

長鎖ビニル化合物の多形現象に関する 熱分析的研究

柴崎 芳夫*

(昭和60年1月5日受理)

Thermoanalytical Studies on the Polymorphic Behaviors of Long-Chain Vinyl Compounds

Yoshio Shibasaki

The polymorphic behaviors of long-chain *n*-alkyl acrylates and methacrylates (C_{12} – C_{20}) as well as vinyl esters of long-chain fatty acids (C_{12} – C_{18}) were investigated by thermal analysis combined with the analyses by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Effects of the chemical structure of functional groups and the length of hydrocarbon chains on the thermal behavior of these long-chain vinyl compounds were elucidated. *n*-Alkyl acrylates and methacrylates with sufficiently long chains, such as octadecyl acrylate, exhibit five crystalline modifications, α (hexagonal), sub α (hexagonal, partly diaxial orientation), β_0 (uncertain), β_1 (monoclinic with $M_{//}$ subcell), and β_2 (triclinic with $T_{//}$ subcell) forms, while vinyl stearate exhibits three crystalline modifications, α , β_1 , and β_2' (monoclinic with O_{\perp} subcell) forms. With shortening of the alkyl chain the polymorphic behavior simplifies. The packing modes of long-chain vinyl compounds as well as the rotational freedom around the molecular axis and the conformational freedom of functional groups estimated from the entropy changes for fusion and transformation were also discussed in relation to the polymerizability.

1. 緒 言

長い炭化水素鎖の一端に重合官能基をもつステアリン酸ビニルなどの長鎖ビニル化合物は、親水性の官能基と疎水性の炭化水素鎖からなるので水面上に安定な単分子膜を形成し、またそれをラングミュア・プロジェクト(LB)法により固体板上に幾層も重ねて移しとり累積膜(LB膜ともいう)を形成することができる。一方、三次元結晶においても長鎖ビニル化合物は単分子膜を積重ねたような層状結晶を形成し、官能基の化学構造や炭化水素鎖の長さに依存して特徴のある結晶多形を示す。

近年、水面上の単分子膜中やLB膜中における二次元的重合反応¹⁾が広範な科学・技術の分野で注目されてい

る。著者らは層状結晶中の重合反応を研究することにより、LB膜やその他の超薄膜中における二次元的重合反応の機構を解明する手掛りを得ることを目的として、アクリル酸オクタデシルなどの長鎖ビニル化合物について放射線固相重合の研究を行ってきた^{2~7)}。LB膜や層状結晶中においては長い単量体分子が高度に配向し、重合官能基は効率よく濃縮されているために重合反応が促進され、さらに層面内でのトポケミカルな生長反応による生成重合体の立体規則性の向上が期待される。一方、固相重合においては単量体分子間の距離、配向、分子軸のまわりの回転の自由度、官能基部分の屈曲性、かさ高い置換基の立体的障害などが重合反応を支配する重要な因子である。それ故、単量体分子の化学構造と多形現象の関係を明らかにすることができれば、重合反応性をもつLB膜、二分子膜、ベシクルなどの形成に適する長鎖単量体の分子設計に役立つと思われる。

本研究では、上記の観点から、重合官能基中のC=C

* 埼玉大学理学部化学科：浦和市下大久保255 〒338
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Saitama University, 255 Shimo-okubo, Urawa,
338 JAPAN.

結合とC=O結合が共役しているアクリル酸およびメタクリル酸の長鎖エステル系列,ならびに構成原子の種類と数は同じであるがC=C結合とC=O結合が共役していない長鎖脂肪酸のビニルエステル系列について,多形現象におよぼす官能基の化学構造と炭化水素鎖の長さの影響について熱分析的に研究した。なお,固-固転移の速度が遅すぎるなど熱分析法を適用し難い場合は,種々の条件下で測定したX線回折および赤外線吸収(IR)スペクトルの結果を総合して多形現象を解明した。これと反対に,転移が速すぎる場合は,微量の不純物により安定化させて観察しやすくし,または昇温過程と降温過程を急激に切換えることにより不安定な中間体をとらえた。一方,融解熱あるいは転移熱から推定したエントロピー変化から融点の近接した結晶変態の識別をし,さらにギブズエネルギーの温度変化を考慮して各結晶形の安定性について考察した。また,エントロピー変化量と関連させて各結晶形における単量体分子のコンホメーションの自由度や分子軸のまわりの回転の自由度などについて考察し,単量体分子の配列・充填状態と重合反応性との関係を検討した。

2. 試料および測定方法

試料として用いたアクリル酸およびメタクリル酸の長鎖エステル(C₁₀~C₂₀)は,それぞれのメチルエステルと対応する長鎖アルコールとのエステル交換反応(*p*-トルエンスルホン酸触媒,80℃,25~30h)により合成し,メタノール溶液から再結晶を繰返して精製した。この際,*n*-ヘキサン溶液から未反応の長鎖アルコールを沈殿として除去する操作を1回加えることにより精製効率が著しく向上した。長鎖脂肪酸のビニルエステル(C₁₂~C₁₈)は市販品(東京化成,試薬一級)をアセトン溶液から再結晶により精製して用いた。なお,ステアリン酸ビニルは酢酸ビニルとステアリン酸とのエステル交換反応(100%硫酸またはメタンスルホン酸触媒,酢酸水銀共存下,70℃,3h)により合成し,アセトン溶液から再結晶を繰返して精製したものを主に用いた。試料の融点および略号をTable 1に示す。ここに示した融点は顕微鏡下で融解の挙動を直接観察する方式の融点測定器を用いて測定した値である。

熱分析はPerkin-Elmer社の示差走査熱量計(DSC-1型)を用いて測定した(走査速度0.5~8℃min⁻¹,Alセル,試料量5~15mg)。DSC曲線の温度軸は,用いた試料の融解曲線の外挿開始温度がTable 1に示した融点の上限に一致するように補正した。DSC曲線のピーク面積から融解熱 $\Delta_{fus}H$ や転移熱 $\Delta_{tr,s}H$ を求め,これらの値を温度 T で割って融解のエントロピー変化 $\Delta_{fus}S$ や

Table 1. Long-chain vinyl compounds

Compound	Abbreviation	mp (°C)
Eicosyl acrylate	C ₂₀ A	39.1-39.5
Octadecyl acrylate	C ₁₈ A	32.5-33.0
Hexadecyl acrylate	C ₁₆ A	24.2-24.7
Tetradecyl acrylate	C ₁₄ A	14.0-14.5
Dodecyl acrylate	C ₁₂ A	1.3-1.9
Eicosyl methacrylate	C ₂₀ MA	36.6-37.7
Octadecyl methacrylate	C ₁₈ MA	28.7-29.7
Hexadecyl methacrylate	C ₁₆ MA	20.5-21.1
Tetradecyl methacrylate	C ₁₄ MA	9.6-10.1
Dodecyl methacrylate	C ₁₂ MA	-5.4--4.9
Vinyl stearate	VC ₁₈	36.0-36.5
Vinyl palmitate	VC ₁₆	25.5-26.4
Vinyl myristate	VC ₁₄	15.0-15.8
Vinyl laurate	VC ₁₂	2.5-3.8

相転移に伴うエントロピー変化 $\Delta_{tr,s}S$ を求めた。本研究では,融点が測定する温度範囲に近接しており高純度試料が入手しやすいので,ステアリン酸の融解熱56.7 kJ mol⁻¹(47.6 cal g⁻¹)⁹⁾を用いて補正した。試料の充填状態の変化や秤量誤差のため若干のデータの変動は認められたが,多形現象の解明のためには熱力学的データの結晶変態間の相対的な大小関係を知ることが重要なので,本研究においては十分な信頼性があるとみなした。

X線回折図は粉末法により理学電機製の回折装置(Cu K α 線, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$,30kV,20mA)を用いて測定した。IRスペクトルは,日本分光製IR-G型を用い,KBr錠剤を作成して必要な熱処理をしたのち温度調節した試料室にセットして測定した。

3. 結果と考察

3.1 多形現象に及ぼす官能基の化学構造の影響

炭化水素鎖の長さは等しいが重合官能基の化学構造が異なる3種の長鎖ビニル化合物,アクリル酸オクタデシル(CH₃-(CH₂)₁₇-O-C(=O)-CH=CH₂,C₁₈A),メタクリル酸オクタデシル(CH₃-(CH₂)₁₇-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂,C₁₈MA)およびステアリン酸ビニル(CH₃-(CH₂)₁₆-C(=O)-O-CH=CH₂,VC₁₈)(ただしVC₁₈だけCH₂基が1個少ない)を選び,化学構造の違いが多形現象に及ぼす影響を検討した。

アクリル酸オクタデシル(C₁₈A)のDSC曲線をFig.1に示す。C₁₈Aは溶液から結晶化させた高融点形結晶,融解後に冷却固化して得られる低融点形結晶およびそれらの固-固転移の間に過渡的に現われる中間状態など,数種の結晶変態を示すことが明らかである。Larsson⁹⁾が提案した長鎖エステル類の結晶多形についての命名法,すなわち熱的挙動の他にX線回折とIRスペクトルの特

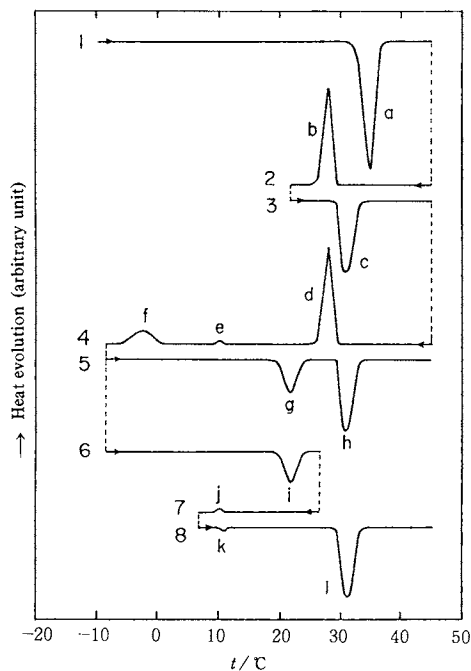


Fig. 1. DSC curves of octadecyl acrylate. Scanning rate: 2°C min⁻¹.

徴を加味して総合的に結晶形を識別し分類する方式に従って各結晶形を次のように呼ぶことにする。融解試料を冷却固化したとき最初に現われる結晶形を α 型、次に過渡的に現われる結晶を sub α , β_0 および β_1 型、高融点結晶を β_2 型と呼ぶ。曲線 1 の吸熱ピーク a は β_2 型結晶 (β_2 型結晶 (三斜晶系, 高融点, 安定形) の融解) に対応する。発熱ピーク b, d は α 型 (六方晶系, 低融点, 準安定形) への結晶化に、吸熱ピーク c, h, l は α 型結晶の融解に対応する。当初は測定手順の不備のために試料を DSC 装置にセットする際に部分的融解を起こさせてしまい、吸熱ピーク a を見落していたが³⁾, その後測定しなおしたところピーク a は他の吸熱ピークに比べて面積が大きく、2~3°C 高温側にずれているので $\beta_2 \rightarrow \text{liq}$ 転移であることが判明した⁶⁾。結局、 β_2 型結晶を融解したのち冷却固化すると α 型結晶になり、sub α 型および β_0 型を経て β_1 型に転移する。 β_1 型結晶は、直ちに加熱すると β_2 型を経由することなく融解するが、室温で 2~3 日放置すると β_2 型へ転移する。なお、吸熱ピーク g および i は β_1 型結晶 (単斜晶系) から α 型結晶への転移、ピーク e と j は $\alpha \rightarrow \text{sub } \alpha$ 転移に、ピーク k は sub $\alpha \rightarrow \alpha$ 転移に対応する。

次に、DSC 曲線のピーク面積から推定した $C_{18}A$ の転移に伴うエンタルピー変化などの熱力学的パラメータを Table 2 に示す。エントロピー変化量 ($\Delta_{\text{fus}}S$ や $\Delta_{\text{trs}}S$)

Table 2. Thermodynamic parameters for the phase transitions of octadecyl acrylate

Phase transition	T K	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹
$(\beta_2 \rightarrow l)_{\text{fus}}$	306.2	101	330
$(\alpha \rightarrow l)_{\text{fus}}$	303.2	53	173
$(\alpha \rightarrow \text{sub } \alpha)_{\text{trs}}$	284.2	0.71	2.6
$(\text{sub } \alpha \rightarrow \beta_0)_{\text{trs}}$	273.2	13	48
$(\beta_1 \rightarrow \alpha)_{\text{trs}}$	292.2	28	97

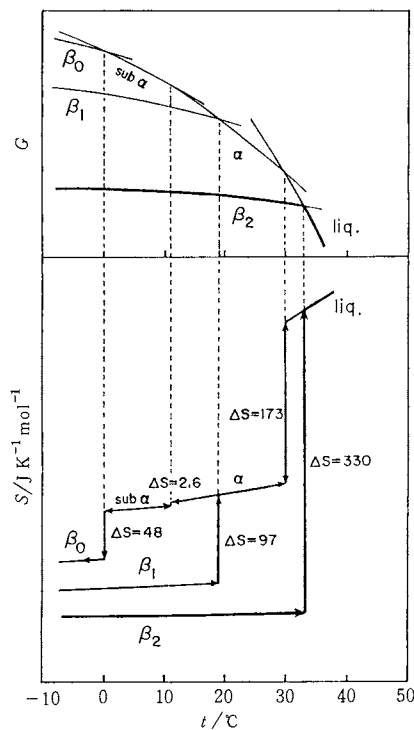
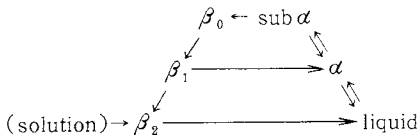


Fig. 2. Schematic diagrams for the Gibbs energy-temperature and entropy-temperature relationships of octadecyl acrylate.

に基づいて作成したエントロピー-温度 ($S-T$) 曲線およびギブズエネルギー-温度 ($G-T$) 曲線の模式図を Fig. 2 に示す。 $S-T$ 曲線を用いると、各結晶形における微視的状態数、すなわち長鎖分子内および分子間の乱れ度、言い換えれば分子軸のまわりの回転運動や官能基部分のコンホーメーションの自由度などの相対的な関係がわかる。 β_2 型結晶の融解のエントロピー変化 $\Delta_{\text{fus}}S$ は 330 J K⁻¹ mol⁻¹ である。次に液体試料を冷却すると 173 J K⁻¹ mol⁻¹ のエントロピー減少を伴って六方晶系の α 型結晶として固化し (α 型結晶の融解のエントロピー変化も同じ値)、続いて僅かに 2.6 J K⁻¹ mol⁻¹ のエントロピー減少を伴って官能基部分だけが二軸配向した sub

α 型になる。さらに冷却すると $48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ のエントロピー減少を伴って β_0 型に転移する。前報^{3,6)}ではDSC曲線の形から判断してこの転移を $\text{sub } \alpha$ から β_1 型結晶への転移($\text{sub } \alpha \rightarrow \beta_1$)_{trs}と考へたが、 $G-T$ 曲線および $S-T$ 曲線を作成して相転移の挙動を検討すると、 $\text{sub } \alpha \rightarrow \beta_1$ 転移の中間に β_0 型結晶を過渡的に経由すると考へる方が合理的である。 β_0 型結晶の構造その他の特徴は明らかでないが、 $\text{sub } \alpha$ 型からのエントロピー減少が $48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という値であることから、分子軸は層面に垂直に立ち、長い炭化水素鎖部分も含めて二軸配向している結晶と推定される。なお、 β_0 型結晶はDSC曲線にピークや曲折点を示すことなく低温領域において比較的速やかに β_1 型結晶へ転移するものと考えられる。一方、 β_1 型結晶では C_{18}A の分子軸は層面に対し僅かに傾き、分子全体が二軸配向していることがX線回折の測定から判明している⁶⁾。 $\beta_1 \rightarrow \alpha$ 転移のエントロピー変化 $\Delta_{\text{trs}}S$ は $97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、 $\text{sub } \alpha \rightarrow \beta_0$ 転移のエントロピー変化 $\Delta_{\text{trs}}S$ の2倍に相当する。上記のような熱分析的研究の結果、 C_{18}A の多形現象は次のように表わすことができる。



なお、 19°C 以下においては β_1 、 β_0 および $\text{sub } \alpha$ 型が準安定形であるが、 $19-30^\circ\text{C}$ の範囲では α 型が準安定形結晶である。一方、微量の不純物を含む試料では α 型および β_1 型が安定化する傾向があり、 β_1 型試料を1年以上室温に放置しても β_2 型に転移しない場合がある。

次に、メタクリル酸オクタデシル(C_{18}MA)のDSC曲線をFig.3に示す。曲線1から4までは対応する C_{18}A の曲線によく類似しているが、曲線5以下は著しく異なるので、重合官能基の $\text{C}=\text{C}$ 結合の α 位のH原子を CH_3 基に置き換えたことにより相転移の挙動が変化することがわかった。なお、曲線1から6までは前報²⁾と同一であるが、曲線7の吸熱ピークnおよび曲線8の発熱ピークpが新に見出された相転移の挙動である。これらの結果から、 C_{18}MA は α 、 $\text{sub } \alpha$ および β_2 型結晶の他に1~2種の結晶変態を示すことがわかった。吸熱ピークa、h、o および q は β_2 型結晶(三斜晶系、高融点、安定形)の融解に対応し、発熱ピークb、d および i は α 型(六方晶系、低融点、不安定形)への結晶化、吸熱ピークcは α 型結晶の融解に対応する。微小ピークe、j および k はそれぞれ $\alpha \rightarrow \text{sub } \alpha$ 転移および $\text{sub } \alpha \rightarrow \alpha$ 転移に対応する。発熱ピークfは、Fig.4に示す $G-T$ 曲線および $S-T$ 曲線についての考察から、 $\text{sub } \alpha$ 型から β_0 型結晶

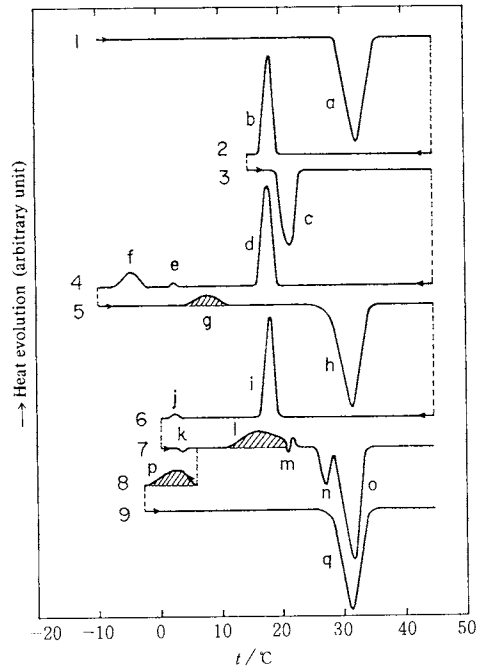


Fig. 3. DSC curves of octadecyl methacrylate. Scanning rate: 2°C min^{-1} .

への転移に対応すると考へられる。そして、斜線をほどこした発熱ピークのうちgは $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移であるが、曲線7のピークlは $\text{sub } \alpha$ 型が吸熱変化を伴って出現した α 相に基づくものであり、 $\alpha \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移が複雑に重なったものと考えられる。一方、曲線8のピークpは α 型を再び冷却する過程で現われたものであり、 $\alpha \rightarrow \text{sub } \alpha \rightarrow \beta_0 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2$ の転移が重なったものと推定される。曲線7のm部分では微量に残留した α 型結晶の融解とその直後の β_1 型への結晶化がみられる。吸熱ピークnは β_1 型結晶の融解に対応すると考へられる。

次に、DSC曲線のピーク面積から推定した C_{18}MA の相転移に伴うエンタルピー変化($\Delta_{\text{fus}}H$ や $\Delta_{\text{trs}}H$)などの熱力学的パラメータをTable 3に示す。エントロピー変化量($\Delta_{\text{fus}}S$ や $\Delta_{\text{trs}}S$)に基づいて作成した $S-T$ 曲線および $G-T$ 曲線の模式図をFig.4に示す。 β_2 型結晶が融

Table 3. Thermodynamic parameters for the phase transition of octadecyl methacrylate

Phase transition	T K	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹
$(\beta_2 \rightarrow l)_{\text{fus}}$	302.8	95.6	316
$(\alpha \rightarrow l)_{\text{fus}}$	293.2	48.9	167
$(\alpha \rightarrow \text{sub } \alpha)_{\text{trs}}$	277.2	0.63	2.3
$(\text{sub } \alpha \rightarrow \beta_0)_{\text{trs}}$	270.7	12.6	47
$(\beta_1 \rightarrow \beta_2)_{\text{trs}}$	278.2	10.9	39

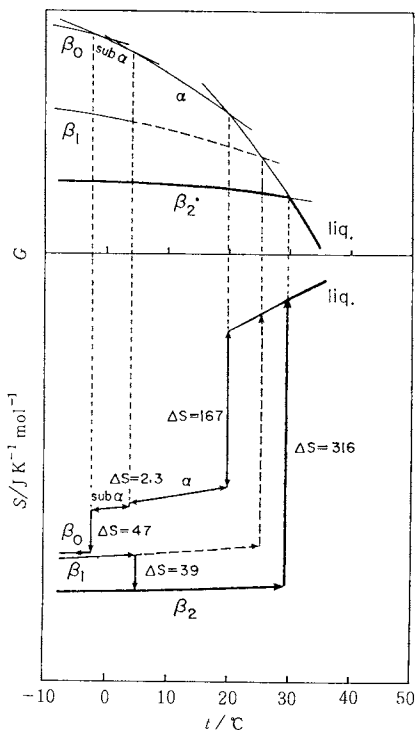
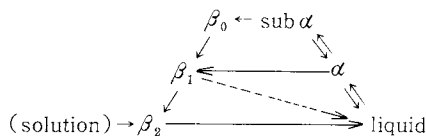


Fig. 4. Schematic diagrams for the Gibbs energy-temperature and entropy-temperature relationships of octadecyl methacrylate.

解するときのエントロピー変化 $\Delta_{fus} S$ は $316 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、液体試料が α 型結晶として固化する際のエントロピー変化 $\Delta_{fus} S$ は $167 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。さらに冷却して sub α 型に転移するときのエントロピー変化 $\Delta_{trs} S$ は $2.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という極めて小さい値であることから、この転移で官能基部分だけが二軸配向になったものと推定される。次に、sub α 型結晶は合計 $86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ のエントロピー減少を伴って安定形の β_2 型結晶に転移する。このとき DSC の走査条件に応じて三通りの相転移の挙動を示す。第 1 の場合は、通常の走査条件のときにみられるもので、sub $\alpha \rightarrow \beta_0$ 転移、 $\beta_0 \rightarrow \beta_1$ 転移および $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移を順次起こす。S-T 曲線と G-T 曲線を併わせて考慮すると、sub α 型結晶は $47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけエントロピーを減少して β_0 型結晶に転移する。 β_0 型結晶は、X 線回折データの裏付けはないが、その $\Delta_{trs} S$ 値から分子軸は層面に垂直に立っているが長鎖分子全体が二軸配向した状態であると推定される。続いて分子軸が層面に対して僅かに傾斜して $\beta_0 \rightarrow \beta_1$ 転移をする。そのときのエントロピー変化は微小であり、 $C_{18}A$ の場合と同様に、DSC 曲線にはピークとして現れない。最後に、 β_1 型結晶は昇温過程において $39 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の

エントロピー減少を伴って、長鎖分子が最も密に充填した β_2 型結晶になる。第 2 の場合は、sub α 型結晶を速やかに昇温したときにみられる挙動で、 α 型に転移した後 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ の温度範囲において $\alpha \rightarrow \beta_1$ 転移を起こし、これは 25°C 付近での融解挙動を示すが (Fig. 3 曲線 7 のピーク n)、さらには $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移も同時に生じ、これは 30°C の融解に対応する。なお、 β_1 型結晶は室温付近で不安定であり、その融解挙動を単独に測定できないので、Fig. 4 の S-T および G-T 曲線ともに破線で示した。第 3 の場合は、sub α 結晶を昇温して sub $\alpha \rightarrow \alpha$ 転移を起こさせた直後に冷却するという特殊な走査をしたときであり (Fig. 3, 曲線 7~9)、sub $\alpha \rightarrow \beta_0 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \beta_2$ という一連の転移を速やかに起こした。以上示したような熱分析的研究の結果および α 型結晶を $10 \sim 20^\circ\text{C}$ の室温に 1~2 日間放置すると β_2 型に転移することから、 $C_{18}MA$ の多形現象は次のように表わすことができる。



$C_{18}A$ と $C_{18}MA$ では多形現象に共通点が多いが、低温領域における準安定形結晶相互間の転移の挙動は顕著に異なっている。その理由は明らかでないが、官能基の原子または原子団の振動や回転などのエントロピー項を用いて、官能基の化学構造に関連づけて説明できる可能性がある。 $C_{18}MA$ の β_2 型結晶の $\Delta_{fus} S$ は $316 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、 $C_{18}A$ のそれより $14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ小さい。この結果は、 $C_{18}MA$ においては $C=C$ 結合の α 位に H 原子の代わりにかさばった CH_3 基が結合しているために、分子間の充填効率が $C_{18}A$ よりも悪いことを反映していると思われる。

一方、 $C_{18}A$ ならびに $C_{18}MA$ においては、 β_2 型結晶の融解に伴うエントロピー変化 $\Delta_{fus} S$ がいずれの場合も α 型結晶の $\Delta_{fus} S$ の約 2 倍であることは、 α 型結晶中では極めて重合しやすいのに対し、 β_2 型結晶では重合が禁止されている^{2,3,6)} ことによく対応している。したがって、各種の結晶変態の $\Delta_{fus} S$ 値の大小が、固相における長鎖単量体分子の重合反応性と官能基やそれに隣接する部分の運動やコンホメーションの自由度との関係を定量的に関連づける手掛りになると考えられる。

ステアリン酸ビニル (VC_{18}) の DSC 曲線を Fig. 5 に示す。 VC_{18} の重合官能基 ($H_2C=CH-O-C(=O)-$) では $C=C$ 結合と $C=O$ 結合が共役していないので上述の $C_{18}A$ や $C_{18}MA$ に比べて $C=C$ 結合部分の回転やエステル結合部分のコンホメーションの自由度が大きい。高純度試料では Fig. 5 (A) の曲線 1~5 から明らかなよう

Table 4. Thermodynamic parameters for the phase transitions of vinyl stearate

Phase transition	T K	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹
$(\beta'_2 \rightarrow l)_{fus}$	309.7	81.6	264
$(\beta_1 \rightarrow l)_{fus}$	306.4	68.6	222
$(\alpha^a \rightarrow l)_{fus}$	303.2	46.5	153

a) The α form is an extrinsic crystal form induced by minute impurities.

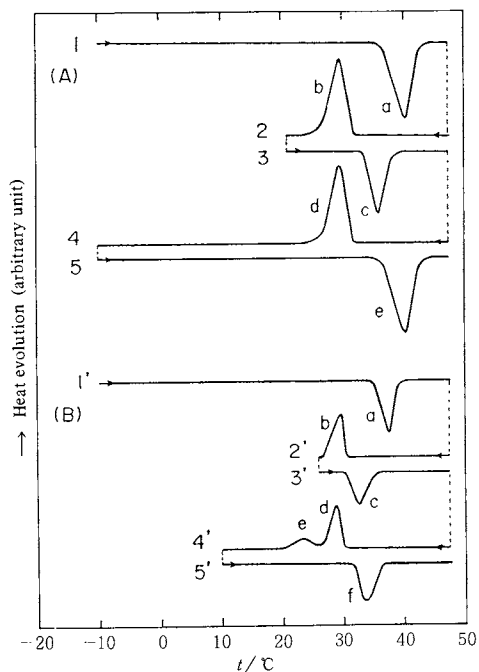


Fig. 5. DSC curves of vinyl stearate. Scanning rate: 2 °C min⁻¹. (A) Highly purified sample. (B) Impure sample.

に2種の結晶形を示す。Table 4に示すように、融点が36.5°Cの結晶の融解熱は81.6 kJ mol⁻¹であるが、融点が33.2°Cの低融点形結晶の融解熱は約15%減少した。高融点で安定形結晶を β'_2 型、低融点で準安定形結晶を β_1 型と呼ぶ^{10,11)}。 β_1 型試料を顕微鏡で観察しながら極めてゆっくり加熱すると、 β_1 型結晶が融解した直後に β'_2 型結晶として再結晶化し、また10~15°Cに放置すると徐々に β'_2 型へ転移した。一方、微量の不純物を含むVC₁₈試料では、融解後に冷却固化させるとFig.5(B)の曲線2', 3'のピークb, cのごとく、さらに融点が低く融解熱の小さい結晶(mp. 30°C, $\Delta_{fus}H=46.5$ kJ mol⁻¹)が得られた。このように微量の不純物により誘起されて現われる不安定な結晶を α 型と呼ぶ。なお、曲線4'の発熱ピークeは、不安定な α 型から準安定形の β_1 型結晶への転移に対応すると考えられる。低純度の試料では β_1 型が安定化し、 $\beta_1 \rightarrow \beta'_2$ 転移が起き難くなる。

VC₁₈の熱力学的パラメータをTable 4に示す。また、G-T曲線およびS-T曲線の模式図をFig.6に示す。これらの曲線を検討することにより、融点が接近して紛らわしい結晶変態を正確に識別し、これらの相対的な安定性を考察することができる。安定で高融点の β'_2 型結晶の融解エントロピー変化 $\Delta_{fus}S$ が264 J K⁻¹ mol⁻¹であり、準安定形の β_1 型結晶の $\Delta_{fus}S$ は222 J K⁻¹ mol⁻¹である。

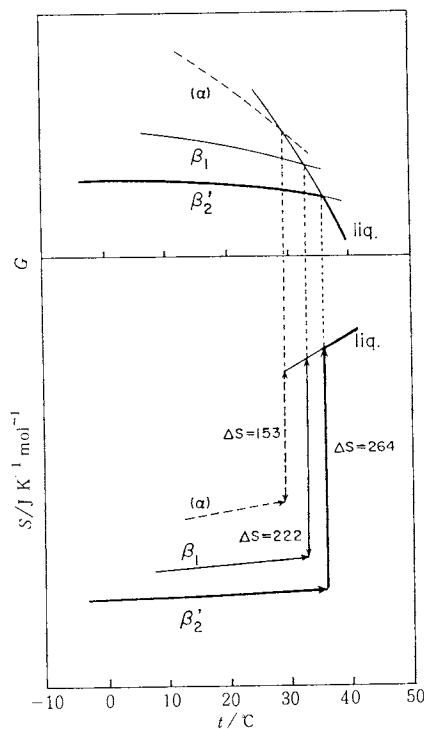


Fig. 6. Schematic diagrams for the Gibbs energy-temperature and entropy-temperature relationships of vinyl stearate.

そして、不安定な α 型結晶の $\Delta_{fus}S$ は153 J K⁻¹ mol⁻¹である。 β'_2 型と β_1 型の差は42 J K⁻¹ mol⁻¹であり、 β_1 型と α 型の差は69 J K⁻¹ mol⁻¹である。これらの結果は、 $\alpha \rightarrow \beta_1$ 転移が速いのに対し、 $\beta_1 \rightarrow \beta'_2$ 転移は遅いことに対応している。以上の結果を総合すると、VC₁₈の相転移の挙動は次のように表わせる。



一方、VC₁₈分子が最も密に配列・充填した β'_2 型結晶の融解エントロピー変化 $\Delta_{fus}S=264$ J K⁻¹ mol⁻¹を、対応する官能基をもつC₁₈Aの $\Delta_{fus}S=330$ J K⁻¹ mol⁻¹

と比較してみると丁度20%減少している。このことは、C=C結合とC=O結合が共役していないので、重合官能基部分のコンホーメーションの自由度が大きいことに関連している。従って、VC₁₈はβ₂型結晶中においてもかなりの重合反応性を示すと考えられる。著者はこの点に関して予備的実験を行い、上記の推論を支持する結果を得ている。

3.2 種々の結晶変態における分子配列

長鎖ビニル化合物の結晶中における分子の配列状態は粉末法X線回折およびIRスペクトルの測定結果を組み合わせることにより推定することができる。一例として、C₁₈AについてのX線回折の測定結果をFig. 7に示す。α型結晶では4.16 Åの短面間隔の回折線が1本だけ現われ、伸び切った分子の長さに相当する30.8 Åの長面間隔(層間距離)の回折線が2~3本観察される。それ故、α型では分子軸が層面に垂直に立ち、炭化水素鎖のトランスジグザグ面は統計的にランダムであり、軸のまわりの回転が許容されていると考えられる。β₁型結晶では3.75と4.60 Åの2本の短面間隔とα型より僅かに短い29.5 Åの層間距離を示す回折線が現われた。一方、β₂型結晶では3.51, 3.77 および 4.53 Åの3本の短面間隔の回折線が現われたが、長面間隔の回折線は観察されなかった。つまりβ₁型からβ₂型への転移が進行するに従って短面間隔の回折線が2本から3本に変わり、それと同時に長面間隔の回折線が消えた。なお、後述するように、C₁₈MAのβ₂型結晶でも長面間隔の回折線が観察されなかった。いずれにしても、β₂型結晶においては分子軸は層面に対しかなり傾いて長鎖分子の充填効率をよくしていると考えられる。

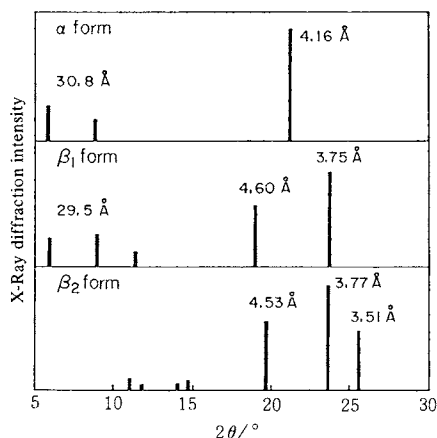


Fig. 7. X-Ray diffraction patterns for various crystalline modifications of octadecyl acrylate. These diffraction patterns were obtained at room temperature (ca. 10°C) after adequate thermal treatments.

種々の状態におけるC₁₈AのIRスペクトルをFig. 8に示す。熔融状態では各吸収帯の形状が単純であるが、結晶状態では吸収帯の形が複雑になり、さらに吸収帯の相対的強度の変化も起こる。分子間相互作用あるいは分子の特有のコンホーメーションにより吸収帯の分裂や移動を起こすものと考えられる。ここでは特に分子の配列・充填状態に関する吸収帯に注目して検討してみると、β₁型およびβ₂型結晶とも1470 cm⁻¹付近のCH₂はさみ振動および720 cm⁻¹付近のCH₂横ゆれ振動の吸収帯はいずれも2本に分裂しなかった。このことから、いずれの結晶形においても長い炭化水素鎖のジグザグ平面は互に平行であると結論される^{12~14)}。X線回折とIRスペクトルの測定結果を総合すると、まずβ₁型結晶においては長鎖分子のジグザグ平面は互に平行で、分子軸は層面

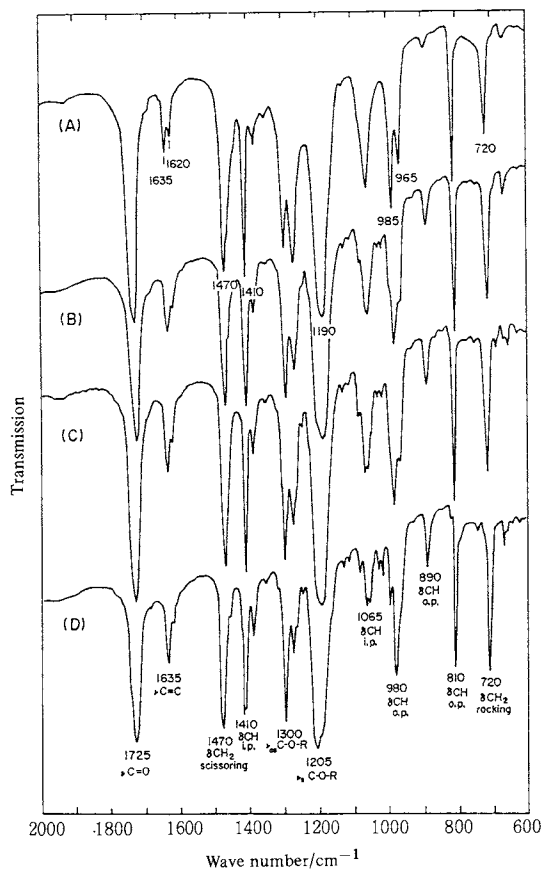


Fig. 8. Infrared spectra of octadecyl acrylate in various states in a KBr disk: (A) molten state, at 40–50°C; (B) α form crystallized from the melt, at 25°C; (C) β₁ form transformed from the α form, at 5°C; (D) β₂ form crystallized from methanol solution, at 5°C.

に対して僅かに傾いており、単斜晶形でジグザグ面が平行な M_{β} 型の副格子(subcell)をもつと推定される。 β_2 型は三斜晶系の結晶であり、炭化水素鎖のジグザグ平面は互に平行で分子軸は層面にかなり傾いており(層間距離を示すX線回折線が観察されない)ので角度は不明)、 T_{β} 型の副格子をもつと推定される。 $C_{18}A$ と $C_{18}MA$ の多形現象ならびに分子配列と副格子の模式図をまとめてFig.9に示す。なお、図中に示した副格子の格子定数およびそれらの数値を用いて計算した密度(ρ_{α} , ρ_{β_1} および ρ_{β_2})の値は、 $C_{18}A$ について必要な熱処理をしたのち室温(10°C)にて測定したX線回折のデータ(Fig.7)から求めたものである。

$C_{18}MA$ の β_2 型結晶のX線回折図には、 $C_{18}A$ の場合と同様に、3.56, 3.82および4.62Åの3本の短面間隔の回折線が現われたが、長面間隔の回折線は観察されなかった²⁾。この結果は、両者の分子配列がほとんど一致していることを示している。すなわち、 $C_{18}MA$ の β_2 型結晶も三斜晶系であり、 T_{β} 型の副格子をもつ。ただし、 $C_{18}MA$ の副格子の方が $C_{18}A$ のそれより僅かに大きいことは、分子充填に対する α 位の CH_3 基の影響であり、上述のように $C_{18}MA$ の β_2 型結晶の融解エントロピー変化 $\Delta_{fus}S$ が $C_{18}A$ の $\Delta_{fus}S$ よりも14 J K⁻¹ mol⁻¹だけ小さいことに対応していると考えられる。なお、 $C_{18}MA$ の β_1 型結晶のX線回折図はまだ得られていないが、 $C_{18}A$ のそれとはほぼ等しいと考えられる。

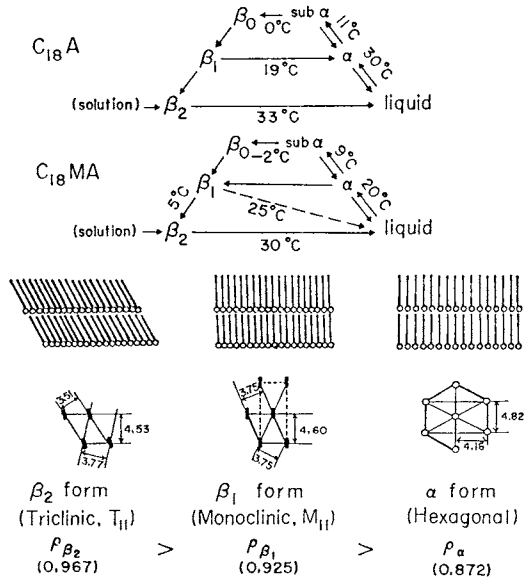


Fig. 9. Phase transition behavior of octadecyl acrylate and methacrylate, and molecular arrangements and subcell dimensions in the α , β_1 and β_2 form crystals.

VC_{18} の場合も前二者と同様に、 α 型結晶では短面間隔4.18Åに対応する回折線が1本だけ現われ、IRスペクトルも溶融状態のそれに等しい。従って α 型結晶は分子軸のまわりの回転が許容されている六方晶系構造である。高純度試料を一度融解した後冷却固化して得られる β_1 型結晶は、メタノール溶液^{10,11)}またはアセトン-水(1:1)混合溶媒を用いて結晶化させた試料のX線回折図とほとんど一致し、2本の短面間隔回折線(3.70と4.15Å)と単層構造の層間距離に対応する26.4Åの長面間隔回折線が現われた。なお、IRスペクトルは α 型結晶のそれとよく類似している。Morosoffら¹⁵⁾がアセトン-水(1:1)混合溶媒を用いて作成した単結晶についてWeissenberg写真法で研究した結果と同様に、 β_1 型結晶中においては VC_{18} 分子の長軸(29.4Å)を層面に対して約63°傾斜させて、炭化水素鎖のジグザグ面を互に平行に配列している(単斜晶系、 M_{β} 型副格子)と結論される。これに対し、アセトン、 n -ヘキサン、エタノールなどの通常の溶媒を用いて作成した β_2 型結晶のX線回折図には長面間隔(26.3Å)に対応する一連の回折線が極めて強く現われた、このことから β_2 型結晶は大きく発達した層面をもつ板状結晶であり、 VC_{18} 分子は長軸を層面に対し約63°傾斜させて極めて密に充填しているものと推定される。ところが β_2 型結晶の場合は、副格子に関する情報を提供する短面間隔の回折線が不明確であるために、X線回折の測定結果だけから β_2 型結晶中の VC_{18} 分子の配列・充填状態を決定することはできない。そこでIRスペクトルを調べてみると顕著な特徴が観察された。すなわち、 CH_2 基のはさみ振動の吸収帯が1473と1463 cm⁻¹に分裂し、 CH_2 基の横ゆれ振動の吸収帯が729と719 cm⁻¹に分裂し、さらに1340-1180 cm⁻¹の範囲に9本のプログレッションバンドが現われた。これらのIRスペクトルの特徴^{12~14)}から、 β_2 型結晶においては斜方晶形で炭化水素鎖のトランスジグザグ面が互に直交した O_L 型の副格子をもつと推定される。 VC_{18} の相転移の挙動ならびに各結晶形における分子の配列状態および副格子の模式図をまとめてFig.10に示す。

さらに、Fischmeister¹⁶⁾のプログレッションバンドに関する研究によれば、長鎖部分のジグザグ面にC=O伸縮振動の遷移モーメントの方向がほぼ一致するときに、直列する CH_2 基の縦ゆれ振動の吸収帯が長鎖に直結するC=O基の伸縮振動により著しく強められて一連の吸収帯として観察される。そして、 CH_2 基に末端の CH_3 基を加えた数 n が偶数の場合は $n/2$ 本、奇数の場合は $(n+1)/2$ 本のプログレッションバンドが現われる。したがって、 β_2 や β_1 型結晶は層面に対する分子鎖の傾きの程度は等しいが、長鎖部分のコンホメーションに相違があると推定される。すなわち、 β_2 型結晶中では VC_{18} 分子

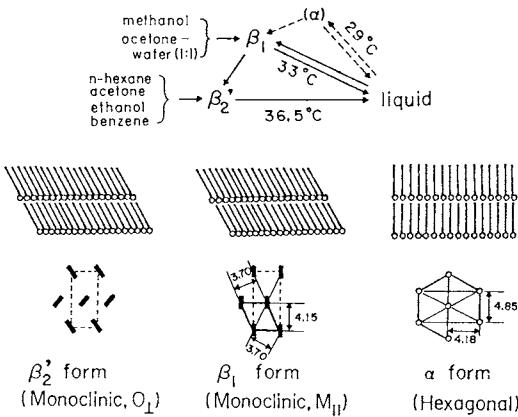
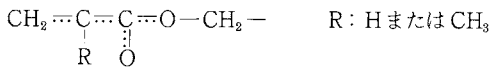


Fig. 10. Phase transition behavior of vinyl stearate, and molecular arrangements and subcell dimensions in the α , β_1 and β_2^* form crystals.

はほぼ完全に伸びた状態(全 trans 構造)にあるが、 β_1 型結晶ではC=O基が長鎖部分のトランスジグザグ面から17°以上ずれているか、または炭化水素鎖の一部にねじれ(gaushe 構造)が入っていると思われる。

最後に、重合官能基中に共役二重結合系を含む $C_{18}A$ や $C_{18}MA$ の示す多形現象と共役系を含まない VC_{18} の示す多形現象の違いについて考察してみる。前二者では安定形が $T_{//}$ 型副格子をもつ β_2 型であり、高純度試料でも α 型を示し、 $\alpha \rightarrow \beta_0$ 転移の際に官能基だけ二軸配向したsub α 型結晶を経由する。これは下記のような共役二重結合系を形成〔注1〕していることに関連していると考えられる。



つまり、 $C_{18}A$ や $C_{18}MA$ ではエステル結合部分のコンホーメーションの自由度が低下し、官能基は柔軟性の少ない平面的な原子団として挙動するためにsub α 型を示す。そして官能基にとっての最適配列状態が炭化水素鎖にとっての最適状態と異なるために高温域においては両者の妥協として六方晶系の α 型を示すと考えられる。これは結晶形の異なる不純物の混入により α 型が安定化する現象と類似している。温度の低下とともに β_0 および β_1 型を経由し、最終的に主として官能基原子団にとって充填効率がよい $T_{//}$ 型副格子をもつ β_2 型結晶へ転移する。これに対し、 VC_{18} ではエステル部分の回転の自由度が大きいので、融解試料を冷却するとまず炭化水素鎖の充填効率がよい β_1 型結晶を形成し、続いて炭化水素鎖の充填密度が高い O_{\perp} 型副格子をもつ β_2^* 型結晶へ転移するのであろう。いずれにしても、結晶中の分子充填の型を決

める要因は、官能基の大きさ、極性およびコンホーメーションの自由度であるが、次節で述べるように炭化水素鎖の長さも重要な役割を演じている。

3.3 多形現象に及ぼす炭化水素鎖の長さの影響

アクリル酸長鎖エステル系列のDSC曲線をFig.11に示す。アクリル酸エイコシル($C_{20}A$)についてDSC曲線を測定し、X線回折とIRスペクトルの測定結果と合わせて総合的に検討してみると¹⁷⁾、 α , sub α , β_0 および β_1 型結晶は $C_{18}A$ と同様に観察されるが、高融点で安定形の β_2 型結晶が溶液から結晶化させた場合でも得られないことがわかった。この理由は明らかでないが、炭化水素鎖が長いために長鎖部分の充填効率がよい単斜晶系の β_1 型が安定形となり、官能基部分にとって好都合な三斜晶系の β_2 型を示さなくなったものと考えられる。一方、 $C_{18}A$ より炭化水素鎖が短いアクリル酸ヘキサデシル($C_{16}A$)のDSC曲線は、昇温曲線の形が少し異なる点を除けば $C_{18}A$ の曲線によく類似しており、 α , sub α , β_0 , β_1 および β_2 型の結晶形を示し相転移の挙動も同様であると推定される。アクリル酸テトラデシル($C_{14}A$)では、融解試料を冷却すると α 型への結晶化に対応する発熱ピークに続いて比較的大きい発熱ピークが現われる。したがって $C_{14}A$ は α , β_1 および β_2 型の3種の結晶形を示すものと推定される。さらに鎖長の短い $C_{12}A$ では昇温、降温曲線とも単独ピークが現われた。しかし、冷却曲線上の発熱ピークの外挿開始点と加熱曲線上の吸熱ピークの外挿開始点は約10°も隔っており、冷却過程でまず α 型に結晶化し、それと同時に β_2 型へ転

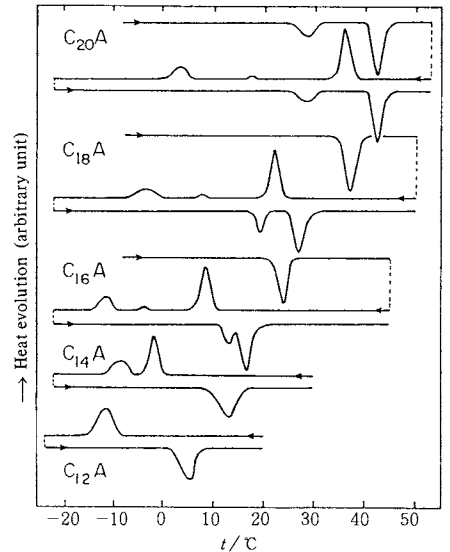


Fig. 11. DSC curves for *n*-alkyl acrylates. Scanning rate: 2°C min⁻¹.

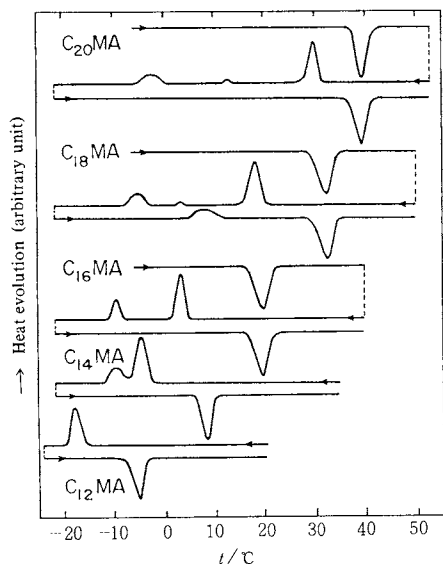


Fig. 12. DSC curves for *n*-alkyl methacrylates. Scanning rate: 2 °C min⁻¹.

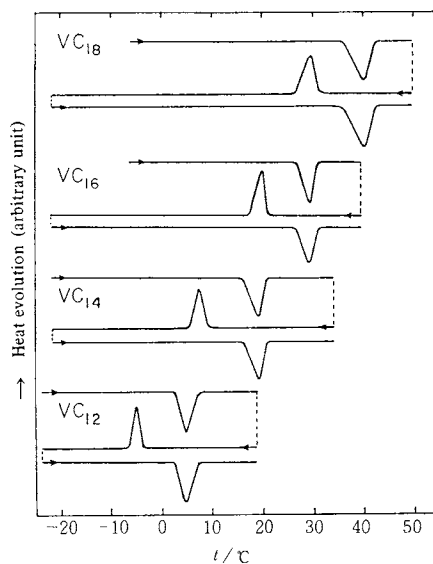


Fig. 13. DSC curves for vinyl esters of long-chain fatty acids.

移するものと推定される。

次に、メタクリル酸の長鎖エステル系列のDSC曲線をFig.12に示す。メタクリル酸エイコシル(C₂₀MA)のDSC曲線はC₁₈MAのDSC曲線によく似ており、 α 、sub α 、 β_0 、 β_1 および β_2 型の5種の結晶形を示し、相転移の挙動も類似していると考えられる。しかし、 $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ 転移に相当する発熱ピークが再加熱の際に観察されない点、および β_1 型がかなり安定化して β_2 型へ転移するのに室温(20°C付近)で2~3日を要することがC₁₈MAと異なる。なお、 β_1 型結晶が準安定であるためにX線回折測定から β_1 型の存在を確認できた¹⁷⁾。一方、鎖長の短いメタクリル酸ヘキサデシル(C₁₆MA)は α 、 β_1 および β_2 型の3種の結晶形を示すが、sub α 型は観察されなかった。メタクリル酸テトラデシル(C₁₄MA)も同様に3種の結晶形を示すが、 α 型結晶の形成後に速やかに β_1 型を経由して β_2 型に転移した。メタクリル酸ドデシル(C₁₂MA)はC₁₂Aと同様に α 型と β_2 型の2種の結晶形を示す。 α 型は不安定であるが、放射線固相重合における反応性の温度変化から-17°C以下では長鎖分子の再配列が阻害されるために α 型が長時間安定に存在することがわかった^{4,5)}。

Fig.13に長鎖脂肪酸のビニルエステル系列のDSC曲線を示す。パルミチン酸ビニル(VC₁₆)はVC₁₈と同様に β_1 型と β_2 型の結晶形を示す。なお、融解試料を冷却して β_1 型結晶を得た直後に再加熱するとダブルピークが現われ、低温側と高温側のピーク面積比は冷却する下限温度および走査速度により著しく変化した¹¹⁾。低温側お

よび高温側のピークはそれぞれ β_1 型および β_2 型結晶の融解に対応する。さらに鎖長の短いミリスチン酸ビニル(VC₁₄)およびラウリン酸ビニル(VC₁₂)もDSC曲線上のピークは昇温、降温とも単独であるが、結晶化ピークの外挿開始点と融解ピークの外挿開始点が約10°C離れていることから、 β_1 型と β_2 型の2種の結晶形を示すと考えられる。この系列はVC₁₈からVC₁₂までDSC曲線の形がよく類似し、単純に鎖長の減少とともに低温側へ移動している。

上記3系列の長鎖ビニル化合物の多形現象の模式図をFig.14にまとめて示す。共役二重結合系を官能基部分に含むアクリル酸やメタクリル酸の長鎖エステルは結晶形の数が多く、最高で α 、sub α 、 β_0 、 β_1 および β_2 の5種、相転移の挙動も複雑である。六方晶系の α 型は両系列の全ての化合物に現われ、三斜晶系の β_2 型はC₂₀Aを除く全てに現われる。準安定形で単斜晶系の β_1 型、層面に対してほぼ垂直であるが二軸配向していると推定される β_0 型、官能基部分だけ二軸配向しているsub α 型は炭化水素鎖が十分に長くなければ現われない。これに対し、共役系を含まないビニルエステル系列は結晶変態が β_1 型と β_2 型の2種(不純物を含む場合は α 型を示すので3種)であり、相転移の挙動も比較的単純であり、長鎖の飽和炭化水素化合物のそれに近い。いずれの系列においても、炭化水素鎖が短くなるに従って準安定形が現われ難くなるので多形現象は単純になる。結局、分子間凝集エネルギーのうち炭化水素鎖の占める割合が十分に大きい場合は、極性基を含む重合官能基部分とのバランス

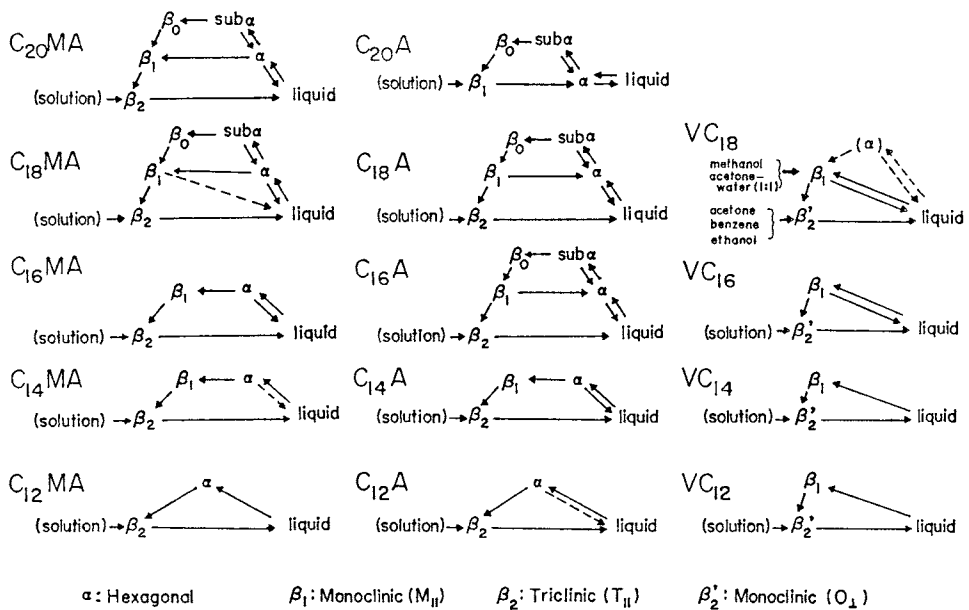


Fig. 14. Polymorphic behavior of long-chain vinyl compounds; *n*-alkyl methacrylates, *n*-alkyl acrylates, and vinyl esters of long-chain fatty acids.

が成立つので種々の中間状態をとり得るが、鎖長の減少とともに炭化水素鎖の寄与が減少して官能基部分にとって最適の分子配列を速やかに形成すると考えられる。

4. 結 言

長鎖化合物の多形現象を熱分析的に研究することにより比較的簡単に多くの成果が得られる。特にDSC曲線のピーク面積から $\Delta_{fus}H$ や $\Delta_{fus}S$ などの熱力学的パラメータを求めて定量的な考察を加えると、融点が接近した結晶変態を識別することができるので、多形現象の研究に推奨されるべき方法である。しかしながら、DSC曲線にピークまたは明確な曲折点を示さない固-固転移や、数日から数カ月も要するような極めて緩慢な相転移は、熱分析だけでは把握できないので、種々の温度におけるX線回折、IRスペクトルなどの測定結果を組合わせて総合的に研究する必要がある。

長鎖エステル類は比較的単純な分子構造の場合でも結晶多形を示し、官能基あるいは極性基の化学構造に依存して安定形および準安定形の結晶構造が変化する。また炭化水素鎖の長さも重要な因子であり、適当に長い場合に結晶変態の数が最も多い。従って固相重合反応に対する分子配列の効果を研究するためには、まず重合官能基およびその隣接部分の化学構造に関して、イオン重合性であるかラジカル重合性であるか、コンホーメーションの自由度、かさばり度などを考慮し、次に適当な長さの炭化水素鎖をもつ単量体を選定すればよい。なお、機

能性超薄膜の作成のために、特殊な機能性原子団を炭化水素鎖の種々の位置に含む長鎖単量体を分子設計する際に、1)重合官能基の近くに分子の屈曲性を増加させるような結合を導入する、2)機能性原子団の幾何学的な大きさおよび構造に応じて炭化水素鎖の長さを選定する、ことが必要である。

〔注1〕 $C_{18}A$ や $C_{18}MA$ のIRスペクトル(例えばFig. 8)を VC_{18} のそれと比較すると、 VC_{18} のIRスペクトル¹⁰⁾では $\nu C-O$ 、 $\nu C=C$ および $\nu C-O-R$ の吸収帯がそれぞれ1760、1648および1150 cm^{-1} に各1本ずつ観察されるのに対し、前二者では共役により二重結合性が低下するために $\nu C=O$ および $\nu C=C$ の吸収帯が長波長シフトし、さらに共鳴効果により π 電子の一部が隣接する $C-O-R$ 結合にもにじみ出るために $\nu_{as}C-O-R$ および ν_sC-O-R の吸収帯は短波長シフトしている。なお、 $\nu_{as}C-O-R$ は隣接する CH_2 基との相互作用により2本に分裂している。

文 献

- 1) 柴崎芳夫, 福田清成, 高分子, **26**, 702 (1977).
- 2) Y. Shibasaki, H. Nakahara and K. Fukuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 2387 (1979).
- 3) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 2947 (1979).
- 4) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Polym. Prep., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **20** (1),

- 427 (1979).
- 5) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **18**, 2437 (1980).
 - 6) Y. Shibasaki and K. Fukuda, "Thermal Analysis", Proceedings of the 7th ICTA, Vol. 2, Wiley, New York (1982), pp. 1517-1523.
 - 7) K. Fukuda, Y. Shibasaki and H. Nakahara, *Thin Solid Films* **99**, 87 (1983).
 - 8) E. M. Barrall, II and J. F. Johnson, "Thermal Characterization Techniques" (P. E. Slade, Jr. and L. T. Jenkins, ed) Marcel Dekker, New York (1970), p. 9.
 - 9) K. Larsson, *Ark. Kemi* **23**, 35 (1964).
 - 10) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochim. Acta*, **86**, 357 (1985).
 - 11) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochim. Acta, Special Issue*, **88**, 211 (1985).
 - 12) R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 116 (1961).
 - 13) M. Tasumi and T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* **43**, 1245 (1965).
 - 14) D. Chapman, "The Structure of Lipids by Spectroscopic and X-Ray Techniques", Methuen, London (1965), p. 237.
 - 15) N. Morosoff, H. Morawetz and B. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3035 (1965).
 - 16) I. Fischmeister, "Progress in the Chemistry of Fats and Lipids". Vol. 14 Part 3, "Infrared Absorption Spectroscopy of Normal and Substituted Long-Chain Fatty Acids and Esters in the Solid State", Pergamon Press, New York (1975), p. 118.
 - 17) 柴崎芳夫, 福田清成, 第 18 回熱測定討論会講演要旨集(1982), p.68.

N. B. S. の新しい標準物質と温度定点セル

- 1) Thianthrene (SRM 1656) 有機イオウ化合物用, 純度 99.7%, 価格: \$138/30g
- 2) Nicotinic acid (SRM 2151) N 含量 15% 未満の有機チッ素化合物用, 価格: \$139/25g
- 3) Urea (SRM 2152) N 含量 15% 以上の有機チッ素化合物用, 価格: \$139/25g

以上の 3 点は O₂ を酸化剤とする定容燃焼カロリメトリの装置, 分析方法, 計算の正常さをチェックするのに用いる。

- 4) Succinonitrile triple-point standard (SRM1970)
このセルの保証温度はコハク酸ニトリルの三重点温度 58.079°C で, 凝固法で直径 4.5mm 以内の温度計が校正できる。60g の純度 99.999+% のコハク酸ニトリルをホウケイ酸ガラス製セルに真空封入してある。価格: \$388
取扱店を通じて, または直接下記へ現在の価格を問合せ, 発注する。

Office of Standard Reference Materials
Room B311, Chemistry Building
National Bureau of Standards
Gaithersburg, MD 20899
U.S.A.

(阪大理 崎山 稔)

DSC による純度決定法の標準物質(再掲)

この程, アメリカ NBS より DSC を用いる純度決定操作の信頼性をチェックする為の標準物質のセット (SRM 1514) が発売された。このセットはフェナセチンの「純品」と, これに 0.7, 2 および 5 モル% の割合で p-アミノ安息香酸をドープした 4 種類の試料より成る。p-アミノ安息香酸の実際の量は液体クロマトグラフィで決定

し, 蛍光スペクトルで確認してある。入手方法は従来と同様に, 代理店を通ずるか, 前金で NBS の Office of Standard Reference Materials に申込む。1984 年夏時点の価格は \$92/set であるが, 予じめ問合わせる必要がある。(阪大理 崎山 稔)