

氏 名	き 木 村 裕 かず和
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 47 号
学位授与の日付	平 成 5 年 11 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科機能科学専攻
学位論文題目	熱固相重合によりモノマー結晶から生成するポリアミドの構造に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 小 西 孝 教 授 塩 尻 詢 教 授 佐 藤 昌 憲

論 文 内 容 の 要 旨

熱固相重合法による Z 型ナイロンの合成に関する研究は、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ なる示性式で表わされる ω -アミノ酸の $n \geq 5$ に相当するモノマーを対象におこなわれており、モノマー分子の短い ω -アミノ酸については、ほとんど取り扱われてこなかった。

本論文では、 ω -アミノ酸の熱固相重合に関する研究分野で、これまで検討されることのなかったグリシン ($n=1$) および β -アラニン ($n=2$) のモノマー単結晶を取り上げ、重合の可能性および重合物の構造ならびに重合過程で発現する微細組織の変化などについて調べた。固相重合物の構造については、比較的詳細に研究されている ϵ -アミノ-n-カプロン酸結晶から得られるナイロン 6 の構造と比較検討し、固相重合により、モノマー結晶から生成するポリアミドに固有の構造や特徴ならびに重合の過程で発現する微細組織の特異性などについて検討した。

さらに、熱固相重合法による新規ポリアミド物質の合成についても検討を加え、モノマー分子にベンゼン環を有する p-アミノ馬尿酸 (N-(4-アミノベンゾイル)グリシン) の結晶を試料として実験を行った。

グリシンについては 1970 年に相宅らが、グリシン単結晶も ϵ -アミノ-n-カプロン酸と同様に、熱固相重合によりポリグリシンに変化することを指摘したが、その後の報告は全く見当たらない。そこで、グリシン単結晶の熱固相重合について検討した。その結果、水溶液から再結晶した α 型グリシン単結晶は、熱固相重合により分子配向したポリグリシン I に変化することがわかった。結晶配向について、X 線回折法により検討したところ、固相重合によって形成されるポリグリシンは、かなり複雑な結晶構造をとるが、分子鎖の形成様式も含め、その構造は基本的には、 ϵ -アミノ-n-カプロン酸から合成されるナイロン 6 結晶と類似した双晶構造を有するものと結論された。さらにグリシンの固相重合物の分子鎖は、モノマーの (010) に対して垂直であり、モノマーの ac 面で折りたたまれているものと考えられた。電子顕微鏡観察の結果、重合が進めば劈開面上に多数のフィブリルが発生し、その直径は約 100 nm であり網目状に見えるが、その大部分はモノマー結晶の成長方向に沿って形成されており、ほぼ平行に並んでいることなどがわかった。

次に、ナイロン 3 の単量体である β -アラニンの単結晶を熱固相重合し、熱固相重合法によるナイロン 3 への直接転換を試みた。 β -アラニンは、これまで例のない研究対象物である。 β -アラニン単結晶は、無色透明の菱形結晶であるが、減圧下で加熱することにより、白濁し黄色に着色した。重合物を X 線回折などにより調べた結果、 β -アラニンも熱固相重合でき、ナイロン 3 に変化することがわかった。その結晶構造は、ナイロン 3-I 型であった。また、重合体には分子配向性が認められた。さらに試料および

重合条件を調整すれば、モノマー結晶内の分子配列に応じた方向にナイロン3の分子鎖が2方向に形成されることがわかった。電子顕微鏡観察の結果からも、この2軸配向性を支持するように交差したフィブリルの集合体組織構造が観察された。 β -アラニン結晶の熱固相重合物を蟻酸で溶解後、調製したキャストフィルムならびにその熱処理物からは、固相重合物とは異なる結晶型が得られた。このような結晶転移の挙動は、アクリルアミドの転移重合によって合成されるナイロン3にも見られる現象である。

ω -アミノ酸類の研究で得られた経験則から、熱固相重合による新規芳香族ポリアミドの合成を試みた。これまでに得られた成果を拡張し、モノマー分子の両末端にアミノ基およびカルボキシル基を有し、かつ水溶液から析出してくる結晶が、適当な大きさにまで成長する p-アミノ馬尿酸 (N-(4-アミノベンゾイル)グリシン) の結晶を試料として実験を行った。その結果、p-アミノ馬尿酸単結晶も ω -アミノ酸類の結晶と同様に熱固相重合できることを発見した。 ω -アミノ酸系あるいはジアミン-ジカルボン酸系以外の物質であっても、熱固相重合により、ポリアミド物質が生成する可能性のあることを示した。p-アミノ馬尿酸結晶の熱固相重合物は、熱的にも各種の有機溶媒に対しても安定で、赤外線吸収スペクトル分析および示差熱分析などの測定結果から、p-アミノ馬尿酸の熱固相重合物は鎖状芳香族ポリアミドを形成することがわかった。重合過程で発現する微細組織の変化を、走査電子顕微鏡により観察したところ、重合の初期には、多くの柱状構造物が観察された。さらに重合を進めた試料からは、針状あるいはフィブリル状の構造が観察された。重合の最終段階では試料表面は、直径 100 nm のマイクロフィブリル状の構造物で覆われてくることがわかった。

このような微細組織の変化は、グリシンや β -アラニンの固相重合過程からも認められた。本研究の結果、固相重合の過程で観察された微細組織の変化には共通性が認められ、平面状のモノマー結晶表面は、重合の初期に柱状構造物へ変化し、さらに重合が進行すると針状またはフィブリル状の形態を示す。これらの構造物にはモノマーの晶癖に依存する方向性が存在する。このようなモルホロジーの変化は、固相重合の過程で普遍的に観察されるものと考えられた。

論文審査の結果の要旨

本論文は3種類のアミノ酸について固相重合を行った。すなわち、グリシン、 β -アラニンおよび p-アミノ馬尿酸であり、それぞれ高分子結晶を得た。ポリアミノ酸が得られる過程を X 線回折、赤外分光、熱分析および電子顕微鏡によって分析、観察し、重合過程における構造変化を追跡した。これは、低分子物質からオリゴマーを経て高分子物質に変わっていくプロセスを詳細に分析、観察したものであり、他に例を見ない新しい研究方法である。

この研究に関する論文5編のうち、申請者が筆頭著者になっているものは4編であり、参考論文は6編を数える。また、日本以外で行われた国際学会に3回出席し発表している。

以上の結果から本論文は博士(工学)を授与するのに適当と認める。