upon heating, although

conventional nylon crystals often show the Brill transition. Only thermal expansion of the lattice was observed upon heating. This is caused by the statistically disordered structure and the loose molecular packing of the nylon-MOMD-2.

(4) Summary

In this study, we obtained new information about the polymorphism of polyoxamide and the crystal structure of aliphatic polyoxamide with methyl side-groups. Polyoxamide with nine methylenes (nylon-9,2) shows polymorphism. Metastable form I' exists in addition to form I previously reported. The introduction of the methyl side-groups statistically into the β positions of the oxamide bonds (nylon-MOMD-2) results in disordering of the crystal structure. In this case, the direction of the hydrogen bond between the neighboring chains is either the [110] or $[1\bar{1}0]$ direction statistically. Thus, the crystal structure of polyoxamide is controlled by the chemical structure of aliphatic part.

Knowledge of the crystal structure obtained in this study will be useful for understanding of the relationship between the structure and the physical property of not only homopolyoxamide but copolyoxamide.

目 次

第 1 章 序 論.....	1
1.1 緒 言.....	1
1.1.1 ポリアミド.....	1
1.1.2 ナイロンの結晶構造.....	4
1.1.3 ナイロンの相転移.....	9
1.1.4 ポリオキサミド.....	10
1.2 研究目的および本論文の構成.....	14
参考文献.....	16
第 2 章 ポリノナメチレンオキサミド結晶の結晶多形.....	19
2.1 緒 言.....	19
2.2 実 験.....	23
2.2.1 合成および試料作製.....	23
2.2.2 広角 X 線回折.....	23
2.2.3 示差走査熱量分析.....	24
2.3 結果と考察.....	24
2.3.1 繊維試料の WAXD パターン.....	24
2.3.2 溶液結晶化試料(SCS)および熔融結晶化試料(MCS)の WAXD パターン.....	26
2.3.3 SCS 中の結晶構造の温度変化.....	29
2.3.4 MCS 中の結晶構造の温度変化.....	31
2.3.5 ナイロン 9,2 form I' の結晶構造.....	35
2.4 結 言.....	39
参考文献.....	40

第 3 章	ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミドの分子構造.....	41
3.1	緒 言.....	41
3.2	実 験.....	42
3.2.1	試 料.....	42
3.2.2	^{13}C 核磁気共鳴.....	42
3.2.3	分子力学計算.....	43
3.3	結果と考察.....	43
3.3.1	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)の化学構造.....	43
3.3.2	ナイロン MOMD-2 分子のコンフォーメーション.....	46
3.4	結 言.....	50
	参考文献.....	51
第 4 章	ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミドの結晶構造.....	52
4.1	緒 言.....	52
4.2	実 験.....	53
4.2.1	試 料.....	53
4.2.2	広角 X 線回折.....	53
4.2.3	示差走査熱量分析.....	54
4.3	結果と考察.....	54
4.3.1	結晶構造.....	54
4.3.2	結晶構造の温度変化.....	65
4.4	結 言.....	69
	参考文献.....	70
第 5 章	総 括.....	71
	発表論文.....	75

謝 辭..... 76

第 1 章 序 論

1.1 緒 言

1.1.1 ポリアミド

ポリアミド(ナイロン)は、1928 年に Dupont 社のカローザスらによって研究が開始されて以来、エンジニアプラスチックとして広く使用されている¹⁾。一般的に分子内にアミド結合(-CONH-)が繰り返し単位として存在する線状高分子をポリアミドと呼び、その中で脂肪族鎖を主とするポリアミドをナイロンと称する。ナイロンには大きく分けて 2 種類ある。1 つは Fig. 1-1(a)で示されるようなラクタムの開環重合、または ω -アミノ酸の重縮合により得られるナイロンである。ラクタムまたは ω -アミノ酸の炭素数 l を用いてナイロン l と呼ばれる。ナイロン 6 が代表として挙げられる。もう 1 つは、Fig. 1-1(b)で示されるようなジアミンとジカルボン酸の重縮合で得られるナイロンである。ジアミンおよびジカルボン酸のそれぞれの炭素数 m, n を用いてナイロン m, n と呼ばれる。代表的なものにナイロン 6,6 やナイロン 6,10 がある。本研究で取り扱うポリオキサミドは、ジアミンとシュウ酸化合物(シュウ酸を含む)との縮重合によって得られ、その分子骨格にアミド結合を有することから、ナイロン $m, 2$ に分類される。

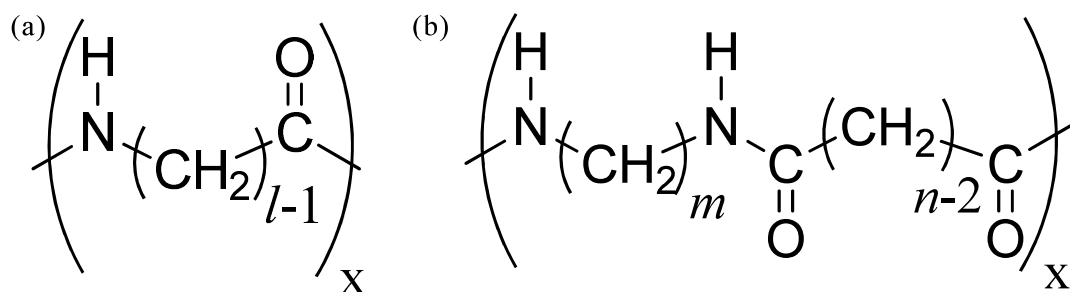


Fig. 1-1. Chemical structure of (a) nylon- l and (b) nylon- m, n .

ナイロンは半結晶性の高分子である。ポリエチレンなどの高結晶性の高分子とポリ塩化ビニルなどの低結晶性の高分子の中間的な結晶性を示し、他の多くの半結晶性ポリマーと異なり結晶化度の制御可能な範囲が広い。その特性としては耐衝撃性などの機械的性質、耐摩擦摩耗性、耐薬品性、耐油性およびガスバリア性などに優れる。そのため、自動車、機械、電気製品の機能部品などの射出成型品やフィルムやモノフィラメントなどの押出成型品として幅広く用いられている。ナイロンに関しては、これまでに非常に多くの材料開発やさまざまな用途の検討がなされており、その種類もほぼ出尽くした感がある。結晶構造についても多くの研究が行われ、ナイロンの種類と結晶構造の関係は、ほぼ理解されている。

ナイロンは、一般に熔融粘度が低く、成形性に優れるが、力学特性や耐熱性が乏しい。この点を改良するために、芳香環を分子鎖中に組み込み耐熱性を向上させる試みがなされている。芳香環を導入したナイロン(芳香族ナイロン)は、実際に高い耐熱性をもつばかりでなく、力学特性にも優れる。しかし、一般に融点が分解開始温度と近い場合、成形時の材料の安定性に問題がある。Fig. 1-2(a)に炭素数が m の脂肪族ジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド(PA- m T)の脂肪族部分の炭素数と融点の関係を示す。PA-6Tの融点は、その分解温度の 360°C であり²⁾、熔融成形ができない。この問題を解消するためにモノマーとして長鎖脂肪族ジアミンや側鎖含有脂肪族ジアミンの単体を用いたり、それらの混合物を共重合させたりすることによって融点を下げる試みがなされている。例えば、長鎖脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸からなるポリアミドの融点は、デカンジアミンとテレフタル酸からなる PA-10T が 316°C ³⁾、ドデカンジアミンとテレフタル酸からなる PA-12T が 301°C ⁴⁾である(Fig. 1-2(a))。長鎖および側鎖含有脂肪族ジアミンからなるポリアミドとしては、ヘキサメチレンジアミンおよび 2-メチル-1,5-ペンタメチレンジアミンとテレフタル酸との共重合体 PA-6T/MPMDT があり、それらの融点は、PA-6T/MPMDT(70/30, mol%)が 328°C 、60/40 が 306°C 、50/50 が 301°C である(Fig. 1-2(b))⁵⁾。さらに最近では、1,9-ノナメチレンジアミンおよび 2-メチル-1,8-オクタメチレンジアミンの混合物と芳香

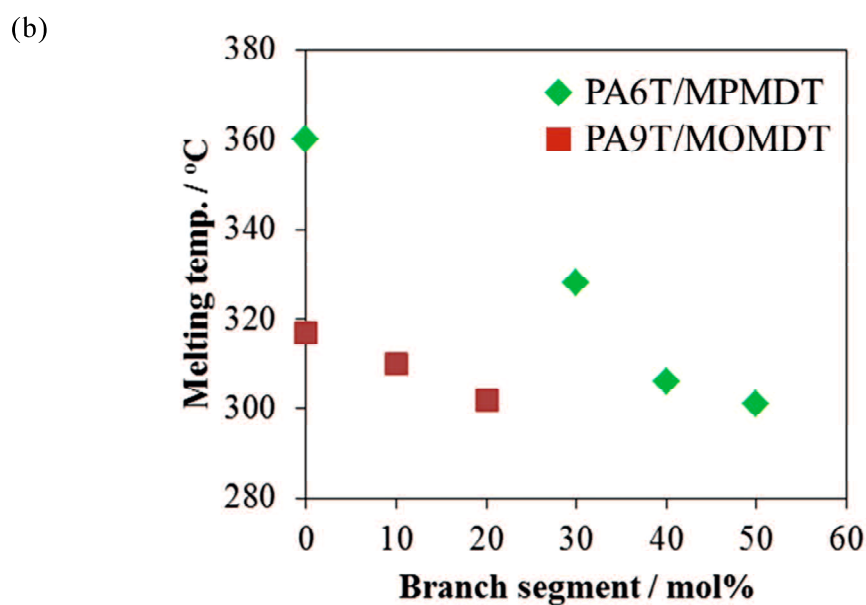
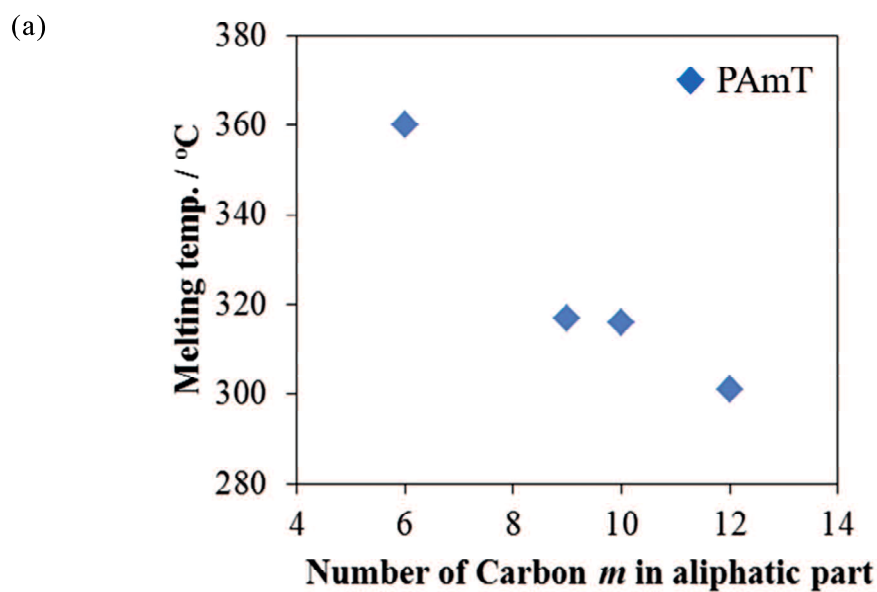


Fig. 1-2. (a): Melting temperature vs. number of carbon m in aliphatic part of semiaromatic polyamide (PA m T).²⁻⁴⁾ (b): Melting temperature vs. content of branch segment of semiaromatic copolyamide (PA6T/MPMDT)(◆) derived from 1,6-hexamethylenediamine and 2-methyl-1,5-pentamethylenediamine, and that of semiaromatic copolyamide (PA9T/MOMDT)(■) derived from 1,9-nonamethylenediamine and 2-methyl-1,8-octamethylenediamine.⁵⁾

族ジカルボン酸と重縮合させて芳香族ナイロン PA9T/MOMDT が合成されている⁶⁻¹⁰⁾。PA9T/MOMDT の場合も分岐成分の割合が増加するにつれて融点が低下する。このように長鎖ジアミンと分岐ジアミンを使用することで、芳香族ナイロンの優れた特徴を損なうことなく、良好な成形性を付与することができる。

1.1.2 ナイロンの結晶構造

ナイロンの一次構造は、メチレン鎖とアミド基で構成される。アミド基は、例えば、タンパク質中にあり、自然界で構造を形成する重要なビルディングブロックの一つである。アミド基は平面構造をしており、NH 基と CO 基との間で強い水素結合を形成する¹¹⁾。隣接する分子鎖間の水素結合により作られる水素結合シートが結晶構造を支配する。その他の構造形成を支配する要因には、アミド基の方向性、メチレン数の偶奇およびパッキングの効果がある¹²⁾。例えば、ナイロン 1 ではすべてのアミド結合(-NH-CO-)の向きが同じであるため、分子軸に沿った分子の“向き”が存在する。これに対して、ナイロン m,n では繰り返し単位中の 2 つのアミド基は、-NH-CO-と-CO-NH-であり、その向きが反対であるため、分子の向きという概念はない。メチレン数の偶奇効果とは、メチレン数が偶数のときはすべてのアミド基の NH が分子鎖の同じ側を向き、奇数のときは、その向きが交互になることである。また、基本的に最もエネルギーの低いパッキングになる。

ナイロンの繰り返し単位の構造と隣接分子鎖との水素結合様式を Fig. 1-3. に示す。ナイロン 1 の場合、分子自体に中心対称はなく、分子鎖に向きがある(-NH-CO-の向きを→、-CO-NH-の向きを←とする)。Fig. 1-3(a)に偶数ナイロンの例としてナイロン 6 の場合を示す。隣接分子同士の向きが反対方向(逆平行)に並ぶとすべての水素結合が形成可能であるが、同じ方向(平行)に並ぶと半分のアミド結合しか水素結合に寄与しない。ナイロン m,n の場合、分子鎖に向きはない。(Fig. 1-3(b), (c))。

ナイロンの結晶構造は α -form と γ -form と呼ばれる 2 つの基本構造に分類され

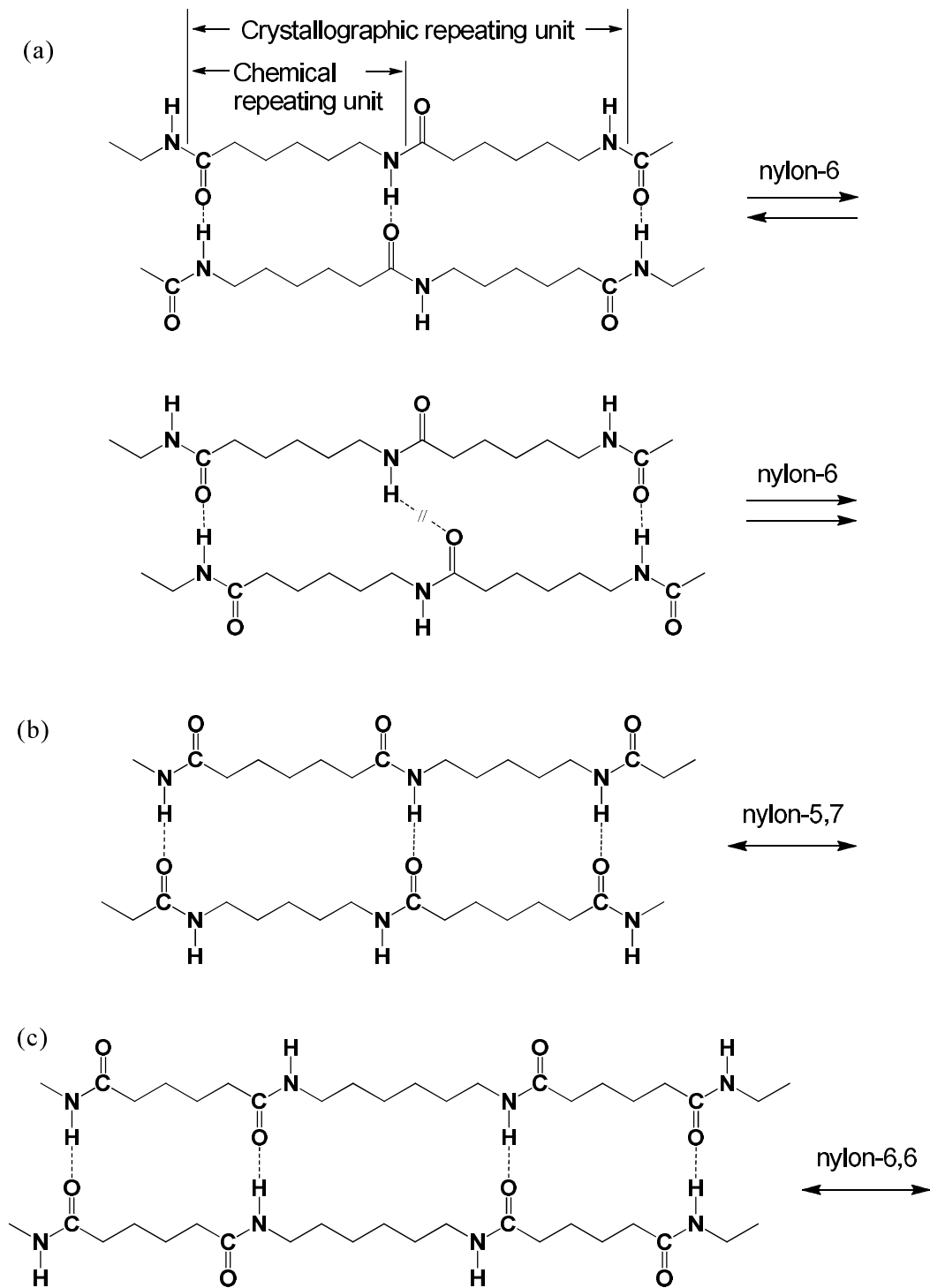


Fig. 1-3. Schematic representation of the repeating units of (a) nylon-6, (b) nylon-5,7, and (c) nylon-6,6. The arrows show the parallel and antiparallel dispositions of the chains. “Chain direction” is not defined for nylon-5,7 and nylon-6,6.

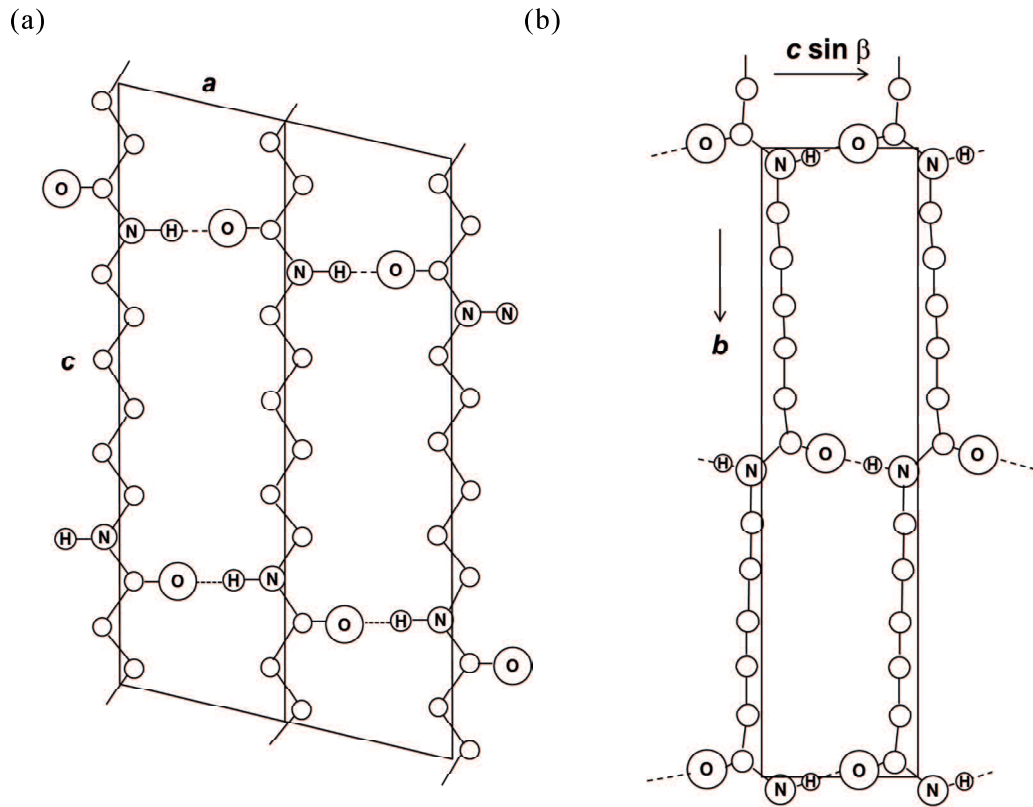


Fig. 1-4. (a): Projection along the b direction of the triclinic unit cell of the α form crystal of nylon-6,6 with the lattice constants of $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 17.2 \text{ \AA}$ (fiber axis), $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77^\circ$, and $\gamma = 63.5^\circ$. (b): Projection along the c direction of the monoclinic unit cell of the γ form crystal of nylon-6 with the lattice constants of $a = 9.99 \text{ \AA}$, $b = 16.88 \text{ \AA}$ (fiber axis), $c = 4.78 \text{ \AA}$, and $\beta = 121^\circ$. The hydrogen bonds are indicated by dashed lines and the small empty circles without notations are carbon atoms.

てきた。ナイロン 6,6 や 6,10 などの偶-偶ナイロンは α -form¹³⁾に結晶化する。Fig. 1-4(a)にナイロン 6,6 の α -form の結晶構造を示す。結晶中の分子鎖は伸びきった平面ジグザグのコンフォメーションをとっている。 a 軸方向に隣接する分子間には水素結合により平面上のシートが形成される。このシートが分子鎖軸の同じ方向に次々にずれて b 軸方向に積み重なっている。 α -form の X 線回折パターンでは、水素結合シート内の分子鎖の距離と水素結合シート間距離の面間隔に相当する 2 つの強い Bragg 反射がそれぞれ 4.4 Å および 3.7 Å に観測される。

偶-奇、奇-偶、奇-奇ナイロンは Kinoshita¹⁴⁾によって最初に提案された γ -form に結晶化すると考えられてきた。 γ -form 中では、アミド基が分子鎖軸に対して 30°傾くことにより、分子鎖が分子軸方向に収縮したコンフォメーションをとっている(Fig. 1-4(b))。このアミド基の傾斜によってすべてのアミド基部分での水素結合が形成可能になる。

しかしながら、最近になってナイロン 6,5¹⁵⁾, 12,5¹⁶⁾, 9,2¹⁷⁾および 5,6¹⁸⁾などのいくつかの偶-奇および奇-偶ナイロンで α -form と類似した構造をもつ結晶相 (α -like form)が存在することが示されている。 α -like form 中の分子鎖間の距離は、 α -form 中のそれと近いが、水素結合様式が異なる。Fig. 1-5 にナイロン 5,6 の α -like form 中の分子配置を示す。中心の分子の隣り合うアミド基はそれぞれ異なる分子鎖と水素結合する構造モデルが提案されている。この水素結合様式では α -form で形成されるシート状の構造(水素結合シート)は形成されない。

ナイロンには結晶多形を示すものが多い。この理由は、一般に速い結晶化過程で水素結合、アミド基のコンフォメーションおよび分子鎖の折り畳みを含むナイロン分子鎖の配列が行われるためである。例えば、ナイロン 4,6 の場合、溶融押出によって作製された繊維試料では三斜晶系の結晶構造が出現し¹⁹⁾、溶液結晶化試料では、単斜晶系の結晶構造が出現する²⁰⁾。また、ある条件での結晶化により形成した結晶構造が、高温で分子鎖の運動性が増加した場合に別の結晶相に転移することも考えられる。以上のような結晶化条件と結晶構造の関係および結晶構造の相転移挙動を理解することは、成形材料の物性を制御するために必要不可欠である。

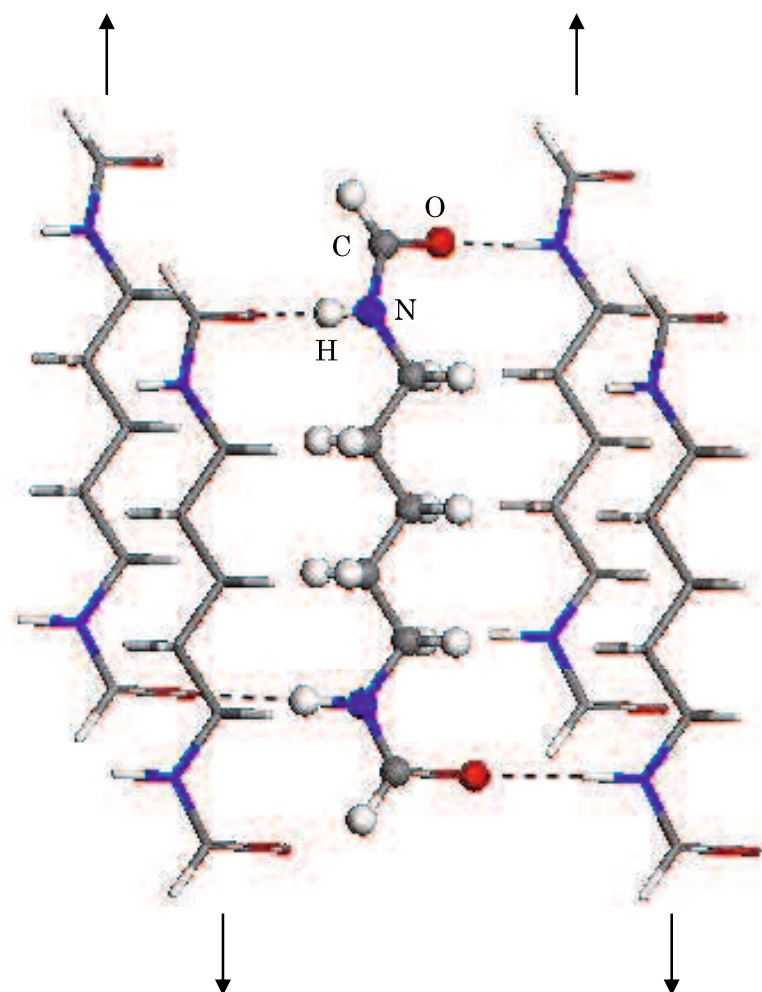


Fig. 1-5. Scheme of the molecular arrangement in the α -like form of nylon-5,6¹⁸⁾. Consecutive amide planes rotate in the opposite directions from the plane defined by the all-trans methylene segments. Neighboring chains (stick representation) should be shifted along the chain axis direction (see arrows) with respect to the central chain (ball and stick representation).

1.1.3 ナイロンの相転移

ナイロンの結晶では Brill 転移²¹⁾と呼ばれる特徴的な固相転移が昇温中にしばしば観測される²²⁻²⁶⁾。さまざまなナイロン²⁷⁻²⁹⁾やモデル化合物^{27,30-32)}を用いて Brill 転移に関する多くの研究が行われている。Fig. 1-6 (a)に Brill 転移時の構造変化の模式図を示す。Brill 転移は、隣接する分子鎖間の水素結合は維持されたままアミド基の間の炭化水素鎖の運動性が増加し、コンフォーメーションが乱

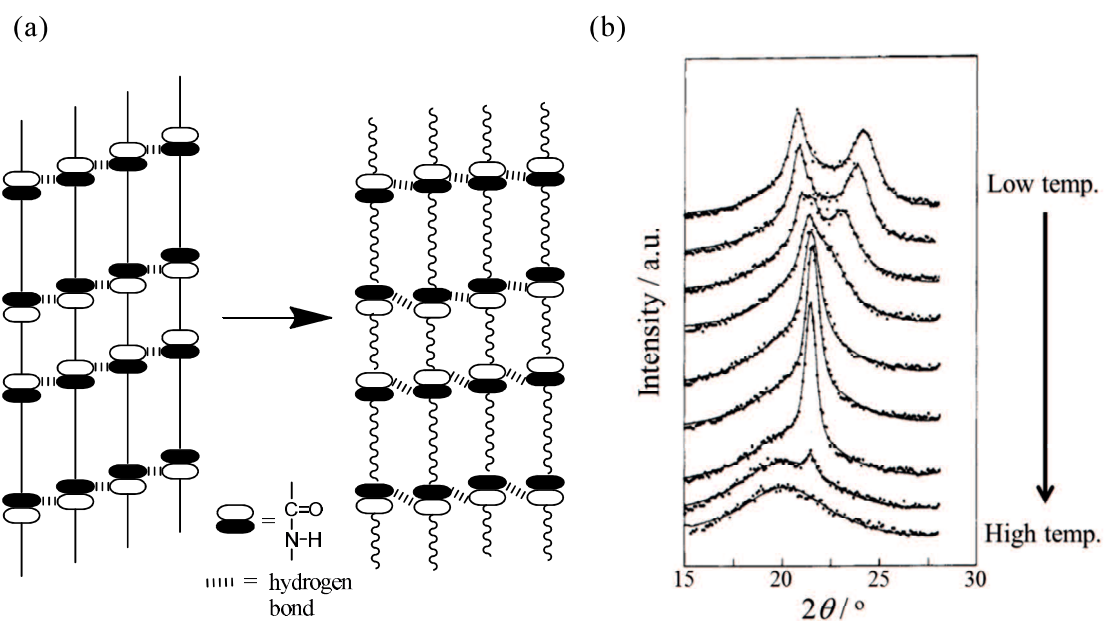


Fig. 1-6. Scheme of structural change in the Brill transition (a), and temperature variation of wide-angle X-ray diffraction patterns of nylon-6,6 (b).

れるために起こると考えられている^{33,34)}。この転移現象は、通常 X 線回折で観測される。昇温過程で分子鎖のパッキングに相当する 2 つの強い Bragg 反射の散乱角が互いに近づき、Brill 転移点で 1 つの反射ピークになる(Fig. 1-6 (b))³⁵⁾。これは、三斜晶系あるいは単斜晶系であった分子鎖のパッキングが、炭化水素鎖のコンフォメーションが乱れることにより擬六方晶系に変化することを示している。

1.1.4 ポリオキサミド

ポリオキサミドは他のナイロンに比べて吸水性が低く、高弾性率を示し、耐薬品性も高いが、これまでに工業化されてこなかった。その理由として、工業的な製法で実用レベルの分子量のポリマーを重合することが困難であることが挙げられる。通常、ナイロン m,n は工業的には、ジアミンとジカルボン酸との塩の水溶液を加熱して重合されるが、ジアミンとシュウ酸との塩の場合、シュウ酸およびポリマーが熱分解してしまい、高分子量化できない³⁶⁾。また、Fig. 1-7 に示すようにナイロン 6,6 や 6,10 などの原料として使用されているヘキサメチレンジアミンを用いたポリオキサミドの場合、融点以下で分解が起こり、熔融重合時に十分な分子量のポリマーを得ることができなかつたり、熔融成形ができなかつたりする問題があった。この問題に対して、比較的脂肪族鎖の長いジアミンや側鎖を有する脂肪族ジアミンを用いて、得られるポリオキサミド樹脂の融点を下げる試みがなされている。特に近年、長鎖脂肪族ジアミンと側鎖含有脂肪族ジアミンを組み合わせたポリオキサミドについて、いくつかの高分子量化可能な工業的な製法が見出され³⁷⁻³⁹⁾、高分子量体に関する特許⁴⁰⁻⁴⁴⁾や文献⁴⁵⁾が報告されており、注目されている。

ポリオキサミドについてはこれまでにナイロン 4,2⁴⁶⁾、6,2^{47,48)}、8,2⁴⁷⁾、10,2⁴⁷⁾および 12,2^{47,49)}などのメチレン数が偶数の直鎖脂肪族ジアミンを用いた偶数ポリオキサミドが重合されて研究がなされてきた。メチレン数が奇数の直鎖脂肪族ジアミンを用いた奇数ポリオキサミドは、ナイロン 9,2¹⁷⁾が合成されている。側

鎖含有脂肪族ジアミンを用いたポリオキサミドや複数のジアミンを用いた共重合ポリオキサミドの構造に関する研究例はなく、それらの物性は未だ分かっていない。

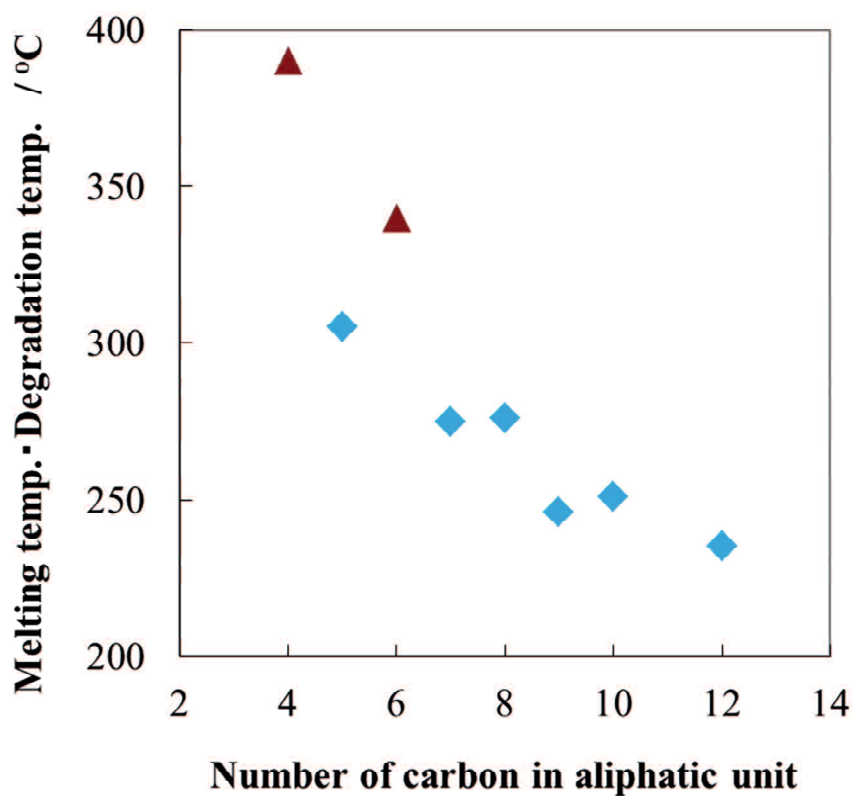


Fig. 1-7. Melting (▲) and degradation (◆) temperature vs number of carbon in aliphatic unit of polyoxamide.⁴⁵⁾

偶数ポリオキサミドの結晶構造は、偶-偶ナイロンと同様、 α -form をとることが明らかになっている^{47,48}。Fig. 1-8 にメチレン数が 6 から 12 の偶数ポリオキサミドの広角 X 線回折(WAXD)パターンを示す。すべてのポリオキサミドの WAXD パターンにおいて、散乱角 2θ がおよそ 20° および 24° に Bragg 反射が観

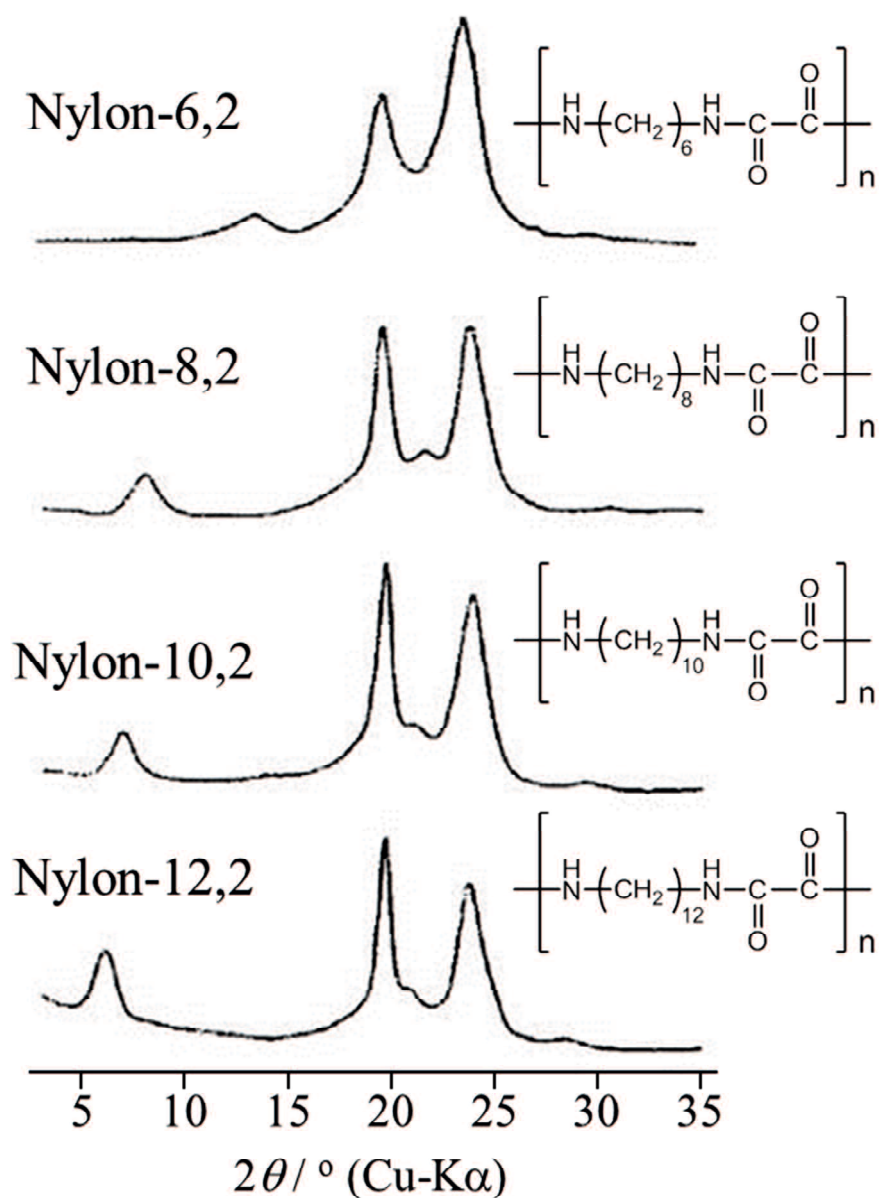


Fig. 1-8. Wide angle X-ray diffraction patterns of nylon-*m*,2 with even *m*.⁴⁷⁾

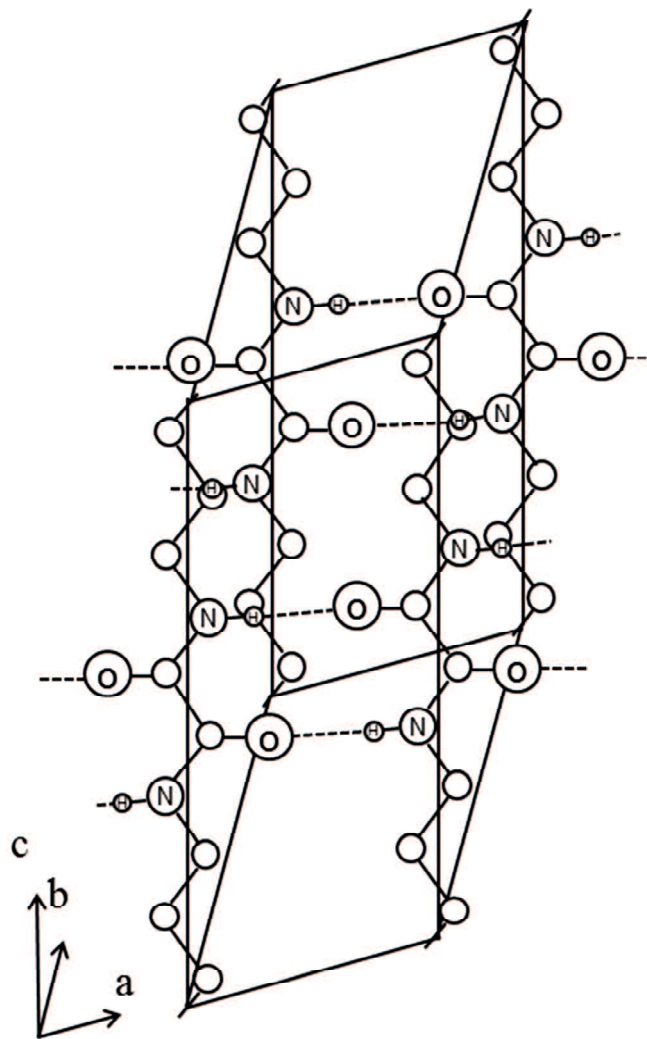


Fig. 1-9. Crystal structure of nylon-6,2⁴⁸⁾. The hydrogen bonds are indicated by dashed lines and the small empty circles without notations are carbon atoms.

測される。これは α -formのWAXDパターンで観測されるBragg反射の位置と一致する。さらに、Fig. 1-9に示すように、nylon-6,2の結晶中で分子鎖は隣接する分子鎖と一方向に水素結合することによってシート状構造を形成する。

一方、奇数ポリオキサミドの結晶構造に関しては、ナイロン9,2が奇-偶ナイロンであるにも関わらず、 α -formと類似した構造をとることが報告されている

17)。しかし、奇-偶ナイロンに特徴的な構造と考えられている γ -form が形成されるかどうかは明らかにされていない。ナイロン 9,2 は、比較的長いメチレン鎖を持つ奇-偶ナイロンであることから、結晶化条件と出現する結晶相の関係や相転移挙動について理解することは学術的にも興味深い。さらに、側鎖含有ポリオキサミドの構造に関する知見はなく、側鎖が結晶構造とその温度変化に与える影響を調べることは新たな材料開発への展開が期待される。

1.2 研究目的および本論文の構成

結晶性高分子においては、一次構造、結晶構造および結晶モルフォロジーが材料物性に影響を及ぼす。結晶構造の違いは、高次構造形成にも影響を与えることから、結晶化条件と出現する結晶相の構造を理解することは重要である。近年、ポリオキサミドの工業的製法が確立されつつあり、ポリオキサミドの結晶構造について調べることは、材料設計や材料開発に対して急務である。本論文は、ポリオキサミドのうち、研究例の少ない奇数ポリオキサミドと、これまでに報告例のない側鎖含有ポリオキサミドの結晶構造および高温での結晶構造の温度変化を明らかにすることを目的に行った研究の成果についてまとめた。メチレン数が 9 の奇数ポリオキサミドのポリノナメチレンオキサミドの結晶構造を調べ、結晶化条件と出現する結晶相の関係を明らかにする。側鎖を有する偶数ポリオキサミドとしては、ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミドを取り上げ、分子中のメチル側鎖の分布および結晶構造を調べ、側鎖が結晶構造に及ぼす影響について考察する。以下に各章の概要を記す。

第 1 章では、ポリオキサミドを含むポリアミド(ナイロン)の結晶構造と相転移に関して明らかにされてきた結果を概観し、ポリオキサミドの結晶構造に関する既往の研究課題を挙げ、本研究の目的を述べ、本論文の概要を記した。

第 2 章では、ポリノナメチレンオキサミド(ナイロン 9,2)の結晶多形について調べ、これまでに報告されている結晶構造(form I)の他に別の結晶多形(form I')が存在することを示す。さらに、form I および form I'の両方の結晶相が共存する

試料の X 線回折パターンの温度変化から両者の熱的安定性および構造の温度変化について議論する。最後に form I' の X 線回折パターンの温度変化から結晶構造を考察する。

第 3 章では、メチル側鎖を有し、メチレン数が 8 である偶数ポリオキサミドの分子構造について議論する。ポリ-2-メチル-1,8-オクタメチレンジアミン(ナイロン MOMD-2)およびそのモデル化合物のオキサミド結合内カルボニル炭素の ^{13}C NMR スペクトルを比較し、オキサミド結合のカルボニル炭素のケミカルシフトを帰属する。さらに、各ピークの強度比の比較から、メチル基がナイロン MOMD-2 中にランダムに分布していることを示す。この結果を基にメチル基の付加位置の異なるモデル分子の分子力学計算を行い、ナイロン MOMD-2 中の分子のコンフォメーションを推定する。

第 4 章では、ナイロン MOMD-2 の結晶構造とその温度変化について述べる。まず初めに X 線繊維回折パターンの解析から格子定数を決定する。次に得られた格子定数を用いて観測された Bragg 反射の指数づけを行い、消滅則より空間群を推定する。そして第 3 章で推定するナイロン MOMD-2 の分子構造を基に設計したナイロン MOMD-2 分子を結晶格子内に配置して結晶構造モデルを構築する。熔融結晶化により作製した等方的な試料の粉末 X 線回折パターンを用いて、構築した構造モデルの妥当性を検証する。さらに、ナイロン MOMD-2 の結晶構造の温度変化を調べ、奇数ポリオキサミドと側鎖含有ポリオキサミドの高温での結晶構造の変化について比較し、メチル基側鎖が結晶構造およびその温度変化に及ぼす影響について考察する。

最後に第 5 章で本論文の全体を総括する。

参考文献

- 1 福本 修, “ポリアミド樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社, 東京 (1988), 第 2 章
- 2 Hewel M. “Nylon plastics Handbook” section 11.3, Hanser Publishers, New York, 1995.
- 3 Sakashita, T.; Hashimoto, H.; Nakano, T. U.S. Patent 0 449 466, 1991.
- 4 Yu AJ, Evans RD. J. Am. Chem. Soc. 1959; 20: 5361-5.
- 5 Mok S, Pagilagan R. WO Patent 92/10, 1991.
- 6 岡 秀明, 狛村 次史, 横田 伸一, 林原 広 特許第 3242781 号, 2001.
- 7 岡 秀明, 那須 望, 田村 興造, 狛村 次史 特許第 3466330 号, 2003.
- 8 岡 秀明, 那須 望, 田村 興造, 狛村 次史 特許第 3466331 号, 2003.
- 9 田村 興造, 岡 秀明, 那須 望, 狛村 次史 特許第 3466331 号, 2004.
- 10 Uddin AJ, Ohkoshi Y, Gotoh Y, Nagura M, Endo R, Hara T. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2004; 42: 433-44.
- 11 Flory PJ. “Statistical Mechanics of Chain Molecules”; Wiley-Interscience: New York, 1969.
- 12 Wunderlich B. “Macromolecular Physics”; Academic Press: New York, 1973; Vol. 1.
- 13 Xenopoulos A, Clark ES. in: Kohan MI, editor. Nylon Plastics Handbook, Chap 5. Munich, Vienna and New York: Hanser Publishers; 1995. p.108-37.
- 14 Kinoshita Y. Makromol Chem 1959; 33: 1-20.
- 15 Navarro E, Franco L, Subirana JA, Puiggali J. Macromolecules 1995; 28: 8742-50.
- 16 Navarro E, Subirana JA, Puiggali J. Polymer 1997; 38: 3429-32.
- 17 Franco L, Subirana JA, Puiggali J. Macromolecules 1998; 31: 3912-24.
- 18 Puiggali J, Franco L, Alemán C, Subirana JA. Macromolecules 1998; 31: 8540-8.
- 19 Gaymans RJ, Doeksen DK, Harkema S. in: Kleintjens L, Lemstra P, Editors. “Integration of Fundamental Polymer Science and Technology” Elsevier; Amsterdam, 1986; p. 573.

- 20 Atkins EDT, Hill M, Hong SK, Keller A, Organ S. *Macromolecules* 1992; 25: 917-24.
- 21 Brill R. *J Prakt Chem* 1942; 161: 49-64.
- 22 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ, Cooper SJ, Franco L. *Macromolecules* 1996; 29: 6011-18.
- 23 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2000; 38: 1209-21.
- 24 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ. *Macromolecules* 2000; 33: 2642-50.
- 25 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ, Cooper SJ, Franco L. *Polymer* 1997; 38: 2689-99.
- 26 Jones NA, Cooper SJ, Atkins EDT, Hill MJ, Franco L. *J Polym Sci, Polym Phys* 1997; 35: 675-88.
- 27 Yoshioka Y, Tashiro K. *Polymer* 2003; 44: 7007-19.
- 28 Huang Y, Li WH, Yan DY. *Eur Polym J* 2003; 39: 1133-40.
- 29 Cui XW, Yan DY. *Eur Polym J* 2005; 41: 863-70.
- 30 Harings JAW, Yao Y, Graf R, Van Asselen O, Broos R, Rastogi S. *Langmuir* 2009; 25: 7652-66.
- 31 Harings JAW, Van Asselen O, Graf R, Broos R, Rastogi S. *Cryst Growth Des* 2008; 8: 2469-77.
- 32 Harings JAW, Van Asselen O, Graf R, Broos R, Rastogi S. *Cryst Growth Des* 2008; 9: 3323-34.
- 33 Tashiro K, Yoshioka Y. *Polymer* 2004; 45: 6349-55.
- 34 Yoshioka Y, Tashiro K, Ramesh C. *Polymer* 2003; 44: 6407-17.
- 35 Murthy NS, Curran SA, Aharoni SM, Minor H. *Macromolecules* 1991; 24: 3215-20.
- 36 Muroi S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1966; 10: 713-29.
- 37 奥下 洋司, 倉知 幸一郎, 下川 雅人, 田中 章一 特許第 5141331 号, 2012.
- 38 奥下 洋司, 倉知 幸一郎, 下川 雅人 特許第 5170085 号, 2013.
- 39 前田 修一, 倉知 幸一郎, 花岡 康成 特開 2014-139262, 2014.
- 40 奥下 洋司, 倉知 幸一郎, 吉田 洋, 特許第 4487687 号, 2010.
- 41 中川 知之, 倉知 幸一郎, 前田 修一, 奥下 洋司, 特開 2011-231167, 2011.
- 42 中川 知之, 奥下 洋司, 前田 修一, 倉知 幸一郎, 下川 雅人, 特開

- 2011-63695, 2011.
- 43 奥下 洋司, 倉知 幸一郎, 下川 雅人, 田中 章一, 特許第 5056763 号, 2012.
- 44 前田 修一, 中川 知之, WO11/136263, 2012.
- 45 倉知 幸一郎 プラスチックエージ; 2011; 57: 72-6.
- 46 Gaymans RJ, Venkatraman VS, Schuijjer SJ. *Polym Sci Polym Chem Ed* 1984; 22: 1373-82.
- 47 Shalaby SW, Pearce EM, Fredericks RJ, Turi EA. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1973; 11: 1-14.
- 48 Chatani Y, Ueda Y, Tadokoro H, Deits W, Vogl O. *Macromolecules* 1978; 11: 636-8.
- 49 Casas MT, Armelin E, Alemán C, Puiggali J. *Macromolecules* 2002; 35: 8781-87.

第2章 ポリノナメチレンオキサミド結晶の結晶多形

2.1 緒言

ポリオキサミド(-NH-R-NH-CO-CO-)はエンジニアリングプラスチックの中で、高融点、高弾性率や低溶解性などの優れた性質を持つ。オキサミド結合は水素結合部位として規則性共重合ポリオキサミド¹⁾やポリエーテルアミドのハードセグメントに利用されている²⁾。その分子構造に着目すると、オキサミド結合は2つのアミド結合がカルボニル基で直接連結されており、ナイロン $m,2$ に分類される。原料ジアミンのメチレン数の偶奇に応じて、偶数および奇数ポリオキサミドが存在し、それらの結晶構造は、それぞれナイロン m,n における偶-偶ナイロンおよび奇-偶ナイロンと比較することができる。

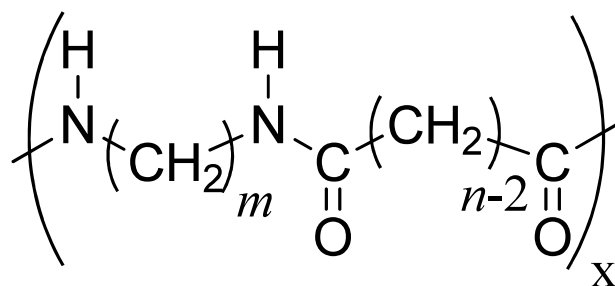


Fig. 2-1. Chemical structure of nylon- m,n . The case of $n = 2$ corresponds to polyoxamide.

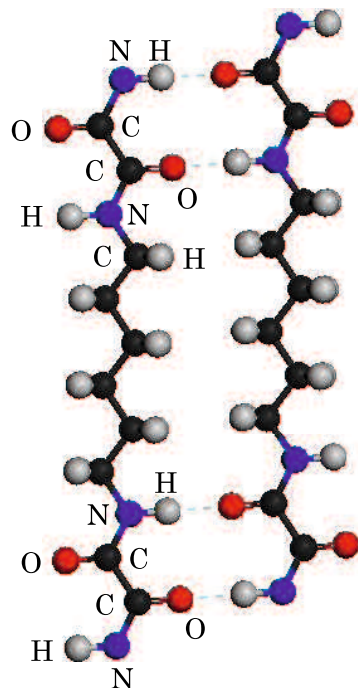


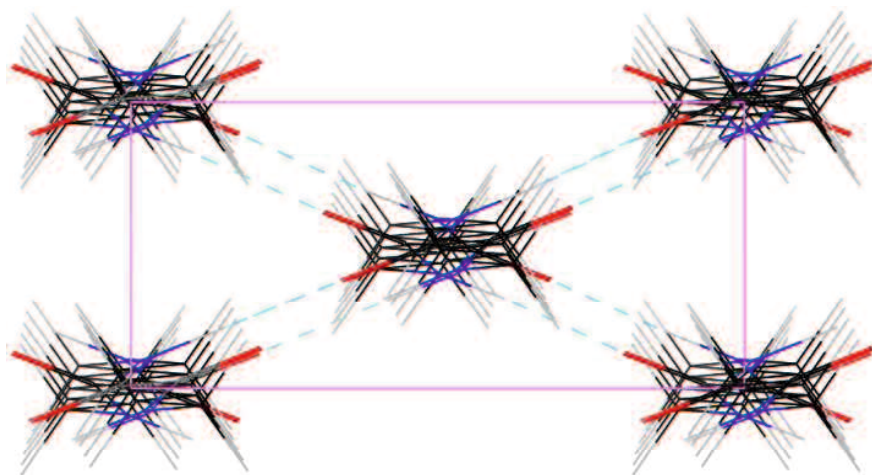
Fig. 2-2. Typical hydrogen bonded sheet in nylon-6,2. Hydrogen bonds are indicated by dashed lines.

ポリオキサミドの結晶構造は、ナイロン 12,2,^{3,4)}ナイロン 10,2,³⁾ ナイロン 9,2,⁵⁾ ナイロン 8,2,³⁾ナイロン 6,2,^{3,6)}およびナイロン 4,2⁷⁾について、X 線回折を用いて調べられている。ナイロン 10,2, ナイロン 8,2, ナイロン 6,2,³⁾およびナイロン 4,2 の粉末 X 線回折パターンには、2つの強い Bragg 反射が見られ、それぞれの面間

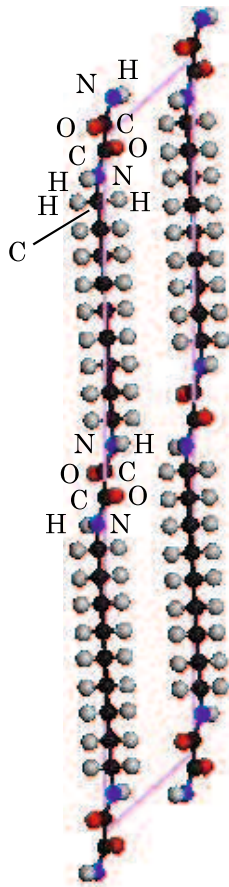
隔は約 4.5 Å および 3.7 Å の分子間距離に相当する。ナイロン 12,2,⁴⁾ナイロン 9,2 および ナイロン 6,2⁶⁾についてはX線繊維回折によって結晶構造が決定されている。Fig. 2-1 において、 m が偶数のポリオキサミドの結晶中では、高分子鎖は伸びきった平面ジグザグのコンフォメーションをとっている。[110]方向に配列した分子鎖は隣接する分子鎖と分子間水素結合を形成しており、ある種の分子状シートを形成している(Fig. 2-2)。それぞれの隣り合うシートは、ナイロンの α -form と同様に⁸⁾、オキサミド基で水素結合が形成されるように互いに分子軸方向へシフトしている。

m が奇数のポリオキサミドでは、ナイロン 9,2 の結晶構造が唯一決定されている⁵⁾。本研究では、この構造をもつ結晶相を form I と定義する。form I の単位格子は単斜晶系であり、空間群 $C 2/c$ 、格子定数 $a = 5.45 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.7 \text{ \AA}$ 、 c (繊維軸) = 31.8 \AA および $\beta = 47.9^\circ$ である。Fig. 2-3 にナイロン 9,2 の form I の結晶構造を示す。分子鎖のコンフォメーションは all-trans であり、 $C(O)-N(H)-C(H_2)-C(H_2)$ のねじれ角は 155° である。これによって隣接分子鎖間で水素結合の形成が可能となっている。Fig. 2-3(a)に示すように1つの分子鎖内の連続するオキサミド基の上記のねじれ角は逆向きである。そのため、ナイロン 9,2 の結晶構造は、[110] と $[\bar{1}\bar{1}0]$ の2つの異なる方向に水素結合が形成される点に特徴がある(Fig. 2-3(c))。この結晶構造は、奇-偶ナイロンの基本構造と考えられている γ -form と異なる点で非常に興味深い。

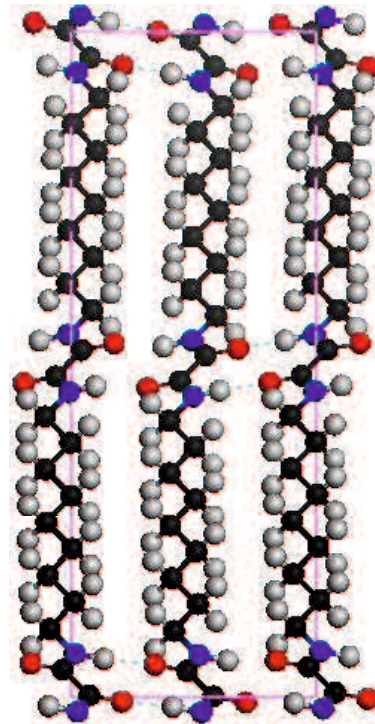
前述したように、ナイロン 9,2 は奇-偶ナイロンであるにも関わらず α -form と似た結晶相に結晶化することが Franco らによって報告されている⁵⁾。Franco らは繊維試料および溶液結晶化試料で form I が出現することを示している。しかしながら、熔融結晶化試料で出現する結晶相は明らかにされていない。したがって、熔融結晶化の条件次第で γ -form が出現する可能性がある。本章の目的は、ナイロン 9,2 の結晶多形についての知見を得ることである。ここでは、ナイロン 9,2 の繊維試料、溶液結晶化試料および熔融結晶化試料を作製した。それら試料の結晶構造を WAXD および示差走査熱量分析(DSC)によって調べた。まず既に Franco らが報告している繊維パターンの再現性を確認し、繊維試料中に form I



(a)



(b)



(c)

Fig. 2-3. Crystal structure of form I of nylon-9,2 reported by Franco, et al⁵⁾ viewed along the (a): *c*-direction, (b): *b*-direction, and (c): *a*-direction. Solids lines indicate the unit cell, and the dashed lines indicate hydrogen bonds. Orthorhombic molecular chain packing in the *ab*-plane can be found in (a).

のみが存在することを示す。次に、ナイロン 9,2 はその溶液結晶化試および熔融結晶化試料のどちらの試料中にも form I (α -like form)とは異なる、新たな結晶相が出現することを示す。ナイロン 9,2 結晶に出現する 2 つの結晶相の構造とそれらの温度依存性を議論する。

2.2 実験

2.2.1 合成および試料作製

ナイロン 9,2 は 1,9-ノナメチレンジアミンと蔞酸ジブチルを用いて、既報^{3,5)}に従い 2 段階で合成した。蔞酸ジブチルと 1,9-ノナメチレンジアミンは、それぞれ宇部興産株式会社製およびクラレ株式会社製を用いた。得られたナイロン 9,2 の $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ での固有粘度を硫酸およびウベローデ粘度計を用いて測定したところ、 1.23 dL/g であった。その後、 110°C で 12 時間真空乾燥を行ったものを初期試料とした。

280°C の熱プレス成形により厚さが 1 mm のシートを作製し、氷浴中で急冷した。そのシートを 200°C で 200%一軸延伸した後、 200°C で 1 時間熱処理して繊維試料を得た。溶液結晶化試料 (solution-crystallized sample, SCS) は濃度 $0.05\%(\text{wt/vol})$ の 1,4-ブタンジオールの希薄溶液から結晶化させて得た。ポリマーを 200°C で 1,4-ブタンジオールに溶解させた後、 150°C で 2 時間結晶化させた。熔融結晶化試料 (melt-crystallized sample, MCS) は、直径が 5 mm のパイレックス製のガラス管中で 235°C で 24 時間結晶化させて作製した。

2.2.2 広角 X 線回折

繊維試料の広角 X 線回折 (WAXD) パターンは、室温で 12 時間露光して円筒フィルムに記録した。 35 kV , 20 mA で X 線発生装置 (RIGAKU RAD IA) から発生させた Ni フィルターで単色化した $\text{Cu-K}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を使用した。カメラ長 ($R = 35.01 \text{ mm}$) は Si 粉末の Bragg 反射を用いて測定した。

SCS および MCS の WAXD パターンは 2 次元検出器(イメージングプレート)を搭載した X 線発生装置 Bulker AXS DIP220 を用いて 5 分間記録した。X 線はグラファイトモノクロメータで単色化した Cu-K α 線(40 kV, 250 mA)を用いた。試料を銅製のサンプルホルダーに詰め、ポリイミドフィルムで試料を覆った。試料の温度は、試料に接触させた熱電対で測定し、PID コントローラーで $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の範囲に制御した。所定の温度で 5 分間 X 線を露光して WAXD パターンをイメージングプレートに記録した。2 次元の WAXD パターンから強度 -2θ のプロファイルを得た。

2.2.3 示差走査熱量分析

MCS の相転移挙動はリガク製示差走査熱量計 DSC8320 を用いて評価した。サンプル 1.5-2 mg を秤量し、アルミニウム製試料パンに詰め、DSC 装置内に設置後、窒素ガス雰囲気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で DSC 昇温曲線を測定した。装置の温度はインジウムの融点で校正した。

2.3 結果と考察

2.3.1 繊維試料の WAXD パターン

ナイロン 9,2 の繊維試料の WAXD パターンを Fig. 2-4 に示す。赤道線上に面間隔が 4.21 Å と 3.63 Å(それぞれピーク 3 および 6)の 2 つの強い Bragg 反射を観測した。これらの面間隔は、偶-偶ナイロンの α -form に特徴的な面間隔と一致する。さらに、面間隔 11.46 Å(ピーク 1)に強い Bragg 反射を観測した。これら 3 つの反射は Franco らによる繊維試料の WAXD 測定で確認されている⁵⁾。すなわち、本研究で作製した繊維試料には、Franco らによって作製された繊維試料と同様に form I が存在している。観測された Bragg 反射の面間隔 d_{obs} を Table 2-1 にまとめる。反射の指数づけは、Franco ら⁵⁾が決定した単斜晶系の格子定数を用いて行った。その後 d_{obs} を用いて格子定数を最適化し、 $a = 5.29 \text{ \AA}$, $b = 8.56 \text{ \AA}$, $c =$

29.54 Å および $\beta = 50.9^\circ$ を得た。これらの値は、Franco らによる先行研究で報告されている格子定数とおおよそ一致した。 d_{obs} は決定した格子定数から算出した面間隔 d_{cal} とよく一致している。さらに Franco らによって決定された空間群 $C2/c$ の場合の消滅則を確認した。以上の実験事実から本研究で作製した繊維試料中には form I のみが存在すると結論づけた。

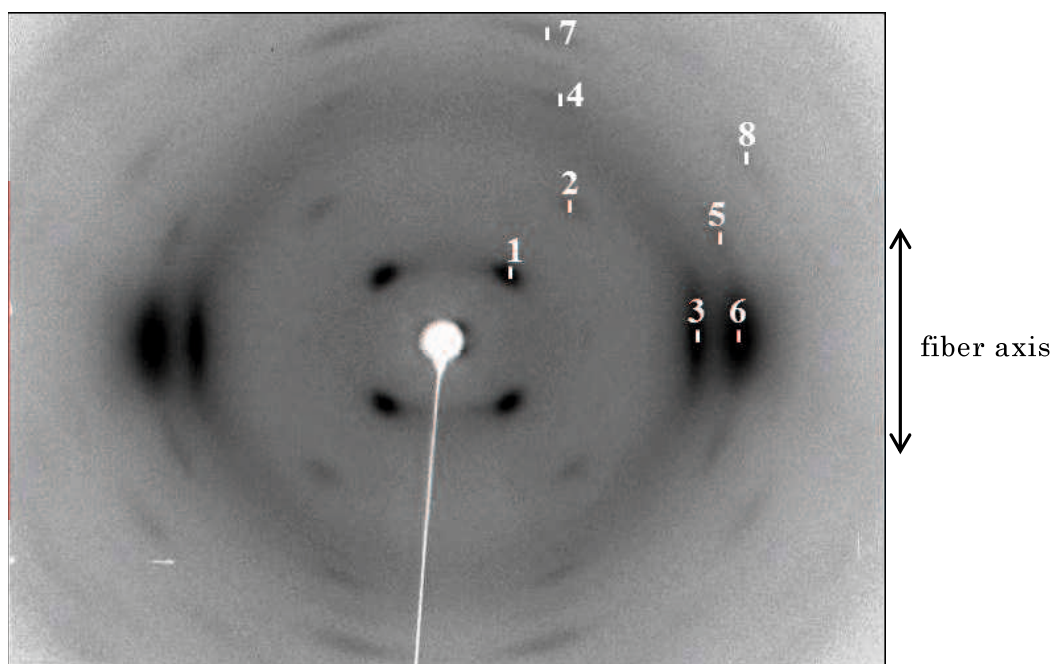


Fig. 2-4. WAXD pattern of the oriented fiber of nylon-9,2. Eight major Bragg reflections numbered 1-8 are observed and listed in Table 2-1.

Table 2-1. Observed and calculated d -spacings of the nylon-9,2 oriented fiber. Abbreviations denote intensities as s: strong, and m: medium.

reflection	d_{obs} [Å]	d_{cal} [Å]	index
1	11.46 s	11.46	0 0 2
2	5.76 m	5.73	0 0 4
3	4.21 s	4.28	0 2 0
4	4.05 m	4.05	1 1 6
5	3.85 m	3.73	0 2 3
6	3.63 s	3.70	1 1 0
7	3.30 m	3.38	1 1 8
8	3.14 m	3.13	0 2 5

2.3.2 溶液結晶化試料(SCS)および溶融結晶化試料(MCS)の WAXD パターン

SCS の WAXD パターンを Fig. 2-5(a)に示す。3 つの強い Bragg 反射ピークを $2\theta = 7.92^\circ$ (S1), 20.85° (S2)および 24.66° (S3)に観測した。これらの反射ピークの面間隔 d はそれぞれ 11.16 Å, 4.26 Å および 3.61Å であり、form I の 002, 020 および 110 の Bragg 反射の面間隔 d におおよそ一致する。この結果より SCS 中の主な結晶相は form I であることがわかる。これらの Bragg 反射のデータを Table 2-2

にまとめた。Fig. 2-5(a)中では、form Iの結晶構造では指数がつけられない反射ピーク S'1, S'2 および S'3 も観測される。Francoら⁵⁾によれば、反射ピーク S'1は短いラメラ積層周期による小角散乱ピークであり、Bragg 反射ピークではないとされる。form I の 020 反射ピーク付近に見られる反射ピーク S'2 および S'3 は、後で議論するように、非晶ハローもしくは異なる結晶相の Bragg 反射であると考えられる。

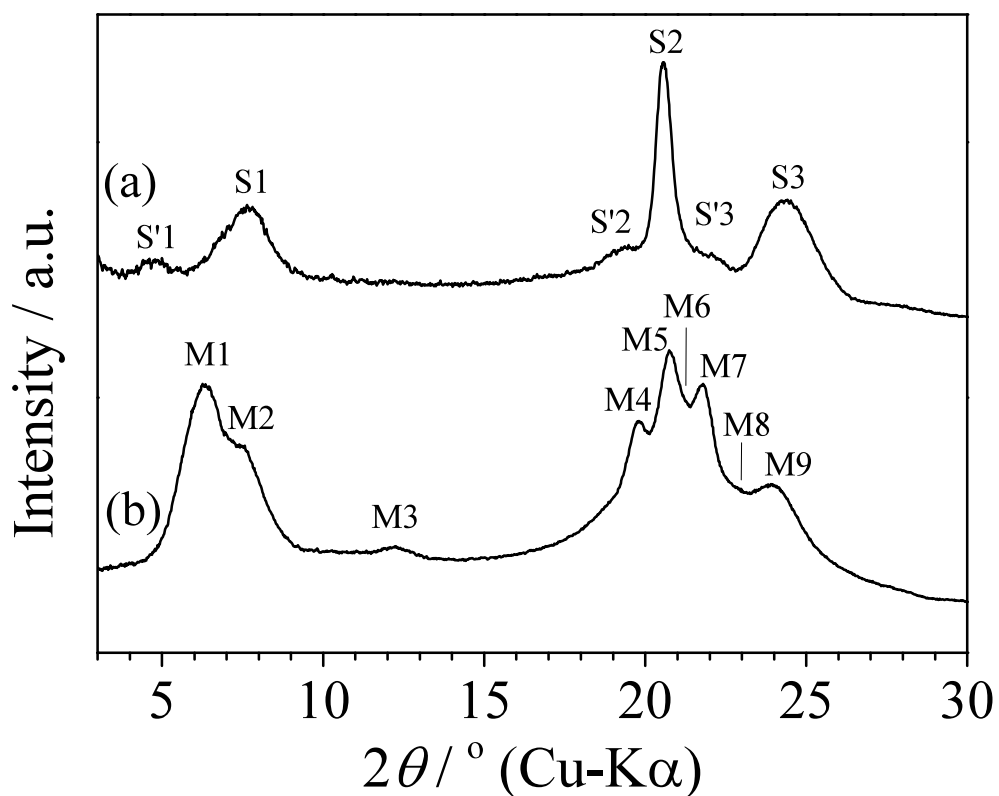


Fig. 2-5. WAXD patterns of (a): the SCS and (b): the MCS of nylon-9,2 at 25°C.

Table 2-2. Observed d -spacings for the solution-crystallized sample (SCS) and melt-crystallized sample (MCS) of nylon-9,2.

SCS				MCS			
reflection No.	d_{obs} [Å]	hkl	crystalline phase	reflection No.	d_{obs} [Å]	hkl	crystalline phase
				M1	14.47		form I'
S1	11.16	0 0 2	form I	M2	11.60	0 0 2	form I
				M3	7.22		form I'
				M4	4.49		form I'
S2	4.26	0 2 0	form I	M5	4.28	0 2 0	form I
				M6	4.19		form I'
				M7	4.07		form I'
				M8	3.91		form I'
S3	3.61	1 1 0	form I	M9	3.70	1 1 0	form I

MCS の WAXD パターンを Fig. 2-5(b)に示す。MCS の WAXD パターンは SCS のそれとは明らかに異なっている。観測された Bragg 反射ピークを Table 2-2 にまとめる。面間隔 d は、WAXD パターンをそれぞれの Bragg 反射ピークに分離して得たピーク位置を用いて算出した。Fig. 2-5(b)において、反射ピーク M2, M5 および M9 はそれぞれ form I の 002, 020 および 110 反射である。しかしながら、それら 3 つの反射ピーク以外の反射ピークは、form I の格子定数を用いて指数を

つけることができない。この結果は、MCS 中で form I 以外の別の結晶相が結晶化していることを示唆するものである。これらの不明な反射は、2.3.4 で示す温度変化の挙動が共通しているため、すべて同じ結晶相の反射と判断した。このもう 1 つの結晶相を本研究では form I' と定義する。

2.3.3 SCS 中の結晶構造の温度変化

昇温過程における SCS の WAXD パターンの温度依存性を Fig. 2-6 に示す。form I の 002 反射のピーク位置は融解するまで変化しなかった。一方、form I の 020 および 110 反射ピークはそれぞれ広角および低角シフトした。SCS の 020 および 110 反射ピークのピーク位置から算出した面間隔 d_{020} および d_{110} の温度依存性を Fig. 2-7 に示す。昇温するにつれて d_{020} は減少し、 d_{110} は増加した。この面間隔 d の変化は、form I の分子鎖のパッキングが室温では単斜晶系であり、高温では擬六方晶系に近づくことを示している。

上記の分子鎖のパッキングの変化は、他のナイロンでもよく見られ、Brill 転移点よりも低い温度域で起こる。脂肪族ナイロンでは、昇温中に Brill 転移と呼ばれる結晶相の転移現象が観測される⁹⁻¹²⁾。様々なナイロンの Brill 転移について多くの研究がされている。X 線回折がこの転移現象を観測するのに最も有用な方法である。面間隔 4.4 Å および 3.7 Å に観測される強い 2 つの反射ピークが Brill 転移点で 1 つのピークになる。この転移では、隣接する分子鎖間の水素結合は保持されたままアミド結合の間のメチレン部分の運動性が増加し、コンフォーメーションに乱れが生じる^{13,14)}。その結果、分子鎖のパッキングが三斜晶系もしくは単斜晶系から擬六方晶系に変化する。ナイロン 9,2 の場合、020 および 110 反射ピークは、融解前に 1 つのピークにならない。このことからナイロン 9,2 の form I は Brill 転移を起こさないと結論づけた。この実験事実はずでに Franco らによって報告されている⁵⁾。その報告によれば、ナイロン 9,2 ではオキサミド基の 2 つの水素結合によって隣接する分子間で相互作用していることで Brill 転移が生じないとしている。

反射ピーク S'2 および S'3 は昇温するにつれて低角シフトし、250°C で消失した。これらの反射の挙動は後述する MCS 中の form I' の反射の温度変化と一致していることから、S'2 および S'3 は form I' の反射と考えられる。詳細は結晶構造の温度変化の項(2.3.4)で考察する。

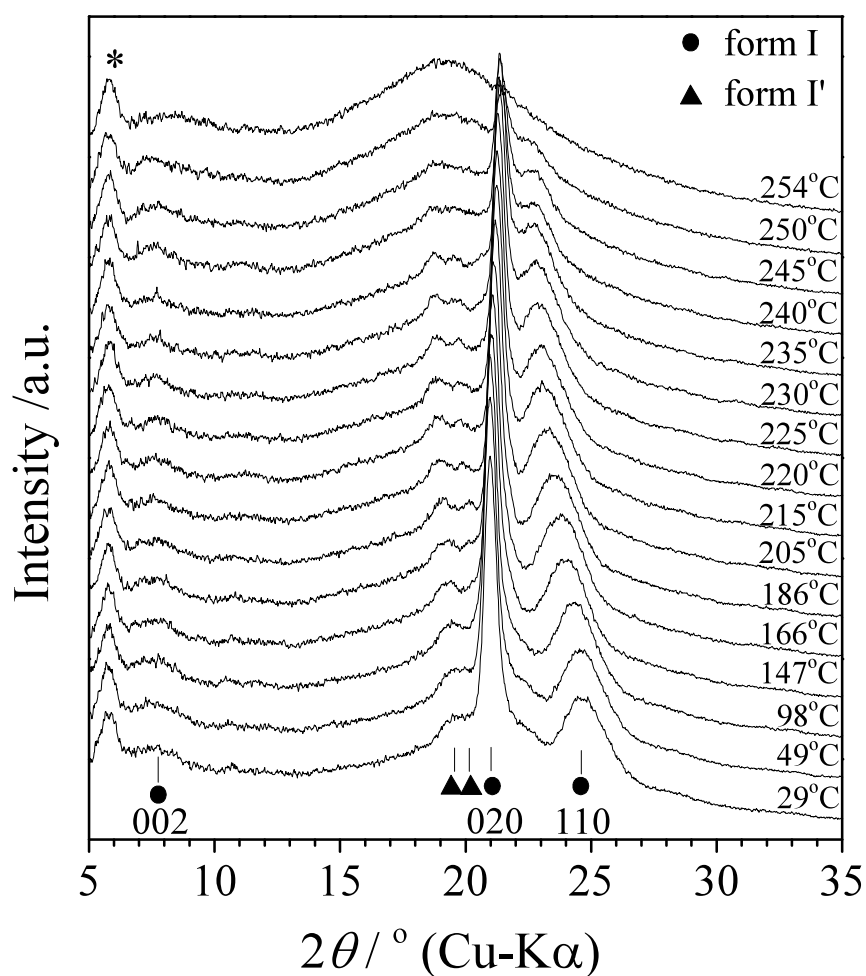


Fig. 2-6. The temperature dependence of WAXD pattern of the SCS of nylon-9,2 on heating process. The reflection peak (*) is scattering from the polyimide film.

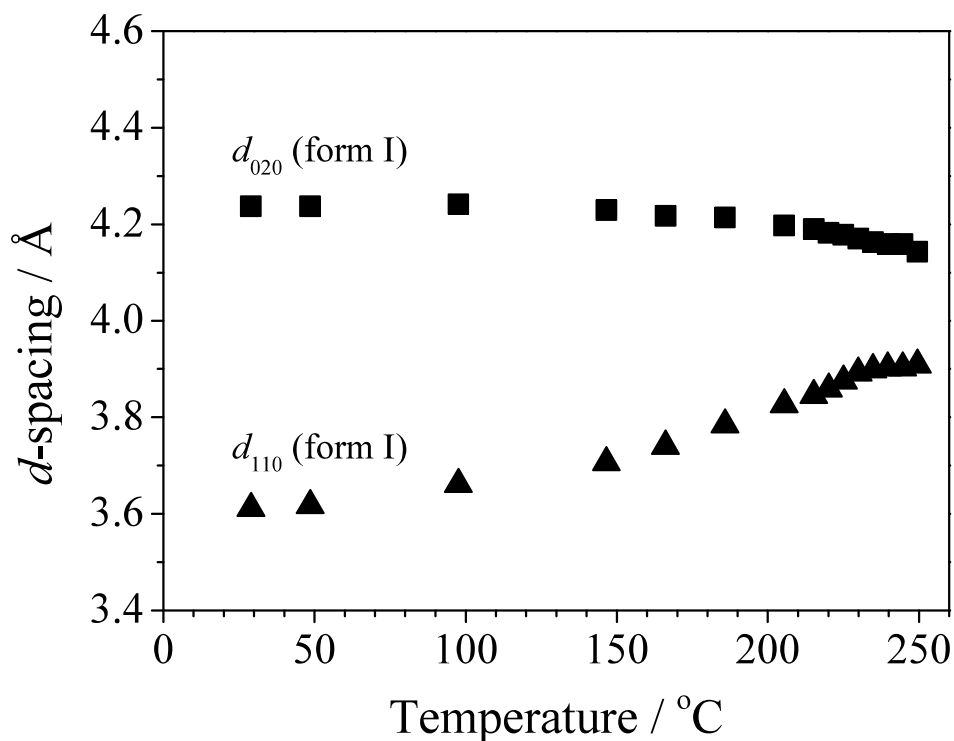


Fig. 2-7. Temperature variations of d -spacings of the SCS of nylon-9,2 during the heating process.

2.3.4 MCS 中の結晶構造の温度変化

MCS の WAXD パターンの温度変化を Fig. 2-8 に示す。25°C の WAXD パターンにおいて、 $2\theta = 7.61^\circ$, 20.71° および 24.04° の反射ピークはそれぞれ form I の 002, 020 および 110 反射と帰属される。これらの反射は Fig. 2-5(b) に示した MCS の室温での WAXD パターンの反射ピーク M2, M5 および M9 に対応する。これら 3 つの反射ピークのピーク位置の温度変化は Fig. 2-6 で示した SCS の 002, 020 および 110 反射ピークのそれと一致する。Fig. 2-8 の 25°C の WAXD パターンにお

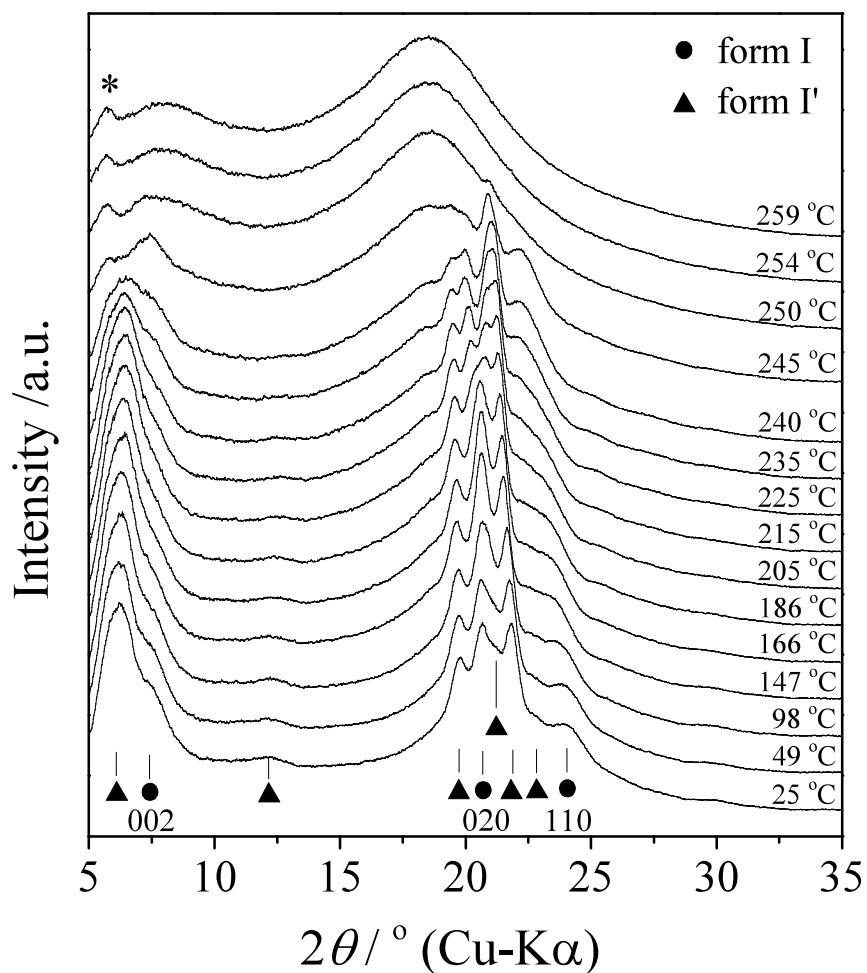


Fig. 2-8. The temperature dependence of XRD pattern of the MCS of nylon-9,2 on the heating process. The reflection peak (*) is scattering from the polyimide film.

いて、 $2\theta = 6.10^\circ, 12.20^\circ, 19.77^\circ, 21.16^\circ, 21.8^\circ$ および 22.74° に観測された反射ピークは、それぞれ Fig. 2-5(b) に示した MCS の室温での WAXD パターンの反射ピーク M1, M3, M4, M6, M7 および M8 に対応し、すべて form I' の Bragg 反射ピークであると考えられる。繊維周期に由来する 00l 反射であると予想される反射ピーク

ク M1 は、昇温とともに広角シフトする。一方、分子のサイドパッキングに由来すると思われる反射ピーク M3, M4, M6 および M7 は、昇温とともに低角シフトする。反射ピーク M1, M3, M4, M6, M7 および M8 は 245°C で同時に消失することから、これらの反射ピークはすべて同一の結晶相(form I')からのものであることを示している。一方、form I の反射ピーク M2, M5 および M9 は、254°C で消失する。form I と form I' の間で固相転移は観測されなかった。以上の実験結果から、MCS 中には新しい結晶相 form I' が存在すること、form I' の融点は form I のそれよりも低いことが明らかになった。後者の事実は、form I が form I' よりも安定である、すなわち最安定相であることを示している。

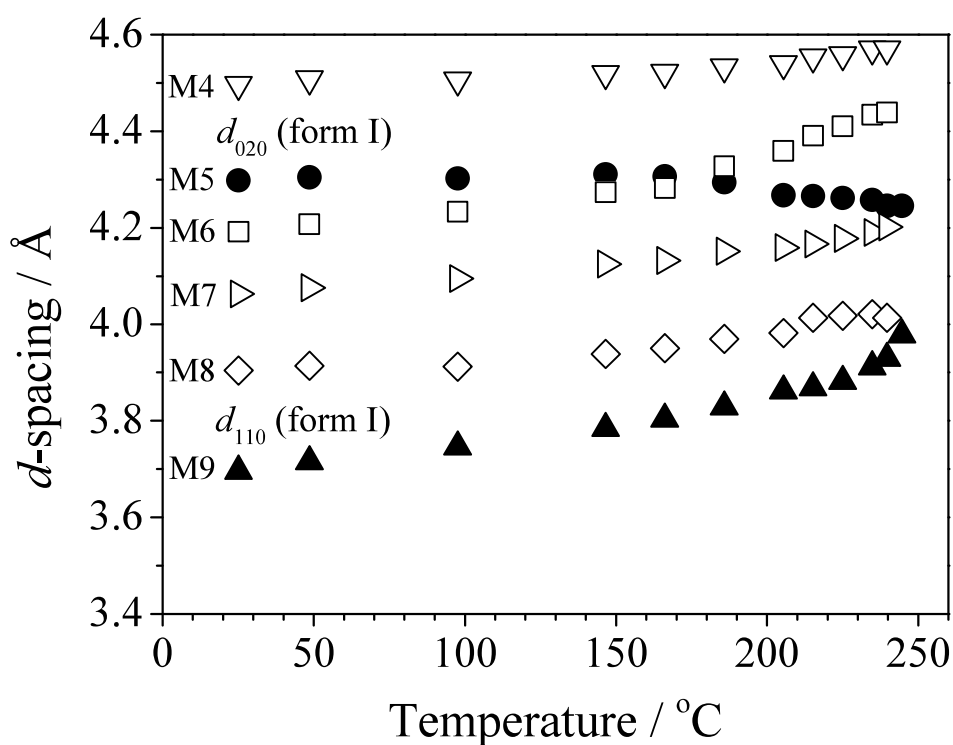


Fig. 2-9. Temperature variations of d -spacings of the MCS of nylon-9,2 during the heating process.

MCS で観測された反射ピークのピーク位置から算出した面間隔の温度依存性を Fig. 2-9 に示す。form I の d_{020} および d_{110} である反射ピーク M5 および M9 の面間隔の温度依存性は SCS のそれらと同じである。form I の分子鎖のパッキングが単斜晶系から擬六方晶系に変化する傾向は、MCS においても確認された。MCS の form I の面間隔 d_{020} および d_{110} は、SCS のそれらよりも大きい。この理由は不明である。また、form I' のすべての面間隔(M4, M6, M7 および M8)は温度が上昇するにつれて増加する。これは熱膨張によって form I' の分子鎖のパッキングが緩くなることを意味している。

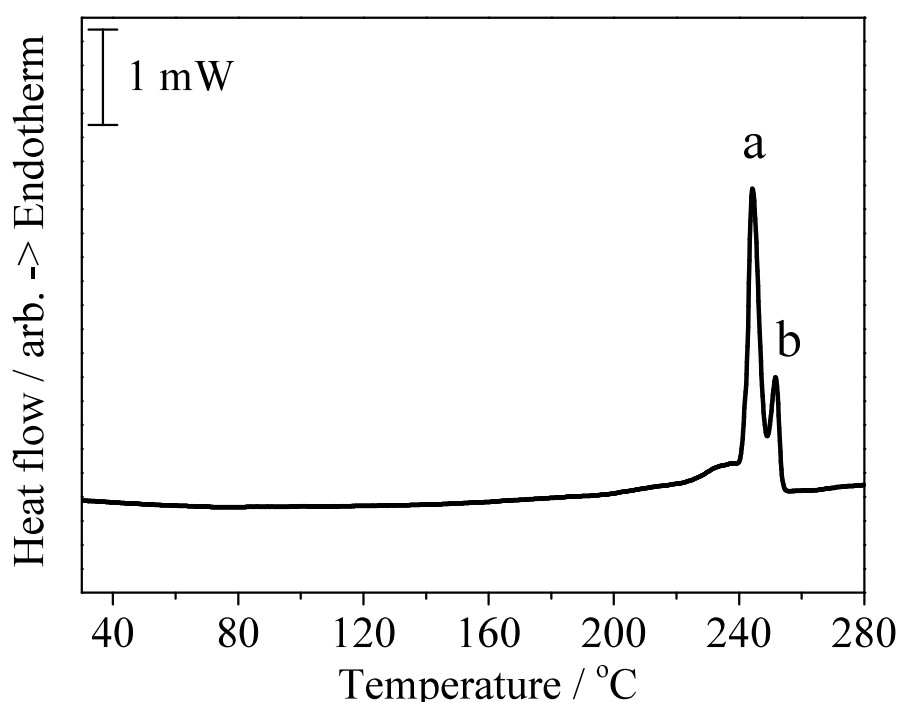


Fig. 2-10. DSC heating curve of the MCS of nylon-9,2. The peaks a and b is expected to correspond to the melting of form I' and form I, respectively.

235°C で24時間結晶化させたナイロン9,2のMCSのDSC昇温曲線をFig. 2-10に示す。235°C, 244°Cおよび252°Cに3つの吸熱ピークが観測された。245°Cおよび252°Cの吸熱ピークはそれぞれform I'およびform Iの融解ピークである。235°Cの吸熱ピークはブロードである。MCSのWAXDパターンの温度変化では昇温過程で結晶相転移は観測されていない。結晶性ポリマーの場合、等温結晶化後の冷却過程で微小結晶が生成する。したがって235°Cの小さな吸熱ピークは微小結晶の融解によるものと考えられる。

2.3.5 ナイロン 9,2 form I'の結晶構造

前項で述べたようにナイロン9,2結晶には結晶多形が存在する。すなわち、結晶化条件に依ってform Iおよびform I'が出現する。このような結晶多形は他のナイロンでもしばしば観測される。例えば、ナイロン9,2と同じ奇-偶ナイロンでは、 α -formと類似した結晶相と γ -formが出現する。ナイロン5,10が試料の作製条件によって異なった結晶相になる、すなわち結晶多形を示すことが報告されている¹⁵⁾。強酸溶液や強酸とクロロホルムの混合溶液から結晶化させた場合、 α -formと類似した結晶相が出現し、融液から結晶化させた場合は γ -formが出現する。ナイロン9,2もナイロン5,10と同様に γ -formのようなパッキングをとる可能性がある。その場合、WAXDパターンにおいて γ -formに特徴的なBragg反射ピークが $d=4.15\text{ \AA}$ 付近に観測されるはずである。しかしながら、form Iおよびform I'のWAXDパターンは明らかに γ -formのものとは異なる。 γ -formを形成するためには、NH-CH₂の結合のねじれ角が120°になる必要がある。オキサミド基はアミド基に比べて剛直であることから、NH-CH₂の結合がねじれることが困難なため、 γ -formが出現しないと考えられる。

いくつかの脂肪族ナイロンでは高温相の存在が明らかになっている。例えば、Puiggaliらがナイロン5,6の高温相の存在を報告している¹⁶⁾。ナイロン5,6は、溶液から結晶化した場合、ナイロン9,2のform Iと同様に2方向に水素結合を形成した単斜晶系の結晶構造をとる。この結晶は昇温するとある温度で擬六方晶

系のパッキングへの変化を伴う Brill 転移を起こす。その後、融解する前に別の単斜晶系の結晶構造が出現する。この高温相は溶融結晶化したナイロン 5,6 においても観測される。220°C の WAXD パターンにおいて、 $d = 4.54 \text{ \AA}$, 4.36 \AA および 4.23 \AA に高温相に特徴的な Bragg 反射ピークが観測される。これらのピークは、 γ -form の反射ピークとは異なる。220°C の繊維パターンから高温相は $\beta \neq 90^\circ$ の単斜晶系の格子をとることが明らかにされている。Puiggali ら¹⁶⁾によると、高温相の単位格子は、低温相のものと類似した構造であり、水素結合の角度のわずかな違いや熱膨張の影響による違い程度であるとされる。

ナイロン 9,2 の場合、Fig. 2-5(b)に示したように form I'は $d = 4.49 \text{ \AA}$, 4.19 \AA および 4.07 \AA に特徴的な反射ピークをもつ。form I'とナイロン 5,6 の高温相は同様な反射ピークを示すことから、form I'の分子鎖のパッキングはナイロン 5,6 の高温相と類似している可能性がある。

MCS の WAXD パターンにおいて、form I'の繊維周期に由来する反射ピーク (001 もしくは 002 反射)が $2\theta = 6.22^\circ$ ($d = 14.19 \text{ \AA}$)に観測されている。これに対して form I の 002 反射ピークは、MCS の WAXD パターンにおいて $2\theta = 7.61^\circ$ ($d = 11.60 \text{ \AA}$)に見られる。この違いの理由として、次の 2 つの解釈が考えられる。一つは、分子のコンフォメーションの違いである。form I'中の分子鎖は form I のものより伸びきったコンフォメーションをとっていると考えられる。form I 中で分子鎖はほぼトランスのコンフォメーションをとっており、ねじれ角 $C(O)-N(H)-C(H_2)-C(H_2)$ はおよそ 155° である。したがって、格子定数 β を保持したまま、ねじれ角が大きくなった場合、繊維周期は増大する。例えば、ねじれ角が 180° では繊維周期がおよそ 32 \AA に達する。しかしながら、form I'の 002 (もしくは 001) 反射から予想される格子定数 c は 37.4 \AA となり、 32 \AA よりもずっと大きい。以上のことから、分子のコンフォメーション変化が面間隔 d_{002} の増大に寄与することは考えにくい。

2 つ目は、結晶格子内の分子配置の違いである。form I'と form I とで水素結合様式の違いによって分子の分子軸方向の相対的位置が異なるため、form I'の格子定数 β は大きくなっている可能性がある。格子定数 c が保存されると想定した場

合の単斜晶系の格子定数は、 $a = 4.73 \text{ \AA}$, $b = 8.96 \text{ \AA}$, $c = 29.54 \text{ \AA}$ および $\beta = 76.7^\circ$ である。この格子定数を用いると、観測された form I' のすべての Bragg 反射の指数づけが可能となる。観測されたすべての面間隔 d を用いてこの格子定数を最適化し、最終的に格子定数を $a = 4.83 \text{ \AA}$, $b = 8.97 \text{ \AA}$, $c = 30.64 \text{ \AA}$ および $\beta = 70.9^\circ$ と決定した。Table 2-3 に示すように観測された面間隔 d_{obs} と格子定数から計算した面間隔 d_{cal} がほぼ一致することを確認した。

Table 2-3. Observed and calculated d -spacings for form I' of nylon-9,2.

index	$d_{\text{cal}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$
0 0 2	14.48	14.47
0 0 4	7.24	7.22
0 2 0	4.49	4.49
1 1 1	4.20	4.19
1 1 0	4.07	4.07
$\bar{1}$ 1 1	3.88	3.91

form I' の格子定数を基に、form I' と form I の単位格子内の分子配置を考察した。Fig. 2-11 に form I' と form I の単位格子の比較した図を示す。form I' は form I に比べて格子定数 β が 23° 大きくなっており、form I' 中の分子鎖は、form I 中のものとは比べて、分子軸方向のシフト量が小さいと推測される (Fig. 2-11(a))。Fig. 2-11(b) から form I' の 002 面の面間隔 d_{002} は、form I のそれに比べて拡大していることが分かる。さらに、Fig. 2-11(c) において、form I' の 100 面、020 面および 110 面の面間隔 d_{100} , d_{020} および d_{110} も form I のそれらよりも大きい。また、form I' および

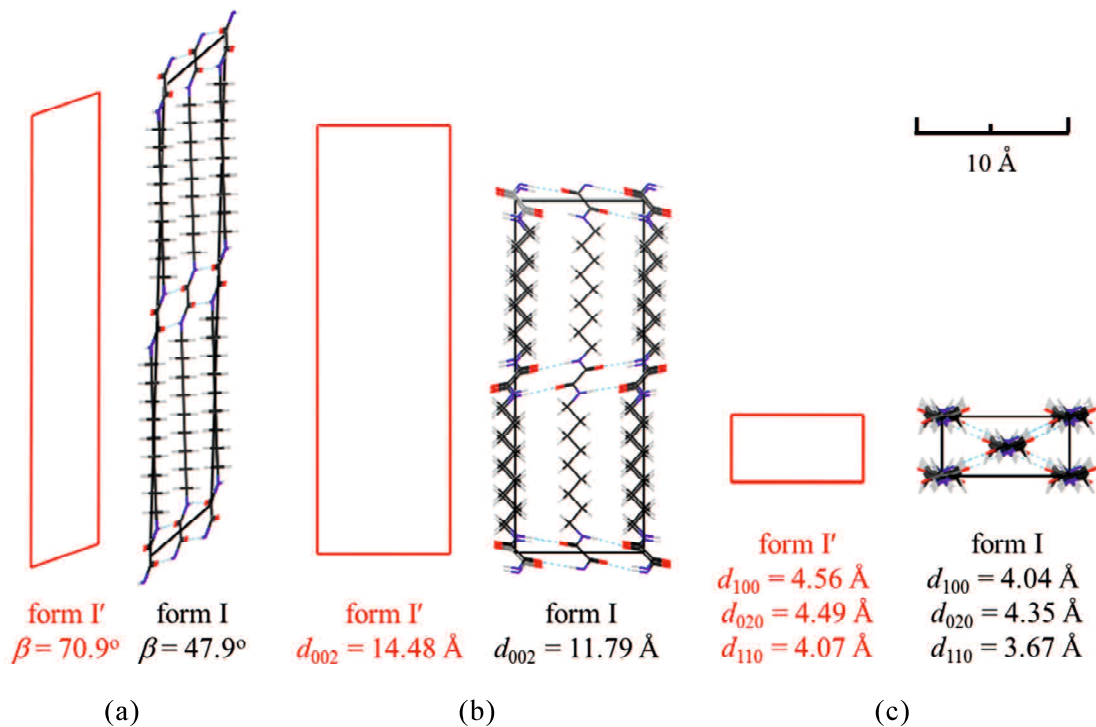


Fig. 2-11. The unit cells of form I' and form I of nylon-9,2 viewed along the (a): *b*-direction, (b): *a*-direction, and (c): *c*-direction.

form I の単位格子の体積は、それぞれ 1254 \AA^3 および 1119 \AA^3 である。以上のことから、form I' は form I と比べて単位格子の体積が大きく、分子鎖間の距離が拡大していると推測される。form I' は form I よりも準安定で、昇温過程では熱膨張のみを示す。このことから form I' の結晶構造は乱れており、form I' 中の分子には多くの欠陥が存在している。form I' 中の乱れた分子構造の影響で繊維周期が大きくなっている可能性がある。さらに、欠陥を含んだ form I' 分子のコンフォメーションによって、form I 中とは異なる分子鎖のパッキングや異なる水素結合様式になっていると考えられる。

2.4 結 言

本章では、ナイロン 9,2 の結晶多形について検討した。SCS と MCS の各 WAXD パターンの比較から、2 つの異なる結晶構造が存在することを明らかにした。1 つはこれまでに報告されている α -form に類似した form I であり、結晶中で水素結合が $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ の 2 方向に形成されている。もう 1 つは form I' である。form I' は、MCS 中にかなりの割合で存在するものの、単離することは困難である。form I' の WAXD パターンは γ -form のそれと明らかに異なる。form I' の WAXD パターンから form I' との構造の違いを推測した。form I' 中における分子鎖の分子軸方向のシフト量が form I 中におけるそれに比べて小さい可能性がある。これは、ナイロン 5,10 の結晶多形で見られるように、ジアミン部分の長いメチレン鎖の運動性が高いために、分子鎖のパッキングが容易に変化しうるためである。

MCS の WAXD パターンの温度変化を追跡し、1 つの結晶多形の安定性と固相転移について調べた。form I' は form I よりも低温で融解することから、form I' が準安定相である。昇温過程で準安定な form I' から最安定な form I への相転移は起こらない。

参考文献

- 1 Tirrell D, Vogl O J. *Polym Sci Polym Chem Ed* 1977; 15: 1889-903.
- 2 Sijbrandi NJ, Kimenai AJ, Mes EPC, Broos R, Bar G, Rosenthal M, Odarchenko Y, Ivanov DA, Dijkstra PJ, Feijen J. *Macromolecules* 2012; 45: 3948-3961.
- 3 Shalaby SW, Pearce EM, Fredericks RJ, Turi EA. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1973; 11: 1-14.
- 4 Casas MT, Armelin E, Alemán C, Puiggali J. *Macromolecules* 2002; 35: 8781-7.
- 5 Franco L, Subirana JA, Puiggali J. *Macromolecules* 1998; 31: 3912-24.
- 6 Chatani Y, Ueda Y, Tadokoro H, Deits W, Vogl O. *Macromolecules* 1978; 11: 636-8.
- 7 Gaymans RJ, Venkatraman VS, Schuijjer SJ. *Polym Sci Polym Chem Ed* 1984; 22: 1373-82.
- 8 Xenopoulos A, Clark ES. In: Kohan MI, editor. *Nylonplastics handbook*, Chap 5. Munich, Vienna and New York: Hanser Publishers; 1995. p. 108-37.
- 9 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ, Cooper SJ, Franco L. *Polymer* 1997; 38: 2689-99.
- 10 Jones NA, Cooper SJ, Atkins EDT, Hill MJ, Franco L. *J Polym Sci, Polym Phys* 1997; 35: 675-88.
- 11 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ, Cooper SJ, Franco L. *Macromolecules* 1996; 29: 6011-18.
- 12 Jones NA, Atkins EDT, Hill MJ. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2000; 38: 1209-21.
- 13 Tashiro K, Yoshioka Y. *Polymer* 2004; 45: 6349-55.
- 14 Yoshioka Y, Tashiro K, Ramesh C. *Polymer* 2003; 44: 6407-17.
- 15 Villaseñor P, Franco L, Subirana JA, Puiggali J. *J Polym Sci Part B Polym Phys Ed* 1999; 37: 2383-95.
- 16 Puiggali J, Franco L, Alemán C, Subirana JA. *Macromolecules* 1998; 31: 8540-8.

第3章 ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミドの 分子構造

3.1 緒言

偶数ポリオキサミド結晶では、ナイロン 4,2¹⁾, 6,2^{2,3)}, 8,2²⁾, 10,2²⁾および 12,2^{2,4)}の結晶構造が広角 X 線回折(WAXD)を用いて研究されている。これらのポリオキサミドの WAXD パターンでは、偶-偶ナイロンの α -form と同様な 2 つの特徴的な Bragg 反射ピークが、面間隔 4.5 Å と 3.7 Å に観測される。奇数ポリオキサミド結晶では、唯一、ナイロン 9,2 の form I の結晶構造が X 線繊維パターンから決定されている⁵⁾。ナイロン 9,2 の form I の単位格子は単斜晶系である。さらに、第 2 章で示したように、ナイロン 9,2 は奇-偶ナイロンであるにも関わらず、その WAXD パターンにおいて α -form に典型的な Bragg 反射が観測される。第 2 章で示したように、ナイロン 9,2 の form I 結晶中では、分子鎖はすべてトランスのコンフォメーションをとり、C(O)-N(H)-C(H₂)-C(H₂)のねじれ角はおよそ 155°である。このねじれによって、分子鎖間のすべての水素結合が形成可能になっている。1 分子鎖内の連続するオキサミド結合の形成する平面は、互いに反対側に傾いており、その結果、[110]と $[1\bar{1}0]$ の異なる 2 方向に水素結合を形成する。

2-メチル-1,8-オクタメチレンジアミン(MOMD)は、ナイロン 9,2 の重合前のモノマーである 1,9-ノナメチレンジアミンの構造異性体である。MOMD は β サイトに不斉炭素をもっており、2 つの立体異性体の混合物として得られる。MOMD とシュウ酸化合物を重縮合させるとポリオキサミド(ナイロン MOMD-2)が得られる。重合反応時に MOMD の両末端ジアミンが統計的な確率で分子鎖中に組み込まれ、MOMD のメチル基は 4 つの β サイトのうちのいずれか 1 つに等確率で導入されることが期待される。

ナイロン MOMD-2 に関しては、重合後の分子の化学構造や結晶中の分子のコンフォメーション等の分子構造、さらには結晶中の分子配列について、すな

わち、結晶構造全般については明らかにされていない。ナイロン MOMD-2 の結晶化とβサイトに存在するメチル基が結晶構造に及ぼす影響には興味を持たれる。本章では、ナイロン MOMD-2 の分子構造について明らかにする。ナイロン MOMD-2 中のメチル基の分布を ^{13}C 核磁気共鳴(^{13}C NMR)により調べる。さらに、分子モデルを用いた分子力学(MM)計算から、結晶中の分子のコンフォメーションを検討し、結晶相中の分子配置を予想する。結晶中の分子の配列については、次章で議論する。

3.2 実験

3.2.1 試料

ナイロン MOMD-2 は 2-メチル-1,8-オクタメチレンジアミン(MOMD)と 蔞酸ジブチルを用いて、既報^{2,5)}に従い 2 段階で合成した。蔞酸ジブチルと MOMD はそれぞれ、宇部興産株式会社製およびクラレ株式会社製を用いた。得られたポリマーの $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ での固有粘度を硫酸およびウベローデ粘度計を用いて測定した。合成したナイロン MOMD-2 の固有粘度は 1.40 dL/g であった。 110°C で 12 時間真空乾燥を行った後、試料作製または測定に用いた。

3.2.2 ^{13}C 核磁気共鳴

ナイロン MOMD-2 の化学構造は $5\% \text{ wt/vol}$ のナイロン MOMD の重硫酸溶液で測定した ^{13}C NMR スペクトルから評価した。ブルカーバイオスピニング社製 NMR 装置 ADVANCE500 を用いて、周波数 125 MHz で測定した。MOMD 中のメチル基の付加位置を評価するために、Fig. 3-1 に示したモデル低分子化合物を合成し、 ^{13}C NMR スペクトルをナイロン MOMD-2 と同条件で測定した。

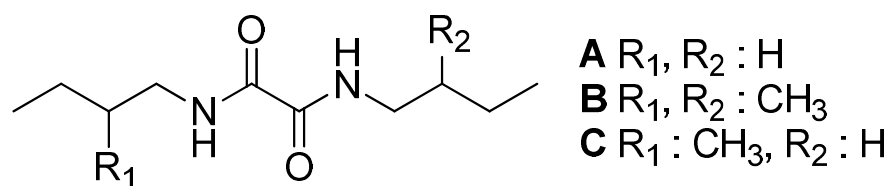


Fig. 3-1. Model compounds of nylon-MOMD-2 for ^{13}C NMR.

3.2.3 分子力学計算

分子中のコンフォーメーションを決定するために、アクセルリス社製ソフトウェア Materials Studio 6.0 を使い、モジュール Forcite により分子力学計算を行った。力場は Universal⁶⁻⁸⁾を使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 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)の化学構造

ナイロン MOMD-2 の ^{13}C NMR スペクトルを Fig. 3-2 に示す。Fig. 3-2(b)の ^{13}C NMR スペクトル中のピーク a-i はそれぞれ分子中の a-i で表された炭素原子に帰属される。化学シフト値が 158ppm 付近のピークはオキサミド基中のカルボニル炭素に帰属される。カルボニル炭素の化学シフト値は、オキサミド基の化学的環境に敏感である⁹⁾。ナイロン MOMD-2 の場合、オキサミド基には 3 つの異なる化学的環境が存在しうる。すなわち、(1)オキサミド基の両側の β 位にメチル基が存在しない、(2)オキサミド基の両側の β 位にメチル基が存在する、(3)オキサミド基の両側の β 位に 2 つ、計 4 つある β サイトのうちの一つにメチル基が存在する場合である。(1)から(3)で示した化学的環境は、それぞれ Fig. 3-1 のモデル化合物 A から C で再現される。ここでは、ナイロン MOMD-2 分子中のメチル基の分布をカルボニル炭素の ^{13}C NMR スペクトルから分析する。

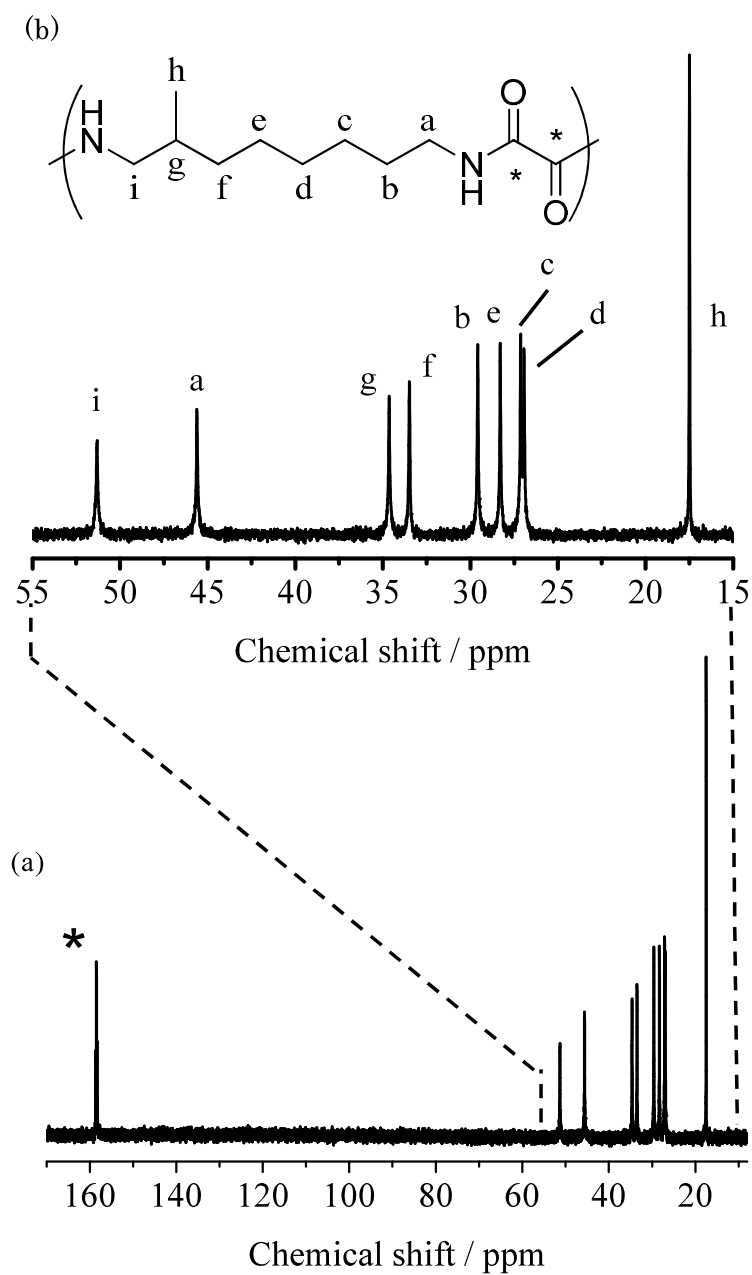


Fig. 3-2. ^{13}C NMR spectrum of nylon-MOMD-2; (a) the overall spectrum from 15 ppm to 170 ppm; (b) the expanded spectrum from 15 ppm to 55 ppm. Peaks a–i are assigned to the signals from the carbon atoms represented by a–i in (b).

ナイロン MOMD-2 のカルボニル炭素の ^{13}C NMR スペクトルを Fig. 3-3(a)に示す。併せてモデル化合物 A, B および C の ^{13}C NMR スペクトルをそれぞれ Fig. 3-3(b), (c)および(d)に示す。さらに、モデル化合物 A, B, C をそれぞれ 1:1:2 のモル比で混合した試料の ^{13}C NMR スペクトルを Fig. 3-3(e)に示す。Fig. 3-3(a)のナイロン MOMD-2 のスペクトルでは、159.2ppm(ピーク a'), 158.4ppm(ピーク c') および 158.6ppm(ピーク b')に 3 つのカルボニル炭素由来のピークが観測される。ナイロン MOMD-2 およびモデル化合物の NMR スペクトルの比較から、158.2, 158.6 および 158.4ppm のピークはそれぞれモデル化合物 A, B および C のオキサ

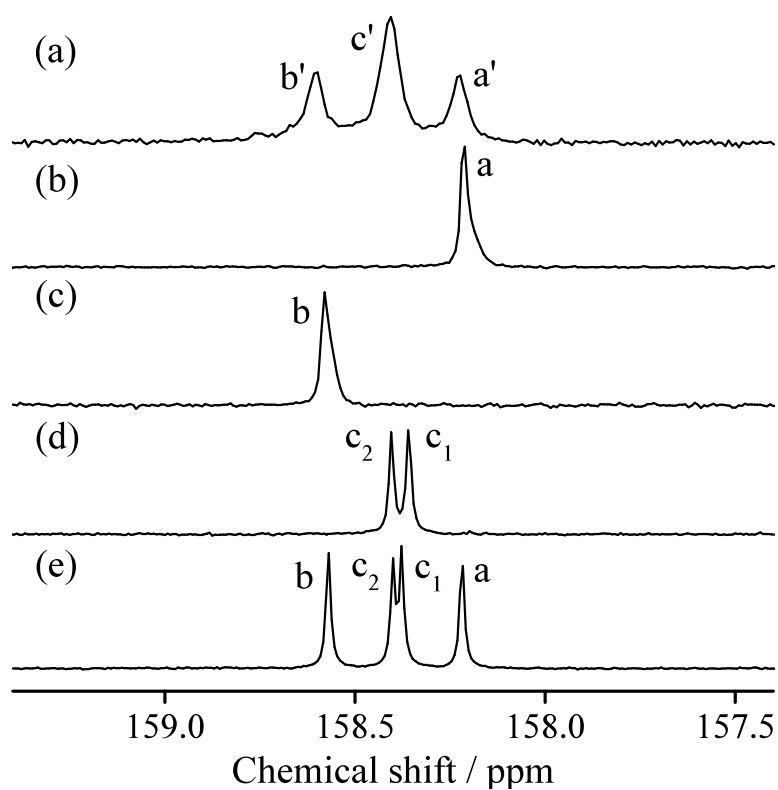


Fig. 3-3. ^{13}C NMR spectra of carbonyl carbon atoms in (a) nylon-MOMD-2, (b) model compound A, (c) model compound B, (d) model compound C, and (e) a mixture of model compounds A, B, and C with the molar ratio of 1:1:2.

ミド基のカルボニル炭素と同じ化学的環境に由来すると考えられる(それぞれ Fig. 3-3(b)のピーク a、Fig. 3-3(c)のピーク b、Fig. 3-3(d)のピーク c₁ および c₂)。ナイロン MOMD-2 のピーク a', b' および c' の化学シフトは、モデル化合物のピーク a, b, c₁ および c₂ のそれに比べてわずかに大きい。さらに、ナイロン MOMD-2 のピーク c' はシングルであるが、モデル化合物 C では 2 つのピーク c₁ および c₂ に分かれている。これらは、ナイロン MOMD-2 とモデル化合物の脂肪族鎖の長さの違いによるものと考えられる。以上のことから、ナイロン MOMD-2 のカルボニル炭素の ¹³C NMR スペクトルは、3 つのモデル化合物の混合試料のスペクトルと本質的に同じであると判断する。Fig. 3-3(a)のピーク a', ピーク c' およびピーク b' の積分強度の比は、およそ 1:2:1 であり、Fig. 3-3(e)のピーク a, ピーク c₁+ピーク c₂ およびピーク b' の積分強度の比と等しい。この比は 3 つのオキサミド結合がポリマー中で 1:2:1 の割合で存在することを意味している。以上の結果から、メチル基はナイロン MOMD-2 分子中のオキサミド基のβ位にランダムに付加していると結論付けた。

3.3.2 ナイロン MOMD-2 分子のコンフォーメーション

結晶相中におけるナイロン MOMD-2 分子のコンフォーメーションを MM 計算から予想した。分子力学計算に用いたナイロン MOMD-2 のモデル分子を Fig. 3-4 に示す。モデル分子は、オキサミド結合で繋がれている 2 つの MOMD 分子からなり、有限の長さを持つ。また、各 MOMD 分子鎖の末端はアミノ基で封止されたオキサミド基である。¹³C NMR 解析からナイロン MOMD-2 中においてメチル基は 4 つのβサイトにランダムに分布していることが判明している。そこで Fig. 3-4 の D から G で示すようなメチル基の数と付加位置が異なる 4 つのモデル分子を構築した。

まず初めに分子力学計算から最小のポテンシャルエネルギーを有する分子のコンフォーメーションを決定した。それぞれのモデルについて計算した結果を Table 3-1 にまとめた。すべてのモデル分子(Fig. 3-4 の D から G)でオキサミド基

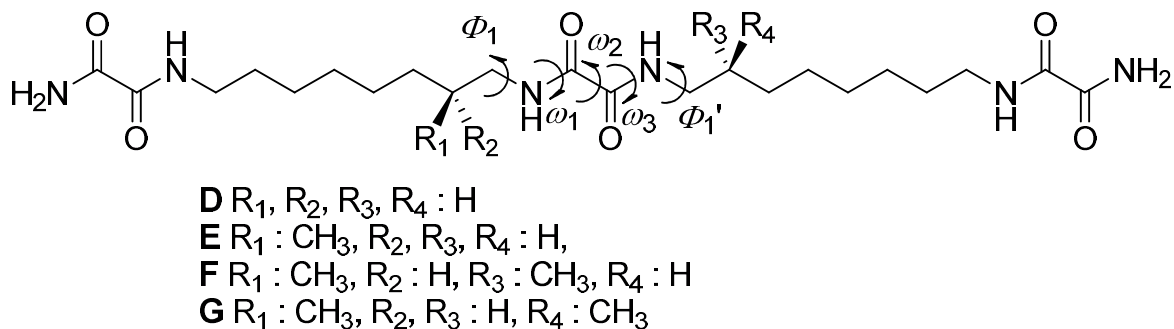


Fig. 3-4. Four types of model compounds (D–G) of nylon-MOMD-2 used for the molecular mechanics calculations.

Table 3-1. Torsion angles and potential energies obtained from the molecular mechanics calculations of model compounds (D–G).

	torsion angle (°)					potential energy (kcal/mol)		
	Φ_1	ω_1	ω_2	ω_3	Φ_1'	$E_{stable}^{a)}$	$E_{skew}^{b)}$	$E^{c)}$
D	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	36.0	35.9	-0.1
E	-117.5	-179.4	179.9	180.0	180.0	38.8	41.3	2.5
F	-117.5	-179.4	180.0	179.4	117.6	41.0	41.0	0.0
G	-117.8	-179.6	177.9	-177.6	-166.4	42.0	44.7	2.7

a) The energy of each model molecule with the torsion angles exhibited.

b) The energy of each model molecule with $\Phi_1 = -\Phi_1' = 120^\circ$.

c) $E_{stable} - E_{skew}$.

のねじれ角(ω_1 , ω_2 および ω_3)は *trans* のコンフォメーションをとる。いずれの β サイトにもメチル基が付加していない場合は、2つの $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ 二面角(ϕ_1 および ϕ_1')はおよそ 180° であるのに対し、 β サイトの1つにメチル基が付加している場合、 ϕ_1 および ϕ_1' は、モデル G の ϕ_1' を除いておよそ 120° (*skew*)である。Alemánらは、脂肪族ジアミン中のメチル側鎖がポリアミド中のポリメチレン部分のコンフォメーションに与える影響を第1原理計算¹⁰⁾により調べた。それによると、 β サイトにメチル基を有するモデル分子の2つの $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ 二面角は *skew* のコンフォメーションをとることが報告されている。モデル分子 F および G (Fig. 3-4)の場合、オキサミド基の両方の β サイトのうちいずれか一方に1つのメチル基が付加している。この2つのモデル分子は立体配置の点で異なっている。よって、モデル分子 F および G の最小エネルギーであるコンフォメーションは異なる。Table 3-1 に示した MM 計算結果では、モデル分子 F の2つの2面角 ϕ_1 および ϕ_1' はそれぞれ約 -120° (*skew-*)および約 $+120^\circ$ (*skew+*)である。一方、モデル分子 G の ϕ_1' は -166.4° であり、*trans* のコンフォメーションに近い。後者の場合、実際のポリマー鎖を想定すると、分子鎖が折れ曲がってしまうため、結晶配列を形成することができないと考えられる。ナイロン MOMD-2 が長い分子鎖であることを考慮すると、結晶相中で分子はほぼ伸びきったコンフォメーションをとっているはずである。ただし、2つの $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ 二面角が 180° の場合、分子鎖は十分に伸びたコンフォメーションになっている。しかしながら、この場合、繰り返し単位の長さが次章で決定する格子定数 c よりも大きくなり、単位格子に合わなくなる。

前述したように結晶中の分子鎖は巨視的には直線性を保つ必要がある。すなわち、各モデルにおいて、2つの2面角 ϕ_1 および ϕ_1' が $\phi_1 = -\phi_1'$ の関係でなければならない。しかしながら、各モデルで最小のエネルギーをもつ構造では必ずしも $\phi_1 = -\phi_1'$ の関係にない。そこで、各モデルにおいて、 $\phi_1 = -\phi_1'$ となる構造のエネルギー計算を行った。モデル D-G の $\phi_1 = -\phi_1' = 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ$ および 180° の場合のエネルギーを比較した。この時、 ϕ_1 および ϕ_1' 以外のねじれ角はすべて 180° とした。Fig. 3-5 に各2面角の時の構造のエネルギーと

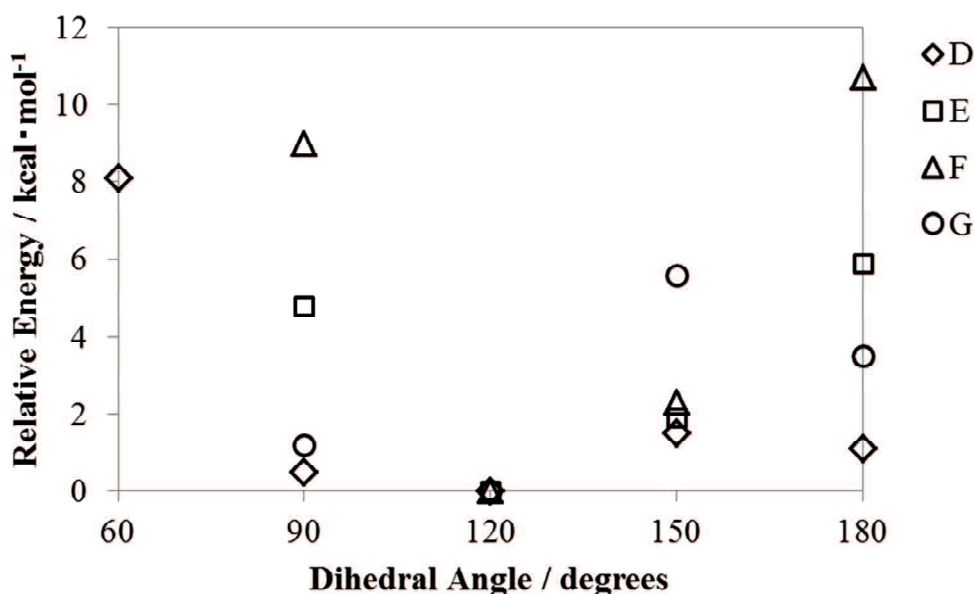


Fig. 3-5. Rotational profiles of relative energy for the dihedral angle ($\Phi_1 = -\Phi_1'$) of the model D-G. The potential energy of dihedral angle of 120° is reference.

最安定な 2 面角の時の構造のエネルギーとの差を示す。すべてのモデルで $\Phi_1 = -\Phi_1' = 120^\circ$ が最安定であった。このことから分子鎖が直線性を保持するためには 2 面角の大きさが 120° (*skew*) のコンフォメーションをとる必要があると考えられる。

さらに、各モデルの最安定な構造と $\Phi_1 = -\Phi_1' = 120^\circ$ の構造のエネルギー差を比較した (Table 3-1)。モデル D および F は、最安定な構造と $\Phi_1 = -\Phi_1' = 120^\circ$ の構造とでエネルギー差はなかった。したがって、オキサミド基の両側にメチル基を持たない部分やオキサミド基の両側にメチル基が 1 つずつ、オキサミド平面に対して反対方向に付加している部分は、結晶中で *skew* のコンフォメーションを容易にとることが可能であると考えられる。モデル E および G の最安定な構造と $\Phi_1 = -\Phi_1' = 120^\circ$ の構造とのエネルギー差はそれぞれ 2.5 および 2.7

kcal/mol であった。オキサミド基の片側にメチル基が一つ付加している部分やオキサミド基の両側にメチル基が一つずつ、オキサミド平面に対して同一方向に付加している部分は、*skew* のコンフォメーションをとるにはエネルギー的に不利である。しかしながら、結晶中では隣接分子間で水素結合を形成している。一般に水素結合エネルギーは 2.4~7.1 kcal/mol である。したがって、モデル E および G の最安定構造と *skew* コンフォメーションとのエネルギー差は、水素結合エネルギーと同程度がそれより小さい。以上のことから、すべてのオキサミド結合の部分が結晶中で *skew* のコンフォメーションをとることが可能であると考えられる。

3.4 結 言

本章では、ナイロン MOMD-2 の化学構造を ^{13}C NMR により検討し、さらに低分子モデルを用いた分子力学計算により結晶相中の分子のコンフォメーションを予想した。ナイロン MOMD-2 のオキサミド基中のカルボニル炭素の ^{13}C NMR スペクトルから β 位に付加したメチル基の分布を定量的に評価した。想定される 3 つの異なる化学環境に由来するピークの強度比は、期待される統計的な比率に一致し、メチル基は分子中の β 位に無秩序に分布している。ナイロン MOMD-2 の繰り返し単位 2 つからなるモデル分子を用いて分子のコンフォメーションを調べた。その結果、2 つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 二面角はおよそ 120° の *skew* のコンフォメーションをとることが分かった。このねじれは、オキサミド基の平面とメチル基との立体障害を回避するためであり、メチル基の付加位置によってねじれる方向が反対となる。よって、ナイロン MOMD-2 中にメチル基が無秩序に分布していることを考慮すると、結晶中で分子は、2 つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 二面角が $\pm\textit{skew}$ のコンフォメーションをとっていると予想した。その他のコンフォメーションの場合、結晶を構成することが困難であることから、*skew* のコンフォメーションをとって結晶領域に組み込まれるか、コンフォメーションが変化せずに非晶領域に排除されると考えられる。

参考文献

- 1 Gaymans RJ, Venkatraman VS, Schuijjer SJ. *Polym Sci Polym Chem Ed* 1984; 22: 1373-82.
- 2 Shalaby SW, Pearce EM, Fredericks RJ, Turi EA. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1973; 11: 1-14.
- 3 Chatani Y, Ueda Y, Tadokoro H, Deits W, Vogl O. *Macromolecules* 1978; 11: 636-8.
- 4 Casas MT, Armelin E, Alemán C, Puiggali J. *Macromolecules* 2002; 35: 8781-7.
- 5 Franco L, Subirana JA, Puiggali J. *Macromolecules* 1998; 31: 3912-24.
- 6 Rappé AK, Casewit CJ, Colwell KS, Goddard WA, Skiff WM. *J Am Chem Soc* 1992; 114: 10024-35.
- 7 Casewit CJ, Colwell KS, Rappé AK. *J Am Chem Soc* 1992; 114: 10035-46.
- 8 Casewit CJ, Colwell KS, Rappé AK. *J Am Chem Soc* 1992; 114: 10046-53.
- 9 Abajo JD, Kricheldorf HR. *J Macromol Sci Chem* 1984; A21(4): 411-426.
- 10 Alemán C, Puiggali J. *Macromol Theory Simul* 2000; 9: 242-8.

第 4 章 ポリ 2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミドの 結晶構造

4.1 緒 言

第 3 章では、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)の分子の化学構造を明らかにし、結晶中の分子のコンフォーメーションを検討した。第 4 章では、ナイロン MOMD-2 の結晶構造(分子配列)とその温度変化について調べる。

ナイロン 9,2 の結晶構造は、第 2 章で述べたように、最安定な form I と準安定な form I' の 2 つの結晶多形が存在する。ナイロン 9,2 の分子は、メチレン数が 9 の炭化水素部分とオキサミド結合で構成される。比較的長い炭化水素鎖を有するため、高温ではその分子運動の影響で分子のコンフォーメーションが変化しやすい。このため、高温での熔融結晶化では、分子鎖のパッキング様式や分子軸方向の長さが異なる結晶相に結晶化する可能性があると考えた。

ナイロン MOMD-2 は、オキサミド基間の炭素数は 8 で、 β 位にメチル基が付加している。第 3 章では、メチル基が分子鎖中のオキサミド基の β 位をランダムに占有していることを確認した。また、分子力学計算により、エネルギーが最低の分子のコンフォーメーションを検討し、オキサミド基 NH と炭化水素鎖 CH_2 の部分は、ねじれ(*skew*)のコンフォーメーションをとると予想した。以上の結果から、ナイロン MOMD-2 の分子は、1 つの分子鎖内の隣り合うオキサミド基のねじれる方向に規則性がなく、水素結合が $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ の 2 方向のどちらかに形成されると期待される。このような分子がどのように結晶格子内に配置し、結晶構造を形成するか非常に興味深い。さらに、結晶構造の温度変化を調べることは、材料特性を把握する上で重要であると考えられる。本章では、ナイロン MOMD-2 の結晶構造とその温度変化を X 線回折および示差走査熱量分析によって詳細に調べる。

4.2 実験

4.2.1 試料

ナイロン MOMD-2 は 2-メチル-1,8-オクタメチレンジアミン(MOMD)と 蔞酸ジブチルを用いて、既報^{1,2)}に従い 2 段階で合成した。蔞酸ジブチルと MOMD はそれぞれ、宇部興産株式会社製およびクラレ株式会社製を用いた。得られたポリマーの $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ での固有粘度を硫酸およびウベローデ粘度計を用いて測定した。合成したナイロン MOMD-2 の固有粘度は 1.40 dL/g であった。110°C で 12 時間真空乾燥を行った後、試料調製および諸測定に用いた。

4.2.2 広角 X 線回折

ナイロン MOMD-2 の繊維試料を作製して X 線回折に使用した。熱プレス成形により厚さが 1 mm のシートを作製し、氷浴中で急冷した。そのシートを 200°C で 200%一軸延伸した後、200°C で 1 時間熱処理して繊維試料を得た。X 線繊維パターンは、X 線を室温で 12 時間照射して円筒フィルムに記録した。35 kV, 20 mA で X 線発生装置(RIGAKU RAD IA)から発生した Cu-K α 線($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)を用いた。X 線は Ni フィルターを用いて単色化した。カメラ長($R = 35.01 \text{ mm}$)は Si 粉末の Bragg 反射のピーク位置を用いて補正した。

観測された比較的強い Bragg 反射の積分強度を用いて単位格子内の分子配置を決定した。Bragg 反射の積分強度は、無配向の等方試料の粉末 X 線回折パターンを Bragg 反射ピークに分離することで得た。無配向の等方試料は、直径 5 mm の試験管内で 215°C の温度で 17 時間熔融結晶化させて作製した。粉末 X 線回折像をイメージングプレートを搭載した X 線発生装置 Bulker AXS DIP220 を用いて 30 分間撮影した。グラファイトモノクロメータで単色化した Cu-K α 線(40 kV, 250 mA)を用いた。2 次元の X 線回折像を画像処理し、強度- 2θ のプロファイルを得た。得られた粉末 X 線回折プロファイルを Bragg 反射ピーク、非晶ハローおよびバックグラウンドに分離した。その際 Bragg 反射ピークはローレンツ関数でフィッティングした。非晶ハローのプロファイルとしてナイロン MOMD-2 の

急冷フィルムの X 線散乱プロファイルを使用した。

ナイロン MOMD-2 の結晶構造の温度変化を調べるために高温の X 線回折パターンを測定した。試料は銅製のサンプルホルダー(試料の厚さ約 1 mm)に詰めた。試料の温度は、試料に接触させた熱電対で測定し、PID コントローラーで $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御した。X 線発生装置は Bulker AXS DIP220 を用いた。所定の温度で 5 分間 X 線を露光して X 線回折像をイメージングプレートに記録した後、試料を次の測定温度まで加熱した。この測定サイクルを試料が融解するまで繰り返した。試料が融解した後、冷却過程も同様に測定を繰り返した。各温度の X 線回折像を画像処理し、強度- 2θ の X 線回折プロファイルを得た。

4.2.3 示差走査熱量分析

相転移挙動は示差走査熱量計分析(DSC)によって評価した。1.5 -2 mg の試料をアルミパンに詰めて測定に用いた。DSC 曲線はパーキンエルマー社製示差走査熱量計 Diamond DSC を用いて、ヘリウム気流下、走査速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。試料の温度はインジウムの融点で補正した。

4.3 結果と考察

4.3.1 結晶構造

ナイロン MOMD-2 の繊維試料の室温での X 線回折パターンを Fig. 4-1 に示す。観測された Bragg 反射の位置を対応する逆格子点の座標に変換した。すべての Bragg 反射の逆空間座標が逆格子点に一致するように単斜晶系の結晶格子を選択した。観測された Bragg 反射の位置から格子定数の初期値を算出し、最小二乗法により最適化した。得られた格子定数を Table 4-1 に示す。最小二乗法の R 因子を

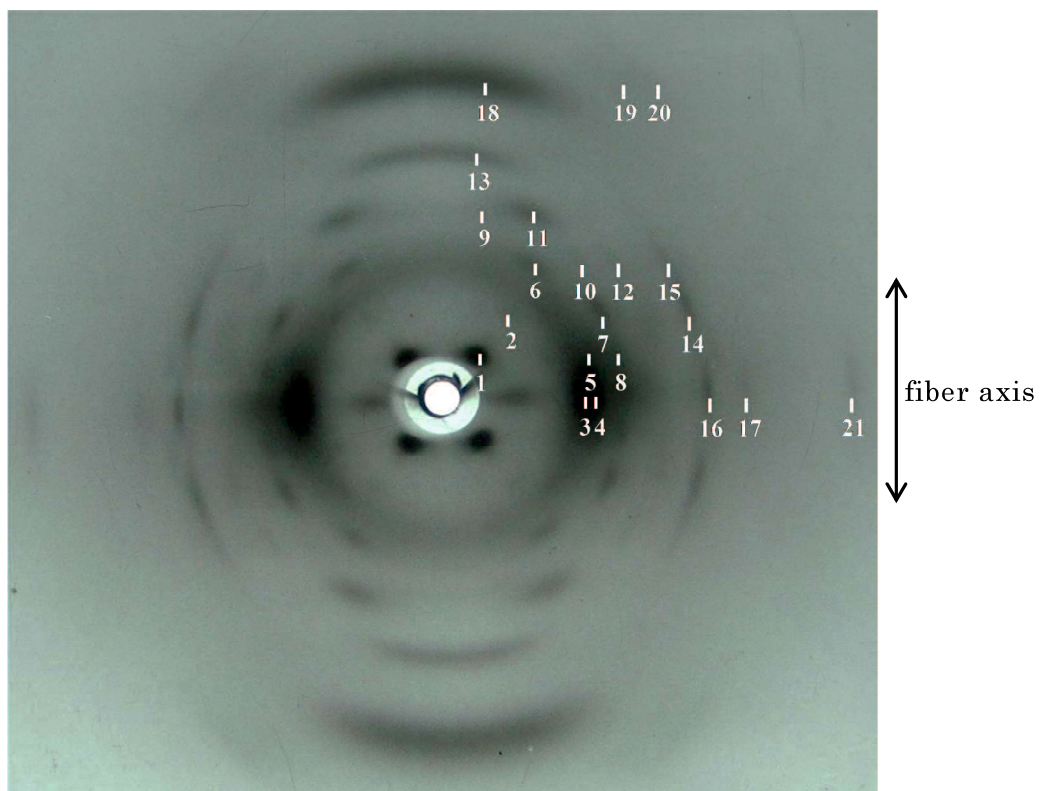


Fig. 4-1. X-ray diffraction pattern of the oriented fiber of nylon-MOMD-2. Twenty one major Bragg reflections are observed and numbered beginning at the reflection at the lowest scattering angle.

$$R = \frac{\sum |\theta_{\text{cal}} - \theta_{\text{obs}}|}{\sum \theta_{\text{cal}}} \quad (4-1)$$

と定義した。最終的な R 因子は 0.012 となった。式(4-1)中の θ_{cal} および θ_{obs} はそれぞれ、散乱角の計算値および実測値である。

観測された Bragg 反射の指数、面間隔の計算値 d_{cal} および実測値 d_{obs} を Table 4-2 に示す。 hkl 反射において、 h と k の和が偶数の反射のみが観測された。この結果は、結晶格子が C 底心の対称性を有していることを示している。よって、空間群は $C2$, Cm および $C2/m$ である可能性がある。後で議論するように、ナイロン MOMD-2 の分子配置および統計構造を考慮し、空間群は $C2/m$ であると結論づけた。

Table 4-1. Unit cell parameters of the nylon-MOMD-2 crystal determined from X-ray fiber diffraction pattern.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
6.26±0.06	8.80±0.08	14.74±0.15	50.7±0.5

Table 4-2. Observed and calculated d -spacings of the nylon-MOMD-2 crystal. Abbreviations denote intensities: vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, and vw: very weak.

no	index	d_{cal} [Å]	d_{obs} [Å]
1	001	11.51	11.64 vs
2	002	5.76	5.85 w
3	020	4.48	4.49 vs
4	110	4.24	4.26 vs
5	021	4.17	4.14 w
6	003	3.84	3.86 s
7	022	3.54	3.54 s
8	$\bar{1}11$	3.42	3.44 w
9	114	3.41	3.41 vw
10	203	3.09	3.11 vw
11	204	2.98	3.09 s
12	023	2.91	2.87 vw
13	205	2.72	2.73 m
14	222	2.48	2.47 s
15	024	2.42	2.41 vw
16	200	2.41	2.43 s
17	116	2.28	2.21 s
18	220	2.12	2.13 vw
19	316	1.94	1.97 vw
20	136	1.85	1.84 w
21	240	1.64	1.60 w

第3章で述べたように結晶中でのナイロン MOMD-2 分子のコンフォーメーションは、Fig. 4-2 に示されるように2つの $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ の2面角 ϕ_1 および ϕ_1' がそれぞれ -120° (*-skew*)および $+120^\circ$ (*+skew*)であり、オキサミド基の3つのねじれ角 ω_1 , ω_2 および ω_3 がすべて 180° (*trans*)であるとした。メチル基がオキサミド基の β 位にランダムに付加している統計的構造を表現するために、すべての β 位にメチル基を付加させており、その占有率は1/4である。Fig. 4-3 に結晶中のすべてのナイロン MOMD-2 分子を再現した繰り返し単位構造を異なる2つの視点からの投影図を示す。

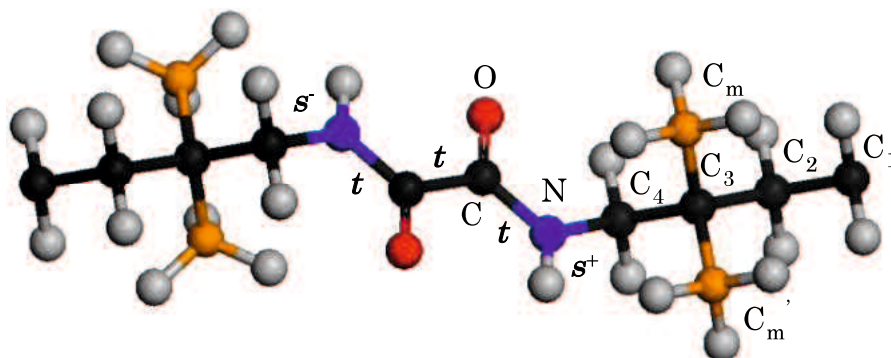


Fig. 4-2. Conformation of the nylon-MOMD-2 molecule in the crystalline state. Methyl groups are added at the four β -sites representing the statistical structure of the nylon-MOMD-2 crystal. Two $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ dihedral angles are *skew-* (s^-) and *skew+* (s^+) and three torsion angles in the oxamide group are *trans* (t).

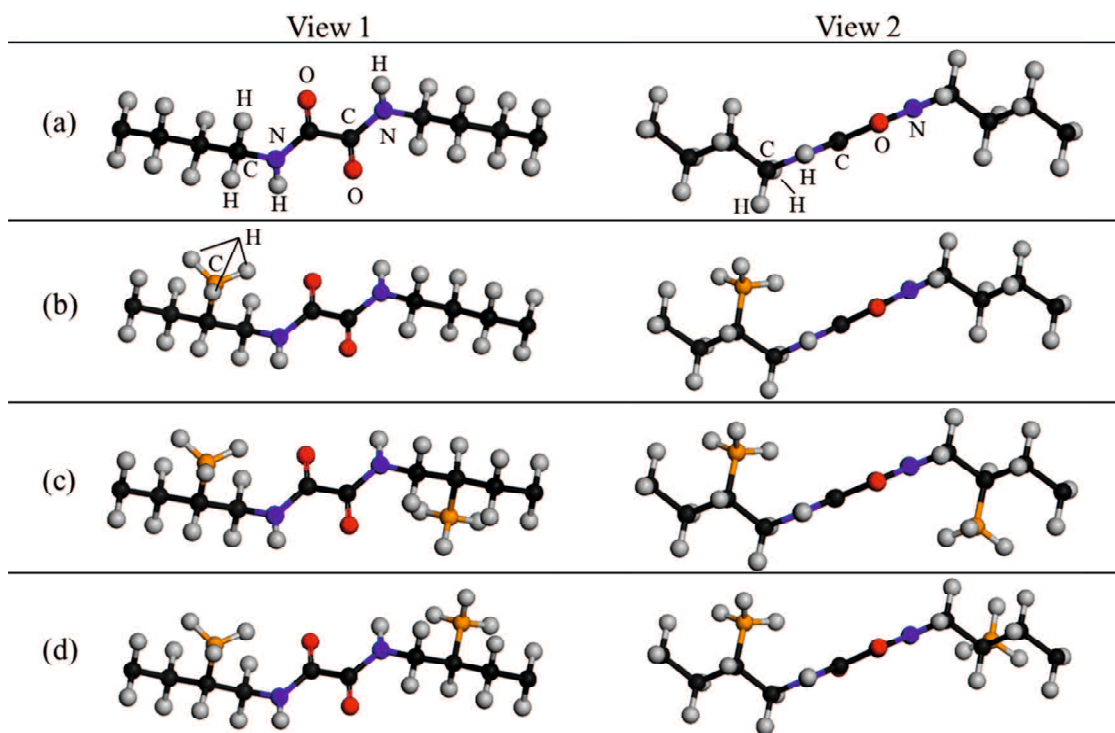


Fig. 4-3. Two Different views of the nylon-MOMD-2 molecule in the crystalline state (a): without methyl groups at the β -sites, (b): with one methyl group at one of the four β -sites, (c): with two methyl groups at opposite side of the oxamide plane, and (d): with two methyl groups at same side of the oxamide plane.

ナイロン MOMD-2 分子は、結晶内で隣接する分子と水素結合ネットワークを形成する。単位格子内に想定したコンフォメーションの分子を水素結合ネットワークを形成するように充填した結晶構造を Fig. 4-4 に示す。また、Fig. 4-2 に示したナイロン MOMD-2 の結晶の非対称単位である炭素、窒素、および酸素

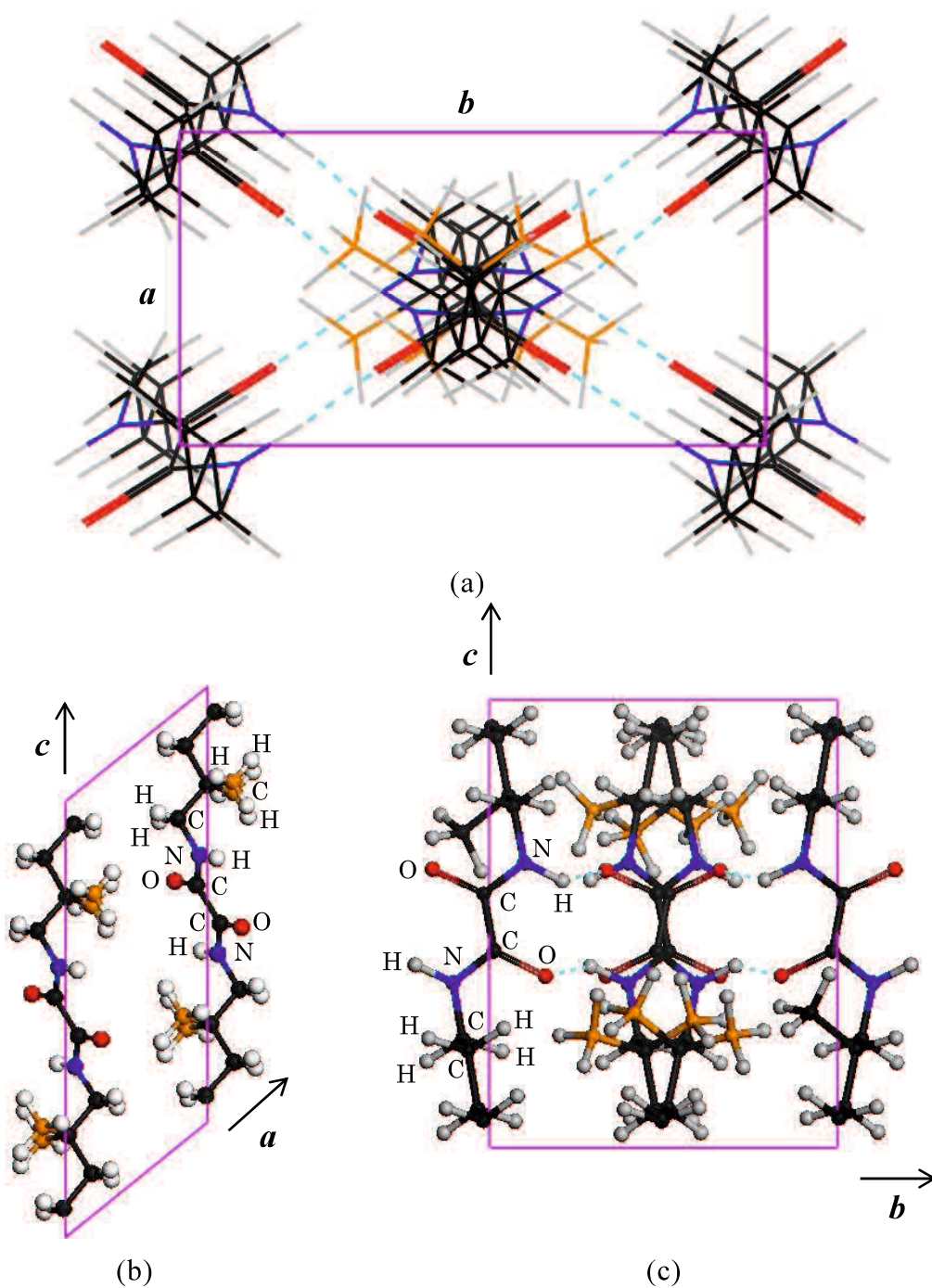


Fig. 4-4. Schematic diagrams of the crystal structure of MOMD-2 viewed along (a) the *c*-direction, (b) the *b*-direction, and (c) the *a*-direction. Note that two types of molecules are drawn at the center of (a) and (c) to describe the statistical structure. Solids lines show the unit cell and hydrogen bonds are indicated by dashed line.

原子の原子座標を Table 4-3 に示す。分子は互いにミラー対称である 2 つのコンフォーメーションのどちらか 1 つを統計的にとる。その結果、ナイロン MOMD-2 結晶の ab 面投影図において、 $[110]$ 方向、もしくは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向のどちらか 1 方向に水素結合が形成される。統計構造のため、ナイロン MOMD-2 の c 方向の周期 (14.7 Å) はナイロン 9,2 の周期 (31.8 Å) のおよそ半分に減少している。つまり、ナイロン 9,2 の格子定数 c は繰り返し単位 2 つ分に相当するのに対し、ナイロン MOMD-2 の格子定数 c は繰り返し単位 1 つ分に相当する。以上のようにナイロン MOMD-2 の結晶構造はナイロン 9,2 のそれに比べて秩序性が低い。

Table 4-3. Atomic coordinates of the asymmetric structural unit of the nylon-MOMD-2 crystal. C_m and C_m' are the carbon atoms of the methyl groups at the β -sites. The occupation factors f_0 are selected by taking into account the statistical structure in the nylon-MOMD-2 crystal.

atom	coordinates of the atoms			f_0^a
	x	y	z	
C_1	0.0356	0.0035	0.4367	0.5
C_2	-0.1674	-0.0139	0.4130	0.5
C_3	-0.0090	-0.0483	0.2829	0.5
C_4	-0.2132	-0.0649	0.2600	0.5
C_m	0.1798	0.0806	0.2022	0.25
C_m'	0.1490	-0.1956	0.2510	0.25
N	-0.0630	-0.0986	0.0959	0.5
C	-0.0789	0.0163	0.0639	0.5
O	-0.2505	0.1636	0.1180	0.5

^aOccupation factor.

推定したナイロン MOMD-2 の結晶構造の妥当性を評価するために、結晶構造モデルから Bragg 反射の強度を計算し、実測の反射強度と比較した。通常、X 線回折パターンから Bragg 反射の積分強度を導出する場合、様々な補正が必要となる。本研究で結晶構造解析に使用した繊維試料は繊維軸に垂直なある面においても選択配向がある可能性がある。そのような場合、ある Bragg 反射の積分強度を得るためには、その選択配向を考慮した複雑な補正をしなければならない。したがって、本研究では等方的な試料の X 線回折パターンから実測の Bragg 反射積分強度を求めた。

hkl 反射の強度は、

$$I(hkl) = C|F(hkl)|^2 \exp(-2M) \quad (4-2)$$

で表される。ここで、 $F(hkl)$ は構造因子、 C はローレンツ因子、偏光因子および Bragg 反射の多重度の積である。また、 $\exp(-2M)$ はデバイ-ワラー因子であり、 M は

$$M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, \quad (4-3)$$

で記述される。ここで、 λ , θ および $\langle u^2 \rangle$ はそれぞれ、X 線の波長、散乱角 2θ の半値および原子の平均二乗変位である。 $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ は温度因子である。Fig. 4-5 に XRD プロファイルをそれぞれの Bragg 反射ピークに分離した図を示す。実測の積分強度 $I_0(hkl)$ は、最適化した Bragg 反射ピークの積分強度として得た。散乱角 $2\theta = 25.70^\circ$ および 37.64° の Bragg 反射ピークの積分強度はそれぞれ、 $I_0(022)$, $I_0(\bar{1}11)$, $I_0(114)$ の和および $I_0(222)$, $I_0(024)$, $I_0(200)$ の和として取り扱った。

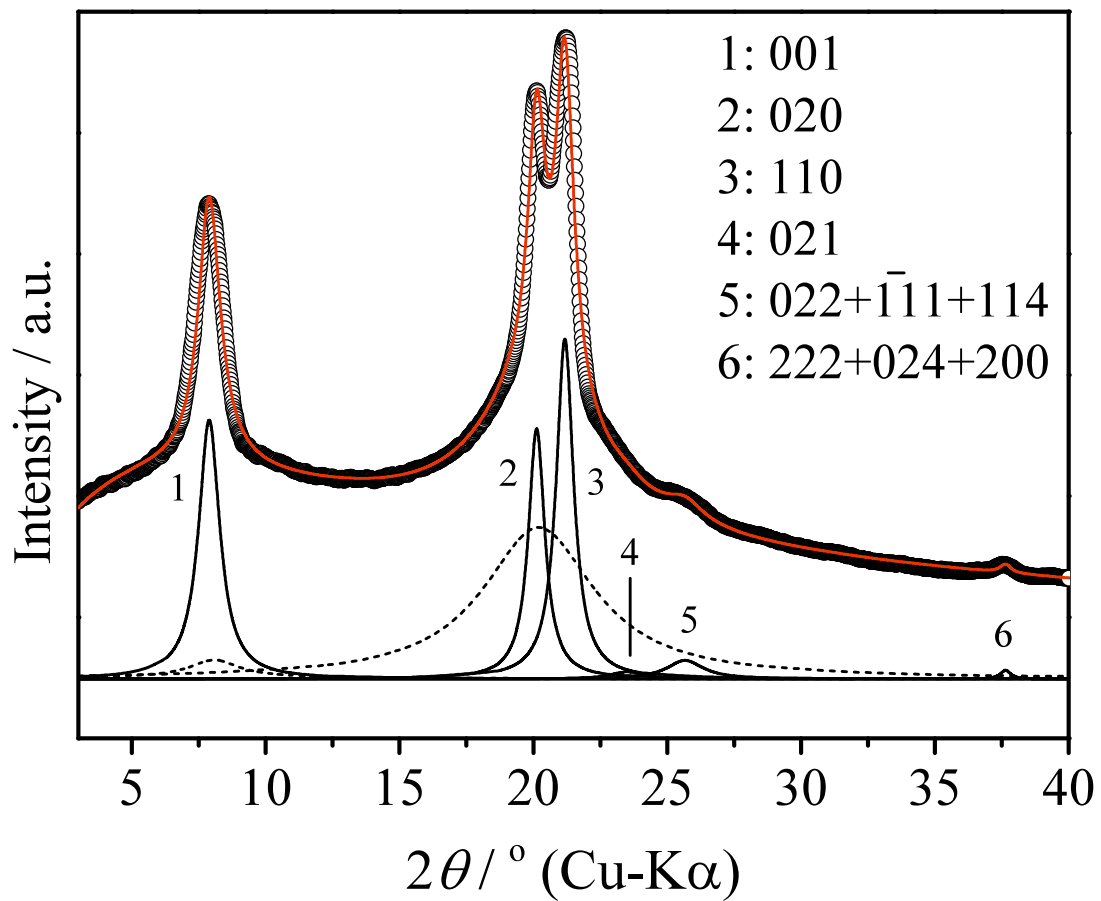


Fig. 4-5. Peak separation process of the X-ray diffraction profiles of the isotropic specimen of the nylon-MOMD-2 crystal. Obtained and convoluted profile is shown as empty circle and solid line, respectively. Separated Bragg peaks are shown as solid lines and numbered. Amorphous peaks are shown as dashed lines.

積分強度の計算値は式(4-4)から得た。

$$I_c(hkl) = C |F_{\text{model}}(hkl)|^2 \exp(-2M) \quad (4-4)$$

ここで、 F_{model} は Fig. 4-3 に示した結晶構造モデルの構造因子であり、Table 4-3 に示した原子座標を用いて計算した。式(4-3)中の温度因子 B の値は 30 \AA^2 であるとした。

Table 4-4. Observed and calculated Bragg intensities of nylon-MOMD-2 crystal.

peak No.	$2\theta / ^\circ$	index	I_o	I_c
1	7.90	001	57.9	47.9
2	20.10	020	58.6	40.6
3	21.20	110	100	100
4	23.00	021	4.65	4.90
5	25.70	022	5.57	0.57
		$\bar{1}11$		1.90
		114		1.08
6	37.64	222	1.16	0.06
		024		0.01
		200		0.01

積分強度の実測値 $I_o(hkl)$ および 計算値 $I_c(hkl)$ を Table 4-4 にまとめる。ここではそれぞれ $I_o(110)$ および $I_c(110)$ で規格化した値を示している。222, 024 および 200 反射を除いて計算値と実測値は一致する。本研究では構造パラメーターの数に対して観測できる Bragg 反射の数が少なかったため、構造モデルを最適化することができなかった。ここでは等方的な温度因子を想定している。しかしながら、実際の分子は異方的に振動していると考えられる。これらの理由で 222, 024 および 200 反射の積分強度の計算値と実測値で差が生じたと考えている。以上のことから、推定した結晶構造モデルはおおよそ妥当であると判断する。

4.3.2 結晶構造の温度変化

ナイロン MOMD-2 の DSC 曲線を Fig. 4-6 示す。溶融結晶化させた後に 200°C で熱処理した試料を初期試料とした。昇温過程で 214°C (12.5 J/g), 226°C (13.6 J/g) および 235°C (33.9 J/g) に 3 つの吸熱ピークを観測した (Fig. 4-6(a))。昇温中に観測された 231°C の吸熱ピークは融解ピークであると考えられる。214°C および 226°C の微少な吸熱ピーク熱量は、231°C の融解ピークの熱量のそれぞれ 37% および 40% であった。ナイロン MOMD-2 とメチレン/アミド比に近いナイロン 6,6 の Brill 転移時の熱量は、融解熱量のおよそ 16% であることが報告されている³⁾。214°C および 226°C の微少な吸熱ピーク熱量は明らかに Brill 転移による熱量とは異なる。結晶性ポリマーにおいては、昇温時に微小な結晶の融解と再組織化がしばしば起こる^{4,5)}。このことから 214°C および 226°C の微少な吸熱ピークはおそらく微小な結晶の融解によるものと考えられる。試料を 203°C, 222°C および 228°C まで昇温した場合、続く冷却過程で発熱ピークは観測されなかった(それぞれ Fig. 4-6 (a'), (b'), (c'))。Fig. 4-6 (b'), (c'), (d') において、冷却開始直後に微小な発熱ピークのようなものが見られるが、これらのピークは相転移によるものではない。これらはおそらく昇温と冷却が切り替わった後に DSC のフューネスが安定化する時の熱量変化によるものである。溶融した試料の冷却過程では、209°C および 177°C に 2 つの発熱ピークを観測した (Fig. 4-6 (a'))。これ

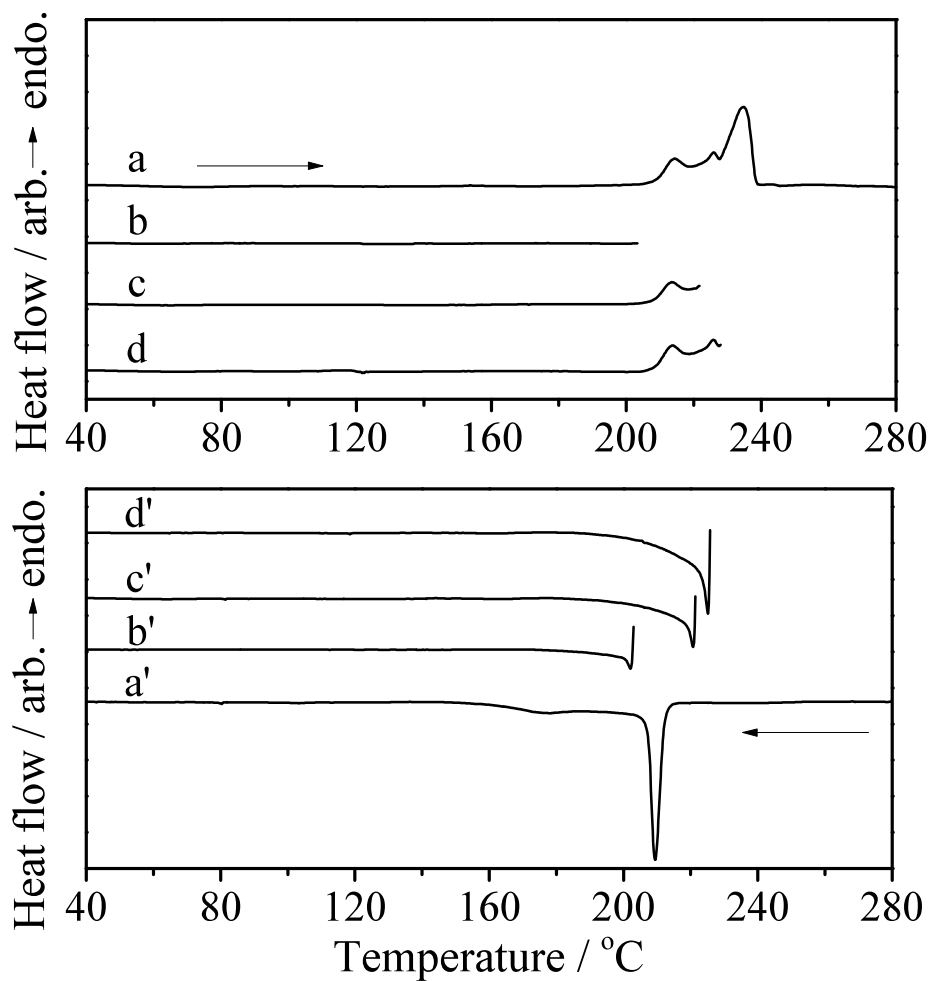


Fig. 4-6. DSC thermograms of nylon-MOMD-2. Upper and lower thermograms correspond to the heating and successive cooling processes, respectively.

らのピークは結晶化によるものであり、209°Cに観測された鋭い発熱ピークは主要な一次結晶化によるもの、177°C付近に観測された幅広いピークは、二次結晶化によるものと考えられる。

ナイロン MOMD-2 の 020 および 110 面の面間隔(d_{020} および d_{110})の温度依存性を Fig. 4-7 に示す。初期試料は融液から結晶化させ、引き続き 200°C で熱処理した。それらの面間隔は昇温および降温過程において可逆的に変化した。 d_{020} および d_{110} は、温度が上昇するにつれて熱膨張によって増大した。この分子鎖のサイドパッキングの変化は、Brill 転移時とは明らかに異なる。Franco らは、ナイロン 9,2 の結晶構造(form I)の温度変化を報告している²⁾。それによると、室温において面間隔 4.34 Å および 3.68 Å の 020 および 110 の 2 つの強い Bragg 反射が観測される。 d_{020} は温度が上昇しても変化しないのに対し、 d_{110} は温度の上昇とともに増加し、215°C(融解温度よりおよそ 30°C 低い温度)で約 4.05 Å に達する。Franco らは、観測された格子定数の温度変化は、主に高温でメチレン鎖の運動が激しくなったことが原因であると考えている。この結果は、分子鎖のパッキングが単斜晶系から六方晶系に近づいていることを示している。Brill 転移は、分子鎖のサイドパッキングの単斜晶系から擬六方晶系への変化を伴うことが知られている。したがって、この分子鎖のサイドパッキングの変化は、Brill 転移の前駆的な現象であると考えられる。しかしながら、ナイロン 9,2 は融解まで Brill 転移は起こらなかった。一方で、本章のナイロン MOMD-2 の場合、その結晶構造は乱れており、アルキル鎖のコンフォメーションはその統計的な構造により無秩序であると予想できる。そのような状態では分子鎖のサイドパッキングは Brill 転移温度以上の高温相のサイドパッキングと様式が近いはずである。このために昇温過程では格子の熱膨張のみが観測されたと考えられる。以上の理由で、ナイロン MOMD-2 結晶では、Brill 転移は起こらないと推測される。

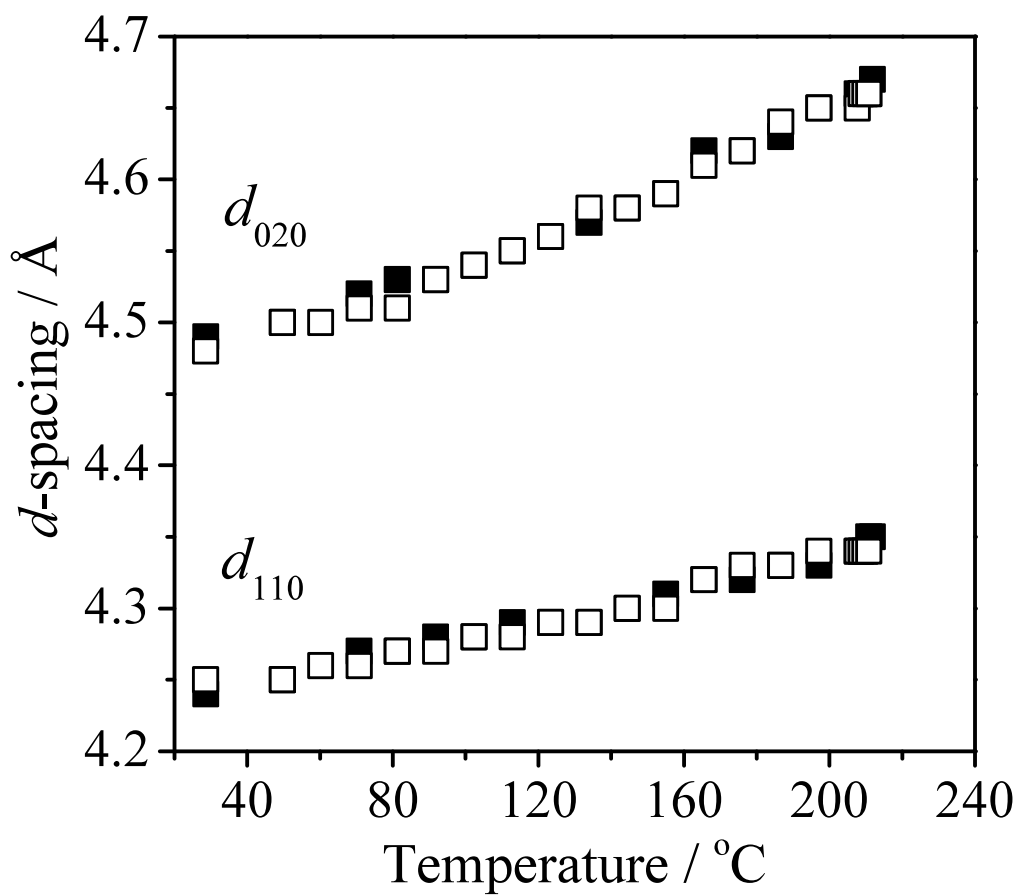


Fig. 4-7. Temperature variations of d -spacings of nylon-MOMD-2 during the heating (full square) and cooling (open square) processes.

4.4 結 言

本章では、メチル基側鎖を有するナイロン MOMD-2 の結晶構造とその温度変化を X 線回折と DSC により調べた。ナイロン MOMD-2 の結晶は、単斜晶系をとり、その格子定数は、 $a = 6.26 \text{ \AA}$, $b = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 14.7 \text{ \AA}$ および $\beta = 50.7^\circ$ である。ナイロン MOMD-2 の結晶構造は、統計的な乱れた構造である。分子鎖中にメチル基は 4 つの β サイトに統計的に付加している。この β サイトに付加したメチル基の立体障害を避けるため、NH-CH₂ のねじれ角は、*skew+* もしくは *skew-* のコンフォメーションをとる。結晶中で分子は互いに鏡像関係にある 2 つのコンフォメーションのうちのどちらか一方をとっている。その結果、結晶中のオキサミド基の水素結合は、*ab* 面投影図における $[110]$ あるいは $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向のどちらかに形成される。ナイロン MOMD-2 の結晶は、昇温過程において固相転移は示さないことを明らかにした。

参考文献

- 1 Shalaby SW, Pearce EM, Fredericks RJ, Turi EA. J Polym Sci Polym Phys Ed 1973; 11: 1-14.
- 2 Franco L, Subirana JA, Puiggali J. Macromolecules 1998; 31: 3912-24.
- 3 Howard WS, Glover AJ. J Polym Sci Polym Phys Ed 1981; 19: 467-77.
- 4 Wunderlich B. Macromolecular Physics; Academic Press: New York, 1973.
- 5 Stein SL, Paul JP. European Polym J 2007; 43: 1933-51.

第 5 章 総 括

本研究は、ポリオキサミドのうち、研究例の少ないメチレン数が奇数の直鎖脂肪族ポリオキサミドと、これまでに報告例のない側鎖側鎖含有脂肪族ポリオキサミドの結晶構造および高温での結晶構造の温度変化を明らかにすることを目的に行った。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った。本研究では、メチレン数が 9 のポリノナメチレンオキサミドの結晶多形現象を調べ、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、側鎖を有するポリオキサミドとして、2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド(ナイロン MOMD-2)を取り上げ、分子中のメチル側鎖の分布および結晶構造を調べ、側鎖が結晶構造に及ぼす影響を考察した。

以下に、本研究で得られた実験および計算結果を挙げ、ポリオキサミドの結晶構造に関する新しい知見を総括し、材料開発への応用について述べる。

第 2 章では、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。1 つは、既に報告されているナイロンの α -form に類似した構造(form I)である。form I 中の分子鎖はほぼ伸びきったコンフォメーションをとっており、分子鎖のパッキング間隔は典型的なナイロンの α -form と近い。 α -form との違いは、水素結合様式である。 α -form 中では隣接する分子間の水素結合の方向は 1 方向であるのに対し、form I 中では、 $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ の 2 方向に水素結合を形成する。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。さらに、

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)も作製し、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 パターンは、奇-偶ナイロンに特徴的な結晶相である γ -form のそれと明らかに異なった。本研究で実施した結晶化の条件では、form I' のみが存在する試料は作製できなかった。form I' の WAXD パターンから form I との構造の違いを推測した。そこで、form I' と form I とで水素結合様式の違いによって分子の分子軸方向の相対的位置が異なるため、form I' の格子定数 β は大きくなっていると考えられる。form I' の結晶構造は乱れており、form I' 中の分子には多くの欠陥が存在している。form I' 中の乱れた分子構造の影響で繊維周期が大きくなっている可能性がある。したがって、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 反射に指数づけを行った。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つの結晶多形の安定性と固相転移について調べた。その結果、form I が最安定構造であり、form I' が準安定構造であることが明らかになった。また、高温領域で form I—form I' 間の相転移は起こらないことを明らかにした。

第3章では、ナイロン MOMD-2 の分子構造を ^{13}C NMR により検討し、モデル分子を用いた分子力学計算により結晶相中の分子のコンフォメーションを予想した。メチル基はポリマー中のオキサミド基の β 位に統計的に分布している。さらに、モデル分子のコンフォメーションを分子力学計算から検討し、2つの $-\text{CH}_2\text{-NH-}$ 二面角はおよそ 120° の *skew* のコンフォメーションをとることを示した。このときのねじれの向きは、メチル基の付加位置によって反対方向に変化した。これらの結果から、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 $\pm skew$ のコンフォメーションをとっていると予想した。

第4章では、ナイロン MOMD-2 の結晶構造とその温度変化を明らかにした。

高分子量化した試料を用いて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。第 3 章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 は、1 つの結晶格子に結晶化し、結晶中で分子は 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確率でとっていることを推測した。すなわち、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($[110]$ および $[\bar{1}\bar{1}0]$)のどちらかに向いている。このナイロン MOMD-2 の結晶は、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を明らかにした。この原因として、脂肪族鎖部分が統計的な構造により乱れていることが考えられる。

以上のように、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。メチレン数が奇数である 9 の場合は、結晶多形が出現することを示し、オキサミド基の β 位にあるメチル側鎖が結晶構造とその温度変化に及ぼす影響を明らかにした。本研究では、単独重合体のポリオキサミドのみを取り扱ったが、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。共重合体の構造と物性の理解には、単独重合体の知見が不可欠であり、本研究の研究成果は、単独重合体のみならず共重合体の材料開発に寄与することができる。今後の材料開発に向けて、本研究で得られた知見を考察する。

ナイロン 9,2 の結晶相には、これまでに報告されている結晶構造(form I)とは異なる結晶多形(form I')が存在する。熔融結晶化では、form I'および form I が両方出現する。溶液結晶化、あるいは繊維試料(融液を急冷したのちに延伸結晶化させた場合)は、主に form I が生成する。このことから、材料を通常の条件で熔融成形した場合、成形品中には form I と form I' が共存する。form I' は相転移の挙

動を示さず、格子の熱膨張のみが観測され、form I よりも低温で融解する。一方の form I は、form I' と同様に昇温中に相転移は生じないものの、結晶格子が a 方向に拡大、 b 方向に縮小する。成形時の流れ方向に分子鎖が配向して結晶化した射出成型品やフィルムでは、結晶中の分子鎖も流れ方向に配向している。したがって、それらを高温で使用する場合、結晶の a 方向および b 方向で温度変化に伴う寸法変化や力学物性の変化に異方性が生じる可能性がある。結晶相がすべて form I' の成形品を作製することができれば、物性変化の異方性を低減することが可能になるであろう。

メチル側鎖を有するナイロン MOMD-2 は、1つの結晶相のみを持ち、この結晶相の結晶構造は統計構造である。結晶の水素結合は、 $[110]$ と $[\bar{1}\bar{1}0]$ のうちのどちらかの方向に形成される。ある分子鎖が隣接する分子鎖と水素結合を形成するには、互いのオキサミド基の向き同じになる必要がある。すなわち、ナイロン MOMD-2 の結晶構造が統計構造であることを考慮すると、結晶化の過程で隣接分子鎖と水素結合していないオキサミド基が存在すると考えられる。この部分は、結晶の欠陥あるいは非晶となると推測される。このことから、ナイロン MOMD-2 は分子軸方向に結晶が成長して結晶ラメラが厚くなりにくいと考えられる。また、メチル側鎖の影響で乱れた結晶構造であり、昇温中の相転移挙動が見られなかった。よって、側鎖を導入することにより、結晶中の分子鎖がある方向に配向している成形品において、温度変化に伴う寸法変化や力学物性変化の異方性を制御できると考えられる。

発表論文

本研究に関する発表論文は以下の通りである。

1. Crystal structure of an aliphatic polyoxamide containing methyl side-groups: Poly(2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide)

Tomoyuki Nakagawa, Shuichi Maeda, Koji Nozaki, Takashi Yamamoto
Polymer 2014; 55: 2254-61 (第3章および第4章)

2. Polymorphism of poly(nonamethyleneoxamide) crystal

Tomoyuki Nakagawa, Koji Nozaki, Shuichi Maeda, Takashi Yamamoto
Polymer 2015; 57: 99-104 (第2章)

謝 辞

本研究は、山口大学理学部野崎浩二教授のご指導のもとに行いました。野崎浩二教授には、本研究を遂行するにあたり多大なご指導とご鞭撻を賜り、ここに深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、適宜ご助言をいただいた山口大学理学部山本隆教授、笠野裕修准教授、浦上直人准教授に深く感謝いたします。本論文をまとめるにあたり、山口大学理学部朝日孝尚教授、綱島亮准教授には、有益なご助言をいただきましたことを厚く御礼申し上げます。

山口大学大学院博士後期課程派遣研究員として本研究を行うにあたり、便宜を図っていただいた派遣当時の宇部興産株式会社研究開発本部有機機能材料研究所長平野徹治博士、様々なご配慮をいただいた元宇部興産株式会社奥下洋司博士(現金沢工業大学教授)に深く感謝いたします。また、終始ご助言およびご指導をいただいた宇部興産株式会社前田修一博士、適宜ご助言をいただいた宇部興産株式会社内貴昌弘博士に心から御礼申し上げます。

本論文に記載した実験データは、山口大学理工学研究科の権藤将史氏による結果が含まれています。彼の協力に感謝いたします。

最後に、本研究を進めるにあたり、応援してくれた両親、いつも心の支えになってくれた家族に感謝の意を表します。

平成 27 年 3 月

中川 知之