

(様式第5号)

ポリオキサミド共重合体の高次構造解析：X線小角散乱による結晶ラメラ厚測定

High-order structure of copolyoxamide: Measurement of crystalline lamellar thickness by SAXS.

野崎 浩二¹⁾・中川 知之¹⁾・権藤 将史²⁾

Koji Nozaki, Tomoyuki Nakagawa and Masashi Gondo

1) 山口大学大学院理工学研究科 2) 山口大学理学部

1) Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University 2) Faculty of Science, Yamaguchi University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

1,9-ノナンジアミン:ノルマル体および 2-メチル-1,8-オクタンジアミン:イソ体とシュウ酸ジブチルからなるランダム共重合ポリオキサミド[PX9(n/i, ノルマル体/イソ体比)]のラメラ厚を X 線小角散乱により評価した。得られた X 線小角散乱プロファイルを結晶層と非晶層の 2 相モデルにより解析し、ラメラ厚を算出した。2 つの単独重合体からコモノマーの割合が増加するにつれてラメラ厚は減少した。この結果は、PX9(n/i)の中間組成の共重合体における融点降下を説明できる。

(English)

Copolyoxamides (PX9(n/i)) were prepared from dibutyl oxalate and two kinds of diamines, 1,9-nonanediamine and 2-methyl-1,8-octanediamine. The crystalline lamellar thicknesses of the copolyoxamides were measured by small angle X ray scattering (SAXS). The crystalline lamellar thicknesses were obtained by analyzing SAXS data with a two phase model consisting of a crystalline and an amorphous part. The crystalline lamellar thickness was decreased with increasing the content of the comonomer. This result can explain the depression of the melting point in the copolymer materials.

2. 背景と目的

炭素数9の2種類のジアミン（1,9-ノナンジアミン:ノルマル体および2-メチル-1,8-オクタンジアミン:イソ体）とシュウ酸ジブチルからなるポリオキサミド[PX9(n/i, ノルマル体/イソ体比)]は、結晶性のランダム共重合体である。その低吸水性と高い耐化学性のため、新規ナイロンとして期待されている。本課題は、PX9(n/i)共重合体の結晶構造、結晶モルフォロジー、高次構造を調べる一連の研究の一部であり、PX9(n/i)共重合体の結晶ラメラ厚の組成依存性を調べることを目的とする。

PX9(n/i)は結晶性が低く、結晶ラメラ厚を決定するための X 線小角散乱強度も弱い。そのため、シンクロトロン放射光のような強い光源を用いた X 線小角散乱実験が必要である。昨年度の研究課題において、別の材料の小角散乱実験を実施しており、今回実施しようとする実験が Saga-LS で可能であることはすでに検討済みである。

著者らは、すでに、各組成における結晶構造や結晶化過程に関する研究を進めている¹⁾。共重合体の実測融点が、中間組成で低下することが明らかになっている。本実験で得られる結晶ラメラ厚の組成依存性は、実測融点の組成依存性の起源を探る重要な情報となる。さらに、将来的には、結晶性高分子材料の基本物性値である平衡融点測定に活用する。

本研究では、ポリオキサミド PX9(*n/i*)の 2 つのホモポリマーである PX9(100/0)と PX9(0/100)、そして中間組成の共重合体 PX9(70/30), PX9(50/50)および PX9(30/70)について、さまざまな結晶化温度で結晶化させた試料の X 線小角散乱強度を室温と結晶化温度に再昇温して測定する。それより、結晶ラメラ厚を得る。別に測定した実測融点を用い、Gibbs-Thomson プロットから 3 つのポリオキサミドの平衡融点を求める。本研究課題で使用するポリオキサミドの平衡融点が測定された例はない。

PX9(*n/i*)は同じ結晶化条件で結晶化させた場合、中間組成の共重合体では実測融点が低下する。すでに明らかにした共重合体の結晶構造を考慮すると、この融点降下は結晶ラメラ厚が薄いためと推測され、本実験でそれを確認する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

(1) 試料

PX9(*n/i*)は、ノルマル体およびイソ体のジアミン (*n/i* = 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100) および蔞酸ジブチルからトルエン溶液中で合成したプレポリマーを熔融重合することにより得た。得られた各組成のPX9をそれぞれ4つの異なる温度で等温結晶化させて、厚さが100 μmおよび700 μmの試料を作製した。表1に各組成のPX9の結晶化温度を示す。

表1 PX9(*n/i*) 各組成の結晶化温度および試料表記

PX9(<i>n/i</i>)	結晶化温度 / °C	試料表記
PX9(100/0)	235, 232, 230, 228	n100_235, 232, 230, 228
PX9(70/30)	208, 206, 204, 202	n70_208, 206, 204, 202
PX9(50/50)	202, 200, 198, 195	n50_202, 200, 198, 195
PX9(30/70)	210, 208, 206, 204	n30_210, 208, 206, 204
PX9(0/100)	215, 212, 210, 208	n0_215, 212, 210, 208

100 μmの厚さの試料は室温と高温の測定に使用した。図1に室温—高温測定用試料を示す。100 μmの厚さのPX9(*n/i*)試料を、16 mm φ の2枚の銅板の間に挟んだ。銅板の中心部にはX線入射用の3 mm φ の穴があり、穴の部分にはポリイミドフィルムが貼られ、試料が外気に触れないようにしてある。この試料は室温と高温の測定に使用した。また、700 μmの厚さの試料を用いて室温の測定を行った。

- ・ 室温—高温測定用試料

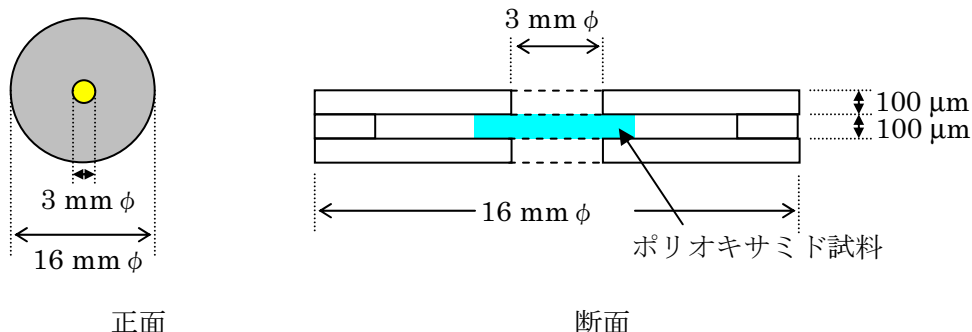


図1 室温—高温 X 線小角散乱実験用試料

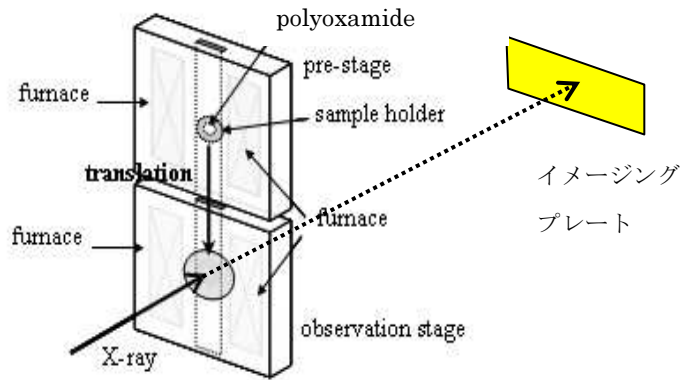
- ・ 室温測定用試料

試料の大きさ : 5 mm × 10 mm × 厚さ 700 μm

(2) X線小角散乱

X線小角散乱実験はSAGA-LSのBL-11で行った。小角X線散乱像は8 keVのX線を用い、露光時間5分でイメージングプレートに記録した。当初、PILATUS検出器の使用を予定していたが、故障のため利用できなかった。

室温から高温でのX線小角散乱測定のレイアウトを図2に示す。まず、室温でX線小角散乱測定を行ったが、明瞭なプロファイルが得られなかった。このため、室温から高温の温度変化の測定を断念した。代わりに700 μmの厚さの試料を用いて室温での測定を行った。SAGA-LS所有のサンプルホルダーに試料を貼り付けて試料台に設置して測定を行った。



Temperature jump type hot stage

図2 温度ジャンプ式ホットステージを用いた X 線小角散乱測定レイアウト

(3)解析方法

結晶ラメラ厚は小角 X 線散乱により導出した。図3にPX9(0/100)、結晶化温度 215°Cの試料の X 線小角散乱測定結果を示す。

図4のような結晶ラメラ層と非晶領域層からなる積層ラメラ構造を仮定する(2相モデル²)。ここで、非晶の厚さを l_a 、結晶ラメラ厚を l_c 、長周期 $L_{ca} (= l_a + l_c)$ とする。ラメラの積層方向の電子密度を投影した一次元電子密度を $\rho(z)$ とし、その自己相関関数 $K(z)$ を

$$K(z) \equiv \langle (\rho(0) - \langle \rho \rangle) \cdot (\rho(z) - \langle \rho \rangle) \rangle$$

と定義する。このとき、自己相関関数 $K(z)$ は、小角散乱強度 $I(q)$ のフーリエ変換

$$K(z) = C \int 4\pi r^2 I(q) \cos(q \cdot z) dq$$

に一致する。図3の SAXS プロファイルから得られた $K(z)$ を図5に示す。 $K(z)$ の第1ピーク位置が積層ラメラ構造の長周期 L_{ca} に相当する。 z の小さい領域の減少を直線近似し、その直線とベースライン B との交点の z の値は、 $l_a > l_c$ (結晶化度 $X_c < 50\%$) のときは l_c 、 $l_a < l_c$ ($X_c > 50\%$) のときは l_a となる。本研究で測定した試料の場合、広角 X 線回折測定の結果、PX9(100/0)は結晶化度が 50%以上であり、それ以外の組成は結晶化度が 50%未満であった。よって PX9(100/0)は $l_a < l_c$ とし、それ以外の組成は $l_a > l_c$ として解析した。

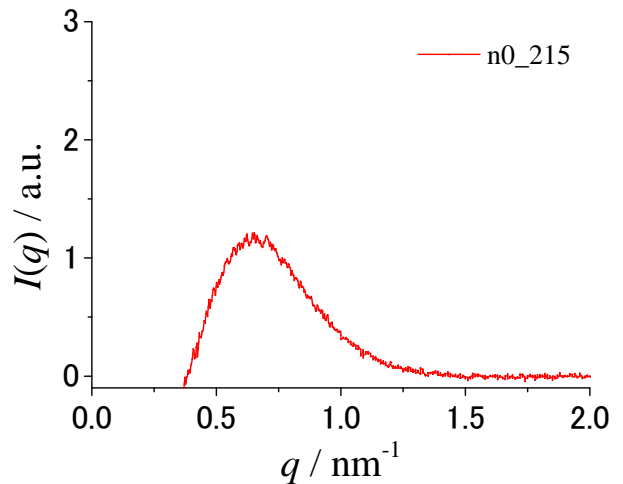


図3 PX9(0/100) (結晶化温度 215°C)の X 線小角散乱プロファイル

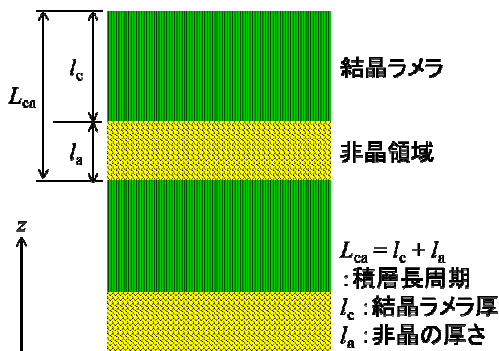


図4 結晶-非晶の積層ラメラ構造の2相モデル

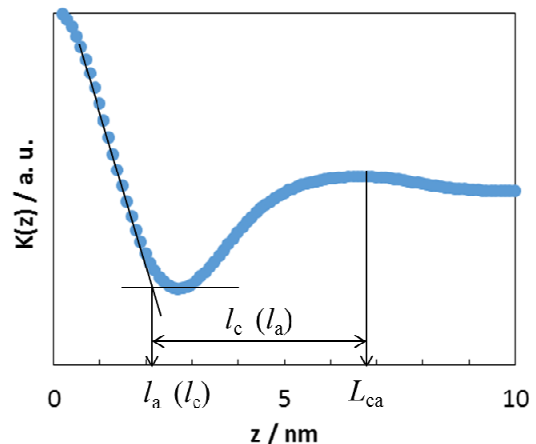


図5 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

4. 実験結果と考察

図6にPX9(n/i)のX線小角散乱プロファイルを示す。各プロファイルは試料の強度データからバックグラウンドの強度データを差し引いたものである。PX9(0/100)では(図6a)、結晶化温度に依らず散乱ベクトル q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は $2.7\sim 2.8\text{ nm}$ であった。このラメラ厚は、PX9(0/100)の繰り返し単位2つ分の長さに相当する。PX9(30/70)では(図6b)、結晶化温度に依らず q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は $2.5\sim 2.6\text{ nm}$ であった。PX9(50/50)では(図6c)、すべての結晶化温度において q がおよそ 0.4 nm^{-1} と 0.8 nm^{-1} にピークが観測された。2相モデルで解析したラメラ厚は $2.2\sim 2.3\text{ nm}$ であり、結晶化温度による差異は見られなかった。PX9(70/30)では(図6d)、結晶化温度に依らず散乱ベクトル q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は $2.1\sim 2.2\text{ nm}$ であった。PX9(100/0)では(図6e)、 q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は $4.4\sim 5.9\text{ nm}$ であった。このラメラ厚は、PX9(100/0)の繰り返し単位3~4つ分の長さに相当する。また、 235°C で結晶化させた試料では、 q が 1.5 nm^{-1} 付近にブロードなピークが観測された。このピークは、二次結晶化により生成した微小な構造由来のピークであると考えられる。しかしながら、今回高温でのX線小角散乱プロファイルが得られなかったため、詳細な検討は行えなかった。

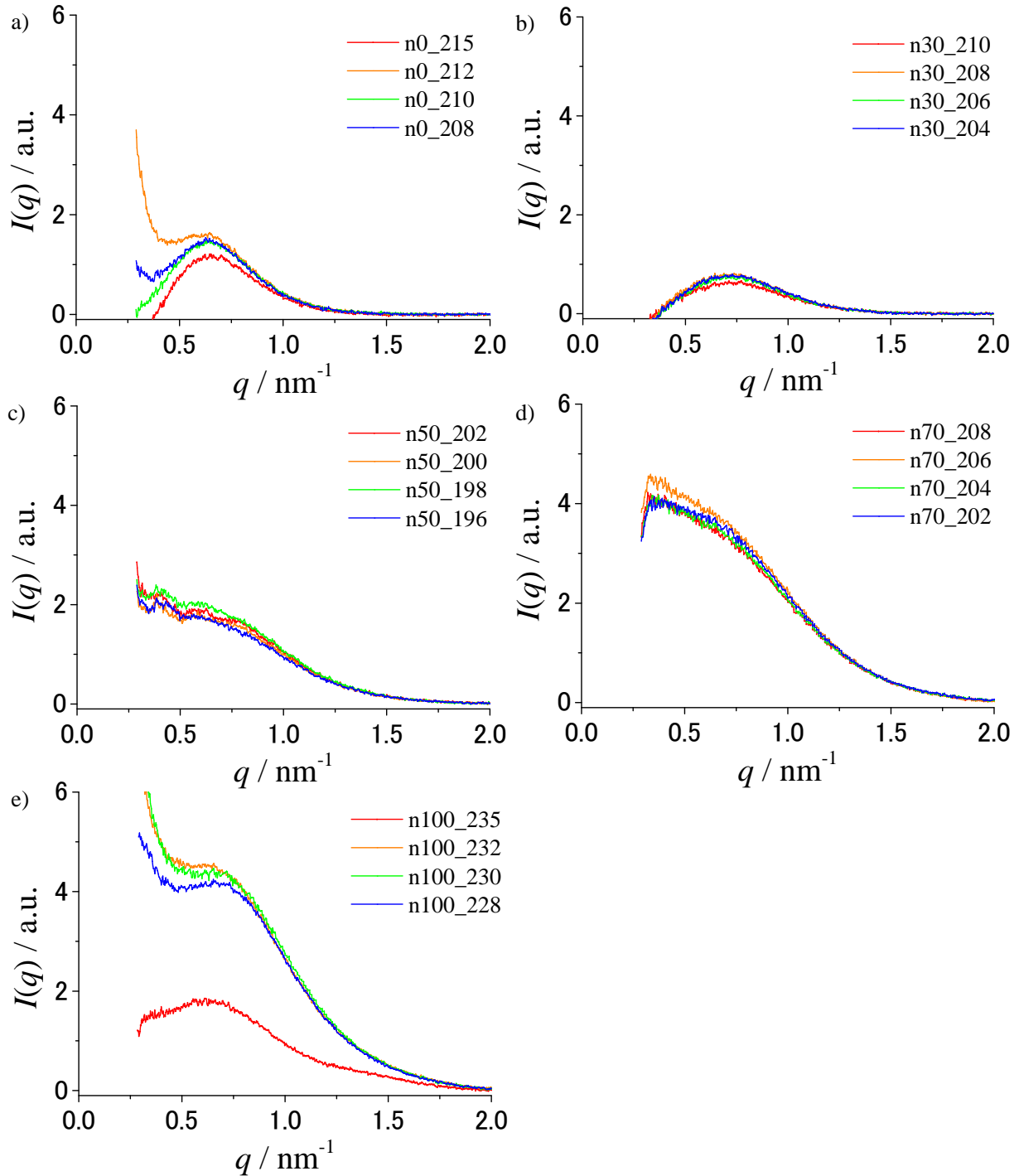


図6 PX9(n/i)のX線小角散乱プロファイル a) n0 b) n30 c) n50 d) n70 e) n100

図7にPX9(n/i)の結晶化温度とラメラ厚の関係を示す。PX9(0/100), PX9(30/70), PX9(50/50)およびPX9(70/30)では、今回調製した試料のラメラ厚に差異が見られなかった。一方、PX9(100/0)では、結晶化温度が高くなるにつれてラメラ厚が大きくなる傾向が見られた。また、今回行った実験の範囲で得られた組成とラメラ厚の関係を図8に示す。ここでのラメラ厚は、各組成で最高の結晶化温度で結晶化させた試料のラメラ厚である。ラメラ厚はホモポリマーで大きい値を示すが、モノマー成分割合が増加するにつれて低下し、 n 体の割合が50~70 mol%の時に最小値を示した。この結果は、実測融点が共重合組成で低下することをよく説明する。著者らは、共重合体の結晶構造では、PX9(0/100)およびPX9(100/0)の結晶にそれぞれのモノマーが取り込まれることをすでに明らかにしている。このことから、共重合体では、モノマーが包接されることによって結晶ラメラの厚化が制限されたものと考えられる。

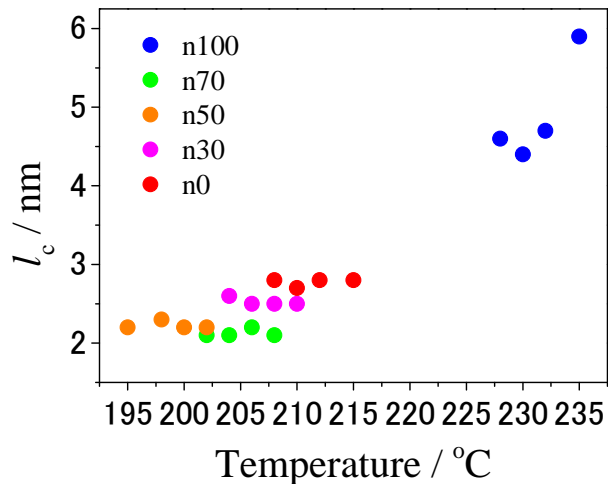


図7 PX9(n/i)各組成の結晶化温度とラメラ厚 l_c

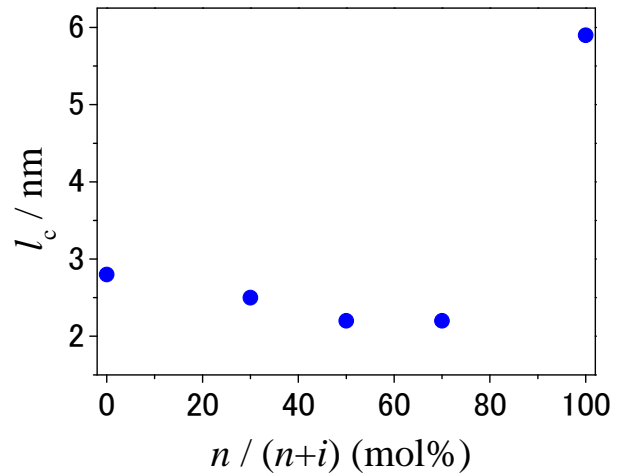


図8 PX9(n/i)の組成と最高結晶化温度におけるラメラ厚 l_c の関係

5. 今後の課題

本課題から共重合ポリオキサミドの結晶ラメラ厚の組成依存性および共重合組成における融点低下と結晶ラメラ厚の関係を明らかにできる可能性を示すことができたと考える。今後、より広範囲の結晶化温度で結晶化させた試料のラメラ厚を測定し、各組成の結晶化温度とラメラ厚の関係を明らかにすること、今回実施できなかった高温での X 線小角散乱測定により高次構造をより詳細に評価することが今後の課題である。

6. 参考文献

- 1) T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki and T. Yamamoto, Polymer Preprints Japan, **62**, 1, 833 (2013)
- 2) G. R. Strobl, “高分子の物理 構造と物性を理解するために”, 深尾 浩次, 宮本 嘉久, 宮地英紀, 林久夫, 共訳, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当事項なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ポリオキサミド、小角 X 線散乱法

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。)
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2015年 3月)