

(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 II

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

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-ノナンジアミンおよび 2-メチル-1,8-オクタンジアミンと蓚酸ジブチルから得られ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。PX9(100/0)から i 体の割合が増加するとラメラ厚は減少し、PX9(0/100)から n 体の割合が増加した場合、ラメラ厚は変わらなかった。これらの結果から、共重合体ではモノマーが結晶中に取り込まれ、ラメラの厚化に影響を与えていると考えられる。

(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 thickness of PX9(100/0) was decreased with increasing the content of the i unit, while the crystalline lamellar thickness of PX9(0/100) was not changed with increasing the content of the n unit. These results indicate that the formation of lamellar crystal in the copolymer is affected by the inclusion of the comonomer into the host crystal.

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。本課題の実験に関しては、平成 25

年10月2日の公共利用課題において、同様の実験を行った。その際、予定していたPILATUS検出器が故障のため利用できず、代用としてイメージングプレートを使用した。その結果、申し込み時に予定していた中で、高温測定実験を行うことができなかった。今回の公共利用については、高温での測定を中心とした小角散乱実験を行った。

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(50/50)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。

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) および蔭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200 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)	239, 237, 232, 230	n100_239, 237, 232, 230
PX9(50/50)	212, 208, 204, 202	n50_212, 208, 204, 202
PX9(0/100)	224, 220, 212, 208	n0_224, 220, 212, 208

*高温で測定したデータは、試料表記の最後にHTを付けている

100 mm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。200 μmの厚さのPX9(*n/i*)試料2枚を、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。

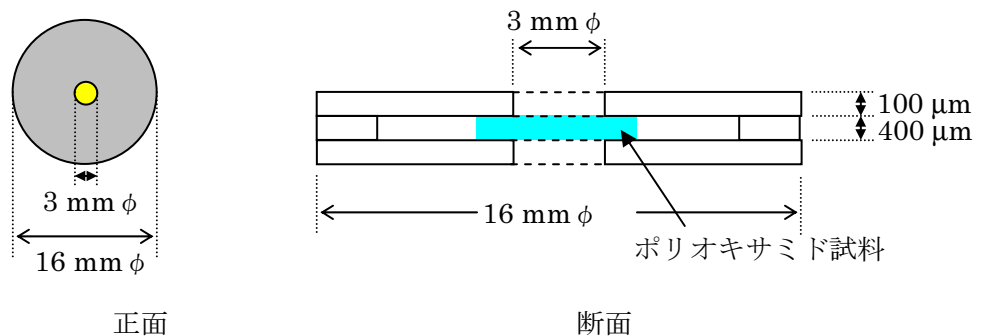
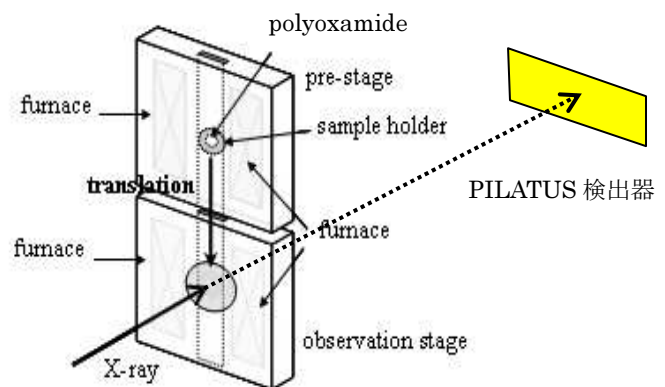


図1 室温－高温 X 線小角散乱実験用試料

(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PILATUS検出器に記録した。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。高温の測定は、測定試料の結晶化温度より5°C低い温度で行った。



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 224°C の試料の室温での 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、その直線とベアスライン 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。

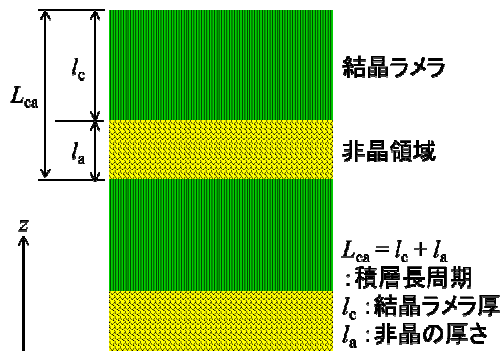


図 4 結晶-非晶の積層ラメラ構造の 2 相モデル

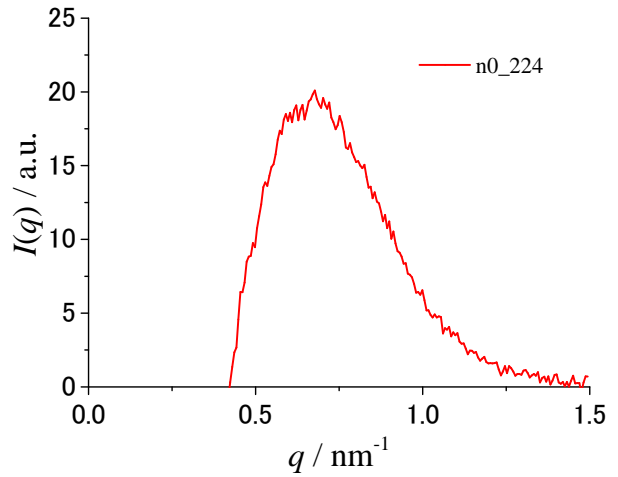


図 3 PX9(0/100) (結晶化温度 224°C) の室温での X 線小角散乱プロファイル

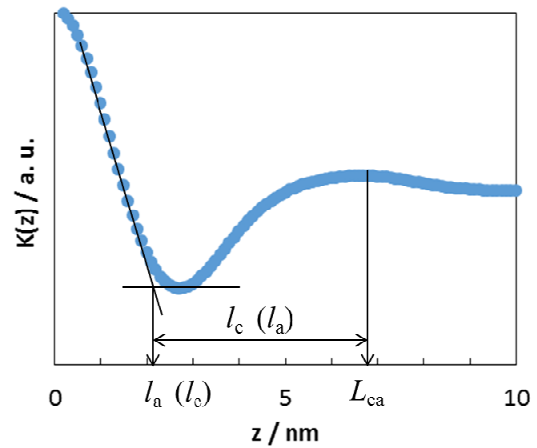


図 5 ラメラ積層方向 z の一次元電子密度 $\rho(z)$ の自己相関関数 $K(z)$

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) を 224°C および 220°C で結晶化させた試料の室温での散乱プロファイルでは、 $q = 0.7 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測され、ラメラ厚はそれぞれ 2.9 nm および 2.8 nm であった。それらの試料を高温で測定したプロファイルでは、それぞれ q が 0.5 nm^{-1} および 0.6 nm^{-1} 付近に明瞭なピークが観測され、散乱強度は増大した。このときのラメラ厚はそれぞれ 3.7 nm および 3.3 nm であった。結晶化温度が 212°C および 208°C の試料では、高温の散乱プロファイルのみを取得し、ラメラ厚はそれぞれ 3.4 nm および 3.3 nm であった。PX9(50/50) では、204°C で結晶化させた試料を用いて、室温および高温の測定を実施した。室温のプロファイルでは q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は 2.2 nm であった。これに対して高温のプロファイルでは 0.5 nm^{-1} 付近にピークが観測され、散乱強度は増大した。この時のラメラ厚は、2.9 nm であった。結晶化温度が 212°C、208°C および 202°C の試料では、高温の散乱プロファイルのみを取得し、ラメラ厚はそれぞれ 3.8 nm、3.3 nm および 3.1 nm であった。PX9(100/0) では、237°C で結晶化させた試料を用いて、室温および高温での散乱プロファイルを記録した。室温のプロファイルでは q が 0.7 nm^{-1} 付近にピークが観測され、ラメラ厚は 4.1 nm であった。これに対して高温のプロファイルでは 0.6 nm^{-1} 付近にピークが観測され、散乱強度は増大した。この時のラメラ厚

は、5.8 nm であった。結晶化温度が 239°C、232°C および 230°C の試料では、高温の散乱プロファイルのみを取得し、ラメラ厚はそれぞれ 6.9 nm、5.1 nm および 5.3 nm であった。すべての組成において、高温のプロファイルは室温のそれに比べてピークが明瞭に観測された。測定試料は、試料調製時に二次結晶化により生成した微小な結晶を非晶領域に含んでいると考えられる。室温で測定した場合、微小な結晶を含んでいる非晶領域の構造を反映しているため、散乱プロファイルのピークがブロードになり、散乱強度が弱いと考えられる。高温で測定した場合、結晶化温度からの冷却過程で生成した微小な結晶は消失する。よって、高温では結晶ラメラと非晶領域の境界がより明瞭になり、それらの電子密度差が大きくなるため、高温での散乱プロファイルのピークがシャープになり、散乱強度が増大したと考えられる。室温と高温で得られたプロファイルの比較から、高温で得られたプロファイルが、試料が本来有している構造を反映したものと考えられる。

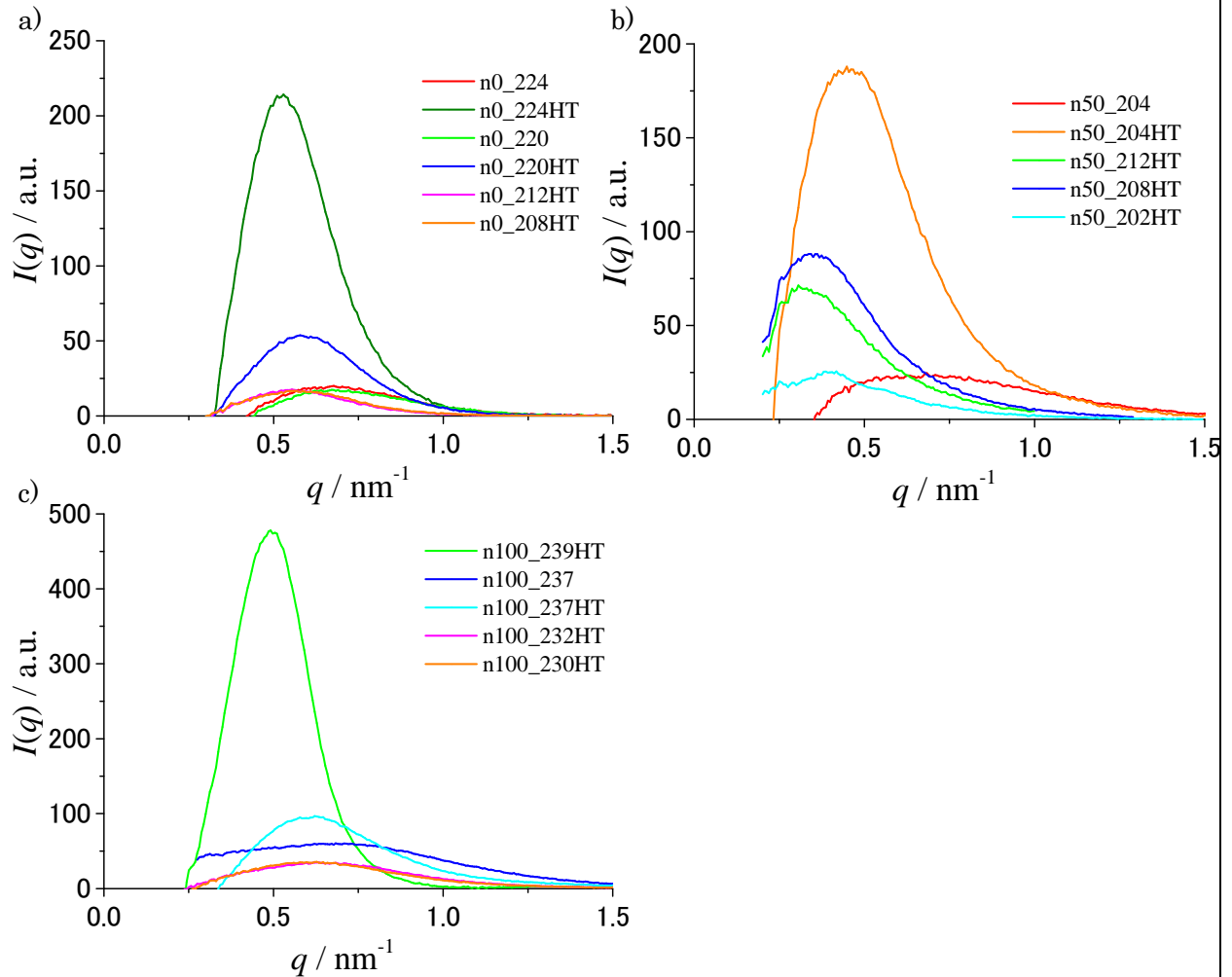


図 6 PX9(*n/i*)の X 線小角散乱プロファイル a) PX9(0/100), b) PX9(50/50), c) PX9(100/0).

図 7 に PX9(*n/i*)各組成の結晶化温度 T_c と $T_c-5^\circ\text{C}$ の温度での小角 X 線散乱プロファイルから求めたラメラ厚の関係を示す。すべての組成について、結晶化温度を高くするとラメラ厚が増加する傾向が見られる。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 PX9(100/0) で大きい値を示すが、PX9(0/100) および PX9(50/50) ではラメラ厚は減少し、およそ 4 nm である。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、PX9(100/0) の結晶ラメラ中に *i* 成分のモノマーが包接されることでラメラの厚化が制限され、PX9(0/100) の結晶ラメラ中に *n* 成分のモノマーが包接された場合、ラメラの厚化は制限されにくいと考えられる。

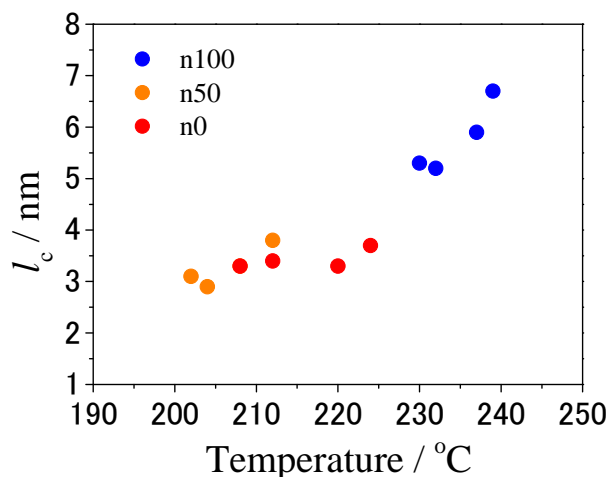


図7 PX9(n/i)各組成の結晶化温度 T_c と $T_c-5^\circ\text{C}$ の温度での小角 X 線散乱プロファイルから求めたラメラ厚 l_c

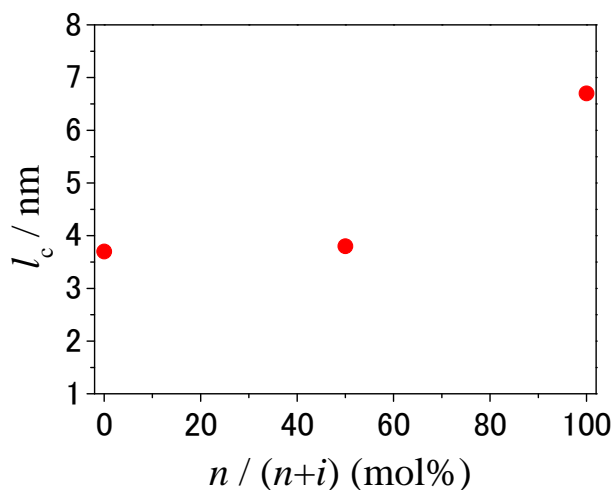


図8 PX9(n/i)の組成と最高結晶化温度におけるラメラ厚 l_c の関係

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降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ます。今後、今回得られたラメラ厚を用いて平衡融点を算出し、平衡融点からの過冷却度を用いてラメラ厚の組成依存性を詳細に評価する予定である。

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)