

1P001 長鎖アルキル鎖を持つナイロンモデル化合物の結晶構造と相転移挙動
 (大阪大院理・高分子固体構造) 桑原 一郎、川口辰也、金子文俊

【序】

現在汎用されているナイロン系のポリマーは、分子内部に炭素数 10 以下のメチレン連鎖しか持たないものが主流であり、長いアルキル鎖を持つアミドに関する研究はほとんど行われていない。しかし、近年長鎖の脂肪酸を作り出す微生物が発見されていることから、今後は長いアルキル鎖を持つナイロンが合成される可能性があり、我々の研究している Eicosylene-bis-N,N'-alkylamide (EB_nA, n=炭素数) はそのモデルとなりうる化合物である。モデル化合物を用いて解析を行うことはそのポリマーの結晶構造の推測や相転移挙動の詳細を知る上で非常に有用である。今回我々はメチレン炭素数 20 のジカルボン酸、Eicosanedioic acid に炭素数 6 のアミンを両末端にキャッピングした EB₆A を合成し、その結晶構造と相転移に関して得られた新たな事実について報告する。

【実験】

Eicosanedioic acid に *n*-hexylamine をキャッピングした EB₆A を合成した。EB₆A の溶液結晶化試料と融液固化試料について DSC 測定 (Seiko DSC120) を行い、融点や相転移の有無などを確認した。EB₆A のトルエン / DMSO の混合溶媒の希薄溶液から細長い板状晶が得られたので、結晶の長軸に平行な方向と垂直な方向について透過偏光 IR 測定 (JASCO Janssen Microsampling FT-IR Spectrometer) を行った。偏光測定は室温から 130 まで温度を変化させて行うことで、融点よりやや低い温度で生じる相転移の挙動を観測した。

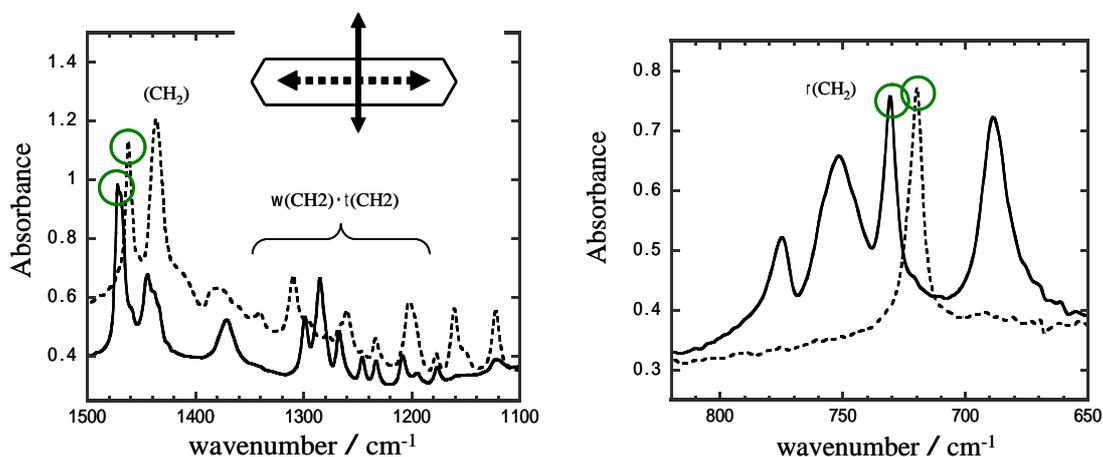


Fig.1 (a) (b)
 23 における EB₆A 針状晶についての偏光 IR スペクトル。点線が結晶の成長方向と平行な方向、実線が垂直な方向の偏光を用いたもの。

【結果と考察】

Fig.1 のスペクトルによると、溶液結晶化試料の室温での安定相 (B 相と呼ぶ) は t(CH₂) および w(CH₂) のプログレッションバンドの構造から内部メチレン鎖がオールトランス構造であることが、また、(CH₂) が 1472 および 1462cm⁻¹、r(CH₂) が 730 および 720cm⁻¹ のそれ

それ2本に分裂していることから、その副格子構造はPEのO型であることがわかる。(CH₂)およびr(CH₂)の高波数側と低波数側のピークはそれぞれ副格子のa_s軸、b_s軸方向の振動に対応しているが、それらは結晶の成長方向に平行な方向と垂直な方向にほぼ一致した。EB6Aは分子構造の制約上平行型の水素結合シートを形成し、アミド基平面が//型の配置をとっているものと考えられる。Fig.1には示していないが、N-H伸縮やC=O伸縮など、アミド基平面内の振動は全て結晶の長軸方向にのみ選択的に現れており、アミド基が//配置をとることを確認できた。それにもかかわらず内部メチレン鎖がO型の構造をとっていることから、アミド基平面とメチレン鎖平面とはskew型のコンフォメーションをとってねじれていると考えられる。末端のメチレン鎖について詳細な構造は現在のところ明らかではないが、メチル基の対称伸縮振動(_s(CH₃))のバンドがほとんど観測されていないため(Fig.2(a))、末端メチル基はラメラ界面に対し立った構造をとっており、そのために末端メチレン鎖の平面もアミド基に対しskew型のコンフォメーションをとっているものと考えられる。

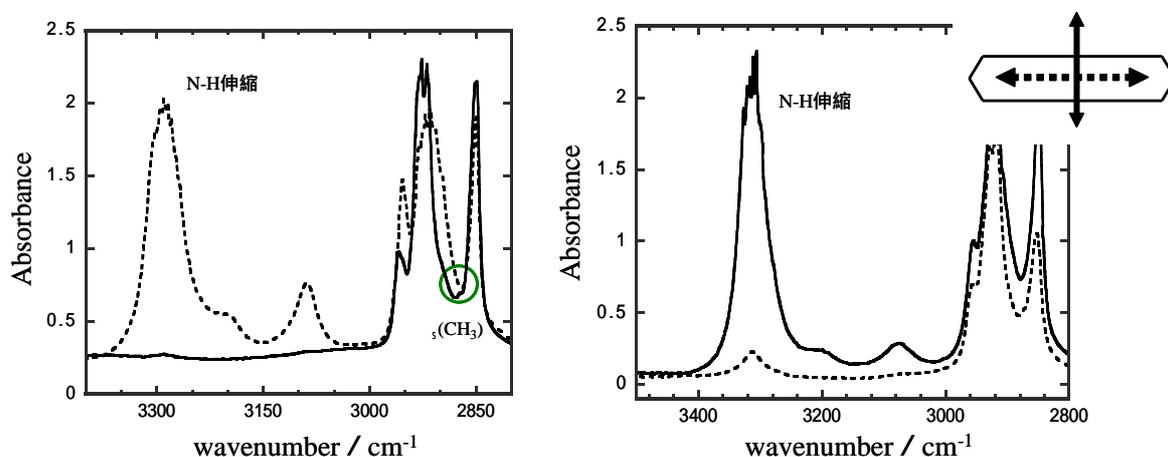


Fig.2 (a) および (b) における偏光 IR スペクトル。点線が結晶の成長方向と平行な偏光、実線が垂直方向の偏光を用いたもの。

Fig. 2 に、室温で安定な B 相と 120 付近で生じる転移後の相 (C 相と呼ぶ) のスペクトルを示す。最も顕著な差異は N-H 伸縮バンドの偏光特性がほぼ逆転していることである。同様に、C=O 伸縮、C-N 伸縮などのバンドも結晶の長軸方向に対し平行な方向から垂直な方向へと向きを 90° 近く変化させている。図には示していないが、w(CH₂) のプログレッションバンドの形状から内部メチレン鎖が伸びきりで、メチレン鎖平面とアミド基平面とは互いに trans 型のコンフォメーションに変化していることがわかる。さらに (CH₂) や r(CH₂) のバンドがそれぞれ 1 本に変化していることから内部メチレン鎖が//型の配置に変化していることが示唆される。一般的なナイロン等の Brill 転移ではこのように大きく水素結合の向きが変化するという報告例はほとんどない。しかし、今回の B-C の転移では水素結合の再配列が生じており、これは EB6A のメチレン鎖が炭素数 18 と長いために、アルキル鎖部分の凝集構造が優先されて元の水素結合が保持できなくなった結果このような転移が起きたと思われる。