

氏 名	伊 藤 孝 いとう たかし
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 432 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	Change with Temperature in Crystal Structures of Nylons 6, 66 and 610 (ナイロン 6, 66, 610 の結晶構造に於ける温度変化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 端 恒 夫

論 文 内 容 の 要 旨

ナイロン 6, $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-)_n$ と ナイロン 66, $(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$ とは構造も類似し, 特に結晶部分の単位体積中における水素結合の密度もほぼ等しいにも拘らず, その融点には 50℃ 近い開きがある。また, 温度上昇につれて後者の場合 160℃ 以上で X 線回折の (100) と (010) の格子定数が等しくなり, 六方晶的になるに対し, 前者では格子定数は漸次変化するものの結晶型の変化は見られない。このような違いが何に基づくのかについての解析を試みたのが本論文の要点である。

このため申請者は先づ分子鎖セグメントの回転に伴って水素結合が一時的には切れながら統計的に三つの方向をとるといふ, 所謂 flip-flop motion が起こる場合と, 高温まで水素結合鎖が切れず結晶内の一定方向に保持されるという場合について, 赤外吸収の強度をモデルに基づいて計算し実験結果と比較することを試みた。

即ち延伸したフィルム状試料に対し, 延伸方向とそれに直角な方向 (水素結合方向) に対する赤外吸収の二色比が, 温度上昇と共にどう変化するかを観測したが, X 線で見られる構造変化に拘らず水素結合方向の相対強度は融点の極く近くまで単調に増加するのみで, flip-flop motion の可能性を否定する結果を得た。従って固相の全温度領域で分子鎖間の水素結合は保持されたままであると結論される。

次いで X 線高温カメラにより, a, b, c 3 軸方向の面間隔の温度変化を連続的に測定し, 特に二重配向試料を用いて 100 と 010 の分離をはかって確度を高めた結果, ナイロン 66 及びこれと類似の 610 については d_{100} と d_{010} の大きさが高温部で逆転すること, またこの温度域で c 軸の相対縮み $\Delta c/c_0$ がナイロン 6 に著しいことを見出した。

水素結合面で隣り合う分子鎖の C=O と N—H 基は同じレベルにあるという仮定を用いた外は, 上記の実験データに基づき三斜晶に関する 6 個の格子定数 (ナイロン 6 (単斜晶) については 4 個) を各温度について決定することができた。

この結果から, いずれも水素結合の存在により a 軸方向 (水素結合方向) の温度変化は b 軸方向にくら

べて遙かに小さく、この為 160℃ 附近で d_{100} と d_{010} の大きさが逆転しその附近で見掛け上、六方晶類似の回折図形を与えることが明らかにされた。また、ナイロン 6 と 66 の違いはアミド基の間の CH_2 グループの数が奇数であるか偶数であるかによって、この部分（セグメント）の捩れの程度に差のあることとして説明のつくことが明らかにされた。

ナイロン 6 と 66 の融点の差も上記のような分子構造の違いに基く結晶のエントロピーの差によって導かれることを示し、定量的にもほぼ妥当な結果を与えている。

以上、本論文はナイロン結晶の構造の温度変化に関し、多面的な実験により豊富なデータを提供し、これに基づいて分子レベルでの説得性のある説明を提示している。

参考論文 2 篇は本論文の前駆をなすもので、ナイロン結晶の構造に関し結晶の安定性に関する興味ある実験事実並びに計算に基づくモデルを提示したものであり、申請者のこの方面に関する研究能力の豊かさを示したものと云えよう。

論文審査の結果の要旨

ナイロン 66 及びこれと類似の 610 の結晶は室温では何れも三斜晶系に属するが、これを加熱すると普通の粉末図形では 160℃ 以上で 100 と 010 が接近して、一見六方晶系に変わったかの如き状況を示す。n-パラフィンのような低分子量の長鎖状分子の一部で、所謂回転相転移に基づく六方晶への転移が知られているが、これの延長としてナイロンの場合も高分子鎖セグメントの回転に伴う相転移として説明する考え方があろう。しかしナイロンの場合特徴的なこととして分子鎖間に水素結合が存在し、若しセグメントの回転がおこるとすれば水素結合鎖の切断も考えられる。

一方、これに近い構造を持つナイロン 6 については、このような結晶型の変化は認められず、融点は 66 に比し約 50℃ 弱低い。申請者はこのような問題点を解決するため、分子構造の次元での実験的立場からの解析を試みた。

即ち分子鎖のセグメントが回転するにつれ水素結合が瞬間的に切れ、所謂 flip-flop motion を行う場合と、水素結合が融点まで切れず一定の結晶面に保持される場合とについて赤外二色比を計算し、延伸配向試料についての実験結果と比較することにより、固相の全温度域にわたって水素結合が保持されていることを立証した。

ついでこの前提に立って、X線回折により結晶の格子定数を各温度について決定した結果、 d_{010} に比し d_{100} の温度変化が著しく小さいことが明らかとなり、水素結合面が保持されていることを十分に裏付けている。このような熱膨張の異方性によって、160℃ 以上でこの二つの格子間隔の間に大小関係の逆転が起り、粉末図形だけで判断すれば高温部で見掛け上六方晶に類似の結果を得るが、結晶型の変換を伴う相転移は起っていないことが明らかとなった。

一方温度上昇に伴い、いずれも c 軸の縮少を見るが、上記の温度域ではナイロン 6 に比し 66 の方が変化が著しい。これはアミド基間の CH_2 グループの数の奇数か偶数かにしたがってこの部分の回転の難易に差があるとして説明できる。それぞれの縮み率 $\Delta c/c_0$ から求めた bond の捩れ角は NMR の結果から推定されている値にほぼ近く、モデルの妥当性を示している。

最後に申請者は上記の議論の延長として、それぞれの分子鎖の軸まわりの拡がりに相違があることから、6 と 66 の結晶状態で分子のとり得る配置の数に差があり、このことによるエントロピー増加を考慮して融点の差を計算した結果、ほぼ実測値に近い値を得ている。

元来高分子固体はその組織の複雑さから、マクロな物性を手がかりにして、その分子レベルの情報を得ることは一般に相当困難なことである。その点本論文に於いてはナイロンの同族体を対象として、それらの間の比較対照から、具体的実験事実を基として分子レベルの解釈を与えたもので、この方面の研究に寄与する所大きいと言えよう。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。