

ナイロンの構造変化と力学物性変化 —ブリル転移に着目して—

Structure and Mechanical Property Changes in Brill Transition of Nylons

吉岡 弥生* 田代 孝二**
Yayoi Yoshioka Kohji Tashiro

(2004年7月1日 受理)

キーワード：ナイロン、結晶構造、ブリル転移、分子動力学計算、ヤング率

1. はじめに

ナイロンは極めて広い分野で利用されている重要な高分子材料の一つである。1920年代に発明されて以来、膨大な数の研究が蓄積されてきたが、極限状態とも言うべき結晶領域の構造、物性およびそれらに及ぼす温度効果などについては意外なほどに不明な点が多い。中でも、ナイロンを室温から加熱していったときに高温で観測される結晶相転移現象(ブリル転移)¹⁾は、力学物性の著しい変化と密接な関わりをもっているが、転移における構造変化に関してはほとんど解明されていない。

ブリル転移の詳細が依然としてよく理解されていない第一原因は、ナイロンの結晶領域のサイズが小さく、かつ乱れが多いことにある。このため、結晶領域からのX線回折や振動スペクトルが非常にブロードとなり、明瞭な解析を困難にさせている。そこで筆者らは、ナイロンの本質を失うことなく、かつ相転移挙動の明瞭な低分子モデル化合物も利用し、この転移における結晶構造変化を明らかにした^{2,3)}。また、これらの情報をポリマーに応用し、ナイロンのブリル転移における構造変化を系統的に明らかにするとともに³⁻⁵⁾、分子動力学計算を行いこれらと力学物性との相関についても検討した⁶⁾。

2. ナイロンの結晶構造とブリル転移

ナイロンには、主に2つの結晶型、 α 型と γ 型が存在する(図1)。 α 型はトランスジグザグ構造の分子鎖からなり、これらの分子鎖は分子間水素結合によって平面シートを形成している。そして、これらのシートは弱いファンデルワールス力によって互いに積み重なっている。一方、 γ 型は、メチレンアミド基間の結合がトランス(180°)からスキュー(120°)にねじれており、分子鎖は完全にのびきった α 型のコンフォメーションから僅かに縮んでいる。これらの分子鎖は、 α 型同様、水素結合でつながれシートを形成し、積み重なっている。このように、 α 、 γ 型いずれも2次元シートが互いに積み重なった構造をしているため、力学的性質はシート面内と面外とで大きく異なっている。

ナイロンの多くが、ブリル転移を引き起こす²⁻¹⁴⁾。温度を上げていくと、X線回折における2つの赤道線反射ピーク(100)と(010/100)が転移温度に近づくにつれて互いに接近し、1つのピークに変化する。こ

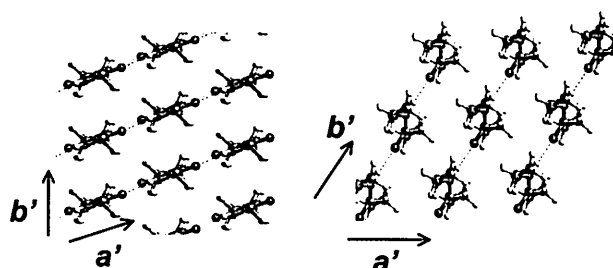


図1 ナイロンの結晶構造 左： α 型、右： γ 型

* 化学環境部 化学材料系

** 大阪大学大学院理学研究科

のことより、三斜(単斜)晶から擬六方晶へ転移すると言われてきた。しかし、ナイロンの種類によってはこのように完全には収れんしない場合もある^{12,14)}。また、このX線回折における変化は熱膨張の大きな異方性に基づく見かけのものであり相転移は起こっていないとする報告もある⁷⁾。これまでX線回折では、最も強く観察される2つの赤道線反射ピークについてのみ解析が行われているだけであり、分子鎖のコンフォメーション変化を見る上で有用な赤外スペクトルやラマンスペクトルについては、ほとんど分かっていない状況である^{9,15-17)}。このようなことから、この転移における構造変化を明らかにするためには、熱分析、赤外スペクトルやX線回折など様々な手法を用いた総合的な解析が必要であると思われる。

3. 温度変化に伴う構造変化

ナイロン10/10($[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_m$)は、測定した赤外スペクトルおよびX線回折より、室温においてはメチレン鎖部分の充填構造が三斜晶型副格子を形成していることがわかった。また、アミド部分のコンフォメーションは、アミドVとVI(NHおよびCO基の面外変角モード)に基づく赤外バンドが 687cm^{-1} および 582cm^{-1} にそれぞれ観察されることから、アミド基とメチレン鎖部分が同一平面でジグザグコンフォメーションをとる α 型であると思われる。

図2は、熱分析(DSC)、X線回折および赤外スペクトルの温度変化データをまとめて示している。

(1) DSC

昇温過程において、約 140°C 付近から融点(約 200°C)直下までにブロードな吸熱ピークが観察された。

(2) X線回折

三斜晶型副格子に対応する回折ピークは温度の上昇とともに少しずつ変化していくが、約 140°C 以上で、シート間距離に相当する(010)反射の面間隔が顕著に変化し、(100)反射面間隔に次第に近づいていった。このようなことから分子鎖の充填構造は見かけ上、擬六方晶型へ次第に変化していくものと思われるが、融点までに1本のピークに完全に収れんすることはなかった。

(3) 赤外スペクトル

図2の下半分は赤外スペクトルに関するデータである。

(A) プログレッションバンド

ナイロンおよびそのモデル化合物の赤外スペクトルには、数多くの、いわゆるプロGRESSIONバンドが

観察される(スペクトル： $1200\sim 700\text{cm}^{-1}$)^{3,18-22)}。これらは有限のメチレントランスジグザグ鎖に基づくものであり、隣接メチレン基間の位相差 $\delta(=k\pi/(m+1))$, $k=1,2,\dots,m$; m はメチレン基総数)に応じて異なった波数位置 ν にバンドが現れる^{23,24)}。ナイロン m/n のプロGRESSIONバンドについては、ナイロン6/6や7/7などのごく限られた振動モードについて、これまでいくつか報告されている¹⁸⁻²²⁾。しかしながら、様々なナイロン m/n の赤外スペクトルを眺めてみると、解釈に矛盾の生じることが明らかとなった。そこで、 n -アルカンやポリメチレン鎖の位相差-振動数分散曲線 $\nu(\delta)$ を用いて、筆者らはナイロン m/n およびモデル化合物のプロGRESSIONバンドを系統的に解釈し得る手法を新たに見出した³⁾。

この方法を用いることによって、アミド基のNH側およびCO側のメチレン連鎖(それぞれ $\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}$, $\text{CO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CO}$)に由来するプロGRESSIONバンドを区別することも可能になった。例えばナイロン10/10の場合、図2に示すように温度が上昇し約 140°C 付近に達すると、いくつかのプロGRESSIONバンド、特にNH側のメチレン鎖に基づくバンドが消失した。また、高温で残っているCO側のメチレン鎖に由来するバンドについても、その強度は約 140°C 付近で大きく減少した。同時に、新たなプロGRESSIONバンドの出現も見られた。これらは $n\text{-C}_9\text{H}_{20}\sim n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ のプロGRESSIONバンドに対応していることがわかった。また、ゴーシュ結合の発生も赤外バンド(1454cm^{-1} など)から確認された。つまり、メチレンジグザグ鎖部分がゴーシュ結合を含むより短いジグザグ鎖へ変化したことを示しており、ナイロン10/10の場合、メチレンジグザグ鎖は $\text{C}_{10}\sim\text{C}_8$ から $\text{C}_7\sim\text{C}_5$ へ短くなったことになる。ブリル転移におけるメチレン鎖コンフォメーションの乱れは、ナイロン10/10のモデル化合物やナイロン6/10、ナイロン6/12などのポリマーでも観察された。また、NH側のメチレン鎖バンドの方がより低温から消失するという傾向も一致していた。つまり、コンフォメーション変化は $\text{CO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CO}$ 部分より $\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}$ 部分で顕著であると思われる。

(B) アミドバンド

アミド基近傍のコンフォメーションについて検討する。アミドVとVIの赤外バンドは、温度上昇に伴い高波数側へ徐々にシフトし、約 140°C 付近でさらにその傾向は増加した。また、C-C(O)とC-N伸縮モードに基づく赤外バンド($940, 1120\text{cm}^{-1}$)の半値幅も、約 140°C 付近で増大した。これらのことから、高温相

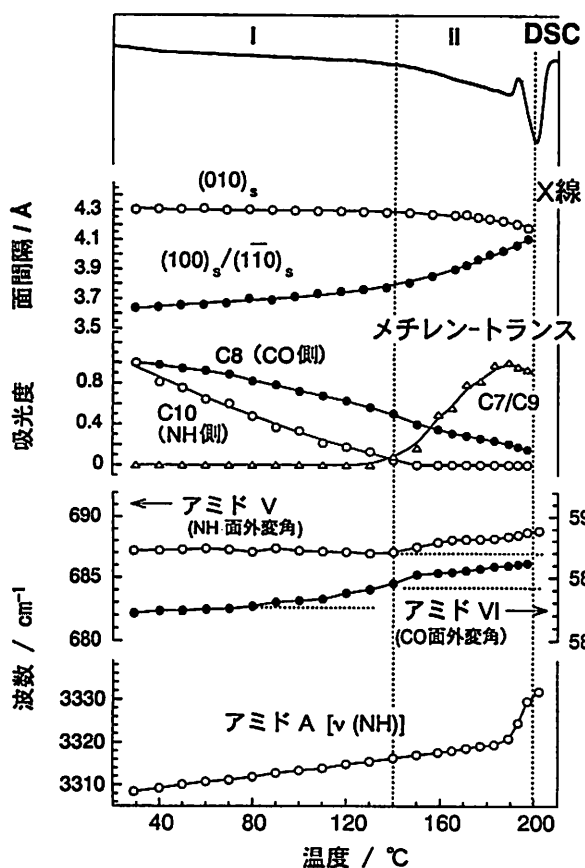


図2 ナイロン10/10のDSC, X線回折および赤外スペクトルの温度依存性

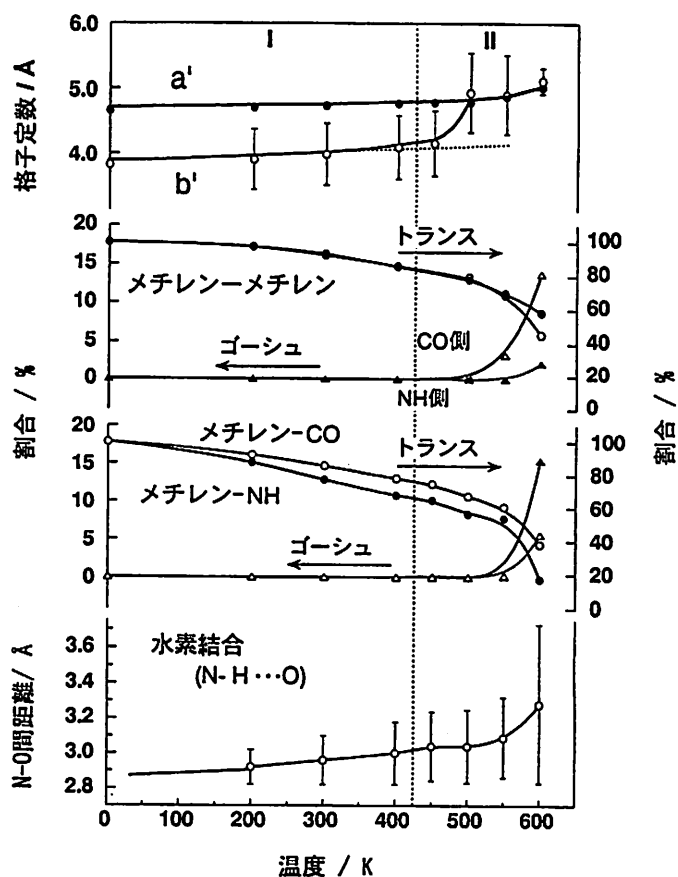


図4 計算より得られたナイロン10/10の構造パラメーターの温度依存性

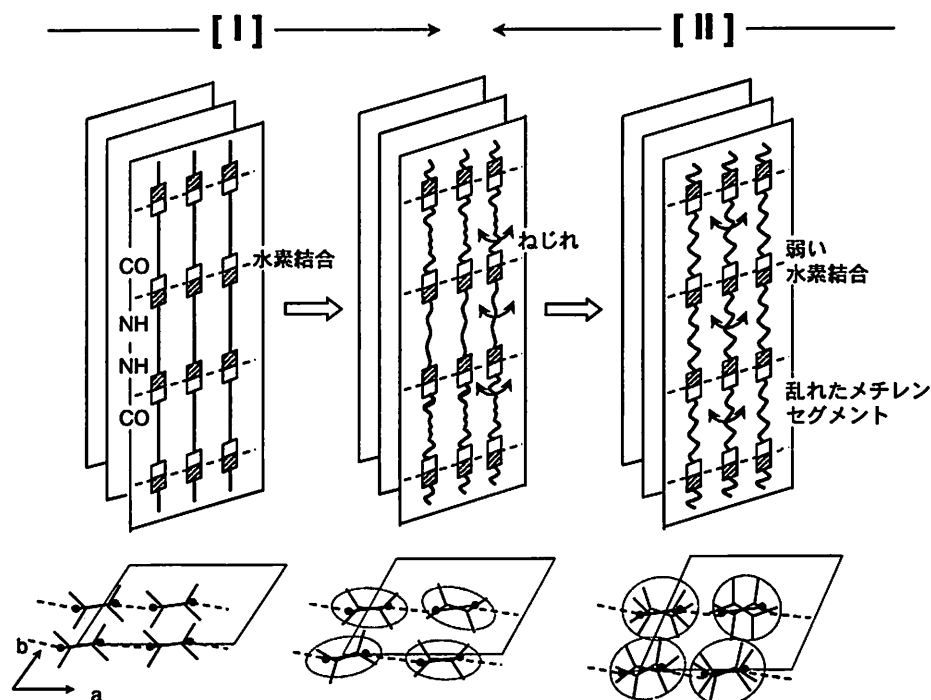


図3 ナイロン10/10のブリル転移における構造変化

ではアミド-メチレン結合周りのねじれが生じていると考えられる。低分子モデルの場合、完全に γ 型(アミド-メチレン結合周りでスキュー構造)に転移するものもあったが、ポリマーでは、そこまで大きなねじれは生じていない。N-H伸縮モードに基づくアミドAの赤外バンド(3310cm^{-1})の波数も、温度上昇に伴い徐々に高波数側へシフトし、高温で水素結合が弱くなることを示している。しかし、融点以下では水素結合が切断されることはなく、融点に至って初めて結合が切れていった(free NH基に相当するバンドの出現が確認できる)。

(4) ブリル転移における構造変化

これらすべての情報を基にして組み上げた構造変化の模式図を、図3に示す。室温から約 140°C までのI相では大きな構造変化は起こらないが、 140°C から融点直下のII相では、メチレン鎖部分の充填構造が三斜晶型から擬六方晶型へ変化していった。また、メチレン鎖やアミド基のコンフォメーションに大きな乱れが生じた。しかし、この間、水素結合は保持されていた。このように、ブリル転移においては、水素結合を保持したまま、分子鎖のコンフォメーションが大きく乱れるものと考えられる。別の見方をすれば、隣接するアミド基が水素結合によってしっかりと固定されていることから、温度上昇に伴い、メチレン鎖の各層内で独立した秩序-無秩序型構造変化が生じていると言うこともできる。

ブリル転移は、X線ピークが完全に1つになる、つまり三斜晶型から六方晶型へ転移する“点”として定義されることがよくある。その意味からするとナイロン10/10にはブリル転移は融点以下には存在しないことになる(図2)。しかし、実際には、図2に示したように、広い温度域(II相)で分子鎖形態は大きく乱れている。これは決して分子量分布などに由来するものではない。事実、低分子モデル化合物においても広い温度域で全く同じ現象が観測される。このようなことから、ブリル転移とは、これまで言われてきたような一定の決まった温度で生じる相転移ではなく、複雑な構造変化を伴いながら広い温度域で生じる転移であると考えられるべきである。

4. 分子動力学計算による検討

このようにブリル転移における構造変化を実験的に明らかにしてきたが、この現象をより具体的なイメージで把握するため、分子動力学計算を行った⁶⁾。

(1) 計算

分子動力学計算は、NPT法(Hoover法)によりCerius²(Accelrys Inc.)を、また、力場にはCOMPASSを用いた。2モノマー単位をc軸繰り返し周期中に含む分子鎖を $5 \times 5 = 25$ 本、従って合計3100個の原子を動力学セルに充填し、3次元周期境界条件の仮定の下、計算に用いた。3方向には隣接セル間に共有結合を導入している。NPT一定条件下、1fsec間隔で約100psecの計算を各温度で行った。

(2) ブリル転移における構造変化

図4に計算結果を示す。450~500K範囲を境にして、b軸長が大きく増大し、a軸長とほぼ一致した。また、二つの軸の間の角度 γ も 60° に近づき、分子鎖充填構造が平均として六方晶型に移った。同時にメチレン連鎖の形態がトランス-ゴーシュ変換によって大きく乱れた。中でもメチレン-アミド基結合周りのねじれ運動が盛んになり、分子鎖長が大きく短縮した。この温度域がブリル転移域に対応していると考えられる。分子鎖形態の乱れにもかかわらず、隣接分子鎖間の水素結合は、強度を弱めつつも保たれていた。これらの結果は、前述した赤外スペクトルおよびX線データとよく対応している。つまり、分子鎖の途中を固定されながらメチレン部分で活発なねじれ運動が起こっている。このように分子動力学計算によってナイロンのブリル転移における本質的な構造変化を再現することができた。

(3) ヤング率の温度依存性

図5は、この構造変化に並行して起こるヤング率の温度変化を計算したものである。分子鎖軸方向のヤング率は、ブリル転移域において250GPa(0K)から180GPa(500K)へ低下した。このとき、主鎖の鎖長はそのねじれ運動により、約0.2~0.5%収縮した。さらに、ブリル転移領域になると、大きなコンフォメーションの乱れのため、ヤング率は80GPa(550K)から30GPa(600K)へ減少し、鎖長は約2~7%収縮した。このヤング率の値は、アミド-メチレン結合周りでねじれたコンフォメーションをもつナイロン6 γ 型の値に近い²⁵⁻²⁸⁾。このようにヤング率と分子鎖の収縮との密接な関係が明らかになった。

(4) ヤング率と収縮率との相関

分子鎖の熱運動による顕著なヤング率の低下は、ナイロン6やナイロン10/10に特異的なものではなく、ポリエチレンやポリオキシメチレンなどにも観察される(図6)²⁹⁾。これらは、実用面においても非常に重要なことである。図6は、高分子鎖のヤング率を高温でも高い値に維持したい場合、熱によるねじれ運動

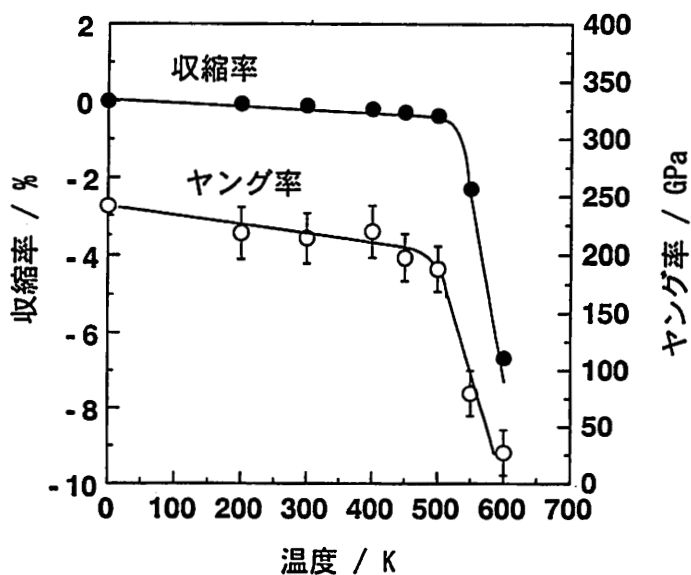


図5 ナイロン101/0 結晶における分子鎖軸方向

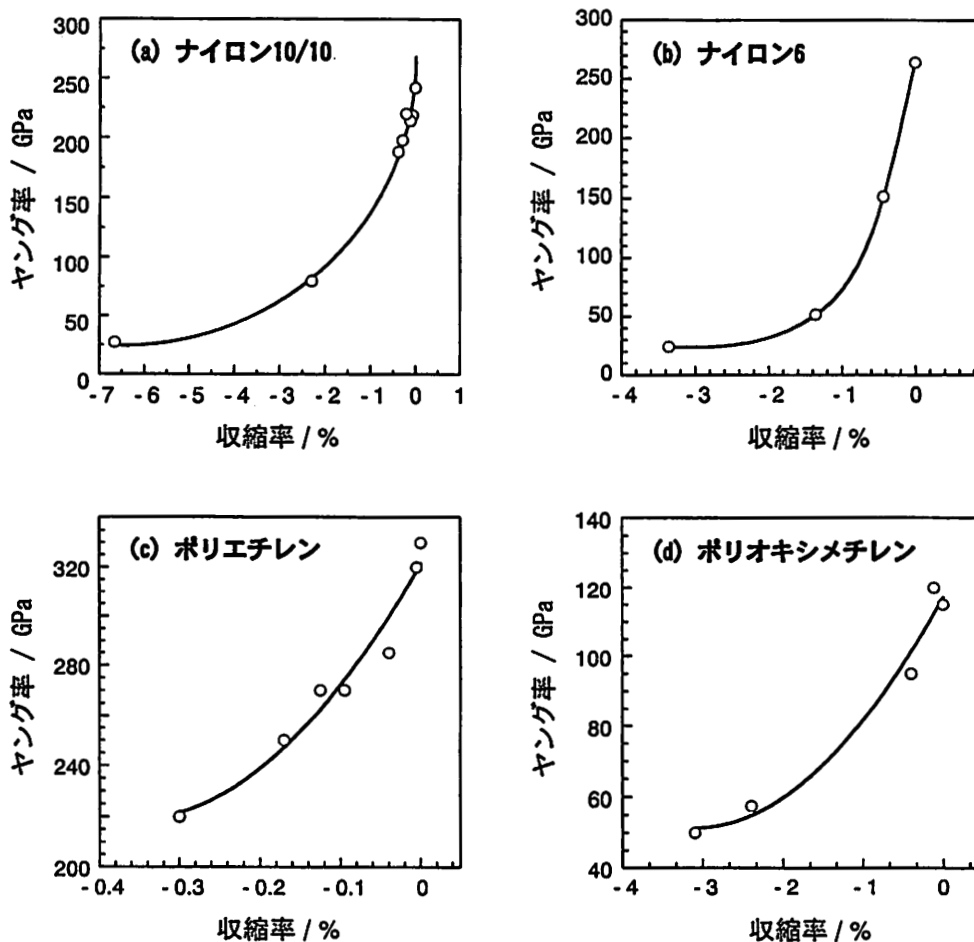


図6 様々な高分子鎖における収縮率とヤング率の相関 (計算値)

から生じる収縮を制限する必要があることを示している。剛直な構造を有する高分子は、元々この要求を満たし、ヤング率は安定な温度依存性を示す。隣接分子鎖間の架橋も有用であると思われるが、コンフォメーションが容易に乱れないようフレキシブルな部分(メチレン鎖部分)を十分に固定する必要がある。ナイロン10/10の場合、長いメチレン鎖部分は高温で容易にコンフォメーションが乱れることから、ヤング率の温度依存性は大きい。このようなことから、高温でのヤング率の保持を目指すのであれば、より短いメチレン鎖を有するナイロンの方が有効であると思われる。

5. おわりに

筆者らの一連の研究により、ナイロンm/nおよびそのモデル化合物のブリル転移における構造変化の本質が明らかとなった。また、このような構造変化と力学的物性の変化についての相関も分子レベルから明らかとなった。このような知見は、非晶領域を含むナイロンのバルクにおける力学物性を考える上で有用な情報であるとともに、高温における力学物性の改善を図る上でも極めて重要な基礎情報になり得るものと期待できる。

参考文献

- 1) R. J. Brill: J. Prakt. Chem., 161 (1942) p.49
- 2) Y. Yoshioka and K. Tashiro: J. Phys. Chem. B, 107 (2003) p.11835
- 3) Y. Yoshioka, K. Tashiro and C. Ramesh: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41 (2003) p.1294
- 4) Y. Yoshioka and K. Tashiro: Polymer, 44 (2003) p.7007
- 5) Y. Yoshioka, K. Tashiro and C. Ramesh: Polymer, 44 (2003) p.6407
- 6) K. Tashiro and Y. Yoshioka: Polymer, 45 (2004) p.4337
- 7) T. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys., 15 (1976) p.2295
- 8) H. W. Jr. Starkweather and G. A. Jones: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19 (1981) p.467
- 9) H. J. Biancardi: J. Macromol. Sci. Phys., B29 (1990) p.139
- 10) C. Ramesh, A. Keller and S. J. E. A. Eltink: Polymer, 35 (1994) p.2483
- 11) N. A. Jones, E. D. T. Atkins, M. J. Hill, S. J. Cooper and L. Franco: Polymer, 38 (1997) p.2689
- 12) N. A. Jones, E. D. T. Atkins and M. J. Hill: J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. Ed., 38 (2000) p.1209
- 13) X. Yang, G. Li and E. Zhou: Macromol. Chem. Phys., 202 (2001) p.1637
- 14) D. Yan and Y. Li: Polymer, 42 (2001) p.5055
- 15) J. Skrovanek, P. C. Painter and M. M. Coleman: Macromolecules, 19 (1986) p.699
- 16) N. Vasanthan, N. S. Murthy and R. G. Bray: Macromolecules, 31 (1998) p.8433
- 17) S. J. Cooper, M. Coogan, N. Everall and I. Priestnall: Polymer, 42 (2001) p.10119
- 18) B. Schneider, P. Schmidt and O. Wichterle: Coll. Czech. Chem. Commun., 27 (1962) p.1749
- 19) J. Jakes, P. Schmidt and B. Schneider: Coll. Czech. Chem. Commun., 30 (1965) p.996
- 20) J. Jakes: J. Polym. Sci. C, 16, p.305 (1967)
- 21) J. Jakes and S. Krimm: Spectrochimica Acta., 27A (1971) p.19
- 22) R. Raman, L. B. Deopura and D. S. Varma: Indian J. of Textile Research, 2 (1977) p.56
- 23) R. G. Snyder: J. Mol. Spectrosc., 4 (1960) p.411
- 24) R. Zbinden: *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, New York and London (1964) p.129.
- 25) K. Tashiro and H. Tadokoro: Macromolecules, 14 (1981) p.781
- 26) K. Miyasaka, T. Isomoto, H. Koganeya, K. Uehara, and K. Ishikawa: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18 (1980) p.1047
- 27) 中前勝彦, 西野 孝, 畑 克彦, 松本恒隆: 高分子論文集, 44 (1987) p.421
- 28) S. Dasgupta, W. B. Hammond, and W. A. GoddardIII: J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) p.12291
- 29) K. Tashiro: Comp. Theor. Polym. Sci., 11 (2001) p.357