Netsu Sokutei 30 (3) 98-105

論 文

熱拡散率からみた有機分子結晶の相転移

宫本奈緒子,森川淳子,橋本寿正

(受取日: 2002年11月16日,受理日: 2003年5月16日)

Phase Transition of Organic Molecular Crystal Observed by **Thermal Diffusivity**

Naoko Miyamoto, Junko Morikawa, and Toshimasa Hashimoto

(Received November 16, 2002; Accepted May 16, 2003)

Fourier transform temperature wave analysis (FT-TWA) is proposed as a method to observe the phase transition of organic molecular crystals. By analyzing the harmonics of temperature wave, it enables a simultaneous measurement of thermal diffusivity as a function of frequency and temperature. This technique was applied to a temperature range including the solid-solid or the solid-liquid phase transition of *n*-alkane, 1-alkanol, 1-alkanoic acid and its esters. Thermal diffusivity of *n*-alkanes showed a rapid fall-off on each phase transition and the odd-even effect of carbon number was observed. The frequency dependence of thermal diffusivity just below the melting temperature was observed only for *n*-alkanes and 1-alkanol, which showed a clear solid-solid phase transition with a conventional method. The effect of terminal group on thermal diffusivity was also examined.

1. はじめに

熱分析は, 有機分子結晶の相転移を研究する有力な手法 のひとつである。さらに, 有機分子結晶の相転移現象を理 解するためのひとつの手段として,構造変化に敏感な熱拡 散率を温度の関数として知ることは大変興味深い。

一般に単位体積当たりの比熱容量,熱拡散率,熱伝導率 を熱の三定数と呼ぶ。この三者の関係は極めて単純であり, 熱伝導率が比熱容量と熱拡散率の積として与えられる。し かし,相転移近傍におけるこれらの伝熱定数を測定するこ とは非常に困難であった。これは,相転移の結果として必 然的に生じる潜熱や, 試料の大規模な収縮や流動に伴う熱 移動様式の変化等が障害となるためである。

筆者らは,フィルム状試料の内部に伝播させた温度波の 減衰と位相遅れを精密に測定することにより,物質の熱拡 散率を温度の関数として得る熱分析法を提案してきた。1-5) この方法は,試料の大きさが数mm ×数mmと小さく,ま た厚さも数十µm程度,と従来の熱伝導測定と比較して,非 常に少ない試料量での測定が可能である。その結果,試料 内の温度均一性や温度制御性が大幅に改善されている。さ らにこの方法を発展させ,試料に与える温度刺激を連続矩 形波とし,温度波の高次高調波の減衰挙動を解析するフー リエ変換型温度波熱分析法⁶⁻¹⁰⁾を考案した(以下, FT-TWA と呼ぶ)。これにより,一度の温度走査において,複数の周 波数に対する熱拡散率が得られ,周波数分散と温度分散の 同時測定を可能とした。

本研究では,炭素数が20から30までのn-アルカン11-20) とその誘導体である直鎖アルコール パー21-24) 直鎖脂肪酸21)お よびそのエステルを測定試料とした。これらの多くは,結 晶性高分子や液晶,細胞膜等のモデル物質として,構造や

© 2003 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis. 98 Netsu Sokutei 30 (3) 2003

熱拡散率からみた有機分子結晶の相転移

転移が詳細に研究されている物質^{17,18)}であり,その研究は 主に,X線回折による結晶構造解析¹³⁻¹⁵⁾と,転移に伴う潜 熱の熱分析^{13,15-18)}による観察によって行われてきた。熱拡 散率測定は,固相-固相転移および融解を含む広い温度範 囲においてFT-TWAを用いて行い,相転移領域において, 熱拡散率の温度依存性と共に周波数依存性についても検討 した。また,末端極性基の熱拡散率に対する寄与について も考察した。

なお,本文中で用いる記号は,フィルム試料の厚さd,熱 伝導率 λ ,熱拡散率 α ,単位体積当たりの比熱容量C,与え る温度波の角周波数 ω ,高調波次数n,デューティ比aとし た。

2.実験

2.1 試料

本研究では有機分子結晶として,東京化成工業社製の炭 素数20から30までのn-アルカン,分子鎖中の炭素数が20, 22,24である1-直鎖アルコール,1-直鎖脂肪酸とメチルエ ステルおよびエチルエステルを用いた。n-アルカンの熱物 性は純度に敏感であるが,本研究では純度は99%以上程度 であるが,特に純度と転移の関係については検討していな い。各試料について,FT-TWAによる熱拡散率測定に先立 ってDSC測定を行った。DSC測定は,Perkin Elmer 社製 DSC-7を用い,昇温速度0.5 min⁻¹,窒素ガス雰囲気下 で行った。

熱拡散率測定およびDSC測定には,溶融状態から-0.2 min-1の冷却速度で結晶化したものを試料とした。

2.2 測定装置

Fig.1 に本測定で用いた試料セルの概略を示す。試料セル は面積1 mm × 4 mm,直流抵抗値約50 Ωの金薄膜を蒸着 した2 枚のガラス板から成る。Fig.1 に示すように,厚さ約 100 μm のスペーサーを介した封入セルを作製し,溶融状態 の試料をシリンジを用いて流入させた。金薄膜の一方を試 料表面に温度波を与えるヒーター,他方を試料中を伝播し た温度波を検出する温度センサーとした。

センサーで検出される微少なシグナルの解析を行うため, 2位相ロックインアンプ(Stanford Research 社製, SR830) を用いて増幅し,温度波の振幅強度および加熱面との位相 遅れを検出した。

試料は室温から液相まで昇温速度0.1 min⁻¹で昇温さ れ,その間ヒーターには発振器からデューティ比12.5%の 連続矩形波を与え続けた。センサーでは基本波(n=1)か ら4次高調波(n=4)までの高次高調波成分の計測を15秒 間隔,すなわち0.025 に一度の温度解像力で行い,各高次 高調波それぞれについて振幅強度と位相遅れを温度の関数



Fig.1 Schematic diagram of the measurement cell for FT-TWA.

として記録した。また,温度波の振幅が加熱面側で約0.1 以下となるように電力調整した。

2.3 理論

本方法では,試料表面のヒーター抵抗に接続した発振器 から交流電圧を通電し,ジュール発熱による温度波を発生 させる。FT-TWAでは次式で表されるデューティ比可変の 連続矩形波の電圧 V(t)をヒーターへ印加する。

$$V(t) = \frac{V_0 \quad (2m\pi < \omega t < 2(m+a)\pi)}{0 \quad (2(m+a)\pi < \omega t < 2(m+1)\pi)}$$
(1)

ここで V_0 はパルス高さ, t は時間, m は整数を示す。

このとき発生する温度波が,基本波とその高次高調波成 分で構成されていることをFFT アナライザー(小野測器社 製,CF-360)で確認した。⁸⁾

FT-TWAでは,試料表面に与える温度波の基本周波数お よびその高調波のみを位相増幅するため,試料全体を昇温 させる外部ヒーターからの熱,転移によって発生する潜熱, 高周波の減衰による発熱等の影響は受けにくく,本法にお ける熱拡散率の決定にほとんど影響しないと思われる。し たがって,与えられる交流変化分のみに着目した熱拡散方 程式を解くと,試料裏面(x = d)における温度変化は次式 で与えられる。

$$T(d,t) = \frac{2j_0 C \alpha}{(C \alpha + C_s \alpha_s)^2} \sum_{n=-\atop{(n=0)}} \frac{\sin(an\pi)}{n\pi} \frac{1}{n\omega} \exp\left(-\frac{n\omega}{2\alpha}d\right) \times \exp\left\{i\left(n\omega t - \frac{n\omega}{2\alpha}d - \frac{\pi}{4} - an\pi\right)\right\}$$
(2)

ここで,添え字。は試料両側を挟む物質(本研究ではガ ラス板)の物性を表す。試料裏面で検出される変調温度波 の絶対値(温度振幅)は,センサーと試料の接触抵抗,ヒ ーターおよびセンサーのインピーダンスの温度変化などの 装置定数,周辺への熱伝導や輻射など複雑なパラメータを 考慮する必要がある。一方,位相変化は通電量や測定環境 などに影響を受けなかった。そこで,本研究では温度波の 位相遅れに着目すると,(2)式より位相遅れ $\Delta \theta_n$ は次式で与 えられる。

$$\Delta \theta_n = - \frac{n\omega}{2\alpha} d - \frac{\pi}{4} - an\pi$$
(3)

さらに熱拡散率が直接得られるように,(3)式を変形して 次式を得る。

$$\alpha = \frac{n\omega}{2} \frac{d^2}{\left(\Delta\theta_n + an\pi + \frac{\pi}{4}\right)^2} \tag{4}$$

すなわち,温度走査過程において,試料表面に与える温度波の周波数を固定し,そのときの位相遅れの解析から熱拡散率が温度の関数として直接的に得られる。このときFT-TWAでは,高次高調波成分の解析を行うため,一度の温度走査過程において,複数の周波数の温度波を同時に測定できるという利点を持っている。

3. 結果と考察

3.1 *n*-アルカン

すべての試料についてFT-TWA 測定を行い, 温度波の周 波数と位相遅れの関係を測定し, $\Delta \theta_n + an\pi$ で整理したもの を周波数の平方根($\overline{n\omega}$)にプロットしたものがひとつの 直線で表現でき,同時に, $\overline{\omega} = 0$ に外挿した切片が - $\pi/4$ に一致することを確認した。すなわち固相・液相共に(3)式 が成り立つ範囲にある周波数を選択し,連続的に測定する 熱分析を可能とした。

Fig.2は, n-テトラコサン(C24)の昇温過程における, FT-TWAで得られた位相遅れ(a)と振幅(b)の温度依存性で ある。いずれも,固相および液相では単調な変化であるが, 転移領域では特徴的な変化が観測されている。特に位相変 化では47 近傍で高調波に従い大きくなるピークが観測さ れている。これらの周波数依存性を示すピークは,冷却過 程でも同一方向へ観測され,試料の厚さを変化させて測定 しても同様な傾向に変わりはなかった。顕微鏡同時観察で は,変化を示す温度域で偏光性が変化したが,周波数依存 性のあるピークの高温側すそあたりから融解がはじまり等 方液体へ変化することを確認した。

一方,振幅には周波数依存性は観測されていない。振幅 は熱拡散率と比熱容量の影響を受けるが,47 の極小部分 が位相での周波数異常が現れる温度に相当する。これは冷 却過程では発熱,昇温過程では吸熱が生じている部分であ るが,TWAデータの振幅は,変化の方向や大きさはほとん



Fig.2 (a) The phase delay and (b) the amplitude of each harmonic of *n*-tetracosane $(n - C_{24}H_{50})$ under the heating rate of 0.1 min⁻¹, with the fundamental frequency 7 Hz and the duty factor *a* 0.125.

ど昇降温で変わらなかった。従って潜熱はロックしている 変調温度波の振幅に影響を与えていない。

Fig.3は、代表的な偶数と奇数のn-アルカンについて、位相の温度依存性から換算して求めた熱拡散率温度依存性を示す。基本波から3次高調波までの各成分の位相遅れから、(4)式を用いてそれぞれの周波数での熱拡散率を算出した。

低温相および融解後においては熱拡散率の周波数依存性 はない。C24の熱拡散率(Fig.3(a))は、約44.5 で急激 に低下し、45 では低温相での値のおよそ60%程度でいっ たん平坦となり、その後は徐々に低下しているが、46.5 から48 の間で周波数異常が現れ、高次の周波数において 熱拡散率が大きくなる傾向が認められた。この周波数依存 性の発現の原因については現在検討中である。偏光顕微鏡 下での同時観測を行い偏光が完全に消失した温度を本論文 では、融解温度(T_m)と呼ぶ。これはDSC測定のオフセッ

文

論



Fig.3 (a) Thermal diffusivity of *n*-tetracosane (*n*- $C_{24}H_{50}$) obtained from the phase delay of the harmonics, from the 1st to the 3rd, under the heating rate of 0.1 min⁻¹ and the fundamental frequency 7 Hz. (b) Thermal diffusivity of *n*-pentacosane (*n*- $C_{25}H_{52}$) obtained from the phase delay of the harmonics, from the 2nd to the 4th, under the heating rate of 0.1 min⁻¹ and the fundamental frequency 8 Hz. : the 1st, x: the 2nd, : the 3rd harmonic.

ト温度にほぼ対応すると思われる。

Fig.3(b)はn-ペンタコサン(C25)の昇温過程における 熱拡散率を示す。C24と同様,(4)式を用いて熱拡散率を算 出した。低温相では,熱拡散率が温度上昇に伴い徐々に低 下する。約37 で不連続な低下を示した後,約43 で急激 に低下し,低温相での値のおよそ50%程度になる。このと きの変化幅は,C24と比較すると大きい。その後,温度の 上昇と共に熱拡散率は上昇に転じ,47 以上では再び温度 上昇に伴う低下傾向が見られるようになる。この再上昇は 偶数n-アルカンには見られない,奇数n-アルカンに特徴的 な変化である。さらに,50 付近において,熱拡散率に周 波数異常が現れ,C24と同様,高周波数の温度波に対する 熱拡散率が高い,という周波数依存性が確認される。C25 のDSC曲線では,二つの大きな吸熱ピークが出現するが, 低温側のピークが固相-固相転移に伴う吸熱ピーク,高温側 が融解に伴う吸熱ピークである。C24と同様,熱拡散率か らみた融解温度とDSCにおける融解ピークのオフセット温 度と一致させると,固相転移ピークは,熱拡散率が最初に 大きく減少する温度に対応していると同時に,偏光特性が はっきりと変化した。

n-アルカンの熱拡散率温度依存性は,偶数と奇数で異なるが,図中に示したように,熱拡散率が急激に低下する温度T_i,いったん平坦な値になる温度T₂,周波数による変化が見られる温度T_fとして定義し,以下の試料について決定した。

一般に結晶では,温度の上昇に伴いフォノンの散乱が激 しくなり,その平均自由行程は小さくなる。これに伴って, デバイの理論により, $\alpha = vl/3$ (v:フォノンの速度,l:平 均自由行程)で表される熱拡散率は温度に対して負の勾配 となる。また,温度上昇と共に結晶の格子定数あるいは比 容積が大きくなることにも対応している。n-アルカン類に ついても,過去のX線回折による研究から,結晶の格子定 数は温度に対して同様の変化を示し,固相-固相転移およ び融解における格子定数の変化は不連続かつ大きいことが 報告されている。このことから,固相-固相転移に伴って 熱拡散率が急激に低下することが考えられ,また結晶相で の熱拡散率の温度依存性を説明できる。急激な低下の外挿 温度を熱拡散率からみた固相-固相転移温度とする。

炭素数22,24の偶数n-アルカンの場合,低温安定相と して三斜晶構造を持ち,これがまず六方晶へと転移し,融 解に至ることが報告されている。^{11,12)}また,C25において も,熱拡散率が急激に低下する温度を,熱拡散率からみた 固相-固相転移温度としたが,奇数n-アルカンは低温相と して斜方晶構造を持ち,六方晶へと転移する。^{11,12)}Doucet らの報告^{19,20}によると,n-アルカンの回転相には擬六方晶 構造を持つ相(RII)と六方晶構造を持つ相(RI)が存在し, 相転移の挙動はその炭素数によって異なる。C24では,低 温相 RI 液相へと転移するのに対し,C25では,低温相

RII RI 液相へと転移する。このとき,RIIからRIへの転移は,全体としての単位結晶格子の体積は増加するが, a軸方向は大きく,b軸方向は小さくなり,結晶格子の対称 性は六方晶へ近付く,という複雑な転移である。

この複雑な転移の挙動が,熱拡散率の特異な温度依存性 を与えると思われる。DSCで大きく観測されるピークには



Fig.4 Thermal diffusivity of 1-alkanols obtained from the phase delay of the harmonics under the heating condition. The heating rate is 0.1 min⁻¹ and the duty factor is 0.125. : the 2nd harmonic, x: the 3rd harmonic.

熱拡散率の大きな二つの変化が対応すると思われるが, DSC ピークの幅と熱拡散率の変化する温度幅は一致せず, また顕微鏡観察を合わせてみると,熱拡散率の大きな変化 が起こった直後に潜熱を伴う相転移が起こっていると現段 階では推定した。

3.2 1-直鎖アルコール

アルカンのひとつの末端に極性基を導入した物質につい てFT-TWA測定を行った。末端に水酸基がついた1-直鎖ア ルコールは,水酸基同士が水素結合を形成し,2分子でひと つの単位とした層状の結晶単位をとる。みかけの分子量が 2倍に増加するため,同じ炭素数を持つn-アルカンと比較 して,融解温度が上昇することが知られている。²¹⁻²⁴⁾また, n-アルカンと同様,1-直鎖アルコールも融解前に固相-固 相転移を示すことも知られている。²²⁻²⁴⁾

Fig.4は,FT-TWA 昇温過程で求めた炭素数20,22,24 の1-直鎖アルコールの熱拡散率である。熱拡散率の算出方 法は*n*-アルカンと同様である。いずれの試料でも熱拡散率 は負の温度依存性を示すが,それぞれ固有の温度で急激な 低下が見られる。この急変温度域は炭素数増加によって上 昇しており,DSCとの対応や偏光顕微鏡下での同時測定に よって固相転移に相当すると考えられる。この大きな熱拡 散率の変化のあとにやはり周波数依存性のある変化が*T_f*で 現れ,その直後に光学的に等方体へ変わり偏光性が解消し た。この試料でも融解時の熱拡散率の変化は小さい。

熱拡散率の絶対値を n-アルカンと比較すると,結晶相で



Fig.5 Thermal diffusivity of 1-alkanoic acids obtained from the phase delay of the harmonics under the heating condition. The heating rate is 0.1 min⁻¹ and the duty factor is 0.125. : the 1st harmonic, x: the 2nd harmonic.

は1-直鎖アルコールの方が小さい。これに対し,液相での 値は,アルカンとほぼ同じで,また炭素数によらないこと が分かる。1-直鎖アルコールのこれらの転移温度域は,同 じ炭素数のn-アルカンと比較するとかなり高温側で現れる。 これはDSC等の結果とも良い一致を示し,末端間の結合が 転移温度を上昇させ,熱拡散率の変化も対応する温度域で 見られる。

3.3 1-直鎖脂肪酸

次に,末端基にカルボキシル基を持つ,1-直鎖脂肪酸に ついて,同様に昇温過程においてFT-TWA測定を行った。 脂肪酸も1-直鎖アルコールと同様,末端基のカルボニル基 と水酸基による水素結合が形成され,2分子でひとつの結 晶単位となる。このとき,水酸基とカルボニル基とが二重 の水素結合を形成し,環状二量体を形成することから,ア ルコールよりも分子間引力が大きくなり,融解温度がさら に上昇することが知られている。²¹⁾

Fig.5 に炭素数20,22,24の1-直鎖脂肪酸の昇温過程に おける熱拡散率を示す。1-直鎖脂肪酸の熱拡散率も,これ までの物質と同様の傾向を示し,それぞれ固有の温度 T_1 に おいて急激に低下し融解する。また,本研究で用いた1-直 鎖脂肪酸は,融解域に熱拡散率の周波数依存性は現れにく く,C20でわずかに観測される程度で,DSCでは融解に基 づく一つのピークのみが観測された。熱拡散率の絶対値は 固体でアルコールより高く,n-アルカンと同程度である。

論 文



Fig.6 Thermal diffusivity of 1-alkanoic acid methyl esters obtained from the phase delay of the harmonics under the heating condition. The heating rate is 0.1 min⁻¹ and the duty factor is 0.125. : the 1st harmonic, ×: the 2nd harmonic.

3.4 直鎖脂肪酸エステル

さらに脂肪酸をエステル化した物質の場合を検討したが, 末端に極性基が存在しないため水素結合は形成されず,フ ァンデル・ワールス力以外の分子間引力は働かない。Fig.6 に炭素数20,22,24の直鎖脂肪酸メチルエステルの昇温過 程における熱拡散率を示す。これまで検討してきた物質と 同様に熱拡散率が大きく変化するが,顕微鏡同時観察でも 熱拡散率の大きな変化の終わるあたり(図中に矢印で記し た)で融解した。したがって,この熱拡散率測定で得た融 解温度は,同一炭素数のn-アルカンより少し高温側にずれ る。また,メチルエステルよりもエチルエステルの方が融 解温度は低い。

いずれの試料においても液相における熱拡散率の絶対値 や温度依存性は,アルカン等とほぼ同じ傾向を示し,分子 量や末端基に影響されない。また周波数依存性は現れず, DSCも融解に基づく一つのピークのみが観察された。

3.5 炭素数依存性

これまでn-アルカンとその誘導体について,昇温過程に おける熱拡散率を広く測定してきたが,その炭素数依存性 について考察する。

Fig.7 は分子鎖中の炭素数と熱拡散率から求めた転移温度 との関係をまとめたものである。*n*-アルカンの熱拡散率か らみて,低温相から六方晶への転移温度に対応すると思わ れる*T*₁では,奇数よりも偶数の方が高い,という偶奇効果



Fig.7 Phase transition temperature as a function of the carbon number per molecule for various linear organic materials. For *n*-alkane, +: T_1 of even *n*-alkane, $\smallsetminus: T_1$ of odd *n*-alkane, : T_f , : T_m . For 1-alkanol, : T_f , : T_m . For 1-alkanoic acid, : T_f , : T_m . For 1-alkanoic acid methyl ester, : T_f , : T_m . For 1-alkanoic acid ethyl ester, : T_m .

が現れている。これはX線回折や熱分析法で研究され,報告されてきた結果¹¹⁻¹³⁾と一致する。一方,融解温度 T_m には偶奇効果はなく,炭素数増加に伴い,規則的に上昇する。 さらに T_f は物質によらず融解温度の1~4 低温側に出現したが,これにも炭素数の偶奇効果はない。 T_f は,DSCで固相転移がはっきり現れた試料に出現した。

1-直鎖アルコールや1-直鎖脂肪酸の融解温度は,同じ炭 素数を持つn-アルカンよりも高く,末端の水素結合によっ て2分子が会合して結晶を構成するので,みかけの分子量 が大きくなり転移温度を上昇させていることに対応する。 ただし,2倍の炭素数を持つn-アルカンよりも若干低い。 またエステル類は末端の結合がなく,融解温度はn-アルカ ンとほぼ同じか少し高い程度である。

Fig.8 は炭素数と熱拡散率との関係をまとめたものである。 液相(融解温度+5)における熱拡散率の値は,炭素数増 加に伴うわずかな上昇傾向はあるが,分子量によらず,ま た末端基の種類に関係なく,ほぼ同値であることが分かる。 これは伝熱が動きの激しい分子の衝突で起こるものの,分 子全体の運動エネルギーが拡散するのではなく,分子を構 成する一部の原子の衝突でエネルギー交換がおこり,分子



Fig.8 Relationship between the thermal diffusivity at the solid phase $(T_m - 15)$ or at the liquid phase $(T_m + 5)$ and the carbon number per molecule for various linear organic materials. At the solid phase, +: even *n*-alkane, \times : odd *n*-alkane, : 1-alkanoi, : 1-alkanoic acid, : 1-alkanoic acid methyl ester, : 1-alkanoic acid ethyl ester. At the liquid phase, : *n*-alkane, : 1-alkanoi, : 1-alkanoic acid, : 1-alkanoi, : 1-alkanoic acid, : 1-alkanoi, : 1-alkanoic acid methyl ester, : 1-alkanoic acid ethyl ester.

量が関与していないことを意味している。

融解温度から - 15 での,低温相における各物質の熱拡 散率の値を比較してみると,全体的にn-アルカンよりも, その誘導体の方が低い。これは,融解温度が高くなったの とは逆の傾向を示し,転移温度は結晶全体の性質を反映す るのに対し,熱拡散率の値は結晶粒界などより高次の構造 が反映されることによると思われる。つまり,大きな末端 基の導入によって結晶欠陥や界面の不完全さが増すため熱 拡散率が低下するのではないかと考えられる。

また, n-アルカンのうち, 偶数n-アルカンの熱拡散率は, 奇数n-アルカンよりも高い値を示すという偶奇効果が転移 温度と同様に現れている。

いずれにしてもアルカン類の熱拡散率は,炭素鎖の共有 結合方向の値がダイヤモンド程度とすると,3桁も小さく, 融液の値に近い。このことは,分子性結晶の熱拡散率は, 結晶内部よりも,分子末端が関係する乱れた結晶界面が律 速となっていると推定される。

4. まとめ

種々の分子性結晶について,その相転移温度域を含む広 い温度範囲においてFT-TWAを用いた熱拡散率測定を行い,

以下の結論を得た。

FT-TWAは一度の走査過程で,熱拡散率の周波数分 散と温度分散が同時測定可能であり,冷却方法などで 高次構造が異なる分子結晶の研究には新しい知見を与 える有効な方法である。

n-アルカンに限らず用いたすべての物質では,回転相 転移および融解に相当する温度において急激な熱拡散 率変化を示した。また,熱拡散率の温度依存性は固相 液相で異なり,特にn-アルカンでは,炭素数の偶奇 による影響が,相転移温度,絶対値に現れた。 n-アルカン等の固相-固相転移が明確な物質において, 融解直前に熱拡散率の周波数依存性が観測された。 末端極性基は,その水素結合による融解温度の上昇に 貢献するが,熱拡散率の絶対値の上昇には寄与しない ことを見出した。また,液相では末端基の種類や炭素 数によらず熱拡散率はほぼ同値であることを見出した。

文 献

- T. Hashimoto, Y. Matsui, A. Hagiwara, and A. Miyamoto, *Thermochimica Acta* 163, 317 (1990).
- 2) 辻 隆行, 橋本寿正, 熱測定 19[4], 156 (1992).
- T. Hashimoto and T. Tsuji, J.Therm. Anal. 40, 721 (1993).
- T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, *Thermochim. Acta* 304/305, 151 (1997).
- T. Kurihara, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Int. J. Thermophys.* 18[2], 505 (1997).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1484 (1998).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 352/353, 291 (2000).
- 8) 橋本寿正, 森川淳子, 熱測定 27[3], 141 (2000).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, J. Therm. Anal. Cal. 64, 403 (2001).
- J. Morikawa, T. Hashimoto, and A. Maesono, *High Temp. High Press.* 133, 387 (2001).
- M. G. Broadhurst, J. Res. Natl. Bur. Std. 66A[3], 241 (1962).
- 12) W. R. Turner, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.
 10[3], 238 (1971).
- A. A. Schaerer, C. J. Busso, A. E. Smith, and L.
 B. Skinner, J. Am. Chem. Soc. 77, 2017 (1955).
- 14) W. Piesczek, G. R. Stroble, and K. Malzahn, Acta Cryst. B30, 1278 (1974).
- K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polym J.* 14[6], 441 (1982).
- 16) 尾山外茂男,高見沢橄一郎,小川芳弘,高分子論文集 37[11],711 (1980).

熱拡散率からみた有機分子結晶の相転移

- 17) M. G. Broadhurst, J. Res. Natl. Bur. Std. 70A[6], 481 (1966).
- 18) 高見沢橄一郎, 熱測定 16[3], 112 (1989).
- J. Doucet, I. Denicolo, and A. Craievich, J. Chem. Phys. 75, 1523 (1981).
- J. Denicolo, J. Doucet, A. Craievich, and A. Collet, J. Chem. Phys. 78, 1465 (1983).
- 21) J. D, Meyer and E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 55, 1574 (1933).
- 22) A, Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34[11], 1728 (1961).
- 23) M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe, and R. Goto, *Spectrochimica Acta*. 20, 629 (1964).
- 24) E. B. Sirota and X. Z. Wu, J. Chem. Phys. 105[17], 7763 (1996).

要 旨

有機分子結晶の相転移を観察する手法として,フーリエ 変換型温度波熱分析法を提案する。本法は,温度波の高次 高調波の解析を行うことで,熱拡散率を温度と周波数の関 数として同時に測定可能とした。本研究では,結晶性高分 子等のモデル物質として広く研究されてきたn-アルカンを はじめとし,1-直鎖アルコール,1-直鎖脂肪酸およびその エステルについて,相転移を含む広い温度範囲において熱 拡散率を測定し,相転移に伴う変化の様子を観察した。い ずれも相転移温度域において,熱拡散率は急激に低下し, 熱拡散率の温度依存性および熱拡散率変化から決定した固 相-固相転移温度にはn-アルカンの炭素数偶奇効果があっ た。固相 - 固相転移が明確な n-アルカンや一部の1-直鎖ア ルコールについてのみ融解直前には,熱拡散率に周波数依 存性が現れることを見出した。さらに,末端極性基の固 相・液相での熱拡散率に対する影響や,炭素数との関係に ついて考察を行った。

宮本奈緒子 Naoko Miyamoto 東京工業大学大学院理工学研究科, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-2435, FAX. 03-5734-2435, e-mail: nmiyamot@o.cc.titech.ac.jp 研究テーマ:温度波熱分析法 趣味:旅行



森川淳子 Junko Morikawa 東京工業大学大学院理工学研究科, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-3093, e-mail: jmorikaw@o.cc.titech.ac.jp 研究テーマ:新しい熱分析法の開発 趣味:水泳



Netsu Sokutei 30 (3) 2003