

ポリオキサミド (ナイロンMOMD,2) の平衡融点

山口大理¹・山口大院創成科²・宇部興産³・山口大先進イノベーション⁴

○高野学¹・野崎浩二²・中川知之³・前田修一^{3,4}・山本隆²

【緒言】 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）の重縮合からなるポリアミドである。低吸水性で耐薬性に優れた熔融成形可能なポリマーである。最近、メチレン数が奇数の9つであるポリノナメチレンオキサミド（ナイロン-9,2）と枝分かれがあるポリ2-メチル-1,8-オクタメチレンオキサミド（ナイロン-MOMD,2）について、高分子量の材料の合成が可能となった。この2つのポリオキサミドについては、Francoや著者らによって結晶構造が決定されている¹⁻³。これらのポリアミドは結晶において分子内のオキサミド結合部分で分子間に水素結合を形成する。水素結合は、ナイロン9,2の場合は分子鎖に沿って[110]方向と[1 $\bar{1}$ 0]方向に交互に形成される。ナイロンMOMD-2の場合は、メチル側鎖の付加位置に規則性がないことが原因で、水素結合の方向のどちらか一方に形成される。著者らはこれまでに、ナイロン-9,2とナイロン-MOMD,2について、その融解挙動を調べてきた。本研究では、Fig. 1に化学構造を示すナイロンMIMD-2の融解挙動について調べ、Gibbs-Thomsonプロットから平衡融点を推測する。

【実験】 ナイロン-MOMD,2は宇部興産製の数平均分子量 $M_n = 15,000 \sim 27,000$ を用いた。融点測定用の試料は、試料をガラス管内入れ、真空脱気後に密封し、280°Cで10 min融解させた後、目的の等温結晶化温度 T_c に設定したオイルバス中に入れ、ある結晶化時間 t_c で等温結晶化させることで得た。

280°C $\rightarrow T_c$ の冷却速度は200°C/min程度であった。等温結晶化後は試料を室温まで放冷した。試料の実測融点は、示差走査熱量計分析(DSC: RIGAKU DSC8230)によってN₂雰囲気ですさまざまな昇温速度で測定した。結晶ラメラ厚は、X線小角散乱(SAXS)プロファイルから結晶・非晶の2相積層モデルを用いて導出した。SAXSプロファイルはイメージングプレート搭載のX線発生装置(ブルカー・エイエックスエスDIP220)を用い、露光時間6 hで測定した。試料調製中の等温結晶化後の放冷時に生成する微結晶による影響を除くために、SAXSプロファイルは試料の温度を $T_c - 10$ °Cまで昇温して測定した。

【結果・考察】 Fig. 1に $T_c = 215$ °Cで等温結晶化させたナイロン-MOMD,2試料のDSC昇温曲線を示す。融解に伴う吸熱ピークが観測された。さらに、融解吸熱のピークトップの温度 T_m の昇温速度 β 依存性をFig. 2に示す。昇温速度 β によって、融解吸熱のピークトップの温度が異なっている。過熱の影響で β が大きくなると実測融点が上昇する⁴。これらのDSC昇温曲線の融解吸熱ピークトップからその昇温速度 β における実測融点を求め、融点を $\beta = 0$ に外挿し、その結晶化温度で結晶化させた試料の融点 $T_{m,\beta=0}$ とした。

Fig. 3はさまざまな温度 T_c で結晶化させた試料のバックグラウンド除去後のSAXSプロファイルである。このプロファイルは積層ラメラ構造からの散乱であるとし、強度プロファイルをフーリエ変換して積層ラメラ構造の積層方向 z に沿った一次元電子密度の自己相関関数 $K(z)$ を求めた。 $K(z)$ の T_c 依存性をFig. 4に示す。これより結晶-非晶の2相積層モデル⁵を仮定し結晶ラメラ厚 l_c を求めた。

得られた実測融点 $T_{m,\beta=0}$ とその試料の結晶ラメラ厚の逆数 l_c^{-1} の関係、いわゆるGibbs-ThomsonプロットをFig. 5に示す。 $T_{m,\beta=0} - l_c^{-1}$ の関係はおおよそ直線になる。ナイロン-MOMD,2の $l_c^{-1} = 0$ における融点、すなわち平衡融点は $T_m^0 = 273$ °Cとなる。この値はナイロン-6,6の $T_m^0 = 275.7$ °Cとほぼ同程度の値となった。ナイロン-MOMD,2の結晶ラメラ厚は他の結晶性高分子よりも薄い。そのため、外挿によって得られる平衡融点値の精度はよくない。精度の高い平衡融点の値を得るためには、広い結晶ラメラ厚の範囲でGibbs-Thomsonプロットを作成する必要がある。しかし、ナイロン-MOMD,2の場合は高い結晶化温度で結晶化させても結晶ラメラ厚の厚い試料が得られない。おそらく、分子間に水素結合が存在するナイロンの場合、結晶化過程において分子のすべり拡散等による結晶ラメラの厚化が抑制されるためであると考えられる。

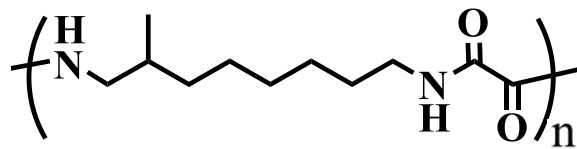


Fig. 1 Chemical structure of nylon-MOMD,2 molecule.

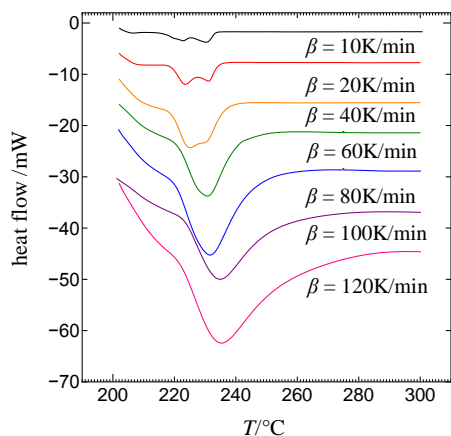


Fig. 1 DSC heating curves at various heating rates β s of nylon-MOMD,2 sample crystallized at 215°C.

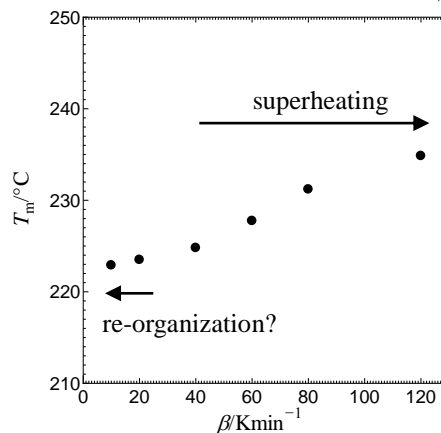


Fig. 2 Heating rate (β) dependence of the melting temperature (T_m) obtained by DSC of nylon-MOMD,2 crystal prepared at $T_c = 215^\circ\text{C}$.

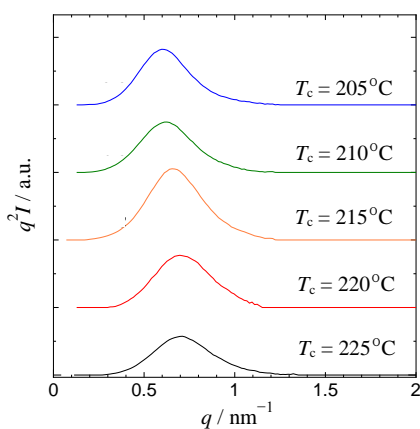


Fig. 3 SAXS profiles of nylon-MOMD,2 samples crystallized at various temperatures T_c s.

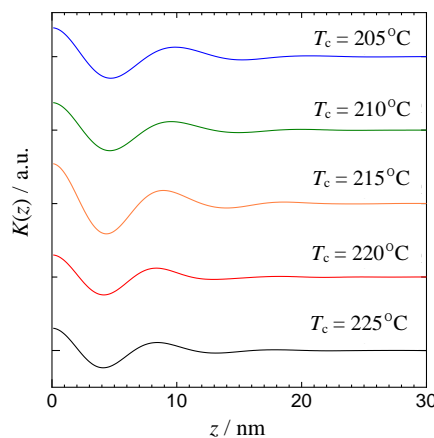


Fig. 4 Self-correlation function of 1D-electron density along the lamellar stacking, $K(z)$ of nylon-MOMD,2 samples crystallized at various temperatures T_c s.

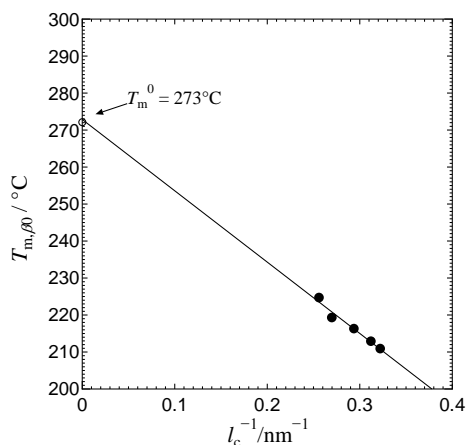


Fig. 5 $T_{m,\beta 0}$ vs. l_c^{-1} (Gibbs-Thomson plot) of nylon-MOMD,2 crystal.

- 1) L. Franco et al., *Macromolecules*, 1998, **31**, 3912-3924.
- 2) T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki, and T. Yamamoto, *Polymer* 2014, **55**, 2254-2261.
- 3) T. Nakagawa, K. Nozaki, S. Maeda, and T. Yamamoto, *Polymer* 2015, **57**, 99-104.
- 4) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Thermochim. Acta.* 1998, **324**, 95.
- 5) G. R. Strobl, M. Schneider, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed* 1980, **18**, 1343.