


 解説

長鎖ビニル化合物の多形現象と 櫛形高分子に関する熱分析的研究

柴崎芳夫

(受取日：1999年1月14日，受理日：1999年2月23日)

Thermoanalytical Studies on the Polymorphism of Long-chain Vinyl Compounds and Comb-like Polymers

Yoshio Shibasaki

(Received January 14, 1999; Accepted February 23, 1999)

Thermoanalytical studies on the polymorphism of long-chain vinyl compounds containing long hydrocarbon and fluorocarbon chains and thermal properties of their comb-like polymers by the repeating DSC measurement combined with the X-ray diffraction and IR measurements have been reviewed.

1. はじめに

長い炭化水素鎖を含む長鎖化合物は、脂肪酸、金属セッケン、グリセライド、などで知られているように、結晶多形を示すことが多い。試料の純度、再結晶溶媒の種類、試料の受けた熱履歴なども熱的性質に影響することがある。長鎖の一端に重合官能基をもつ長鎖ビニル化合物は、放射線照射による固相重合において、それらの重合反応性が分子の配列・充填状態により著しい影響を受ける。一方、長鎖ビニル化合物が付加重合した長い側鎖をもつ櫛形高分子の結晶では、いわゆる側鎖結晶化をするが、融解に比べて複雑であり、冷却速度や微量の不純物などの影響を受けやすい。長鎖ビニル化合物やそれから得られる櫛形高分子のように、かなり複雑な相転移挙動を示す試料の特性を解明するためには、測定方法を工夫しなければならない。ここでは、長い炭化水素鎖およびフッ化炭素鎖を含む長鎖ビニル化合物の多形現象と生成する櫛形高分子の配列・充填状態を、昇温と降温過程を何回も反復して走査する示差走査

熱量測定 (DSC) と温度可変の X 線回折や IR スペクトルの測定を組み合わせる熱分析的に研究した結果の概略を述べる。多形現象や分子の配列・充填状態に影響を及ぼす因子は多いが、炭化水素鎖やフッ化炭素鎖の長さ、重合官能基部分の化学構造(極性の強さとかさばり度)、不純物の種類と含量、などの分子構造に基づくものと、用いる試料量、走査速度や急速反転法などの測定条件に基づくものに分けられる。著者は、1985年にこのような因子に重点置いて「長鎖ビニル化合物の多形現象に関する熱分析的研究」と題する総合論文¹⁾を本誌に掲載したので、この総説はその続編として位置づけられるものである。

2. 長鎖ビニル化合物の多形現象

2.1 官能基の化学構造と多形現象の関係

この研究の最初は、反復して急速反転走査ができるように工夫した手作りの DTA 装置を用いて、アクリル酸オクタデシル(C₁₈A)とメタクリル酸オクタデシル(C₁₈MA)の相転移の挙動を調べた。²⁾ この DTA 装置は、du Pont 社の

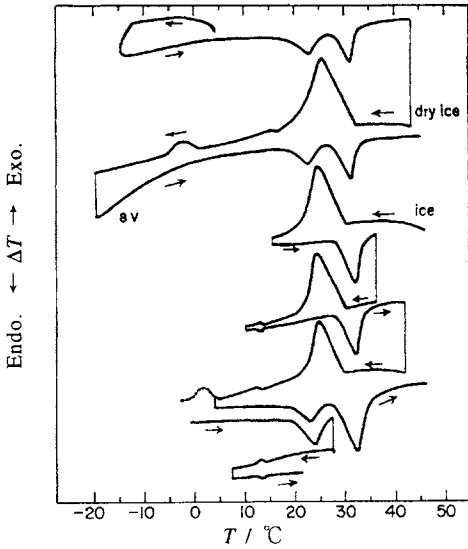


Fig. 1 DTA curves of octadecyl acrylate measured by a hand made apparatus.

DTA装置を参考にしたもので、等速で昇・降温できない不完全なものであった。しかしながら、一例としてC₁₈AのDTA曲線をFig. 1に示すように、昇温過程で2個の吸熱ピーク、降温過程で3個の発熱ピークが観察された。次に、Perkin Elmer社製のDSC-1型(熱補償型DSC)を用いて、各ピーク面積からエンタルピー変化量 ΔH を求め、^{3,4)}ピークトップの温度 T で割って、相転移のエントロピー変化量 ΔS を求めた($\Delta H/T = \Delta S$)。^{1,5)} C₁₈AのDSC曲線とギブズエネルギー・温度($G-T$)およびエントロピー・温度($S-T$)の関係をFig. 2にまとめて示す。C₁₈AとC₁₈MAの結晶多形の名称は、Larssonの提案した命名法⁶⁾に従った。融液を冷却して固化した状態を α 型とし、温度が下がるにしたがって現れる結晶を順次sub- α , β_0 , β_1 , β_2 型などと呼ぶことにした。C₁₈Aの場合、最も高融点の結晶である β_2 型を β_1 型と識別できたのも、 β_0 型の存在を推定するようになったのも、 ΔH や ΔS の数値の大小を考慮にいて、定量的に考察することによって可能になった。さらに、粉末X線回折により層間距離と炭化水素鎖の充填状態を反映する副格子(sub cell)の定数を調べ、回折線が3本のとき三斜晶系の β_2 型(C₁₈A: 0.351, 0.377, 0.453 nm, C₁₈MA: 0.356, 0.382, 0.462 nm)、2本のとき単斜または斜方晶系の β_1 (C₁₈A: 0.375, 0.460 nm)、1本のとき六方晶系の α 型(C₁₈A: 4.16 nm)と推定した。これとともに、IRスペクトル中のCH₂基のはさみ振動と横揺れ振動がそれぞれ2本に分裂するかどうかにより、長い炭化水素鎖の配列・充填状態が、斜方晶系の副格子(O \perp)であるか、単斜(M \parallel)ま

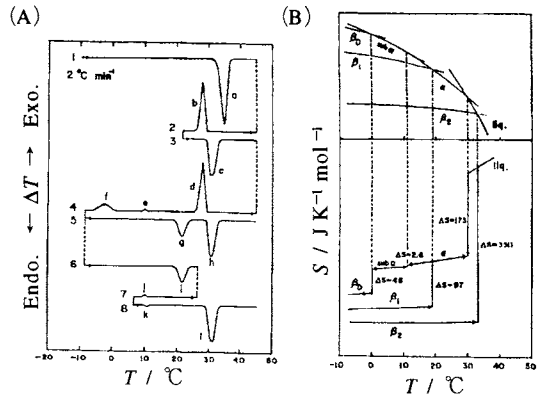


Fig. 2 Phase transition behavior and the Gibbs energy-temperature and entropy-temperature relationships of octadecyl acrylate.

たは三斜(T \parallel)晶系であると識別した。⁴⁾ 三斜晶系の場合、C₁₈A, C₁₈MAともに層状構造の形成を示す長面間隔の回折線がまったく現れず、重合反応は強く抑制され、事実上禁止された。^{1,3,4)} さらに、ステアリン酸ビニル(VC₁₈)の結晶については、Morosoffらにより研究されたアセトン-水(1:1)混合溶媒系またはメタノールを溶媒として再結晶したもの、⁷⁾ または融液を冷却して結晶化させた結晶(いずれも β_1 型、斜方(M \parallel)晶系, mp 33 $^{\circ}$ C)の他に、我々は n -ヘキサン、ベンゼン、エタノールなどを溶媒として再結晶させた結晶(β_2 型、単斜(O \perp)晶系, mp 36.5 $^{\circ}$ C)があることを発見した。⁵⁾ 六方晶系の α 型結晶は若干不純物を含むときだけ現れることがわかった。これらの長鎖ビニル化合物の結晶中の配列・充填状態と相転移の挙動をまとめてFig. 3に示す。アクリル酸とメタクリル酸の長鎖エステルについては、偶数鎖のC₂₀A \sim C₁₂AおよびC₂₀MA \sim C₁₂MA、長鎖脂肪酸のビニルエステルについては、同様に偶数鎖のVC₁₈ \sim VC₁₂の多形現象を調べたところ、C₁₈の炭化水素鎖をもつ化合物が最も複雑な相転移挙動を示し、長鎖部分が長過ぎても短か過ぎても多形現象は単純化することがわかった。¹⁾ つまり、液晶性物質が種々の中間相を実現するために、適当な長さの炭化水素鎖とバルキーな原子団と適度に強い極性をもつ極性基の導入が必要であることとよく類似している。

2.2 混合系の多形現象

重合官能基部分が構造異性体の関係にあるアクリル酸オクタデシルC₁₈A(\sim CH₂-O-C(=O)CH=CH₂)とステアリン酸ビニルVC₁₈(\sim CH₂-C(=O)-O-CH=CH₂)の混合系についてDSC曲線を測定すると、Fig. 4に示すように新しい結晶形が現れ、相転移の挙動は互变的になる傾向があることがわかった。パソコンのモニター等に実際に使われている液

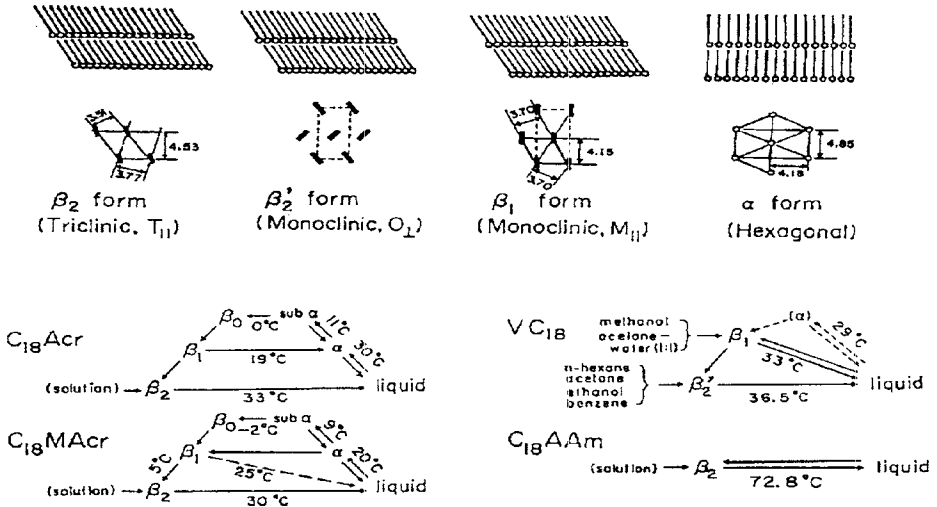


Fig. 3 Packing modes and subcell dimensions in various crystalline modifications and phase transition behavior of octadecyl acrylate and methacrylate, vinyl stearate and N-octadecyl acrylamide.

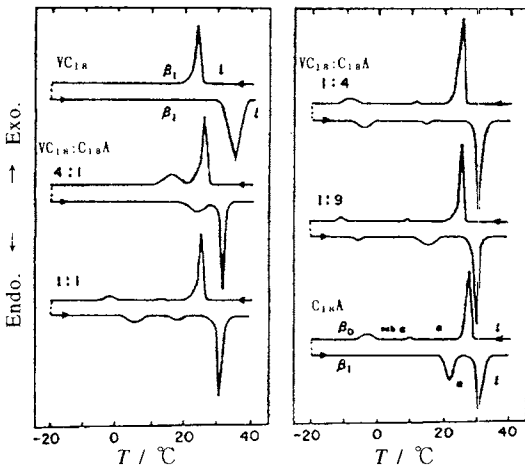


Fig. 4 DSC curves for mixtures of octadecyl acrylate and vinyl stearate: scanning rate $2^\circ C \text{ min}^{-1}$.

晶は、種々の液晶分子のかなり複雑な混合系であるとのことであるが、道理にかなっていると思われる。つまり、 $C_{18}A$ と VC_{18} の混合系のような分子構造が比較的単純な長鎖化合物の1:1の組み合わせでもFig.4に示すような、少なくとも3種の結晶形をもち互変的に変化する、多形現象を示すのであるから、3成分系、4成分系あるいはそれ以上の多成分系になれば、希望する温度範囲に希望する液晶状態を実現できる可能性があるものと考えられる。

2.3 相転移のエントロピー変化 ΔS 値と固相重合の関係

次に、 $C_{18}A$ 、 $C_{18}MA$ 、 VC_{18} およびN-オクタデシルア

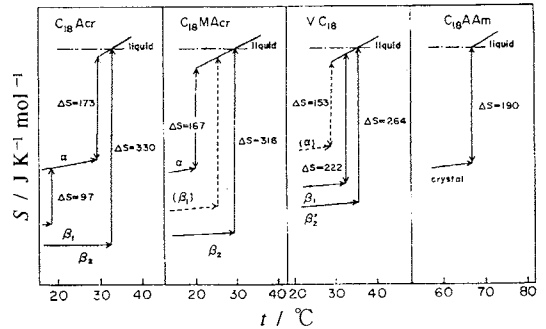


Fig. 5 Entropy-temperature relationships for long-chain vinyl compounds.

リルアミド ($C_{18}AAm$) について、融解のエントロピー変化量 ΔS と γ 線照射による固相重合反応性の関係を研究した。融解状態を基準にとり、それぞれの結晶において分子がどれだけ緻密に配列・充填しているかを表す指標として ΔS 値が使える。Fig.5に、各長鎖ビニル化合物について、各種の結晶形の融解エントロピー変化量 ΔS の模式図をまとめて示す。 ΔS 値が $300 J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以上のときは重合が強く抑制された。測定された重合率は3%以下で、微結晶の周辺部分などで規則的配列が乱れた分子だけが重合したと考えられる。これに対し、 ΔS 値が $200 J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下のときは重合が促進されることがわかった。⁵⁾つまり、 ΔS 値が大きく、長鎖単量体が密に充填している結晶中では重合官能基の動きが強く拘束されているので、生長活性点(フリーラジカルやカチオン)が接近しても付加重合が進行できない。

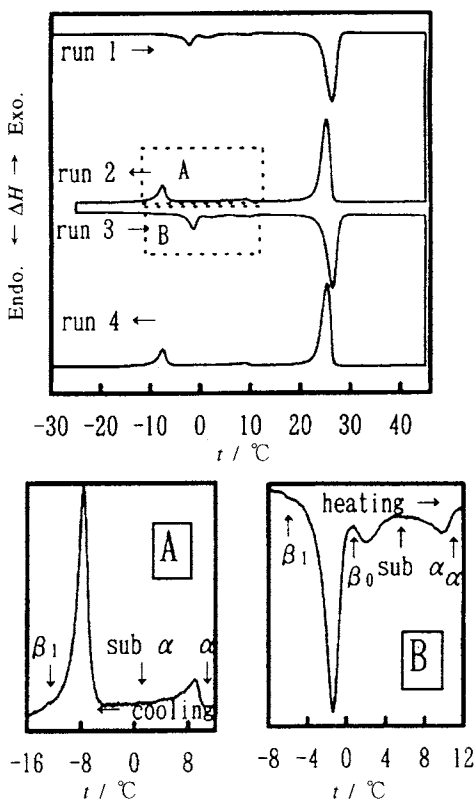


Fig.6 DSC curves for octadecyl vinyl ether: scanning rate 2°C min⁻¹.

さらに、後述(4.楕形高分子)するように、楕形高分子の側鎖は主鎖のコンホメーションの影響で六方晶系に充填するので、重合に伴って体積が増大する。したがって、体積増大があまりにも大きい場合は重合が禁止されることがあると考えることもできる。これに対して、 ΔS 値が小さいときは、層状結晶中で重合官能基が同一平面内に配列して、分子軸のまわりの回転が許されているので、単量体分子が特定の配向をして、重合官能基が二次元面内に濃縮して集合している、単量体分子の配列効果により重合が起きやすくなると考えた。

ところが、オクタデシルビニルエーテル(C₁₈VE、 $\sim\text{CH}_2\text{-O-CH=CH}_2$)は、Fig.6にDSC曲線を示すごとく、昇温過程で4種の結晶変態(α , sub α , β_0 , β_1 型)、降温過程では3種の結晶変態(α , sub α , β_1 型)が観察された。Fig.7にG-TおよびS-Tの関係を示す。単变的転移を一部含むが、総体的には互变的転移をすることがわかった。 α 型結晶では、C₁₈VE分子の充填状態は六方晶系であり、 ΔS 値が140 J K⁻¹ mol⁻¹であるにもかかわらず、単斜または斜方晶系の β_1 型やsub α よりも重合しにくかった。^{8,9)} 温度可変X線回

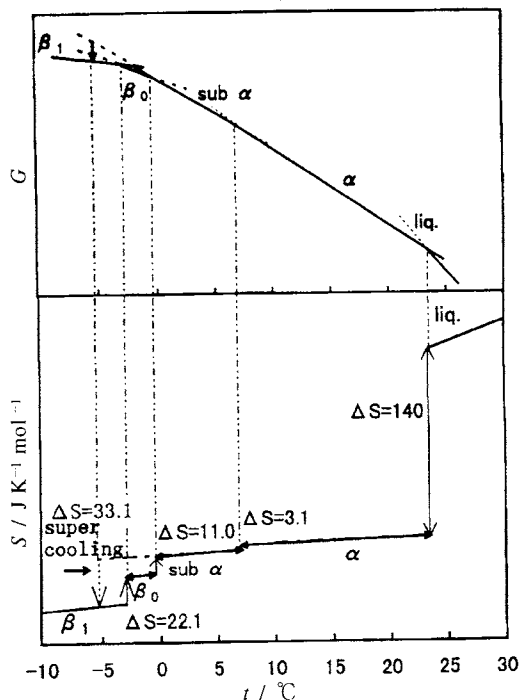


Fig.7 Schematic diagrams for the Gibbs energy-temperature and entropy-temperature relationships of octadecyl vinyl ether.

折の測定結果を考慮すると、C₁₈VEの α 型結晶(半透明の柔軟性結晶)では重合官能基部分のC-O-C結合の回転の自由度が増加しすぎて-CH=CH₂基の配列が乱れ、二次元平面から逸脱してしまうために、むしろ重合反応には不利な状態になるものと考えられる。長鎖化合物の多形現象、つまり長鎖部分の配列・充填状態は、DSC測定やX線回折の測定で明らかにできるが、極性基部分のコンホメーションや配列・充填状態について詳細はわからない。しかしながら、長鎖ビニル化合物では、重合反応がどのように進行するか、重合速度が速いか、どのくらいの重合率で飽和するかなどの情報により、重合官能基(あるいは極性基)部分の配列・充填状態をさらに詳細に推定することが可能である。光や放射線を使って二量化反応や重合反応、あるいは光異性化反応を起こさせることは、長鎖化合物ばかりでなく一般的に多形現象の研究に役立つものと思われる。

3. 長いフッ化炭素鎖を含む長鎖化合物の多形現象

長いフッ化炭素鎖は、テフロン-(CF₂-CF₂)_n-にみられるように、フッ素原子のvan der Waals半径が大きいのでtrans-zig-zag平面構造をとれず、ゆるやかにねじれた構造をとり柔軟性に欠ける。しかし、長いフッ化炭素鎖を含む

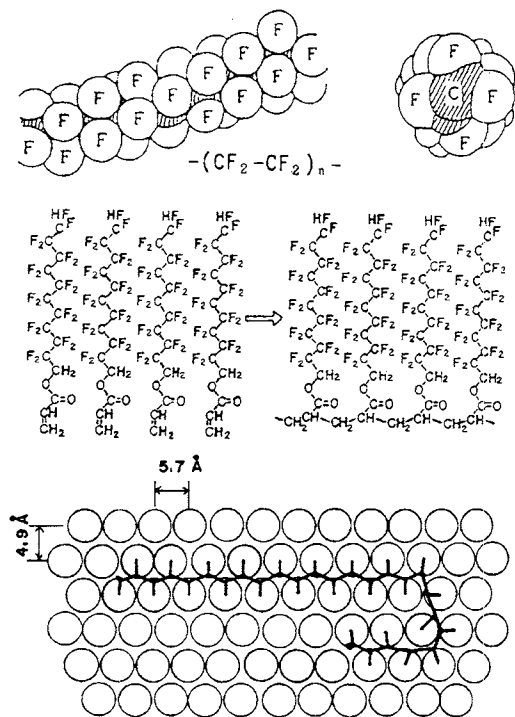


Fig.8 Illustration for a long-fluorocarbon chain and the two-dimensional polymerization process in layered structure.

アクリル酸やメタクリル酸エステルは層状結晶中で固相重合することが可能である。これらをまとめて模式的にFig.8に示す。次式で表されるようなフッ化炭素鎖を含むアクリル酸とメタクリル酸のエステル類 ($H(CF_2)_nCH_2OOCX=CH_2$; F_nA および F_nMA , ここで $X=H, CH_3, n=4, 6, 8, 10$) は多形現象を示さない。^{10,11} 鎖長が最も短い F_4A と F_4MA は、結晶化しにくいので降温過程では結晶化せず、低温で保持しているときまたは昇温過程で結晶化した。Fig.9にDSC曲線を示したように、昇温速度に著しく影響された。特に F_4MA は昇温速度が $6^\circ C \text{ min}^{-1}$ 以上では結晶化しなくなる。 F_4A では結晶化の発熱ピークが約 $10^\circ C$ 高温側に移動した。一方、飽和フッ化炭素鎖をエチレン鎖 $-CH_2-CH_2-$ で連結した $(F(CF_2)_nCH_2CH_2OOCX=CH_2$; FF_nEA および FF_nEMA , ここで $X=H, CH_3, n=6, 8, 10$) は複雑な相転移挙動を示した。¹²⁻¹⁴ $FF_{10}EA$ と $FF_{10}EMA$ は類似した結晶構造を有するが、 $FF_{10}EMA$ はかさ張ったメチル基の影響により層状構造の形成が遅く、さらに単層構造から複層構造を形成すると思われる固相転移がX線回折の測定で確認された。 FF_8EMA と FF_8EA はFig.10にDSC曲線を示したように多形現象を示した。 FF_8EA では、昇温と降温過程で

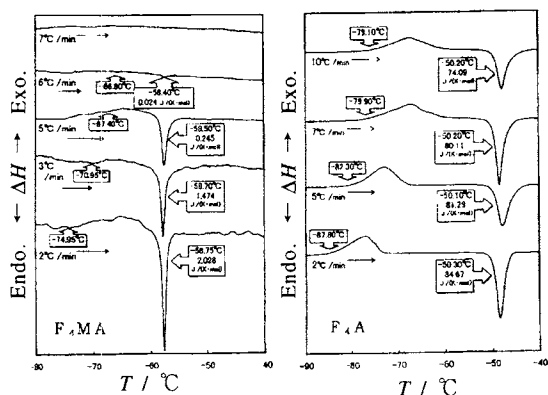


Fig.9 Effect of heating rate on the DSC curves for methacrylate and acrylate having a relatively short fluorocarbon chain: F_4MA and F_4A .

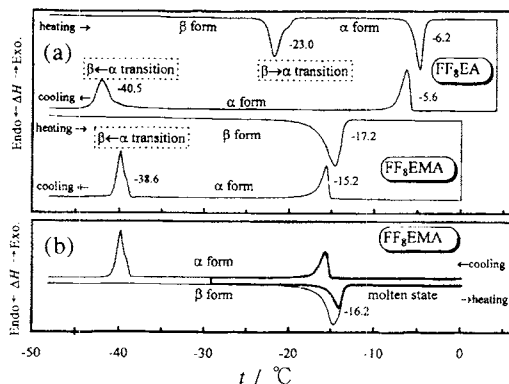


Fig.10 DSC curves for FF_8EA and FF_8EMA : scanning rate $5^\circ C \text{ min}^{-1}$.

それぞれ2個の吸熱ピークと発熱ピークが現れた。これに対し、 FF_8EMA では降温過程で2個の発熱ピークが現れたが昇温過程で1個の吸熱ピークだけ観察された。そこで、 $-30^\circ C$ まで冷却したところで折り返すと $-15^\circ C$ 付近の吸熱ピークが約半分減少した。これらのことから、 FF_8EA は低温領域で安定な結晶になるが、 $-23^\circ C$ 付近で高温型の結晶に転移するのに対し、 FF_8EMA では低温領域で形成された結晶は高温領域まで安定であり、融点が極めて接近しているので高温型結晶に相転移することなしに融解したものと考えられる。炭化水素鎖に比べてフッ化炭素鎖は柔軟性に欠けるために、このような鎖長の影響の現れ方の違いが生じたのであろう。さらに、鎖長の短い FF_6EA と FF_6EMA のDSC曲線を比較すると、Fig.11に示したように、 α 位にメチル基をもつ FF_6EMA の方が鎖長が同じで α 位に水素原

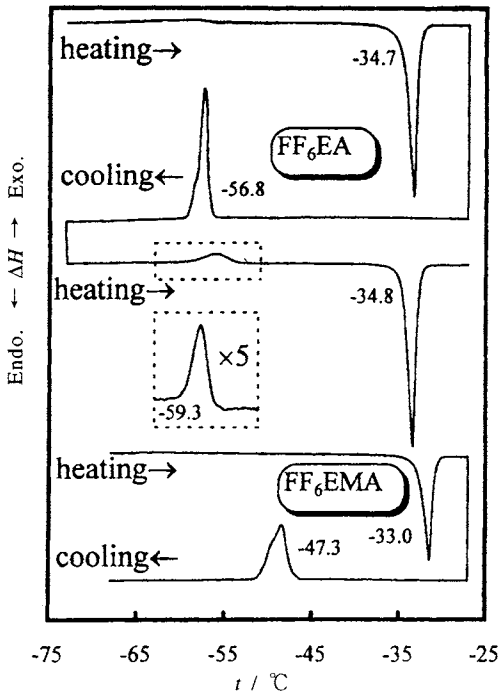


Fig.11 DSC curves for FF₆EA and FF₆EMA: scanning rate 5 °C min⁻¹.

子をもつFF₆EAよりも融点および結晶化温度が高い。著者がこれまでに取り扱った長鎖ビニル化合物は、これらの例外を除いて、α位にメチル基をもつメタクリル酸エステルの方が常に低い融点を示し、メチル基の高さが長鎖分子の緻密な配列・充填を妨害する方向に影響を及ぼしていた。ここで上述のような特異な現象が現れたのは、フッ化炭素鎖が短く、α位のメチル基のかさ高さの影響が相対的に大きくなるために典型的な層状結晶が形成されず、他の様式の分子充填をした結晶を形成したものと考えられる。なお、固相における重合反応性を調べると、¹²⁻¹⁴⁾ FF₈EA, FF₆EAおよびFF₆EMAは低温領域(-50 ~ -80 °C)で高い重合反応性を示し、融点の直上でも高い重合反応性(飽和重合率: 80 ~ 95%)を示した。適度に長いフッ化炭素鎖の場合は、層状結晶を形成し、重合官能基は二次元面内に配列して分子軸の廻りの回転の自由度が大きいため固相重合に有利であり、融点の直上でも層状構造が保持されているためと考えられる。⁴⁾ しかし、FF₆EMAだけは融点の直上で重合反応性が急激に低下したため、層状結晶以外の結晶であるとの上述の推定を支持すると考えられる。一方、鎖長が長いFF₁₀EAとFF₁₀EMAは、-83.5 °Cからそれぞれの融点の間で、重合率が20 ~ 30%で飽和した。この場合は、十分に長い剛直なフッ化炭素鎖の凝集力が強く重合官能基部分

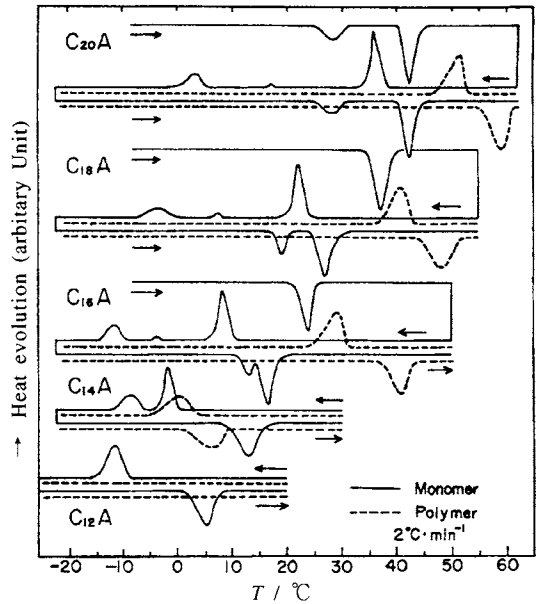


Fig.12 DSC curves for long-chain esters of acrylic acid and their comb-like polymers: scanning rate 2 °C min⁻¹.

の回転の自由度が小さいためと考えられる。なお、融点直上の温度領域でかなり重合率が增大したので、長い炭化水素鎖を含む単量体の場合と同様に、層状結晶中の二次元重合の機構(Fig.8)で重合が進行するものと考えられる。

4. 櫛形高分子の熱的性質

櫛形高分子の熱的性質は、櫛の歯の長さと同隔によって変わり、液晶性の櫛形高分子の場合は、剛直ユニットが側鎖または主鎖のどの部分に入るかで変わる。¹⁵⁾ 長い側鎖をもつ櫛形高分子の融解挙動は比較的単純であるが、冷却過程で結晶化する挙動は側鎖の長さに依存して変わる。炭化水素鎖の場合、重合に伴う融点の変化はあまり小さくなく、一例としてポリアクリル酸エステル系列についてDSC曲線を単量体と比較してFig.12に示す。¹⁶⁾ PC₁₈Aの場合で約10 °Cの増加であるが、PC₁₄Aでは約5 °C低下し、PC₁₂Aでは非晶性であった。しかし、-20 °Cで重合したPC₁₂Aはシンジオタクチック(syn)連鎖に富むので約28 °Cの融点を示した。一方、メタクリル酸エステル系列では、PC₁₈MAで約3 °Cであり、生成する櫛形高分子の融点は低かった。いずれも側鎖結晶化であるが、柔軟な炭化水素鎖の場合は、主鎖のタクテシティーの影響を受けやすく、アタクチックの場合は主鎖寄りの8 ~ 9個のメチレン基まで無定形であり、その先端部分だけが結晶化する。アタクチック

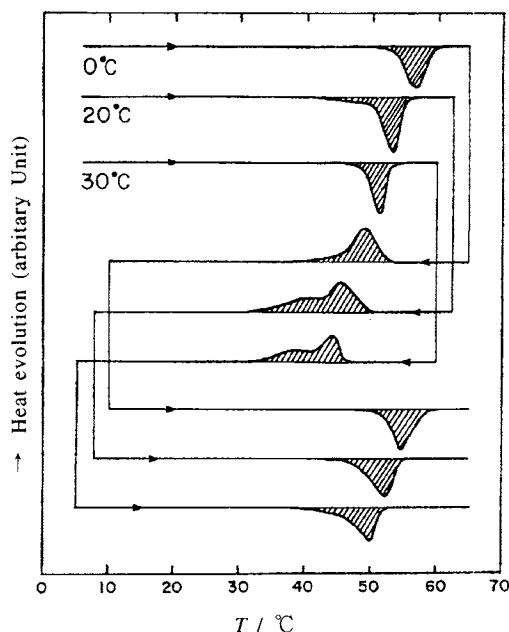


Fig.13 DSC curves of poly (vinyl stearate), which was obtained by the γ -ray irradiation post-polymerization in the β_2' form at various temperatures indicated in figure: scanning rate 2°C min^{-1} .

の C_{14}A および C_{14}MA は結晶化できるが、 C_{12}A や C_{12}MA は結晶化できない。しかし、長鎖脂肪酸のビニルエステルの系列では $\text{PVC}_{18} \sim \text{PVC}_{12}$ すべてが側鎖型結晶を形成した。これらの違いは、アクリル酸やメタクリル酸の長鎖エステルの重合体では主鎖にカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)が直接結合するのに対し、長鎖脂肪酸のビニルエステルでは酸素原子($-\text{O}-$)が主鎖に結合するので、主鎖の立体規則性の影響を受け難いためと考えられる。なお、 $\text{VC}_{18} \sim \text{VC}_{12}$ の β_2' 型結晶中の配列・充填状態が syn 連鎖の生成に有利であるためであるかも知れない。¹⁷⁾ ステアリン酸ビニル (VC_{18}) の β_2' 型結晶中で 0°C 、 20°C および 30°C で放射線固相重合したとき生成した櫛形高分子のDSC曲線をFig.13に示す。¹⁷⁾ 0°C では syn 連鎖に富み、重合温度の上昇とともにアタクチック連鎖が増加して融点および結晶化温度が低下したものと考えられる。

フッ化炭素鎖を含む櫛形高分子の融点は高く、 PF_{10}A や PF_{10}MA では単量体の融点より約 80°C 高かった。¹⁰⁾ DSC測定によると、 PF_{10}A の融点は 118.2°C で、単量体単位当たりの融解のエンタルピー変化量 ΔH_f は 13 kJ mol^{-1} でエントロピー変化量 ΔS_f は $32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。結晶化温度は 105.1°C であるが、結晶化の ΔH_c (11 kJ mol^{-1})と ΔS_c (30

$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)は融解のときの値とほぼ同じ値であった。^{18,19)} 長い炭化水素鎖をもつ PC_{18}A の融解過程 ($T_m = 53.7^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_f = 69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) および結晶化過程 ($T_c = 46.3^\circ\text{C}$, $\Delta H_c = 19 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_c = 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)と PF_{10}A の値を比較すると、 PF_{10}A の方が ΔH や ΔS の値がかなり低いにもかかわらず、 PF_{10}A には強い自己組織化能があり、LB法や引き上げ法 (lift-up method) により層状組織体の超薄膜を形成することができた。フッ化炭素鎖は疎水性でしかも疎油性であるという界面化学的性質に加えて、柔軟性に欠けるので、側鎖相互の凝集力が強いものと考えられる。炭化水素鎖であるかフッ化炭素鎖であるかにかかわらず、直鎖状の側鎖を含む櫛形高分子は多形現象を示さない。しかし、側鎖自身が液晶性をもつ場合は、耐久性の優れた高分子液晶として実用的価値の高い液晶物質として役立つであろう。

5. まとめ

長鎖化合物は多形現象を示すことが多く、各相転移の特徴を把握するためには昇降温を急速に反転して測定する必要があり、検出部の熱容量を極力小さくして、しかも、ベースラインの安定性のよいDSC装置を用い、温度可変のX線回折とIRスペクトルを併用することが要求される。長鎖ビニル化合物は、放射線や光照射による固相重合は単量体分子の官能基部分の配列・充填状態に敏感に影響されるので、長鎖化合物の多形現象の研究対象として都合のよい物質である。櫛形高分子の熱的性質は、結晶化させるときの条件に影響されるので、物性の測定に当たっては冷却過程をきちんと制御する必要がある。

文 献

- 1) 柴崎芳夫, 熱測定 **12**, 116-127 (1985).
- 2) Y. Shibasaki and K. Fukuda, Thermal Analysis, Kagaku Gijutsu-sha, 34-37 (1977).
- 3) Y. Shibasaki and K. Fukuda, J. Polym. Sci., Chem. Ed. **17**, 2387-2400 (1979).
- 4) Y. Shibasaki and K. Fukuda, J. Polym. Sci., Chem. Ed. **17**, 2947-2959 (1979).
- 5) Y. Shibasaki and K. Fukuda, Thermochimica Acta **123**, 191-199 (1988).
- 6) K. Larsson, Ark. Kemi **23**, 35 (1959).
- 7) N. Morosoff, H. Morawetz, and B. Post, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3035 (1965).
- 8) 福田清成, 柴崎芳夫, 中原弘雄, 原研施設利用共同研究成果報告書, 昭和63年度, 91 (1988).
- 9) 藤森厚裕, 斎藤英樹, 柴崎芳夫, 高分子学会予稿集 **47(7)**, 1263(1998).

- 10) Y. Shibasaki, H. Saitoh, and K. Chiba, *J. Thermal Analysis* **49**, 115-121 (1997).
- 11) 柴崎芳夫, 斎藤英樹, 高分子学会予稿集 **47(2)**, 255 (1998).
- 12) A. Fujimori, H. Saitoh, and Y. Shibasaki, Proc. Int. Symposium on New Frontier of Thermal Studies of Materials (1998).
- 13) 藤森厚裕, 岩田亜希子, 斎藤英樹, 柴崎芳夫, 第34回熱測定討論会講演要旨集, 20-21 (1998).
- 14) A. Fujimori, H. Saitoh, and Y. Shibasaki, *J. Therm. Anal. Calo.*, in press.
- 15) Y. Shibasaki, *Polymer Materials Encyclopedia*, CRC Press, Vol.2, 1336-1342 (1996).
- 16) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons (1982) pp.1517-1523.
- 17) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochimica Acta* **88**, 211-216 (1985).
- 18) Y. Shibasaki, Z. Q. Zhu, and K. Fukuda, *J. Nanjin Univ. (Natural Sci. Ed.)* **31**, 335-338 (1995).
- 19) Y. Shibasaki, Z. Q. Zhu, and K. Fukuda, Proc.

2nd Asian Sympo. Organized Molecular Films for Electronics and Photonics (1998) p.152.

要 旨

長い炭化水素鎖およびフッ化炭素鎖を含む長鎖ビニル化合物の多形現象と生成する櫛形高分子の配列・充填状態を、昇温と降温過程を何回も繰り返して走査する示差走査熱量測定と温度可変のX線回折やIRスペクトルの測定を組み合わせ研究した。多形現象は炭化水素鎖やフッ化炭素鎖の鎖長、重合官能基部分の化学構造、不純物に著しく影響される。さらに、細長い分子の固相における相転移には時間を要するので、走査速度や急速反転のやり方によっても、結果が著しく変わることがある。特に、冷却過程の速度、低温での保持時間などの調節に注意をはらう必要がある。一方、櫛形高分子は多形現象は示さないが、主鎖の立体規則性や、側鎖の鎖長、さらに、剛直であるか柔軟性であるか、疎水性であるか疎油性であるかなどの影響により、櫛形高分子の熱的性質は大きく変化する。