

# ステアリン酸の融解挙動に及ぼす 試料容器の表面効果

柴崎 芳夫

(昭和63年7月6日受理)

## Surface Effect of Sample Pan on the Melting Behavior of Stearic Acid

Yoshio Shibasaki

Melting behavior of stearic acid, which contains a polar head group (COOH) at a end of long hydrocarbon chain, was investigated by the DSC measurement. It was found that heat of fusion increased up to two times of normal value, when the sample weight was smaller than 0.01 mg, and melting temperature decreased 3 ~ 5°C in the sample having smaller than 0.2 ~ 0.3 mg. The results can be attributed to the strong interaction between the oxidized surface layer of aluminium sample pan and the carboxyl group of stearic acid.

両親媒性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単分子膜を積層し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的な多形現象を示すことが多い<sup>1), 2)</sup>。一方、機能性有機超薄膜の研究が近年盛んになったが、超薄膜では表面エネルギーのためにバルク結晶に比べて同一層内の二次元的な分子間力が弱められる可能性があり、さらに基板表面のエピタキシャル効果により新たな結晶形が現われることも期待される。極微量の試料を用いて相転移挙動を解明するためには示差走査熱量計(DSC)による熱分析的研究が最も有効であるが、試料の微量化に伴って相転移の促進や準安定結晶形の消失など容器表面の影響と考えられる新たな問題が生じると思われる<sup>3)</sup>。本研究では、極性の強いCOOH基を鎖端にもつステアリン酸のDSC測定を行い、融点および融解熱の試料量依存性から容器の表面効果を検討し、極微量の場合には異常な融解熱を示すことを見出したので報告する。

試料のステアリン酸(旭電化KK提供)はメタノール溶液から再結晶を11回繰返して精製した。メトラー微量天秤AE163型を用いて秤量した0.01~2mgの試料をAl製のパンに入れ、Al製のカバーを用いてシールした。DSC装置はセイコー電子工業製のDSC-20型(感度±100

μW)と100型(感度±20μW)を用いた。

ステアリン酸のDSC曲線(DSC-20型使用)をFig. 1に示す。1.90mgの試料を用いた場合(Fig. 1a)には吸、発熱ともにピークがきれいで再現性がよい。0.01mgという極微量試料を用いた場合(Fig. 1b)にはベースラインが乱れ、またRun 1に比べてRun 3や5はピークが小さくなった。ピーク面積から求めた融解熱と外挿開始温度(融点)を試料量に対してプロットすると、Fig. 2に示すように極微量の場合には顕著な変化がみられた。昇温過程で測定した外挿融解温度は0.2mg以下で低下し、降温過程での外挿固化温度は0.3mg以下になると徐々に低下した。これに対し、融解熱は0.03mg付近から増大しはじめて0.01mgでは急激に増大した。極微量領域での融解熱の異常現象を解明するために、高感度のDSC-100型を用いて0.36mg, 0.09mgおよび0.01mgの試料について測定したところ、Fig. 3に示すように外挿融解温度はほぼ同じであるが、試料量の減少にともないピークの頂点温度が低下してブロードになった。Table 1に示すように、0.36~0.09mgの範囲では融解熱が66.7 kJ mol<sup>-1</sup>であり、文献値(68.6 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>4)</sup>に比較的よい一致を示すが、0.01mgの場合には約2倍に増大した。In等による極微量領域における装置の感度の検定は行っていないが、極微量の場合に急激に感度が増大する可能性は少ないと思う。また、天秤の限界感度での秤量であるから試料の秤量誤差も考えなければならぬが、Table 1に示すごとく、試料1から3までいずれも大きい融解熱を与えたので、これは一つの事実として受けとめざるを得な

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

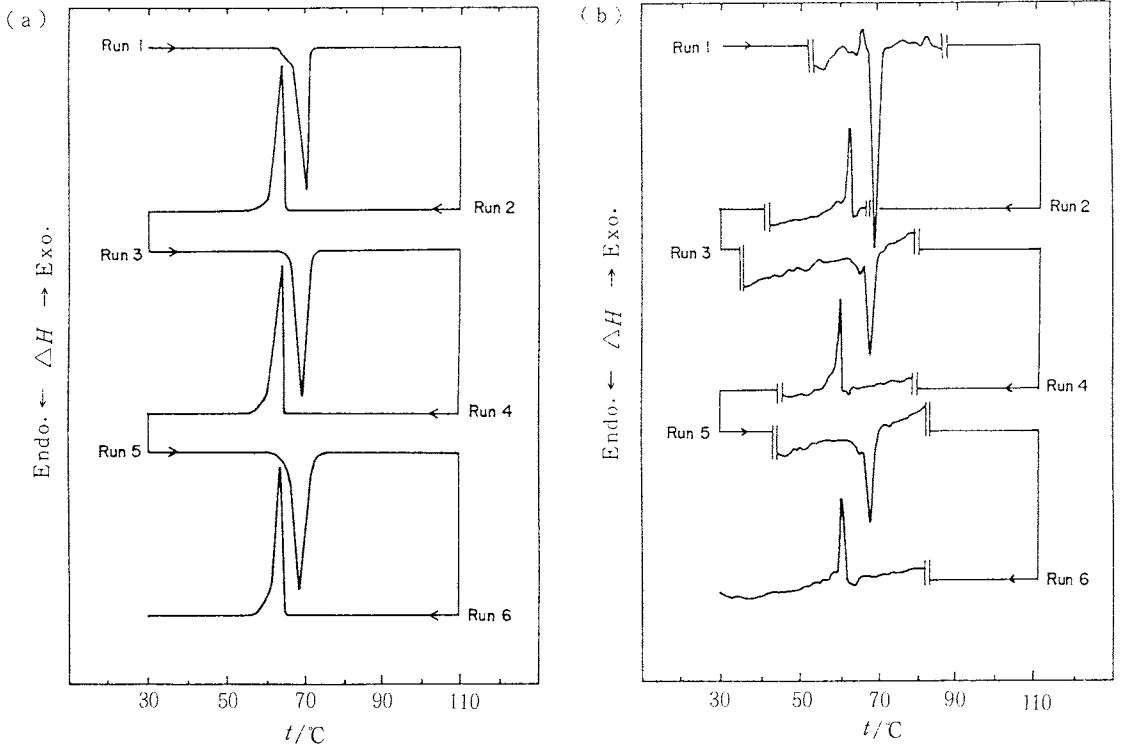


Fig. 1 DSC curves of stearic acid. DSC 20, Al pan. Scanning rate:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

(a) Sample weight: 1.90 mg, (b) Sample weight: 0.01 mg,  
DSC range: 10 mV, DSC range: 1 mV (Run 1, 3, 5);  
2 mV (Run 2, 4, 6).

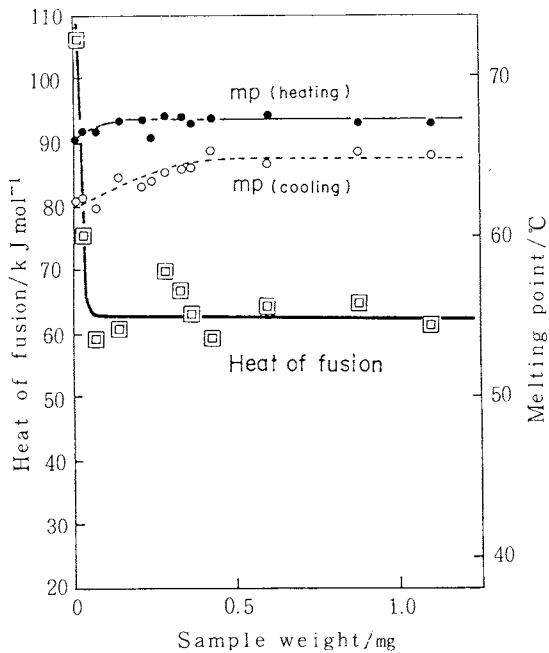


Fig. 2 Effect of sample weight on the melting behavior of stearic acid. DSC 20, Al pan. Scanning rate:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

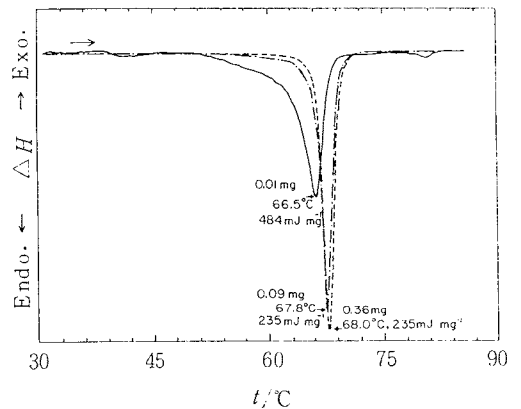


Fig. 3 DSC curves of stearic acid. DSC 100, Al pan. Scanning rate:  $5^{\circ}\text{C}$ .

Table 1 Changes of heat of fusion and peak temperature with minimization of sample weight.

Sample No.	Sample weight	$\Delta H$	Peak temperature
	mg	kJ mol <sup>-1</sup>	°C
1	0.01	142	67.1
2	0.01	113	66.9
3	0.01	137	66.5
4	0.09	66.7	67.8
5	0.36	66.6	68.0

DSC 100. Heating rate: 5°C min<sup>-1</sup>.

いであろう。ここで、容器の中にステアリン酸分子が層状に配列したものとして計算すると、0.01mgの場合の層数は約100層であり、通常の累積分子膜(Langmuir-Blodgett膜)の領域である。融点が低下し、融解熱が増大するのはAl製容器の表面とステアリン酸のCOOH基が強い相互作用を起こし、それにもなって炭化水素鎖の配列・充填状態が変化しているものと推定される。一例をあげれば、Ge板の表面に作成したLB膜において第1層のステアリン酸分子は六方晶形構造をとり、第2層以後は本来の結晶形である斜方晶系パッキングをしていることが報告されている<sup>5)</sup>。一方、Pimbleyら<sup>6)</sup>は、金属表面へのステアリン酸分子の結合エネルギーが、Ptでは127.6 kJ mol<sup>-1</sup>であるが、Niでは152.3 kJ mol<sup>-1</sup>に

増大すると報告している。PtとNiの差異が主としてNi表面の酸化被膜によると考えれば、本研究において観察された極微量試料を用いた場合の融解熱の異常な増大はAl容器の表面に形成されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜とステアリン酸との強い相互作用(化学反応を含む)に基づくと推定される。しかしながら、試料容器の表面効果の本質を解明するための詳細な研究は今後の課題である。

高感度DSCによる測定をして下さったセイコー電子工業科学機械事業部の方々に深く感謝します。

### 文 献

- 1) 柴崎芳夫, 熱測定 **12** (3), 116 (1985).
- 2) 佐藤清隆, 日本結晶成長学会誌 **11** (4), 157 (1984).
- 3) Y. Shibasaki, K. Fukuda, *Thermochimica Acta* **123**, 191 (1984).
- 4) W.S. Singleton, T.L. Ward, F.G. Dollear, *J. Am. Oil Chemist' Soc.* **27**, 143 (1950).
- 5) F. Kimura, J. Umemura, T. Takenaka, *Langmuir* **2**, 96 (1986).
- 6) W.T. Pimbley, H.R. MacQueen, *J. Phys. Chem.* **68**, 1101 (1964).