

高分子モデル化合物の熱分析

—*n*-アルカン結晶について

高見沢 徹一郎

(平成元年5月12日受理)

Thermal Analysis of Model Compounds of Polymers — On *n*-Alkane Crystals

Kanichiro Takamizawa

In order to obtain a comprehensive understanding of polyethylene crystals, *n*-alkanes have been examined as model compounds. It has become apparent that the phase transition and related thermal behavior of *n*-alkane samples have remarkably been affected by the existence of homologues. At first, it is described on the crystalline structure of low molecular weight polyethylene fractions formed in dilute solution. By the presence of molecular weight distribution in the fractions, bicomponent crystals were obtained; one was extended-chain crystal, the other was once folded-chain crystal. Thermal analysis was proved to be useful in characterization of the bicomponent crystals. In order to get a precise information of chain folding phenomena, it was necessary to prepare the monodisperse samples having exact molecular weights corresponding to *n*-alkanes, although it was difficult to synthesize pure and long *n*-alkanes. It has been known that folded-chain crystals exhibit thickening when they are maintained at a temperature below their melting point. It was suggested that this phenomena seemed to correlate to solid-solid transitions of higher *n*-alkane crystals. The high temperature phase showed a gradual structural changes during heating process by X-ray measurement, although it was difficult to discern the change on DSC curves. Transition temperatures and entropies of pure odd *n*-alkanes from heneicosane to tritetracontane are given as a function of carbon number per molecules.

1. 序 論

鎖状のモデル化合物で構成される分子結晶を対象とする研究は高分子結晶をめぐる諸問題の解決への一つのアプローチとして有効である。液体または溶液状態での高分子については高分子性それ自身に注目しなければならないのに対し、結晶では、高分子・低分子を問わず、その完全性がまず問題となる。従って、理想結晶が得られ易い低分子量同族体またはオリゴマーに関する研究が役

割を果たすこととなる。

最も典型的なモデル化合物として、ポリエチレンに対する *n*-アルカン、 $H(CH_2)_nH$ が挙げられる。その研究は物性、構造、分子運動などあらゆる分野に及んでいるのは周知のことであろう。両者はほとんど同一の副格子構造をもっているので、構造的には同形として取り扱いは得る。本報告の主題である熱分析を対象としても、幾つかの題目について長い研究の展開がある。その一つとして、モデル化合物の熱力学量、即ち平衡融点、融解熱等の炭素数 *n* 依存性から高分子理想結晶の熱力学量を推定することが挙げられる。これら諸量の正確な値は実在高分子結晶の特性化、また結晶化解析に不可欠のものである。その際、*n* 無限大への外挿法の理論的根拠も問題となる。また一般に、高分子結晶の融解は広い温度範囲にわたって前駆融解挙動を示す。低分子量同族体の

九州大学工学部応用理学教室：〒812 福岡市東区箱崎6丁目10-1

Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, Japan 812

熱挙動の知見に基づいて、前駆融解の本質を調べることも出来よう。

我々の研究室では、ポリエチレン結晶の熱力学的研究から次第に n -アルカンの研究へと展開を行ってきた。本総合論文ではこの点を中心に論じたい。現在、 n -アルカン以外に高分子液晶モデル化合物も我々の研究対象である。主鎖型高分子液晶は剛直性のメソゲン基と屈曲鎖との繰り返しからなる。屈曲鎖の両末端にメソゲン基をもつ化合物はこのモデルとなり、屈曲鎖の炭素数およびメソゲン基の種類の間数として、液晶相発現の機構を調べることができる。この問題についての総括は別の機会にゆずる。

ポリエチレンから n -アルカンへの我々の研究の展開の特色は試料の同族体純度の向上にあった。屈曲性高分子の結晶化の特長は分子鎖の折りたたみにある。のびきりから折りたたみの遷移鎖長領域にある試料を、分子量分布の極めて広い直鎖ポリエチレンから分別操作を繰り返して作製することから始まった。試料の持つ鎖長分布のため、折りたたみの詳細についての知見が得られないので、長鎖 n -アルカンを合成することに踏み切った。その合成経路での収率を考慮すると、得られる試料の同族体純度に妥協が生ずる。また、構造的研究にはかなりの量の試料を必要とする。結局、超高純度ではあるが、短鎖長の試料について確実な情報を得て、次第に長鎖長試料を調べるという回り道をとって、研究は進行している。

2. 伸びきり鎖結晶から折りたたみ鎖結晶

我々が低分子量ポリエチレン分別物の希薄溶液結晶化の研究を開始した時点では、 n -アルカンとしては炭素数 100 のものが最も長く¹⁾、分子鎖はのびきった状態で結晶化するとされていた。当時、単分散の長鎖 n -アルカンの合成など全く不可能と考え、数平均分子量 1560 ~ 4350 にわたる分別試料を、非常な手間を掛けて、作製した。これら試料の分布の尺度 M_w/M_n は 1.01 から 1.03 程度と推定され、分別物としては充分鋭い分布であったといえる²⁾。三種の溶媒を用い、0.07% 溶液より等温結晶化し、その温度で濾別して作製した単結晶マットについて X 線長周期を測定した。溶液結晶化での分別効果を考慮して、各区分に対し、40 ~ 90 時間後の結晶化率が 90% 以上となる結晶化温度を選んだ。X 線長周期と分子量（または炭素数）との関係を図 1 に示す。図中の点線は平均鎖長より算出した、折れたたみ数、 $f=0, 1, 2$ に対応する層厚³⁾である。ただし、折れたたみ部分の結晶層厚への効果は考慮されていない。大局的にみて、ポリエチレン希薄溶液結晶化物は分子鎖の整数折りたたみによる

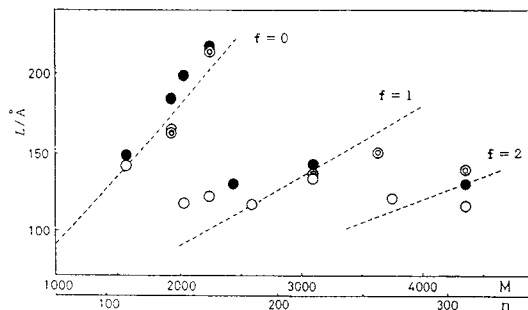


Fig. 1 Plot of crystallite thickness of low molecular weight polyethylene fractions as a function of molecular weight (or number of carbon atoms); crystallized from dilute solution in *p*-xylene (○), *n*-hexane (⊙), and isoamyl acetate (●). Numeral denotes the number of sharp chain folds.

高次構造をとることが強く示唆される。ただし、伸びきり鎖から $f=1$ の折れたたみ鎖への遷移領域では実測値は計算値との間にかなりのずれを示す。このことに対する最大の要因は試料中の分子量分布である。また、整数折りたたみ則が起こる臨界鎖長は結晶化溶媒に依存すること、すなわち結晶化が動力学的要因に支配されることが推測される。

分子量 2100 前後の区分の、*p*-キシレン溶液からの単結晶に関して整数折りたたみ則からのずれは約 20 Å (2 nm) と著しい。得られた結晶が均一でないことによるのであるが、その判定に熱分析が効力を発揮した。Fig. 2 a), b) に区分 M2020 (数値は分子量) の *p*-キシレン (PX) および酢酸イソアミル (IAA) 溶液からの単結晶の DTA 曲線を実線で示す。前者には主融解ピークの前に僅かに発熱が認められる。一方、平均鎖長に等しい L を持つ後者の DTA 曲線にはその兆候はない。発熱は加熱過程での融解—再結晶化に起因する。γ 線照射による非晶部分の架橋によってこれを抑制し、40 および 60 Mrad 照射物の融解曲線を破線と点線で示す。PX 単結晶は明瞭な二つのピークを与える一方、IAA 単結晶には照射による変化は認められなかった。後者は X 線長周期との関係から伸びきり鎖結晶だけからなるのに対し、前者の試料には安定度を異にする結晶、すなわち伸びきり鎖結晶と折りたたみ鎖結晶が共存している。この現象は試料中の分子量分布と臨界鎖長に関連した結晶化分別によるものと解釈された。

比 $M_w/M_n = 1.01$ は分布として非常に鋭いといえるが、平均炭素数 144 の上記区分で、その 90% 重量が炭素数 50 にわたって分布していることを意味する。したがって、上記の研究を展開し、臨界分子鎖長の結晶化条件依存性

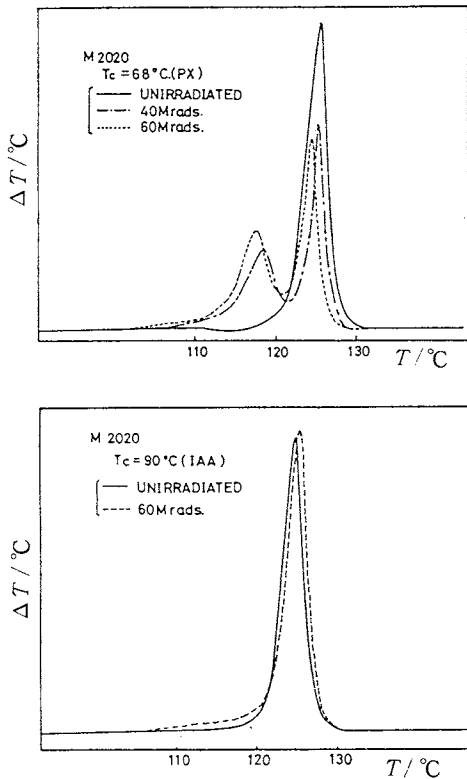


Fig. 2 DTA curves of solution grown crystals of M2020 fraction and γ -ray irradiated crystals. a) crystals crystallized from *p*-xylene and b) from isoamyl acetate solution.

や、折りたたみ構造の詳細などについて知見を得ようとするとき、試料の持つ分布が障害となる。完全に単分散の試料を得るのが不可欠である。

低分子量ポリエチレン分別区分を用いた、この方向の仕事として、Mandelkernらによる塊状結晶化の研究が挙げられる³⁾。彼らの試料の M_w/M_n 比は1.04～1.09であったが、分子量4000および5600の区分は結晶化温度の僅かな差で融点の不連続変化を示した。この場合でも、確定した結論を得るにはより分布の狭い試料、さらには単分散試料が必要である。

単分散の高級 n -アルカンを得るため、我々が最初に採用したのは、Carothers等が1930年にすでに報告した⁴⁾、ポリメチレンジハライドのWurtz縮合法であった。GPC法の開発により同族体の分離はより良好になったと考えた。この方法はHeitz等によっても採用された⁵⁾。同族体分離のためには、ジハライドの炭素数を増加するのが望ましい。1,20-ジヨードアイコサンまたは1,40-

ジヨードテラコサンと対応するモノヨード化物との混合物を縮合した⁶⁾。カラム分別後さらにGPC分取を行った。GPCの試料注入量は一回当たり0.01 g以下であり、自動注入・分取装置を持たない当時は、希薄溶液結晶化を調べるに必要な量を集めるのは困難であった。合成した n -アルカンの炭素数は60, 80, 100, 120および160であり、融点の圧力依存性を報告した。出発原料の精製が充分ではなかったため、これら試料の純度には問題が残されている。〔以下、高級 n -アルカンを n を炭素数として C_n と略記する。〕Grubbによる n -アルカン融点の外挿に関する報告で C_{160} の融点が低すぎることが指摘された⁷⁾。GPCの分離効率および原料純度がその要因であろう。

二官能性の単量体から出発して高級 n -アルカンを合成し、その結晶化特性を調べる研究が最近報告されている。Wegner等は両末端にアセチル基を持つポリメチレンをカップリングさせ、同族体を吸着カラムで分離後、水素添加を行い最長 C_{384} の n -アルカンを得た⁸⁾。彼らは伸びきり鎖から丁度1/2層厚の折りたたみ鎖結晶への遷移は観測されなかったと報告した。一方、Whiting等により ω -ヒドロキンドデカン酸を出発物質とする、新しい鎖延長法が提案され、炭素数102～390の5種の n -アルカンの合成が報告された⁹⁾。希薄溶液および塊状結晶化のいずれにおいても、結晶層厚は結晶化温度により変化するが、それらは鎖長の整数逆数に対応することが見出された¹⁰⁾。溶液結晶化では C_{150} で折りたたみが始まるとの観測は、我々の分別試料に関するデータとほぼ一致する。整数則の関係は更に詳細に確認され、分子鎖は半分に鋭く折れたたまれていると主張された¹¹⁾。Wegner等の試料には同族体の混入の可能性もあるが、長鎖長物の高精度の純度検定が極めて困難な現状では、結論に到るのは容易ではない。

3. n -アルカン結晶の固相-固相転移

伸びきり鎖結晶から折りたたみ鎖結晶への遷移は高分子結晶の中心課題である折りたたみ現象に密接する重要な問題である。この他、折りたたみ鎖結晶の層厚が融点よりかなり低温から厚化を示し、しかもその変化が可逆であるという、通常の結晶の概念では律し切れない現象もある。これら諸問題を直接取り扱う以外に、副格子構造が等しい n -アルカン結晶の性質自身についての理解を深めることも役に立つと考えられる。

短鎖長の n -アルカンが、副格子構造を変化する回転相転移以外に、副格子を変化しない固形-固相転移を融点近傍に示すことが明らかになってきた。すでに1955年、Shaererは C_{27} と C_{36} についてこの種の転移を見出し

ていたが、*n*-アルカン結晶の一般的特性と論ずるまでに到らなかった¹²⁾。Sullivan等はX線長周期の温度変化の研究を通して、この固相転移を*n*-アルカン結晶のメチル末端面と分子鎖軸との傾斜角が変化する、“Tilt Transition”として一般化した^{13,14)}。ただし、転移はかなりの温度幅に渡っていると報告している。Shaerer等の研究はこの固相転移を調べるには高純度試料の使用が非常に重要であることを示唆した。

この種の固相転移における構造変化の詳細は、C33についてStrobl等により明らかにされ¹⁵⁾、以後の急速な*n*-アルカン結晶研究の展開の基礎となった。その結晶構造の模式図および相転移を示すDSC曲線をFig.3に示す。DSCは塊状結晶化物について熱流束型装置で測定され、昇温速度は30K/hである。室温安定の斜方晶(略称A)から単斜晶Aa(B)、単斜晶A2(C)を経て回転相(H)に到る。A、B、およびC相いずれの副格子も図中に示す斜方晶型であるが、B相では層の重なりに変化が生じ、C相になるとメチル末端面は鎖軸に対し傾斜する。C相への変化では分子鎖の平行移動を伴うので、単結晶表面にb軸方向に縞模様が入るのが、光学顕微鏡オーダで認められた。ここで、この分子鎖の平行移動は高

分子単結晶ではすべり拡散運動と称されている現象に対応するものと思われる。

これら固相転移の本質を理解する方法として、相転移の熱力学量と炭素数との実験的關係の確立が挙げられる。それには、高純度の*n*-アルカン試料が必要となる。先に述べた、同族体合成法では純度に問題があるので、ReinhardとDixon¹⁶⁾による鎖延長反応を採用することとした。彼らは臭化アルキルとカルボン二酸塩化物からブレイズケトン反応によってジケト物を得、これを還元して*n*-アルカンを、最も長鎖の試料としてC94を合成した。この試料の物性は幾つかの研究グループで調べられている。Wurtz縮合とは異なり、偶・奇いずれの*n*-アルカンの合成も可能となる。我々は幾つかの*n*-アルカンを合成し、その固相転移についてDSC法およびX線法により検討を加えた^{17,18)}。多段減圧蒸留で精製した原料を用い、ガスクロマト法による同族体純度として99.9%以上の*n*-アルカン試料を得た。FID検出は $10^6 \sim 10^7$ のダイナミックレンジを持つので、極微量の同族体の検出も可能である。ただし、ガスクロ・カラム等の進展に伴う検出感度の上昇により、旧い純度の値が書き換えられねばならない宿命がある。

奇数*n*-アルカンC33、C37およびC45のDSC曲線をFig.4に、長周期の温度変化をFig.5に与える。測定試料はいずれも希薄溶液結晶化物である。DSC測定は熱補償型装置により5K/minの走査速度で行った。Fig.4では、微小な固相転移ピークを明瞭に示すため、融解および回転相転移ピークの上を省いてある。X線長周期はB相領域で10~20pmの増加を示したのち、C相領域で低下する。Sullivan等の記号¹⁹⁾にしたがってメチル末端面の傾斜特性を表示するとM101であり、面の傾斜はa軸に沿っている。この構造はC相に対応する。X線長周期測定は充分熱平衡に到達後行ったが、C相領域での長周期の変化は完全には階段状ではない。この現象は転移速度にのみによるのか、現時点でも明確な解答は得られていない。

偶数*n*-アルカンの場合、事態は奇数のものより複雑となる。室温安定相は単斜晶であるが、急冷結晶化により、または微量の同族体の混入により容易に安定度の低い斜方晶が出現する。なお、この単斜晶は奇数高温単斜晶とは異なった構造、メチル末端面の傾斜がb軸に沿っているM011型構造である。C48について両構造のDSCおよびX線長周期の熱挙動をFig.6と7に示す。斜方晶は単斜晶より低温でC相で転移し、C相でのDSC曲線には二つの小さなピークが現れる。一方、長周期は連続的にM101から急傾斜型のM201へと移行する。ただし、長周期の変化をDSC曲線と厳密に対応させること

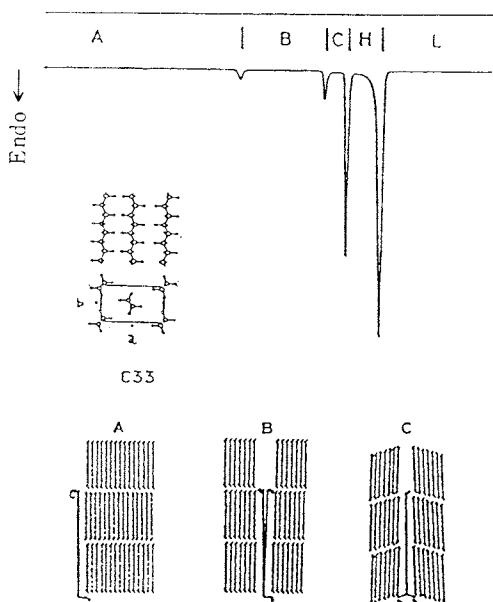


Fig. 3 DSC curve of *n*-Tritriacontane (C33) and schematic representation of corresponding polymorphs. A: orthorhombic, B: monoclinic Aa, and C: monoclinic A2 crystals. DSC was measured on 1 mg sample at a heating rate of 0.5 K/min.

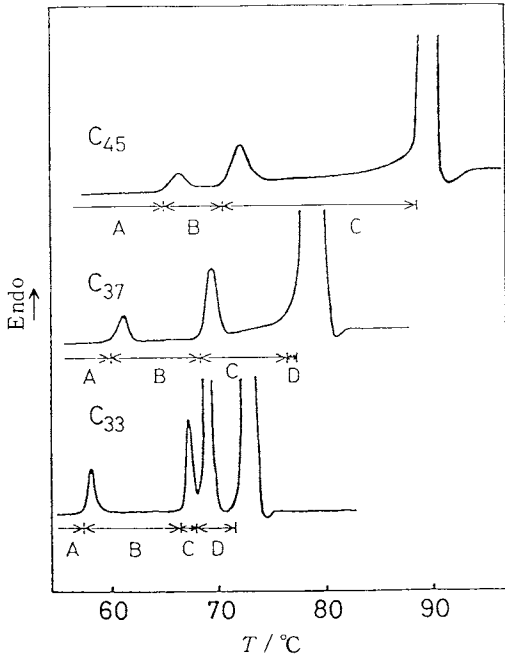


Fig. 4 DSC curves of C45, C37 and C33 crystals. DSC was measured on 1 mg sample at a heating rate of 5 K/min. Symbol A, B, C, and D denote the polymorphs.

はできない。室温単斜晶の固相転移は、模式的にM 011 → M 101 → M 201と考えられる。M 011 → M 101は傾斜面方向を異にする構造間の転移であり、直接変換できないので、固相転移の分子機構として興味がある。初期結晶形に拘らず、高温構造にはかなりの乱れが導入されよう。なお、長周期は融点直前ではほぼ同一となる。従って、乱れをもつ高温相を経由する融点は試料純度の影響を受けることが少ないであろう。現在迄の、*n*-アルカン融点データに余りばらつきのないことの要因となり得る。

さらに長鎖長のC61, C65およびC69になると、ガスクロ法による純度検定は不可能であるが、それらの同族体純度は前記試料と同程度と推定している。B相転移ピークは観測されず、C相ピークを示した後融解する。X線長周期の温度変化は、C48と同様に、C相構造は一意的ではないことを示している。鎖軸の傾斜はM 101型を越してM 201型を指向している。この連続的変化に対応してC相領域DSC曲線も滑らかである。DSCの転移温度と構造変化の対応もよくない。

一般にDSC測定において、固相転移温度は融点または回転転移温度にくらべて昇温速度の効果を受ける¹⁹⁾。その意味で、低走査速度での測定が可能で高感度のDS

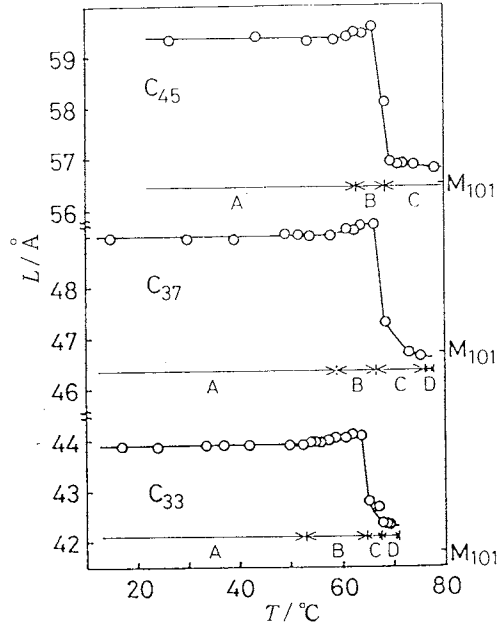


Fig. 5 Temperature dependence of crystallite thickness, *L*, for C45, C37, and C33 crystals. Calculated *L* value corresponding to the M101 structure is shown on right-hand ordinate.

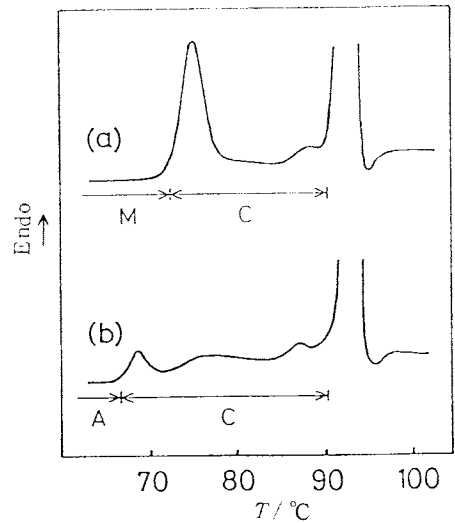


Fig. 6 DSC curves of C48, (a) in monoclinic and (b) in orthorhombic modification.

C装置が必要となる。

鎖状分子結晶が、一般に、前駆融解現象を示すとのUbbelohdeの主張²⁰⁾に対して、試料の同族体純度の向上

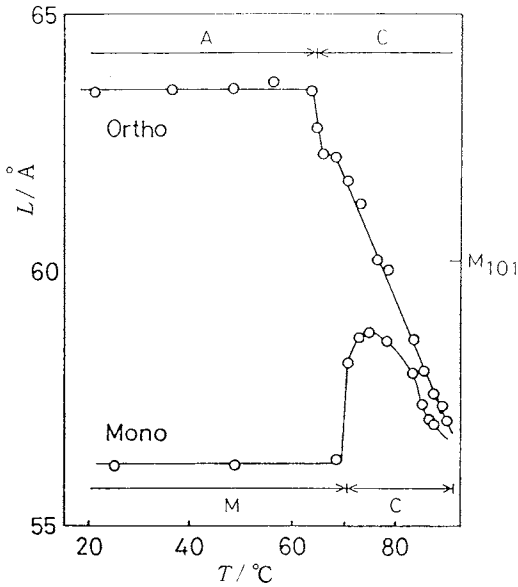


Fig. 7 Temperature dependence of crystallite thickness of C48 crystals of two modifications. Abbreviation in the figure means monoclinic and orthorhombic modification, respectively.

により固相-固相転移として理解されねばならぬ部分があることが明らかとなった。しかし、高温相の構造が連続的に変化し、一意に確定出来ないことは、再び前駆融解という曖昧な概念を導入することにもなる。一方、ピーク間の熱容量の大きい部分には相転移熱量が重畳し、熱分析での定量に難問が課せられたこととなる。これに関連して、回転相における構造変化も報告された^{21, 22)}。C23では、広角X線回折から構造変化も推測され、それに対応してDSC曲線に小さいか鋭いピークが重畳している²¹⁾。このような場合の転移熱量の正確な評価は今後に残された課題である。

以上論じてきた、偶・奇 *n*-アルカンの各種相転移温度と炭素数との関係を Fig. 8 に示す¹⁸⁾。固相転移温度としては、X線回折に何らかの構造変化が認められた温度を採用した。熱分析による値との関連はなお将来の課題である。ただし、融点と回転相転移温度とはDSC法によった。図中、三角印は偶数、丸印は奇数試料を表す。A→C相転移温度の炭素数依存性はC50程度を境としてかなり異なる。この転移では分子鎖の flip-flop 運動が役割を演じるとされている²³⁾。この鎖長域を境として分子鎖運動の様式が変化し、これが相転移温度の依存性の差として現れることも考え得よう。緩和現象での分子鎖運動の鎖長依存性としては、剛体棒から連鎖ねじれ運動

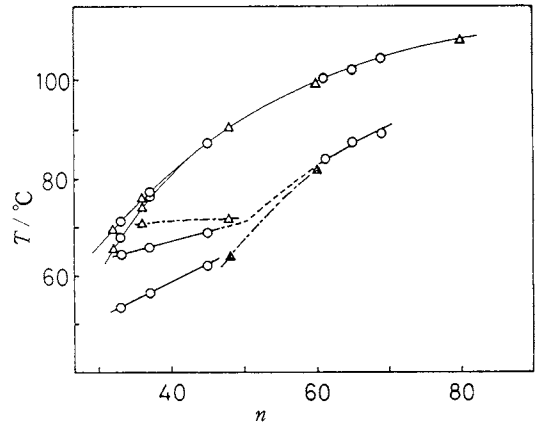


Fig. 8 Plots of transition temperatures of *n*-alkanes as functions of carbon number per molecule: fine solid line for melting and hexagonal transition; solid line for solid-solid transitions of odd *n*-alkanes; dashed line for solid-solid transition of even *n*-alkanes.

への変化として理解されている²⁴⁾。B相出現の上限に関する見方もメチレン連鎖の運動単位長に関連して興味がある。

4. より高純度の *n*-アルカン結晶の相転移

固相転移温度の炭素数依存性を確定しておくことは、転移の本質を理解する上で重要である。この観点から、同族体純度が正確に測定され、合成も比較的簡単な低鎖長領域の *n*-アルカンを調べることとした。前述のように、奇数試料は室温で斜方晶のみ出現するので、結晶多形の問題を避け得る。奇数 *n*-アルカン合成法として、カルボン酸塩化物からケテン二量体反応を経て、対称ケトンを得、これを還元する方法によった。反応の詳細は文献²⁵⁾に与えた。炭素数22まで、純度99%以上のカルボン酸が市販され、適切な原料となる。

分子蒸留により精製した *n*-トリデカン酸 (含有同族体 0.4%) から合成した C25 は 0.11% の C24 と 0.23% の C27 をと含み、そのDSC曲線には回転相転移の 1.5 K 下に B 相転移の明瞭なピークを観測した³⁵⁾。C25 での B 相の出現は同程度の純度の試料を用いた研究でも報告されている^{21), 26)}。なお、試料量を多くした測定から約 309 K に非常に微弱なピークが存在するのを見出した。これは Snyder 等の δ 転移²⁶⁾ に相当する。我々はこれを A' 転移と命名する。

試料純度を向上させるため、GPC 精製を行った。無極性物質では大きさによる分離によらざるを得ず、分離効

率に制約はあるが、GPC法を採用した。上記の混入同族体はC25 GPC 溶離ピークの幅の中に入ってしまうので、ピーク分画を繰り返して精製試料を得た³⁵⁾。Fig. 9 a) に GPC ピーク分画の様式を、b) に得られた各区分の DSC 曲線を描く。区分 2 では C27 が 0.5 % に濃縮され、A' 転移ピークの消失と B 相転移温度の低下が観測された。区分 3 と 4 は、全不純物量はいずれも 0.17 % であるが、後者は鎖長の C24 を含むだけである。画区分とも B 相転移ピークを示さないことが注目される。C25 は B 相転移を持つとの報告^{21, 26)} は同族体混入の効果によると結論できる。A' ピーク温度位置から鎖長同族体の方が転移温度に対する影響が大であることが示される。このように、固相転移について正確なデータを得るには、超高純度の試料を用いる必要がある。合成物を GPC 法で精製するのは分離効率の観点から限界がある。もし合成反応が同族体を生ずる副反応を伴わないならば、鎖長の短い出発物質の段階で同族体分離を行うのが望ましい。炭素数 22 迄の原料カルボン酸はエステルとして分取逆相クロマト法により完全に同族体を取り除くことが可能である。我々はこの精製に適した自動注入・分取装置を自作し²⁵⁾、これによる高純度 *n*-アルカンの合成に取り組んでいる。

固相転移を調べる DSC 装置としては、先に述べたように、低速走査速度でも高感度測定が可能なのが望ましい。国産装置の主流である熱流束型、とくに検出部にサーモパイルを用いた高感度型 DSC 装置はこの研究に適している。Fig. 10 に、同族体純度 99.99 % の C27 の DSC 曲線を示す。塊状結晶化 (冷却速度 6 K/h) 試料を 30 K/h で測定し、通常の表示とともに拡大記録も与えた。試料量 1 mg で 0.2 kJ/mol の A' ピークを検出し得た。回転相領域ではベース・ラインからのずれも大きく、複雑な形状を示している。

C25 中での同族体の効果をさらに定量的に確認するため、高純度 C27 試料に炭素数が一つだけ異なる C26 および C28 を 0.5 モル% 混入した試料の拡大 DSC 曲線を Fig. 11 に示す²⁵⁾。層状結晶を与える鎖状分子では短鎖同族体は空孔欠陥を、長鎖同族体は挿入型欠陥を生ずるのであろう。後者の方が不安定であり、固相転移温度を大きく低下させる。

低鎖長域の *n*-アルカンの各種相転移温度を炭素数の関数として Fig. 12 に示す。融点は毛細管法によりほぼ平衡状態で決定し、DSC 転移温度はこの融点に準拠して校正した。DSC 測定条件は C27 の場合と同じである。また、転移熱量は In と Ga より校正した。A → A' 転移は C41 では消失する。A' → B 及び B → C 転移温度の炭素数依存性は、Fig. 8 の X 線データに基づいた関係と、今回の熱データにも拘らず、ほぼ対応する。C 転移温度一

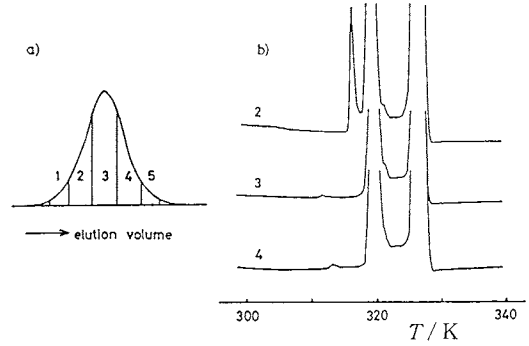


Fig. 9 a) GPC elution curve for C25 sample and separation scheme for fractions. Numeral is the fraction number. b) DSC curves for the corresponding fractions crystallized in bulk at 0.625 K/min. Heating rate is 5 K/min. Sample size, 4 mg.

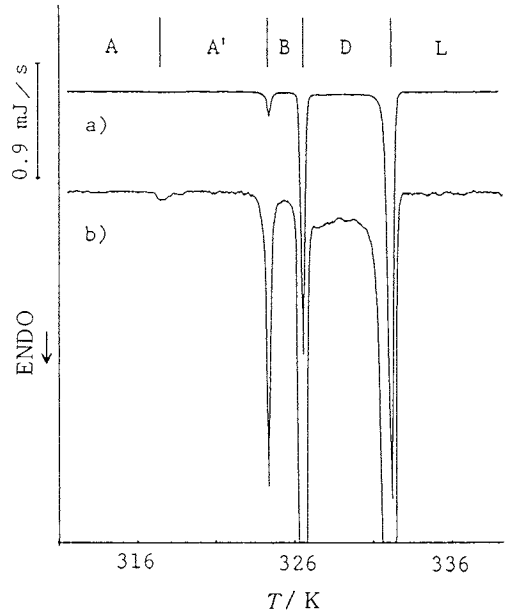


Fig. 10 DSC curves of C27, crystallized in bulk at a rate of 6 K/h. Heating rate, 0.5 K/min. Sample size, 1 mg. a) Normal drawing and b) enlarged drawing.

炭素数の関係は、この炭素数領域では小さいことが事実となった。Broadhurst の整理によれば、回転相は C43 まで出現するとなっているが²⁷⁾、C37 が上限であった。

Fig. 13 に、種々の転移エントロピーを炭素数に対してプロットする。これらは DSC 曲線のピーク面積のみを評

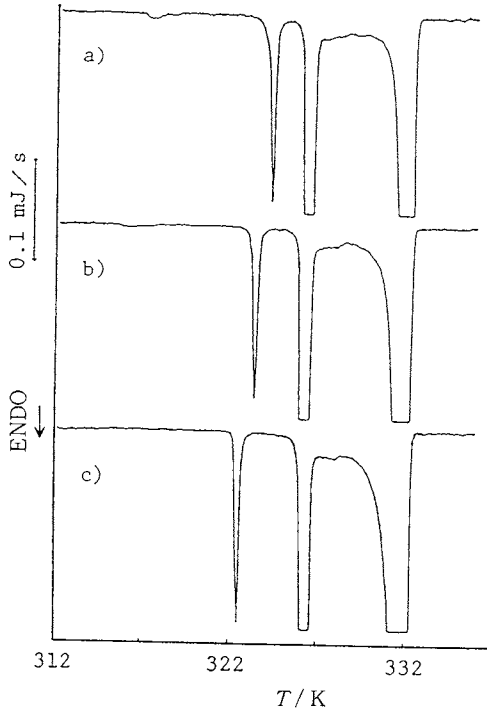


Fig. 11 Effect of small amounts of homologues in C27. Enlarged drawing of DSC curve of a) pure C27, b) C27 + 0.5 mol % C26, and c) C27 + 0.5 mol % C28.

価した値であり、各相での高い熱容量の寄与は考慮されていない。A'相転移エントロピーは $0.5 \sim 1.3 \text{ J/Kmol}$ と非常に小さく、構造も明らかでない。B相およびC相転移エントロピーも炭素数によらず一定である。結晶構造のみの変化であるので、モル当たりの量は一定となる。連鎖の形態エントロピーの変化 ΔS_{conf} の寄与はない。回転相への転移エントロピーは、低温域でBまたはC相転移が開始すると、その炭素数依存性とびを示す。融解のエントロピー変化では回転相転移の消失に関連してC37とC39の間に不連続が起こる。全転移エントロピーは炭素数に対して滑らかな関係をもつ、幾つかの無秩序化過程が生起して最終的に液体状態に到る。

n-アルカン結晶の融解について、一定温度でのエンタルピー変化は炭素数に比例し、エントロピー変化はメチル末端対に起因する $\ln n$ の項が加わるとの議論があり²⁸⁾、とくに後者の評価に検討が加えられた^{29)–31)}。斜方晶結晶の融解を対象としているが、事実は鎖長によりメチル末端面の傾斜を異にする結晶の融解である。表面エネルギーも異なり、融点—炭素数関係式の意味を始め、熱力学量についても再検討する必要がある。

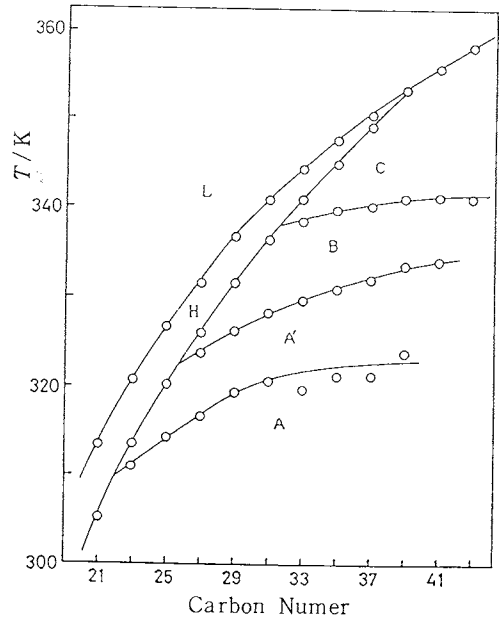


Fig. 12 Plots of transition temperatures of odd *n*-alkanes as a function of carbon number per molecule. Symbol denotes the phases.

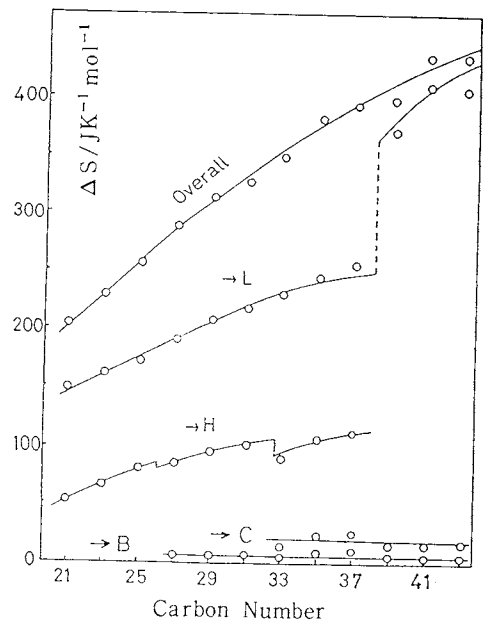


Fig. 13 Plots of transition entropies of odd *n*-alkanes as function of carbon number per molecule: Overall entropy of transition is a sum of each transition entropy.

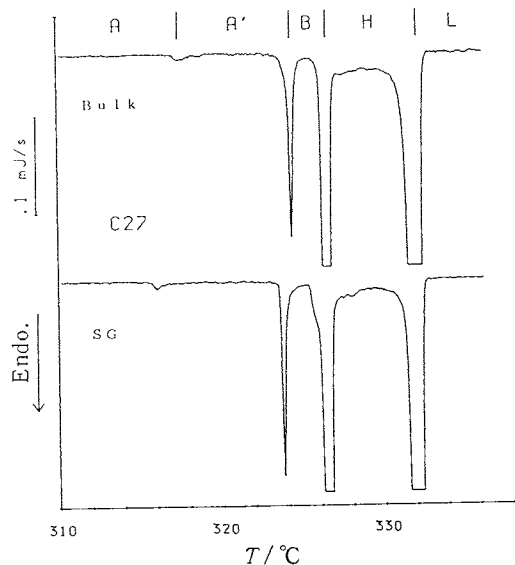


Fig. 14 Enlarged DSC curves of C27, a) crystallized in bulk at a rate of 6 K/h, and b) from dilute solution in *n*-heptane. Heating rate, 0.5 K/min. Sample size, 1 mg.

なお、上記の問題に関連して、結晶の積層および端面構造が転移に及ぼす一例を示す。C27の塊状及び希薄溶液結晶化物(SG)の拡大DSC曲線をFig. 14に与える。前者は固相転移を経由しているため、端面構造に乱れが導入されることが予想される。事実、X線001反射プロフィールは小角側に裾を引き、一方SG試料では少し幅は広いが対称形である。しかし、SG試料のA'およびB相転移温度はともに塊状結晶化試料のより低く、また回転相ピークの前側に肩が出現した。鎖状分子結晶ではきれいな形態の結晶が安定であるとの常識に反し、SG結晶は塊状結晶化試料より不安定である。今後、定量的な検討が必要である。

C25, C27およびC33の高圧DTA測定より、A'転移を含め各種転移温度の圧力依存性を調べた³²⁾。初期勾配(dT/dP)₀は低温転移程大きく、したがって低圧で消失する。Wurflinger等も*n*-アルカンの高圧DTA測定を報告した^{33), 34)}。高圧測定から容積の役割に関する情報が得られる筈であるが、現在迄系統的な解釈の段階に到っていない。

5. おわりに

鎖状分子のモデルとして最も構造の簡単な*n*-アルカンについて、我々の研究の展開を述べた。相転移の熱力

学という、古典的な分野でも、少しずつでも発展を遂げている。しかし、構造が簡単なことはその物性が単純であることを意味しない。かえって、試料純度を上げると、それ迄隠されていた不思議な挙動が現れ、未解決の問題となる。その解明に没頭すると、高分子結晶のモデルとして我々の知るべき事を見失ってしまう可能性もある。

本論文で触れなかった重要な分野として、赤外、ラマンまた核磁気などによる分子振動や運動に関する数多くの研究がある。特に問題となるのは、これらからの分子鎖欠陥に関する情報である。欠陥と高温相の熱力学的特性及び転移の動力学との関係を明確にするのも一つの課題である。

文 献

- 1) G. Ställberg, S. Ställberg-Stenhagen, and E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.* **6**, 313 (1952).
- 2) 高見沢徹一郎, 占部美子, 橋口正一, 第21回高分子討論会要旨集, p571 (1972, 大阪)
- 3) G.M. Stack, L. Mandelkern, and I.G. Voigt-Martin, *Macromolecules* **17**, 321 (1984).
- 4) W.H. Carothers, J.W. Hill, J.E. Kirby, and R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 5279 (1930).
- 5) W. Heitz, T. Wirth, R. Porter, G. Strobl, and E.W. Fischer, *Makromol. Chem.* **162**, 63 (1972).
- 6) K. Takamizawa, Y. Sasaki, K. Kono, and Y. Urabe, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* **19**, 285 (1976).
- 7) D.T. Grubb, *Macromolecules* **18**, 2282 (1985).
- 8) K.S. Lee and G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 203 (1985).
- 9) I. Bidd and M.C. Whiting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 543
- 10) G. Unger, J. Stejny, A. Keller, I. Bidd, and M.C. Whiting, *Science* **229**, 386 (1985).
- 11) G. Unger, S.J. Orgam, and A. Keller, *J. Polym. Sci.* **C26**, 259 (1988).
- 12) A.A. Shaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, and L.B. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2017 (1955).
- 13) T.K. Sullivan and J.J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **74A**, 203 (1970).
- 14) T.K. Sullivan, *ibid.* **78A**, 129 (1974).
- 15) W. Piesczek, G. Strobl, and K. Malzahn, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1278 (1974).
- 16) R.R. Reinhard and J.A. Dixon, *J. Org. Chem.* **30**, 1450 (1965).
- 17) 尾山外茂男, 高見沢徹一郎, 小川芳弘, 高分子論文

- 集 37, 711 (1980).
- 18) K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polym. J.* **14**, 441 (1982).
- 19) 尾山外茂男, 高見沢徹一郎, 小川芳弘, 占部美子, 九州大学工学集報 **52**, 129 (1979).
- 20) A.R. Ubbelohde, "The Molten State of Matter", John Wiley & Sons, Chichester (1978).
- 21) G. Ungar, *J. Phys. Chem.* **87**, 689 (1983).
- 22) J. Doucet, I. Denicol, A. Craievich, and A. Collet, *J. Chem. Phys.* **75**, 1523; 5125 (1981).
- 23) B. Ewen, G.R. Strobl, and D. Richter, *J. Chem. Soc., Faraday Discuss.* **69**, 19 (1980).
- 24) J.D. Hoffman, G. Williams, and E. Possaglia, *J. Polym. Sci.* **C14**, 173 (1966).
- 25) 高見沢徹一郎, 園田豊英, 占部美子, 九州大学総合理工学研究科報告 **10**, 363 (1989).
- 26) M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, and R.G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237 (1982).
- 27) M.G. Broodhurst, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **66A**, 241 (1962).
- 28) P.J. Flory and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3548 (1963).
- 29) M.G. broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **70A**, 481 (1966).
- 30) C.M.L. Atkinson and M.J. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1749 (1969).
- 31) B. Wunderlich and G. Czornyj, *Makromolecules* **10**, 906 (1977).
- 32) K. Takamizawa, Y. Nagao, D. Irii, and Y. Urabe, *Thermochim. Acta* **88**, 205 (1985).
- 33) B. Koppitz and A. Würflinger, *Colloid & Polym. Sci.* **252**, 999 (1974).
- 34) C. Josefiak, A. Würflinger, and G.M. Schneider, *ibid.* **255**, 170 (1977).
- 35) K. Takamizawa, Y. Nagao, and Y. Urabe, *Polym. J.* **19**, 981 (1987).

第 5 次 第 3 回 耐火物技術講習会

主催：耐火物技術協会中国四国支部

日本セラミックス協会中国四国支部

会期：1989年8月31日(木)・9月1日(金)

会場：岡山アークホテル3Fホール

(岡山市下石井2-6-1)

受講料：講習会・懇親会費を含む参加費 18,000円

講習会のみ参加費 13,000円

懇親会のみ参加費 7,000円

定員：100名

プログラム

① 複合耐火物の最近の動向

名古屋工業大学工学部 山口明良氏

② ファインセラミックス非破壊検査技術

(財) ファインセラミックスセンター 北館憲一郎氏

③ 熱膨張の基礎

京都工業繊維大学無機材料工学教室 若松 盈氏

④ 低セメントキャストブル

黒崎窯業粉技術研究所 吉富丈記氏

⑤ 微粉体のレオロジー

名古屋工業大学窯業技術研究施設 高橋 実氏

⑥ 化学結合セラミックスとしてのセメントの可能性

電気化学工業粉総合研究所 坂井悦郎氏

⑦ 鉄鋼ユーザーからみた耐火物技術

NKK福山製鉄所 西 正明氏

申込先：耐火物技術協会中国四国支部 (担当：溝田)

〒705 岡山県備前市東片上230

☎0869-64-3341