

## 鎖状分子化合物のマイクロDSC測定に及ぼす試料量の効果

占部美子\*, 藤田克幸\*\*, 高見沢徹一郎\*\*\*

(平成6年10月5日受理)

## Effect of Sample Weight on Micro-DSC Measurements of Molecular Compounds

Yoshiko Urabe, Katsuyuki Fujita and Kanichiro Takamizawa

(Received October 5, 1994)

Micro-DSC measurements of solution-crystallized heptacosane, hentriacontanone, stearic acid, and Indium were confirmed to be reliable down to a sample weight of 0.001mg order. However, a close contact between the sample of such a slight amount and the sample pan resulted in a decrease in the transition enthalpy. This decrease was observed only when the sample size was 0.01mg order with all these samples. This effect was interpreted from an entropic standpoint.

## 1. はじめに

鎖状分子として最も基本的な化合物である $n$ -アルカン結晶の性質を把握しておくことは、鎖状分子結晶(高分子結晶、液晶を含めて)の凝集特性を理解する上で不可欠なこととして詳細な研究が種々の角度から行なわれている。我々は、高純度 $n$ -アルカンの相転移挙動を熱的、構造的に炭素数依存性に関して検討を加え、固相転移温度<sup>1)</sup>および結晶構造<sup>2)</sup>が同族体純度の影響を敏感に受けることを明らかにした。さらにこの不純物欠陥以外に結晶化に伴う欠陥も問題になるとして、通常の結晶化より広範に条件が変化できる結晶化法の一つとして、真空蒸着法につき成長様式と凝集特性について報告した<sup>3)</sup>。

有機分子系の真空蒸着については、機能性材料開発をめざして活発な研究がなされている。一般には、エピタキシ

ー成長に注目して行なわれているが、一方鎖状分子の結晶成長に関する研究の一環としても興味ある課題である。真空蒸着物の特性化の一つとしてDSC熱測定が挙げられる。金属箔基板上に真空蒸着した試料を基板ごと切りとってDSC測定を行う。調べるべき蒸着量は $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ までの範囲であり、パンチ1枚当たり $0.01\text{mg}$ のオーダーがDSC測定の試料量となる。市販されている最近の熱流束型DSC装置は入力補償型DSC装置に比して動的特性には劣っているが、遅い走査速度においても高感度であることを特徴としている。しかしながら、このような微量範囲までの測定の信頼性に関して予め検討を加えておく必要がある。以前我々は試料としてヘプタコサン(以下C27と略記)を用いて $0.01\text{mg}$ のオーダーまで通常の試料設置下(すなわち、測定試料をサンプルパンに秤量し、フタをしてパンチする。)ではほぼ一定の転移エンタルピーが得られることを示した<sup>4)</sup>。

\* 九州大学工学部 応用理学教室：〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka-shi 812, Japan

\*\* 九州大学総合理工学研究科, 現在 鐘紡株: 〒747 防府市鐘紡町4-1

Kanebou Corporation, Houfu-shi 747, Japan

\*\*\* (平成5年4月14日逝去) 連絡先: 九州大学工学部 応用理学教室 占部: 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

本研究では、秤量の精度を一桁上げたウルトラマイクロ天秤を使用してこの問題をさらに詳細に調べた。

極微量測定他の問題として、試料と試料容器表面との接触の仕方による影響がある。C27の微量測定では融解後再結晶化した試料は、容器表面と接触が密になり転移エンタルピーの減少を示した。その効果は微量になるほど顕著となり無極性分子ながら何らかの表面効果が示唆された<sup>4)</sup>。

今回は*n*-アルカンの他、金属試料としてインジウム、極性試料として直鎖対称ケトンおよびカルボン酸を用いDSC測定を行なった。先のC27の結果と併せ、超微量測定の信頼度、表面効果を検討する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

用いたステアリン酸（以下C18Aと略記）および*n*-アルカンと対称ケトンの原料となるカルボン酸は市販品をエステル化し、自動分取高速液体クロマト法によって同族体純度99.99%以上とした。対称ケトンはカルボン酸塩化物をアルキルケテン二量体化反応を経て合成した<sup>1)</sup>。さらに得られたケトンの還元を行なえば*n*-アルカンが得られる。試料の純度はキャピラリー・ガスクロマトグラフGC-14HFSC（島津製作所製）を用い、データ処理装置CR6Aにより解析した<sup>5)</sup>。キャピラリーカラムは日本クロマト工業製CBN1-W-15-020を使用した。C27は99.98%，ヘントリアコサノン（K31と略記）は99.95%であった。C27およびC18Aの溶液結晶化物は1%ヘキサン溶液を、K31はヘプタン溶液を2℃まで徐冷し、析出した結晶を濾別し真空乾燥して得た。Inは較正用の高純度試料（99.999%以上）を使用した。試料の秤量はウルトラマイクロ天秤（ザルトリウス4504MP8）で行なった。読取り限度0.0001mgで精度±0.0005mgである。

### 2.2 熱測定

測定には熱流束型示差走査熱量計DSC8240B（理学電機製）を制御・記録装置TAS-100と組み合わせ使用した。標

準試料量範囲の温度較正はInとC27の融点によった。転移熱の較正はInとGaで行なった。試料はアルミ製パンに入れアルミ製の蓋でクリンプして測定した。走査速度は主として0.5K・min<sup>-1</sup>である。

### 2.3 形態観察

単結晶の形態観察はSEM（日本電子製JSM-T100）を用い、金スパッターは同社製JFC-1100によった。

## 3. 結果および検討

### 3.1 ミクロカロリメトリー

熱流束型DSCによる転移熱量は理論的には熱ブロックと測定部の間の熱抵抗を比例定数とし、次式によって与えられる。

$$\Delta H = KA/W$$

$\Delta H$ ：転移エンタルピー

$K$ ：装置定数（熱抵抗）

$A$ ：ピーク面積

$W$ ：質量

極微量測定でどの因子が重みを持つか考える。ここで面積から熱量への換算係数*K*は通常温度依存性を持ち、基準物質によりキャリブレーションされる。しかし極微量まで一定であるかどうか問題となる。まず*K*が一定であると仮定して測定し、その結果より判断する必要がある。ただしこの検討に当たって質量*W*の誤差に注意を払わなければならない。すなわち測定上の誤差として、ピーク面積決定の誤差と試料の秤量誤差を考慮することである。標準マイクロ天秤の精度が±0.005mgであることを考えれば0.001mgオーダーの試料の秤量誤差が $\Delta H$ に大きく影響する。Fig.1に0.0014mgのC27のDSC曲線を示す。本装置では極微量試料の検出ピークでも100ポイント前後のシグナルからなっており、なめらかな積分が可能である。面積の誤差については、まずベースラインを定め、1ポイント当たりの変動を求めピーク当たりの揺らぎに換算し、ピーク面積と比較しノイズによる面積誤差とした。ピーク面積の誤差は、Table 1に示すように約5%程度であった。さらにTable 1では、天秤の精度による秤量誤差も比較した。読取り限度0.005mgのマイクロ天秤を使用した場合、極微量試料では誤差は測定値の3倍を越える。秤量誤差が重要な因子とな

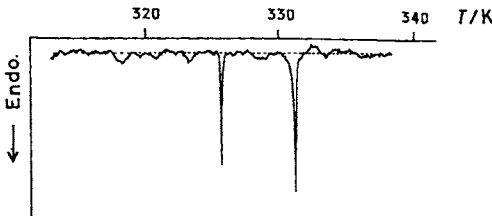
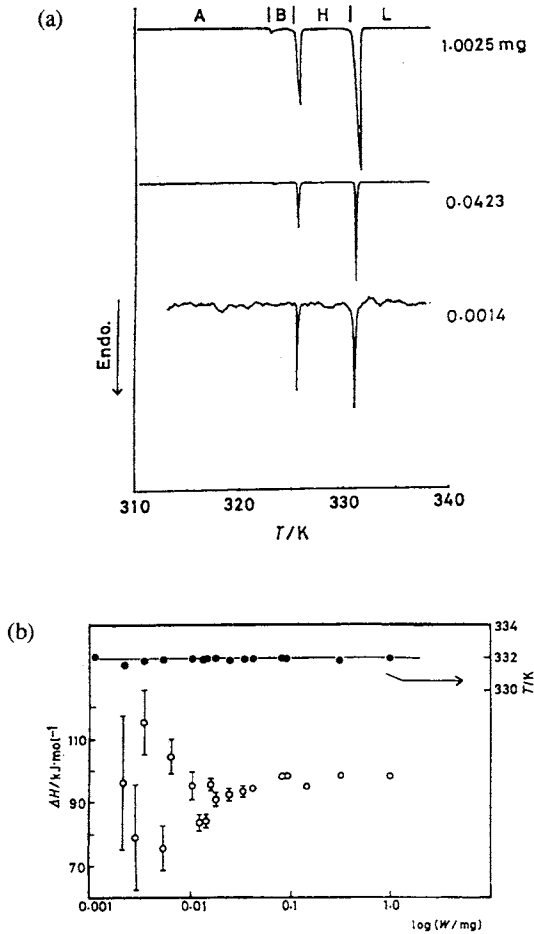


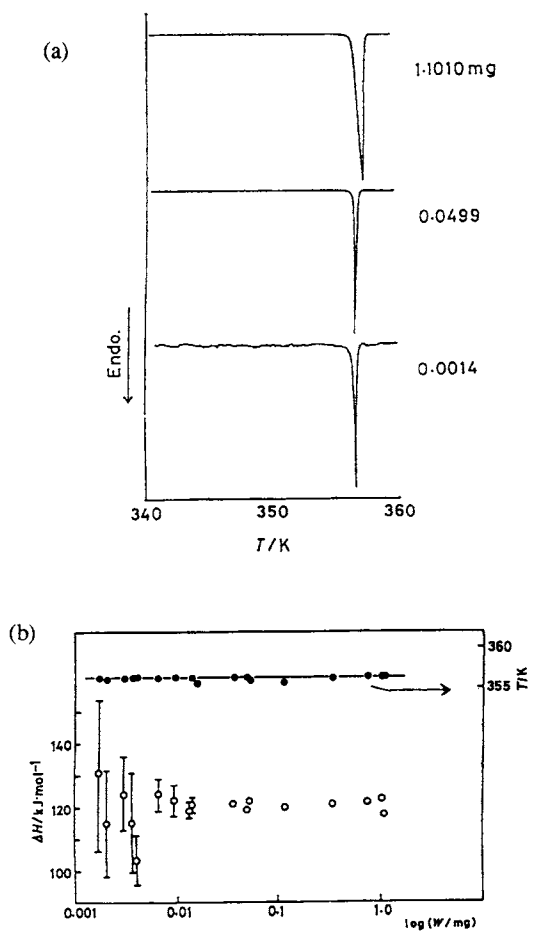
Fig.1 DSC heating curve of heptacosane. sample weight 0.0014mg; heating rate 0.5K・min<sup>-1</sup>; crystallized in heptane solution.

Table 1 Comparison of the Errors in Measurements of Peak Area by DSC with the Weighing Sample.

Data from measurements of peak area	94.5 kJ・mol <sup>-1</sup>
Error caused by measurements of peak area	± 4.5 kJ・mol <sup>-1</sup>
Error in weighing sample with microbalance	±337.0 kJ・mol <sup>-1</sup>
Error in weighing sample with ultra microbalance	± 33.7 kJ・mol <sup>-1</sup>



**Fig.2** (a) DSC heating curves of varying weights of heptacosane.  
(b) melting points and total transition enthalpy vs. logarithm of the sample weights.



**Fig.3** (a) DSC heating curves of varying weights of hentriacontane.  
(b) melting points and total transition enthalpy vs. logarithm of the sample weights.

ることがわかる。そこで、今回の微量熱分析の検討にあたっては、秤量精度を1桁上げたウルトラマイクロ天秤を使用することにした。

### 3.2 転移熱量におよぼす試料量の効果

#### 3.2.1 試料と試料容器が密でない場合

*n*-アルカン結晶の相転移に関する研究によれば、融解に到るまでに炭素数により幾つかの固相転移をもつことが明らかにされた<sup>6)・9)</sup>。C27では、室温安定の斜方晶(A)から単結晶(B)をへて回転相(H)に到る。Fig.2(a)に試料重量を1.0025mg、およびこの約1/25と1/700としたときのDSC曲線を示す。転移ピークは低温からB相、回転相Hおよび融解と帰属される。低温からそれぞれ324.4K、326.5K、および332.0Kである。図からわかるように、通常の測定量

の1/700になるとB相への転移ピークはノイズ・レベルと重なるが、融解温度は立ち上がり温度から、試料量によらずに決定される。融点と全転移熱量を試料量(対数表示)に対してFig.2(b)にプロットした。転移エンタルピーは0.01mgまでは一定の値が得られた。さらに微量領域で0.001mgのオーダーとなると、秤量誤差が大きい極端な変化は考えられず、ほぼ一定と見なしてよいだろう。各データ点につけた縦線は、ウルトラマイクロ天秤の精度±0.0005mgから計算した。この場合、C27においては試料量が約0.01mg以下になるとB相転移ピークが消失(検知できない)し、転移面積が評価できなくなる。そのため見かけの全転移面積が過小評価されるおそれがあるので注意する必要がある。そこで融解に到るまで何の転移も起こらず単

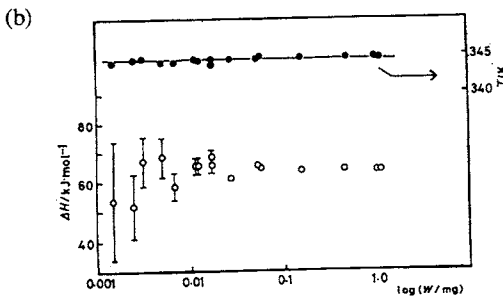
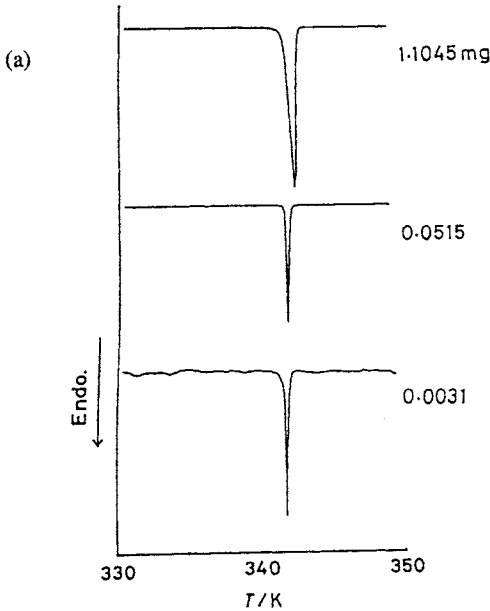


Fig.4 (a) DSC heating curves of varying weights of stearic acid.  
(b) melting points and total transition enthalpy vs. logarithm of the samples weights.

ピークを示すK31とCA18について同様の測定を行った。K31とCA18のDSC曲線(a)と試料量に対する融点と転移エンタルピー(b)をそれぞれFig.3とFig.4に示す。立ち上がり融解温度は両者とも0.001mgオーダの極微量試料に至るまで一定であった。K31は356.8K, CA18で344.0Kが得られ、それぞれ文献値<sup>10)・11)</sup>と良い一致を示した。また測定された融解エンタルピーも0.01mgまでは各試料とも一定の値が得られた。さらに微量領域では秤量誤差は大きいが一応と見なし得る。ケトン系は弱いながらも極性をもつのでその点でも注目したが、DSC曲線は極微量試料においてもピークは明瞭で、立ち上がり温度も一定であった。さらに極性の強いカルボキシル基を有するCA18につ

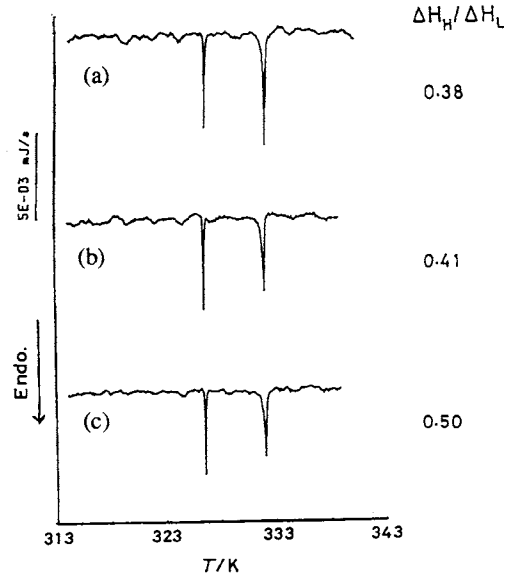


Fig.5 DSC heating curves of heptacosane.

(a) 1st run (b) 2nd run (c) 3rd run sample weight 0.0014mg; the symbols " $\Delta H_H$ " and " $\Delta H_L$ " represent the transition enthalpy from B phase to hexagonal phase and from hexagonal phase to liquid phase, respectively.

いても上述のごとく特に大きな変化はなく、融点および融解エンタルピーは極微量範囲まで一定であるといえる結果が得られた。インジウムによる測定でもまったく同様の結果であった。柴崎は、すでに微量DSC測定においてステアリン酸の融解におよぼす試料容器の表面効果に関する報告を行っている<sup>12)</sup>。この場合、試料重量の減少とともに融点は低下する一方、0.01mg以下で融解熱は増加する。その原因をアルミニウム表面とステアリン酸のカルボキシル基との強い相互作用によるものと推測したが、我々は試料とパンの密着状態や当時使用された天秤の秤量精度等を考慮しなければならないと考える。

以上の結果から、試料と容器表面とのコンタクトが密でない場合、もし重量測定の誤差を低減できるならば試料量とは無関係に一定の転移熱量が得られ、それは試料の極性によらないと結論される。さらに装置定数Kが一定とした仮定は試料が極微量まで成立すると言える。

### 3.2.2 試料と容器表面との接触が密な場合

前項の結論に対し、試料の融解再結晶化後の測定では極微量試料のDSC曲線に変化が見られた。Fig.5に、0.0014mgのC27について第1回目(1st)の測定後、炉中で徐冷(約 $3K \cdot \text{min}^{-1}$ )し再測定した結果(2nd)を、第3回目の測定結

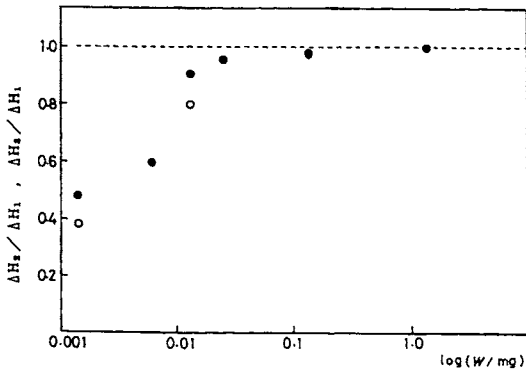


Fig.6 Ratios of total transition enthalpy for the 2nd (●) and the 3rd run (○) to that for the 1st run as a function of the sample weight.

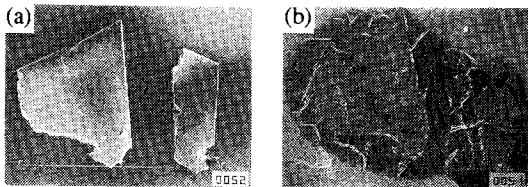


Fig.7 SEM photographs of heptacosane on DSC pan. (a) before and (b) after DSC scanning. Scale bar equals 1mm.

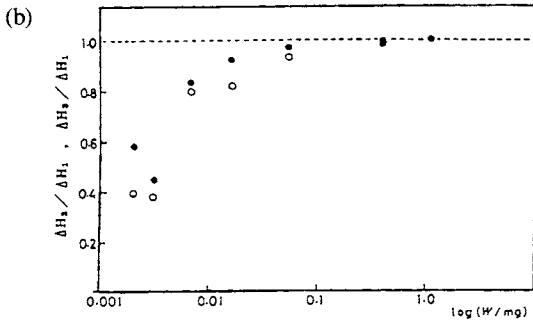
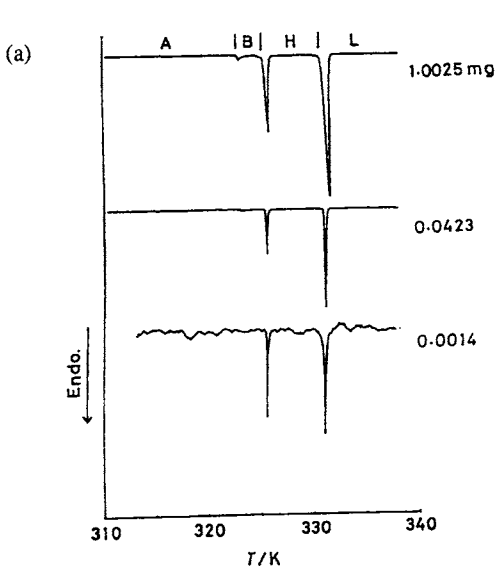
果 (3rd) とともに示した。六方晶への固相転移ピーク面積の変化に比べ、融解のピーク面積の減少が大きい (図中の  $\Delta H_H/\Delta H_1$  値参照)。このことは融液の表面近傍の分子鎖の配列によるエントロピーの減少を反映している。Fig.6 に第1回目全転移エンタルピー  $\Delta H_1$  に対する第2回目  $\Delta H_2$  との比  $\Delta H_2/\Delta H_1$  を試料重量に対してプロットした。0.02mg 以下になると、この比が急激に低下することは、この減少が表面効果であるという推論を支持する。第3回目になると比  $\Delta H_3/\Delta H_1$  はさらに低下する。この面積比の低下について、DSC測定後の試料のガスクロ分析により何らの低分子量物も検出されなかったことから、試料の酸化劣化によるものではないことが確認される。したがって、DSCアルミパン上に置いた微量試料では、第1回目測定で融解すると容器との接触が良好となり、次の測定では何らかの界面効果が働くようになり転移ピーク形状および面積に影響したと考えられる。第3回目の測定では融液はさらに広がり、この効果が大きくなったと推定される。

試料と試料容器との接触の様子を、融解前後でSEM観察によって調べた。溶液結晶化試料で形態の明瞭な小片をサ

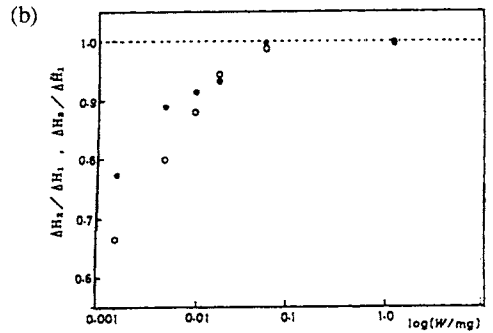
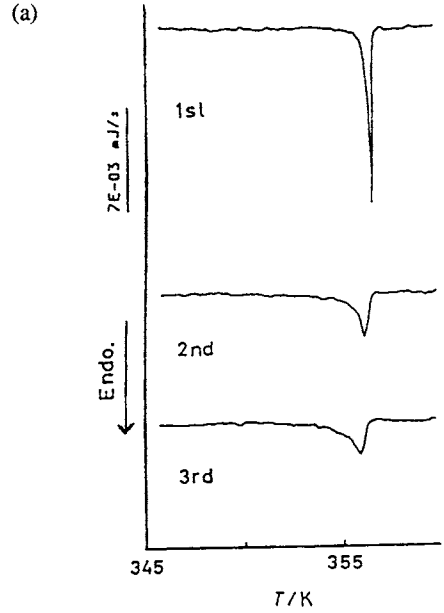
ンプルパン上に置き、金スパッタ後まずSEM観察し、DSC測定と同様の熱履歴を加えた後結晶化し、再び金スパッタしてSEM観察を行った。Fig.7 (a), (b) はそれぞれ被熱履歴前、後のSEM写真である。試料融解後、試料の形はほとんど保持されているが、一部は流れてひろがりサンプルパン表面と良く密着するようになっているのがわかる。拡大して微細構造に注目すると、流れた部分の表面にラメラ結晶状の特徴がみられる。このように試料容器との接触状態が良くなると、何らかの界面効果が働き、転移エンタルピーが減少するものと推測される。ここで転移前後の結晶および融液のエントロピー、 $H_L$  と  $H_C$  のいずれへの効果によるものかが問題となる。第1回測定ではいずれの側にも表面効果はないと仮定する。測定後C27は分子鎖を容器底面に垂直に配向して結晶化したとしても、メチル末端とアルミ表面との相互作用はカルボキシル基の場合に比して非常に小さいと推測され、 $H_C$  はほとんど変化しないであろう。一方、液体状態では固体表面近傍で何らかの秩序の形成が考えられる。Christensinら<sup>13)</sup> はマイカに挟まれた *n*-アルカン液体の表面近傍の分子鎖は平行配列の傾向があると論じた。もし、C27分子が容器金属表面の極く近傍で鎖軸の平行配列をするならば、薄層系の融液のエントロピーはわずかに低下するであろう。転移温度はほとんど変化しない上記の実験結果は、このエントロピー変化に応じたエンタルピー  $H_L$  の低下が起こるとすれば解釈できる。これはエントロピーとエンタルピーの補償効果の一種に相当する。界面近傍での配向が問題となるので、極微量になるほど、しかも容器との密着面積が広がるほどこの影響は大きくなるであろう。

K31の極微量試料のDSC測定結果をFig.8 (a) に示す。2回目昇温では融解ピークはブロードとなり転移エンタルピーの減少が現われた。C27と同様の方法でのSEM観察で昇温前後の形態変化をFig.9 に示す。試料はかなり表面に広がり、接触はより密になっている。おそらく転移熱減少の原因はC27と同様のエントロピー効果によるものと考えられる。試料量に対する  $\Delta H_2/\Delta H_1$  および  $\Delta H_3/\Delta H_1$  をFig.8 (b) に示す。0.1mg 以下になるとこの比が急に下がりがだし、0.01mg オーダーまではC27の場合と同じ現象であるが、以後下がり方は緩やかになり、0.001mg オーダーの極微量では約60%位その比に差が生じている。後述のCA18がC27と同様の傾向であることを考えると他の要因があるのかもしれない。

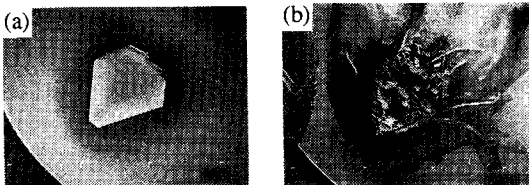
極性の強いCA18についても同様の検討を行なった。Fig.10 (a) に示すDSC曲線はかなりブロードになり転移熱量は減少した。そして融点が約0.4℃下がった。試料量に対する  $\Delta H_2/\Delta H_1$  および  $\Delta H_3/\Delta H_1$  の値 (Fig.10 (b)) はC27と同程度に低下した。昇温前後の形態変化もFig.11 に示す



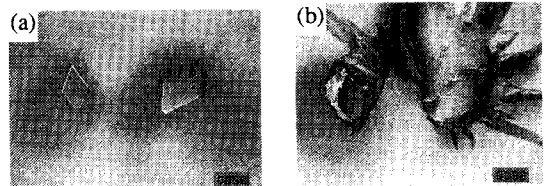
**Fig.8** (a) DSC heating curves of hentriacontanone. sample weight 0.0014mg.  
 (b) ratios of total transition enthalpy for the 2nd (●) and the 3rd run (○) to that for the 1st run as a function of the sample weight.



**Fig.10** (a) DSC heating curves of stearic acid. sample weight 0.0021mg.  
 (b) ratios of total transition enthalpy for the 2nd (●) and the 3rd run (○) to that for the 1st run as a function of the sample weight.



**Fig.9** SEM photographs of hentriacontanone on DSC pan. (a) before and (b) after DSC scanning. Scale bar equals 1mm.



**Fig.11** SEM photographs of stearic acid on DSC pan. (a) before and (b) after DSC scanning. Scale bar equals 1mm.

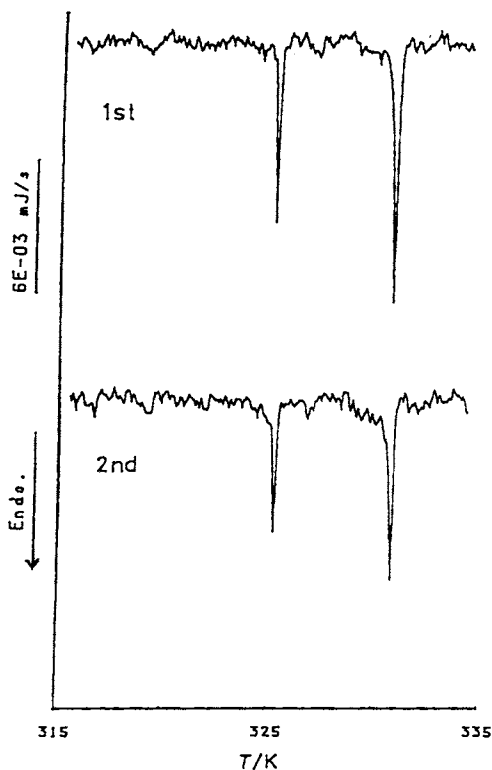


Fig.12 DSC heating curves of evaporating heptacosane.  
(a) 1st run and (b) 2nd run.

ようにC27, K31と同様の広がり度でパン表面と密な接触が観察された。液体界面近傍ではエントロピー変化は小さくなり、見かけのエントロピー変化も減少することが推測される。

鎖状分子の融解に伴う全エントロピー変化 $\Delta S_T$ は一般に重心位置 ( $\Delta S_{POS}$ )、配向 ( $\Delta S_{or}$ )、および分子鎖の形態変化 ( $\Delta S_{conf}$ ) の項よりなるとされている。

前二者は分子全体に関係し、 $\Delta S_T$ への寄与は最後者がほとんどと考えられている。表面近傍での配向により、どの程度形態エントロピーが低下するかの定量的評価の因子の一つは、試料表面対体積の比である。重量0.013mgのC27の第1回測定後再結晶化物の厚さは約300nm~400nm程度から、試料が良く流れて広がった場合の100nmまでとかなりの巾があり確定するのが困難である。エントロピー効果だけで実測のエントロピー低下を説明するには、大きすぎる可能性もあり、定量的な評価はなお今後の課題と考える。

### 3.3 蒸着試料への適用

以上の結果は、極微量の試料量で測定容器との接触が密な場合は、たとえn-アルカンのような無極性分子であっても、両者の密着性について十分考慮する必要があることを

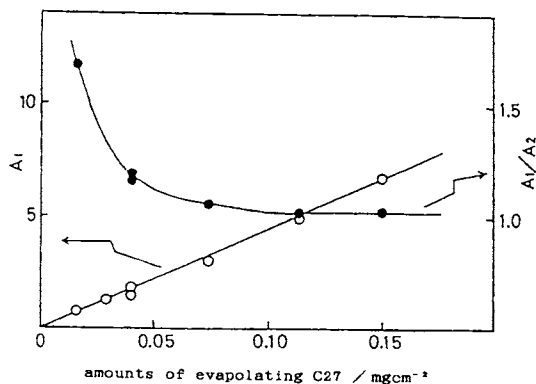


Fig.13 Total peak area (1st run) and ratios of total peak area for the 2nd run to that for the 1st run as a function of the evaporating amounts of heptacosane.

示している。

真空蒸着物のような極微量試料量のDSC測定について検討した。C27を約 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 蒸着した試料の第1回目(1st)と第2回目(2nd)のDSC曲線をFig.12に示す。第2回目のピークはかなりブロードになり、面積は減少した。接触がより密接になりその影響を受けたと考えられる。Fig.13に蒸着量と全転移面積 $A_1$ の関係を示した(O)。両者の関係は極微量まで直線で整理できる。一方、2回目の測定では、(第1回目測定値との比 $A_1/A_2$ を●で表した)、微量になる程全転移面積は下がっており、溶液結晶化物の結果と一致している。以上の結果について別の見方をすれば、蒸着物そのもののDSC測定による特性評価は第1回目の測定値を用いれば可能であると言える。

## 4. 結論

ヘプタコサンの溶液結晶化試料と蒸着試料、およびヘントリアコサノンとステアリン酸の各溶液結晶化試料について、超微量試料量のDSC測定の信頼性を検討し、試料重量0.001mgのオーダーまで信頼できる熱力学量値が得られることを確認した。そして微量試料のDSC測定の場合、測定容器表面との密着度が熱力学量特に、転移熱値に与える影響が大きいことがわかった。無極性試料量であってもこの影響には十分考慮しておく必要がある。

最後に共著者の故高見沢徹一郎教授のご指導ご教示に感謝の意をこめてお礼申し上げます。心より哀悼の意を捧げます。

文 献

- 1) 高見沢徹一郎ら, 九大総理工研究科報告 **10**, 363 (1989) .
- 2) 高見沢徹一郎ら, 同上 **14**, 181 (1992) .
- 3) 高見沢徹一郎ら, 電子情報通信学会誌 **17**, 41 (1990)
- 4) K.Takamizawa and Y.Urabe, *Chem.Lett.* **1990**, 41 (1990) .
- 5) Y.Urabe and K.Takamizawa, *Polym.J.* **26**, 283 (1994) .
- 6) W.Piesczek, G.R.Stroble and K.Malzahn, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1278 (1974) .
- 7) K.Takamizawa, Y.Ogawa and T.Oyama, *Polym.J.* **14**, 441 (1982) .
- 8) R.G.Snyder, M.Maroncelli, S.P.Qi and H.L.Strauss, *Science* **214**, 188 (1981) .
- 9) 占部美子, 高見沢徹一郎, 九大工学集報 **67**, 85 (1994) .
- 10) F.Francis, S.H.Piper and T.Malkin, *Proc.Roy.Soc.* **A128**, 216 (1930) .
- 11) F.M.Garland, C.W.Hoerr, W.O.Pool and A.W.Rlston, *J.Org.Chem.* **8**, 344 (1943) .
- 12) 柴崎芳夫, 熱測定 **15**, 163 (1988) .
- 13) H.K.Christenson, D.W.R.Gruen, R.G.Horn and J.N.Israelachvili, *J.Chem.Phys.* **87**, 1834 (1987) .