

高純度 n -パラフィン結晶の 回転相における熱容量の詳細 —ヘプタコサン($n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$)の ACカロリメトリーによる測定

猿山靖夫, 高見沢徹一郎*, 占部美子*

(平成5年10月27日受理)

Details of the Heat Capacity of the Rotator Phase of Pure n -Paraffin Crystal —Measurement by AC Calorimetry for Heptacosane ($n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$)

Yasuo Saruyama, Kanichiro Takamizawa* and Yoshiko Urabe*

(Received October 27, 1993)

Temperature dependence and time dependences of the heat capacity of n -paraffin crystal ($\text{C}_{27}\text{H}_{56}$) in the rotator phase were studied by AC calorimetry. High purity material (99.9%) was used as the sample to avoid the large impurity effects to the phase transition behavior. Measurement during temperature scanning at 0.5K/min showed existence of motion in the rotator phase with the relaxation time about 0.3sec. Time dependence of the heat capacity at constant temperature in the rotator phase showed that the heat capacity changed with time very slowly. After the relaxation for twelve hours in the rotator phase the sample was cooled down to the low temperature phase then heated up to the liquid phase. Temperature dependence of the heat capacity on the cooling and the heating processes showed that the relaxed state reached at temperatures higher than 329.9K was distinct from that reached at temperatures lower than 329.5K. It was found that there were two stable phases in the temperature region of the rotator phase. A model to explain the experimental results was proposed.

1. はじめに

n -パラフィン($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)は、分子が電気双極子等の強い相互作用をおよぼす部分を持たないため、系の安定性に

は分子内相互作用、分子間相互作用、熱運動等の多くの要因が関与し、互いに競合している。このため n -パラフィン融解前に多くの固相転移を示す興味ある物質となっている¹⁾。これらの固相転移の挙動がごく僅かの同族体不純物に大きく影響されることも、支配的な安定化要因がないことを反映している²⁾。 n -パラフィンの相図、各相の構造等についてはこれまでに多くの研究が行われてきた¹⁾。あまり長くない n -パラフィン(炭素数が奇数のものでは37以下、偶数のものでは28~38)では、融点直下に回転相と呼ばれる相が存在する。回転相は、より低温の結晶相と比較して、分子の形態はともに平面ジグザグ型であるが、分子の運動性には大きな差がある。

京都工芸繊維大学繊維学部: 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan

* 九州大学工学部: 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

* Faculty of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

回転相では分子軸まわりの回転運動と分子軸方向の並進運動が大きく、多くの安定化要因の競合という *n*-パラフィン系の特徴が、回転相によく表れているといえる。

この相の熱容量は、低温相から回転相への相転移および回転相から液相への相転移に伴う大きな潜熱のため、DSC等では詳細な研究が困難であった。ACカロリメトリーでは、加熱周波数を相転移速度に較べて十分に大きくすることにより、潜熱の寄与を除外することができる³⁾。従って、回転相のように大きな潜熱を伴う相転移には含まれた、存在温度域の狭い相の熱容量を調べるのにACカロリメトリーは有力な方法となる。ACカロリメトリーのその他の特長として、温度を一定に保ったときの熱容量の時間的な変化が測定できること、昇温過程から降温過程へといった測定条件の変化に際してもベースラインがずれないこと、等が挙げられる。本研究ではこれらのACカロリメトリーの特長を利用して、*n*-パラフィンの回転相における熱容量の詳細と、その時間依存性を調べたので、その結果について報告する。

2. 実験

本研究では炭素数27のヘプタコサンを試料とした。*n*-パラフィン系の相転移挙動には同族体純度が大きく影響するため、本研究では高純度の試料を合成して用いた⁴⁾。使用した試料の純度は99.9%である。

ACカロリメトリー装置は著者の研究室で製作したものを用いた⁵⁾。試料は厚さ12 μ mのスペーサーと共にポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ6 μ m)ではさみ、周囲をエポキシ樹脂で封じた。試料の交流的温度変動を検出する検出器の構造については、文献6)を参照されたい。

測定温度域は319K~337K、加熱周波数は3Hzである。Fig.1に炭素数20から35までの*n*-パラフィンのDSCで求めた相図を示す²⁾。Fig.1の縦線が本研究の測定温度域および試料炭素数である。図からわかる通り、この温度域にはA'相、B相、H相(回転相。以下では回転相をH相と呼ぶ。)、液相が含まれる。

本研究では、A'相~液相間の一定速度での温度走査と、Fig.2に示すような熱履歴について測定を行った。(1)液相からA'相まで降温、(2)H相内の指定温度まで昇温、(3)H相内での温度固定12時間、(4)A'相まで降温、(5)液相まで昇温、の順である。(1)~(5)を、(3)のH相での固定温度を変えながら繰り返した。(5)で液相に到達した後、再度(1)の降温を開始するまで、337Kの液相に1時間保持している。H相での固定温度は330.3K、329.9K、329.5K、329.0K、328.1Kの5点である。温度固定後の降温速度は0.2K/min、他の温度走査は全て0.5K/min

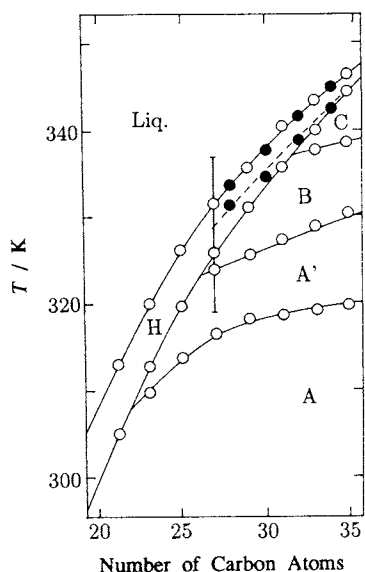


Fig.1 Phase diagram of *n*-paraffins. Open circles show odd carbon numbers and solid circles show even carbon numbers. The vertical line shows the temperature region studied.

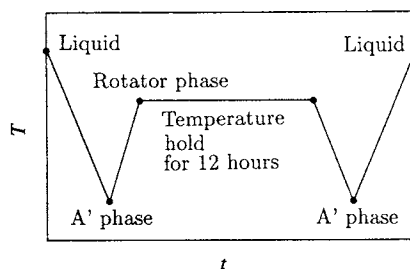


Fig.2 Thermal history of the sample to study the time dependence of the heat capacity in the H phase (rotator phase).

である。この測定によりH相における熱容量の時間的な変化と、H相での温度固定がその後の降温過程と昇温過程での熱容量に与える影響について調べた。

3. 結果

Fig.3は温度固定なしで、液相→A'相→液相と温度走査したときの結果である。ACカロリメトリーで測定される熱容量は動的熱容量であり、動的弾性率等と同様に複素数で表される。Fig.3で上のデータが動的熱容量の絶対値、下が位相である。測定結果は試料をはさんだフィルム、温度変動測定用の熱電対、光吸収用のカーボンの寄与を含んでいるが、これらは測定温度域では異常を示

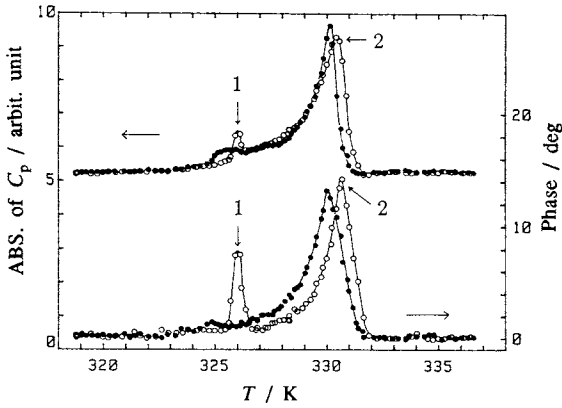


Fig.3 Results of AC calorimetry of heptacosane during temperature scanning at 0.5K/min. The upper curves and the lower curves show the absolute value and the phase of the dynamic heat capacity, respectively. Open circles are the results of heating process and solid circles are the results of cooling process.

さない。白丸で示した昇温過程のデータは次のように解釈される。326K付近のピーク (Fig.3の矢印1)はB-H転移に伴う潜熱の寄与である。加熱周波数が転移速度に比較して十分に大きくないために、潜熱の寄与が小さいながら残っている。H相においては温度の上昇に伴って、動的熱容量の絶対値、位相ともに大きくなっている。H相における大きな位相差は、力学分散等と同様の分散現象が起きていることを意味している。このことから、H相において1/3sec程度の緩和時間をもった運動が存在していることがわかる。Fig.1の相図との対応から、330.5K付近のピーク (矢印2)温度までがH相の範囲であり、330.5Kから331.5Kまでの下り勾配がH-Liq転移の温度域であると考えられる。相転移温度域において動的熱容量の急激な減少が起こるのは、H-Liq転移の転移速度が遅いために、潜熱の寄与が完全に除外されているためであると解釈される。潜熱の寄与がなければ観測される動的熱容量は、H相と液相の存在比を重みとする各相の動的熱容量の加重平均値になる。331.5K以上の液相の動的熱容量は、絶対値、位相ともに小さい。したがってH-Liq転移域で相転移の進行に伴って、動的熱容量の急激な減少が起こることになる。黒丸で示した降温のデータでは、B-H転移(ピーク1)、H-Liq転移(ピーク2)共に過冷却が見られる。降温過程のB-H転移でピークがなくなっているのは、過冷却状態からの相転移であるため、周期的な加熱と相転移の進行が同期していないことが原因であると考えられる。

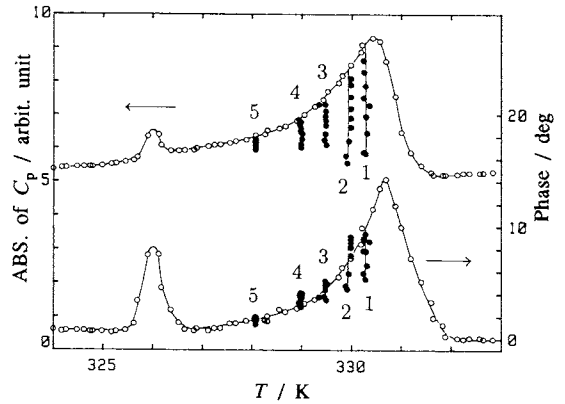


Fig.4 Solid circles show the change of the dynamic heat capacity during temperature hold in the H phase. 1: temperature hold at 330.3K, 2: 329.9K, 3: 329.5K, 4: 329.0K, 5: 328.1K. Open circles are the same data with the open circles in Fig. 3.

Fig.4にH相で温度固定したときの結果を示す。Fig.3と同様、上が動的熱容量の絶対値、下が位相である。白丸はFig.3の白丸と同一のデータ、黒丸は温度固定中の熱容量である。固定温度は図中1が330.3K、2が329.9K、3が329.5K、4が329.0K、5が328.1Kである。熱容量は白丸に沿って固定温度の値まで到達した後、一定温度のもとで時間とともに黒丸のように変化した。絶対値、位相共に大きな変化が見られる。各固定温度における熱容量の絶対値の時間依存性をFig.5に、位相の時間依存性をFig.6に示す。曲線の番号はFig.4に対応している。Fig.5、Fig.6共に曲線1は目盛りに合わせてあるが、重なりを避けるために、他は縦方向に平行移動して示してある。絶対値、位相共に非常に遅い時間変化をしていることがわかる。

Fig.7、Fig.8は温度固定終了後の降温過程の測定結果である。Fig.7は固定温度330.3Kと329.9Kの場合、Fig.8は固定温度329.5K、329.0K、328.1Kの場合である。Fig.7、Fig.8の実線はFig.3の黒丸(液相からの降温)のデータである。Fig.7では固定温度より約0.5K下で急激な変化が見られる。一方Fig.8ではそのような急激な変化は見られず、滑らかな温度依存性を示している。このことから329.9K以上の温度で到達する安定状態と、329.5K以下で到達する安定状態は互いに異なっていることがわかる。なお329.9K以上での温度固定による動的熱容量の変化が、融解とは無関係であることが、Fig.9に示した結果からわかる。Fig.9は液相から降温して結晶化を確認した後、Fig.4、Fig.7と同様の温度固定と降温を行った結果である。図中の黒丸が温度固定中のデータである。Fig.9に

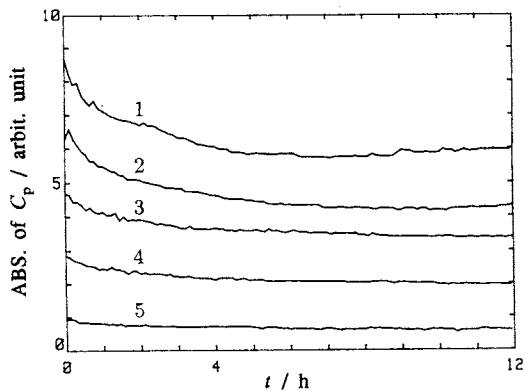


Fig.5 Time dependence of the absolute value of the dynamic heat capacity during the temperature hold in the H phase. 1: temperature hold at 330.3K, 2: 329.9K, 3: 329.5K, 4: 329.0K, 5: 328.1K. Curves 2 to 5 are shifted to the vertical direction.

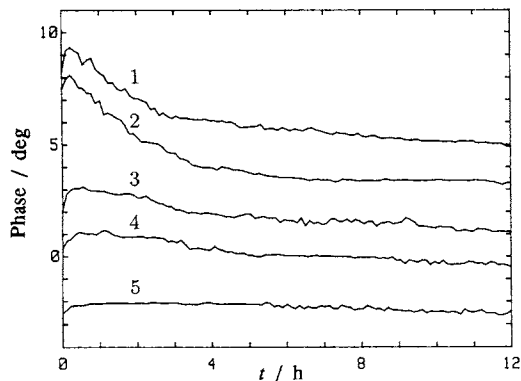


Fig.6 Time dependence of the phase of the dynamic heat capacity during the temperature hold in the H phase. 1: temperature hold at 330.3 K, 2: 329.9K, 3: 329.5K, 4: 329.0K, 5: 328.1K. Curves 2 to 5 are shifted to the vertical direction.

においても Fig.4 と同様の動的熱容量の緩和、および Fig.7 と同様の動的熱容量の急激な変化が見られる。

Fig.10 は Fig.7 の降温後、液相まで昇温したときの結果である。Fig.7 で急激な変化が起こったのとはほぼ同じ温度(矢印)に熱容量の異常が見られる。Fig.11 は Fig.8 の降温に続く昇温過程の結果である。Fig.11 では B-H 転移から H-Liq 転移まで、滑らかな変化が見られるのみである。

4. 考察

Fig.7, 8, 10, 11 からわかる通り、329.9K 以上の安定状態と、329.5K 以下の安定状態は異なった相である。以下

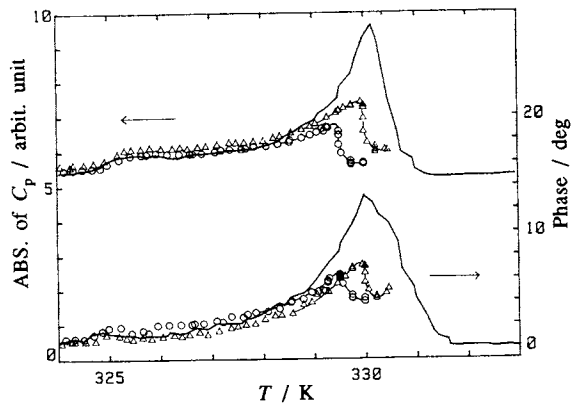


Fig.7 Results of cooling process after the temperature hold in the H phase. Δ : temperature hold at 330.3K, \circ : 329.9K, continuous curves: same data with the solid circles in Fig.3.

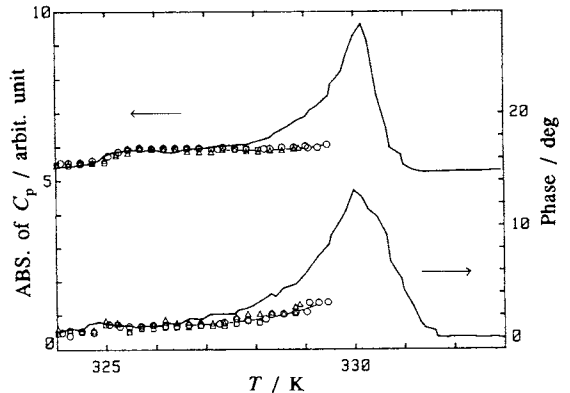


Fig.8 Results of cooling process after the temperature hold in the H phase. \circ : temperature hold at 329.5K, Δ : 329.0K, \square : 328.1K, continuous curves: same data with the solid circles in Fig.3.

では 329.9K 以上の安定相を $H\alpha$ 相, 329.5K 以下の安定相を $H\beta$ 相とよぶことにする。 n -パラフィンの回転相が複数の相からなっていることは、これまでも指摘されている^{7),8)}。各相における結晶構造, 分子運動については X線回折, 赤外吸収等により調べられているが, 回転相における熱履歴について詳細に検討した報告はない。本研究の $H\alpha$ 相と $H\beta$ 相は, それぞれ Ungar⁷⁾ の r 相と fcc 相, および Doucet⁸⁾ の R4 相と R3 相に対応すると思われるが, 存在温度域については各報告で互いに一致していない。これは熱履歴の効果を考慮していないことに大きな原因があると考えられる。本研究により, $H\alpha$ 相と $H\beta$ 相の境界温度が 0.4K の範囲で決定されたといえる。

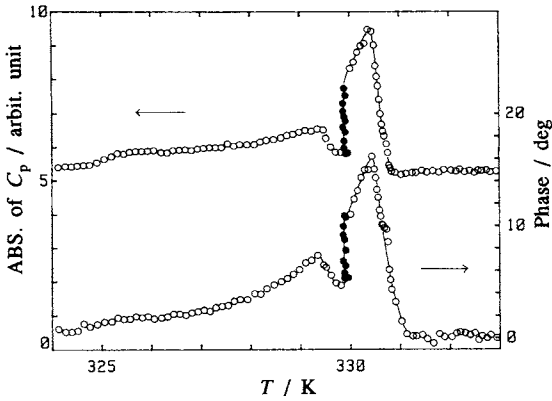


Fig.9 Results of temperature hold and cooling process after crystallization from the liquid state. Solid circles show the results during the temperature hold.

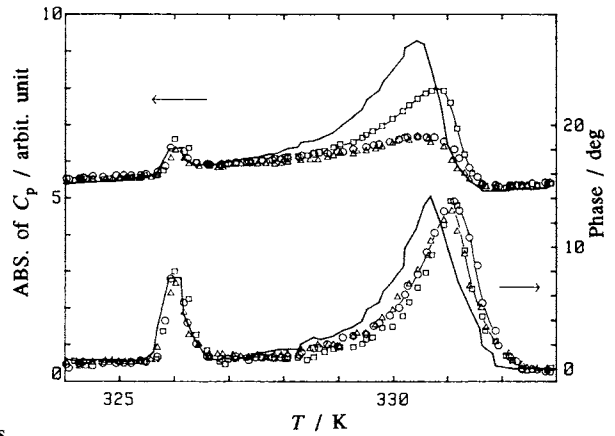


Fig.11 Results of heating process after the cooling process shown in Fig.8. ○: temperature hold at 329.5K, △: 329.0K, □: 328.1K, continuous curves: same data with the open circles in Fig.3.

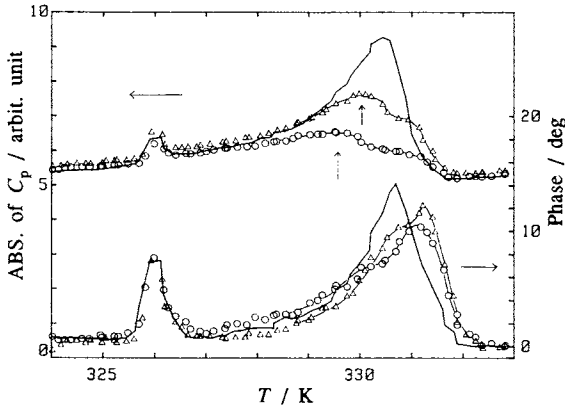


Fig.10 Results of heating process after the cooling process shown in Fig.7. △: temperature hold at 330.3K, ○: 329.9K, continuous curves: same data with the open circles in Fig.3.

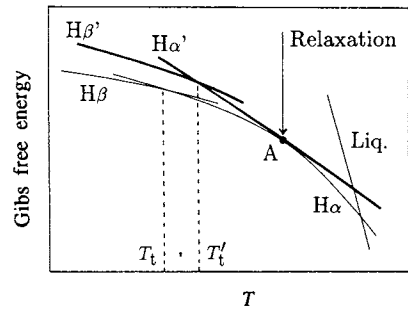


Fig.12 Temperature dependence of Gibbs free energy to explain a model for the observed phase behavior after the temperature hold higher than 329.9K.

Fig.7とFig.10に見られる熱容量の異常は、 $H\alpha$ 相と $H\beta$ 相間の相転移であると考えられる。しかし相転移温度が降温開始前の固定温度に依存していることから、この相転移は平衡状態間の相転移ではないことがわかる。このことに注意して、実験結果を説明し得る現象論的モデルを以下に説明する。

H 相においては分子運動が大きいことがよく知られた特徴であるが、分子位置の相関距離、バルク試料中のモルフォロジー等が、試料の熱履歴とどの様に関係しているかについてはわかっていない。これらの構造的要因が系の安定性に影響することは十分に考えられる。そこで $H\alpha$ 相、 $H\beta$ 相に共通な、系の安定性を記述するパラメー

ター x が存在して、次のような性質を持っているとする。(1) $H\alpha$ 相の平衡状態では x の値は温度 T に大きく依存する。(2) $H\beta$ 相の平衡状態では x の値は温度に依らない。(3) x の値はゆっくりとしか変化できない。Fig.12は温度固定により $H\alpha$ 相に緩和した後の、降温および昇温過程の様子を、ギブス自由エネルギーの温度依存性で表したものである。図の細い実線は平衡状態の $H\alpha$ 相と、 $H\beta$ 相であり、それらの交点の温度 T_t が平衡相転移点である。 $H\alpha$ の曲線上の点Aが、12時間の温度固定終了時の系の状態である。この点から降温過程が開始する。本研究での降温速度0.2K/minが x の変化速度よりも速ければ、 x の値は降温開始以後、凍結されてしまう。 x の性質(1)より、降温が始まると系は平衡状態からはずれてゆくことになる。Fig.12の太い実線は降温開始以後に系が実

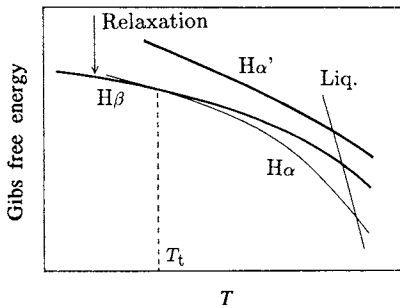


Fig.13 Temperature dependence of Gibbs free energy to explain a model for the observed phase behavior after the temperature hold lower than 329.5K.

際にたどる経路である。H α' およびH β' の曲線はそれぞれ、 x の値が点AにおけるH α 相の平衡値に等しいような、H α 相の準安定状態とH β 相の準安定状態である。H α' 曲線とH β' 曲線の交点の温度 T_t' が、実際に観測される相転移点になる。この考え方では、系が実際にたどる経路は降温開始直前の x の値に依存する。従って、観測される相転移点も x の値すなわち固定温度に依存することになり、実験結果をよく説明する。

Fig.13は温度固定によりH β 相に緩和した後の、降温過程と昇温過程である。 x の値はH β 相における平衡値に凍結されている。 x がH β 相の平衡値に等しいときのH α' 相(H α 相の準安定状態)の曲線が、H β 相の曲線と交わらないならば相転移は観測されない。これはFig.8とFig.11において、滑らかな温度依存しか観測されなかったことと対応する。以上のように、温度固定終了後の熱容量の振舞いは、上記(1)~(3)の性質をもったパラメーター x を仮定することにより、よく説明される。

上述のモデルは温度固定終了後の温度走査の結果を説明するためのものである。しかしこれをFig.3に見られる1/3sec程度の緩和時間を持った運動、およびFig.4, Fig.5, Fig.6に示した非常に遅い緩和に適用するように拡張することは可能である。前者はパラメーター x の時間的ゆらぎ、後者は x の平均値あるいは平均値のまわりの分布の変化と考える。ただし後者の説明については、ACカロリメトリーが動的熱容量の測定をしていることを考え合わせなくてはならない。H相においては、本研究の加熱周波数3Hzは分散領域にある。したがってH相における動的熱容量の変化の原因には、緩和強度の変化と分散周波数の変化の二つの可能性がある。 x の変化が緩和強度、分散周波数のいづれと結び付いているのかが重要な問題である。これを調べるためには、熱容量の加熱周波数依存性を測定する必要がある。

このような拡張性まで考慮すると、パラメーター x が

実際の系の何を表しているのかは、 n -パラフィンの回転相を理解する上で本質的な問題であることになる。この問題に答えるためには、熱履歴を考慮にいたした上で、X線回折等の構造に関わる研究を行うことが必要である。

5. おわりに

ACカロリメトリーにより、ヘプタコサンの回転相の熱容量を詳細に調べた。ACカロリメトリーの欠点として、一次相転移の潜熱を測定することができない点が指摘されることがある。しかし本研究のように二つの相転移の間の狭い温度域を調べるためには、潜熱の寄与を除外できることは大きな長所となる。また昇温過程から降温過程へといった測定条件の変化に際してもベースラインが安定していることは、熱履歴の研究にとって非常に有用な特長であることも強調しておきたい。

1993年の「熱測定」第2号の追悼文(Y.U.による)で既にお知らせ致しましたように、本報告の著者の一人であり、常に本研究の原動力であられた高見沢徹一郎教授は、1993年4月に急逝されました。多大なるご指導への感謝とともに本報告を高見沢先生に捧げ、ご冥福をお祈り致します。

文 献

- 1) n -パラフィンの固相転移については、高見沢徹一郎、熱測定 16, 112 (1989).
- 2) K. Takamizawa and Y. Urabe, *Molecular Electronic and Bioelectronic* 14, 35 (1993).
- 3) Y. Saruyama, *J. Therm. Anal.* 38, 1827 (1992).
- 4) 高見沢徹一郎、園田豊英、占部美子、九大総理工研究科報告 10, 363 (1989).
- 5) 猿山靖夫、高分子学会予稿集 42, 1489 (1993).
- 6) 灰川祐司、猿山靖夫、熱測定 18, 170 (1991).
- 7) G. Ungar, *J. Phys. Chem.* 87, 689 (1983).
- 8) J. Doucet, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 80, 1647 (1984).

要 旨

ヘプタコサンの回転相における熱容量の温度および時間依存性を、ACカロリメトリーによって調べた。相転移挙動に対する同族体不純物の影響を避けるため、高純度の試料(99.9%)を合成して用いた。0.5K/minでの温度走査では、回転相において0.3sec程度の緩和時間をもった運動が存在することが明らかになった。回転相内で温度を固定すると、熱容量は時間と共に非常にゆっくりと変

化した。回転相内で12時間緩和した試料をいったん低温相まで降温し、その後液相まで昇温した。その間の熱容量の温度依存性から、329.9K以上で緩和した後の状態と、329.5K以下で緩和した後の状態とは、互いに異なっ

た状態であり、回転相の温度域には二つの安定相が存在することが明らかになった。これらの実験結果を説明する現象論的モデルの検討も行った。

耐火物夏期技術講習会

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：1994年8月31日（水）－9月1日（木）

8月31日交流会あり。

会場：カルチャーホテル（岡山市学園南町1-3-2）

プログラム

耐火物の基礎	名古屋工業大学工学部	山口明良
定形耐火物の動向	品川白煉瓦(株)技術研究所	市川健治
不定形耐火物の技術	大光炉材(株)技術本部	石川 誠

スピネルの特性について

内外セラミックス(株)製造部

中本公人

溶融金属、スラグと耐火物の反応

九州工業大学工学部

向井楠宏

中国耐火物の発展と現状

東京貿易(株)耐火物技術顧問

田中正章

鉄鋼プロセス改革における耐火物技術

新日本製鉄(株)プロセス技術研究所

篠原泰明

問合先：耐火物技術講習会事務局 担当 山本理恵

〒705 岡山県備前市西片上1406-18

岡山セラミックスセンター内

TEL 0869-64-0505

FAX 0869-63-0227