



研究ノート

ポリジアセチレン Poly(4BCMU) の構造と乱れ

高 橋 泰 洋*

繊維やプラスチックの殆どがそうである結晶性高分子は、結晶領域と非晶領域の2元構造と、一般には考えられているが、実は、両者の中間領域をも含む、複雑な多相構造である。筆者らは、従来より、X線回折を用いて、結晶性高分子の結晶構造と結晶領域に含まれる乱れについて研究を行ってきた。そして、ポリフッ化ビニリデンについては分子運動、相転移機構、antiphase domain 構造等非常に面白い結果が得られた。詳細は文献(1)を参照して頂きたい。

ポリジアセチレンは、電導性高分子として知られてはいるが doping しないかぎり殆ど絶縁体である。しかし、モノマー単結晶を固相重合する事により、単結晶状の高分子結晶が得られる点、構造研究には打ってつけで、多くのポリジアセチレンの構造解析がなされている。しかし、電導性との関係については明確でない。

このノートで取り上げる Poly(4BCMU) は正式名を poly[dodecadiyn-1, 12-diol-bis(n-butoxycarbonyl methylurethane)] と言い、次のような化学構造を持つ。

(=CR-C≡C-CR=)。

$R = -(\text{CH}_2)_4\text{OCONHCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

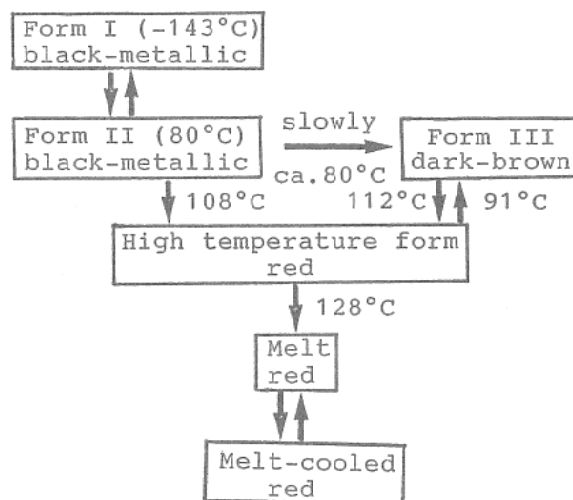
この Poly(4BCMU) は、幾つかの結晶多形を示し、それに伴い pleochroism を示す興味ある高分子である。

Poly(4BCMU) の結晶多形と相転移を図1に示す。室温における高分子単結晶の色は金属光沢を持つ黒色で、通常Ⅰ型とⅡ型が混在する。低温(-143℃)にするとⅠ型となり、80℃以上では、ほぼ純粋なⅡ型となる。さらに、108℃以上に上げると赤色の高温型となり、128℃で融解する。いったん高温型となると、冷却しても、Ⅱ型へはもどらず、暗褐色のⅢ型へ転移す

る。Ⅱ型は高温型との間で可逆的な転移を示す。直接Ⅱ型からⅢ型へも、ゆっくりとではあるが転移する。また、一度融解すると、高温形、Ⅲ型へとは戻らず、融解-冷却形(Melt-cooled form)とも称すべき赤色、無配向の試料が得られる。

Poly(4BCMU) の多形のうち、Ⅰ型とⅡ型は良く似た特徴のある回折図を示す。回転写真(図2)では赤道線はスポットであるが、各層線はストリークを示し、ワイセンベルグ写真によって、展開するとb軸に平行なストリークが観察される。繊維周期(Ⅰ: $c = 4.87\text{\AA}$, Ⅱ: $c = 4.89\text{\AA}$)からⅠ、Ⅱ型共に、主鎖は平面ジグザグ構造である事が知られる。

Ⅱ型の単位格子は赤道線反射および層線のストリークから $a = 5.37\text{\AA}$, $b = 54.5\text{\AA}$, $c = 4.89\text{\AA}$, $\beta = 85^\circ$ と決定された。赤道線反射を用い、c軸投影における構造解析を試みた。試謬法とフーリエ合成の混用により、大体の構



Cast sample ... red

図1 Poly(4BCMU) の結晶多形と相転移

*高橋泰洋 (Yasuhiro TAKAHASHI), 大阪大学理
学部 高分子学教室, 講師, 理学博士, 高分子構造

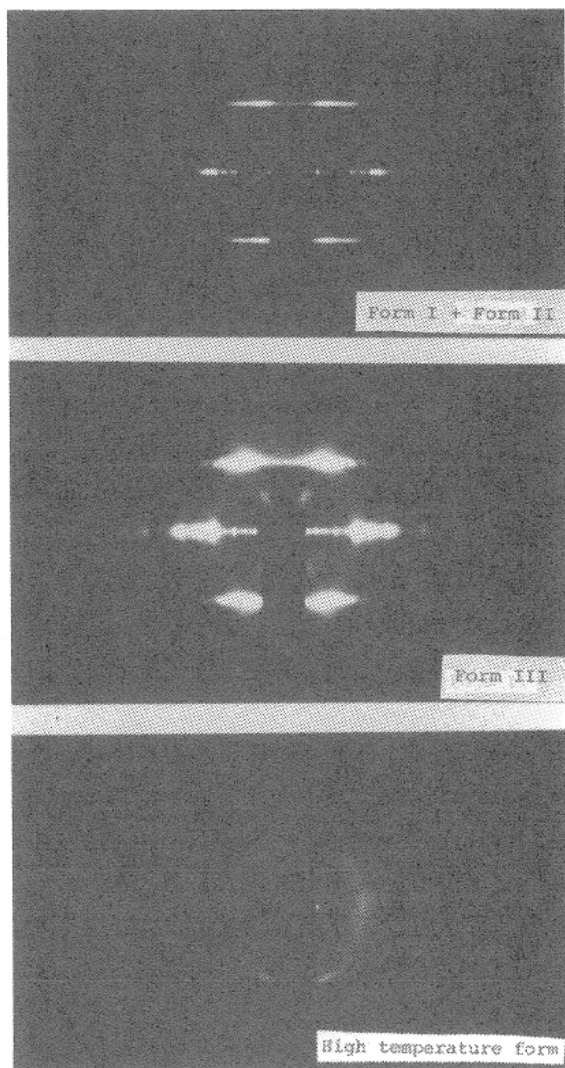


図2 Poly(4BCMU) の c 軸回転写真

造を決定した後、束縛条件下での最小自乗法 (constrained least-squares method) により構造の改良を行った。得られた電子密度図を図 3 a に示す。図中、×印は最終的に得られた原子位置である。図 4 に分子モデルを示す。

I 型による赤道線反射の殆どは $a' = 5.35 \text{ \AA}$, $b' = 54.5 \text{ \AA}$ の単位格子で指数付けをする事ができたが、指数付けできない幾つかの反射、いわゆる超格子反射が観測された。超格子反射を無視し、副格子に基づき、構造決定を行った。構造解析手順は II 型とほぼ同様である。図 3 b に電子密度分布を示す。I 型, II 型共に側鎖のコンホメーションは、ウレタン結合部分の $C(=O)-NH$ と $NH-CH_2$ の周りの内部回転角が S (スキュー) となっている点を除くとほぼ同じ平面ジグザグ構造である。c 軸投影における分子のパッキングも、図 3, 4 にみられるように殆ど同じである。しかし、分子の高さ方向のパッキングが大きく違っている。第 1 層線のワイセンベルグ写真を見ると、I, II 型共に、b 軸に平行にストリークが見られる。これは ac 面に平行なシート構造を作り、そのシート構造の高さが乱れている事を示す。c 軸投影構造 (図 3) と層線におけるストリークの位置から、II 型の場合、図 5 に示すように一本の分子鎖が繰り返し単位となり、規則的なシート構造を形成し、そのシート構造が、高さに関しては不規則に、b 軸方向に積み重なって II 型結晶を作っている。一方、I 型の場合 (図 6), ストリークの強度分布を定量的に評価していないので、

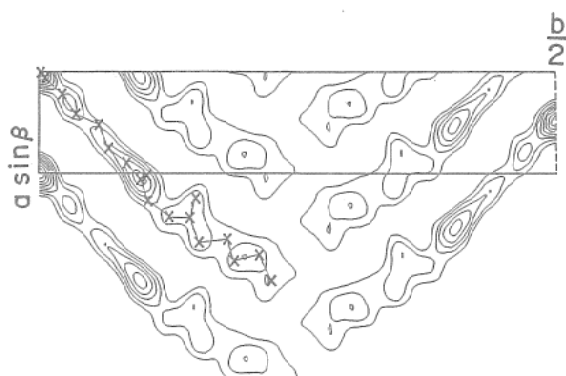


図 3(a)

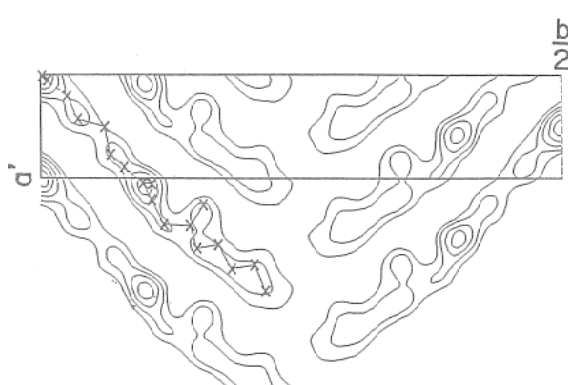


図 3(b)

図 3 (a) II 型および(b) I 型の電子密度図。

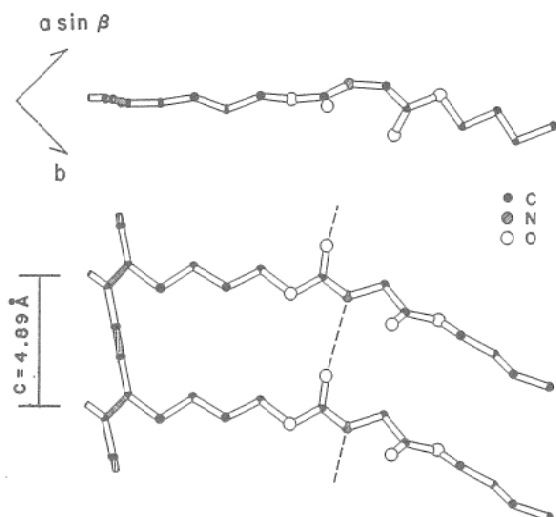


図4 II型の分子モデル

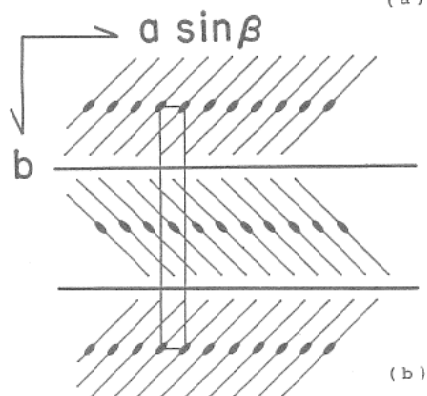
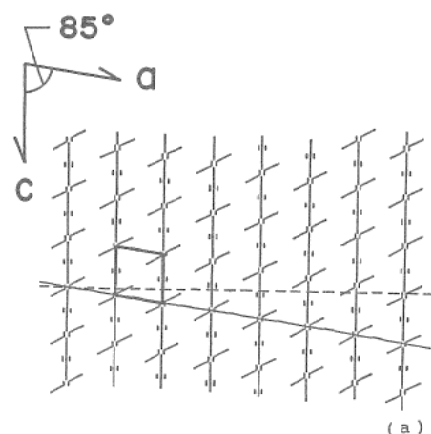


図5 II型における分子配列の乱れ

シート内の構造は未定であるが、シートの単位構造は7本の分子鎖よりなる。そしてそのシート構造が、やはりb軸方向に積み重なる事により、I型結晶が形成される。I型とII型の構造の差は、シート内の構造にあり、I型よりII型

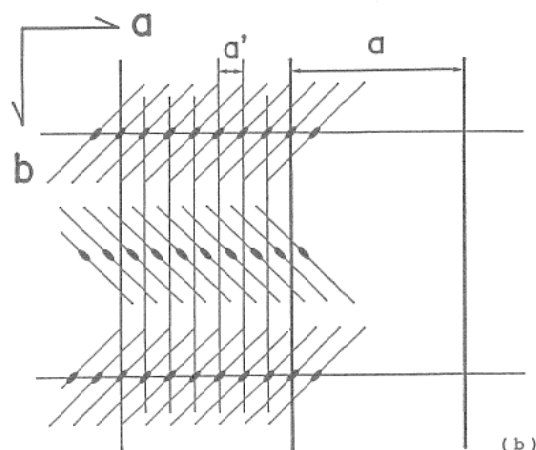
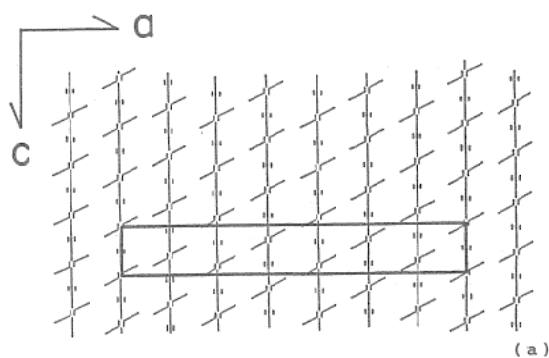


図6 I型における分子配列の乱れ

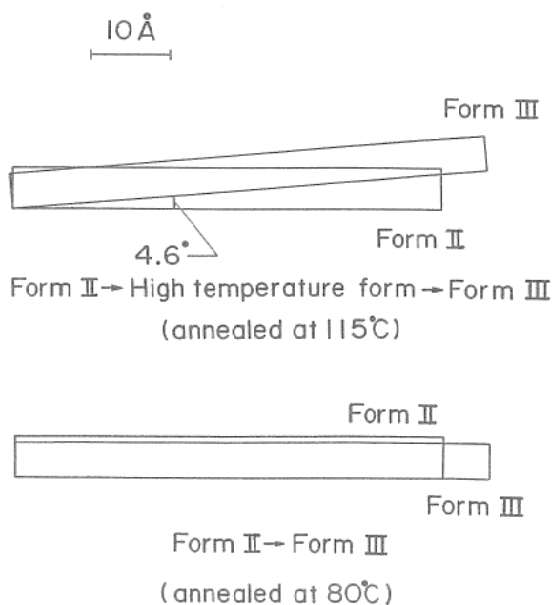


図7 II→III転移における単位格子の相対関係。

への転移の際には、シート内の分子鎖の高さが変化する事により起る。

III型、高温型とも構造は未定であるが、反射

の形から判断して、分子鎖は多少とも乱れ (conformational disorder) を含んでおり、特に高温型は回折図より判断して、かなりの乱れを含んでいると考えられる。それがⅢ型の黒褐色、高温型の赤色の原因と考えられる。また、Ⅱ型から直接Ⅲ型へ転移する場合と、Ⅱ型から高温型を経由してⅢ型へ転移する場合とでは、単位格子の相対的な関係が異なる(図6)。また、高温型を経由するにもかかわらず、Ⅱ型とⅢ型

の単位格子間に一定の関係が存在する事実は、高温型において、分子の主鎖は乱れをかなり含んでいるが側鎖のコンホメーション、分子のパッキングは比較的規則正しい事を示している。

文 献

- 1) Structure and Disorder of Poly (vinylidene Fluoride). Yasuhiro Takahashi and Hiroyuki Tadokoro, *Ferroelectrics*, 57, 187-201 (1984).

