

論 文

長鎖アルコールの相転移に及ぼす結晶厚みの効果

岩佐 真行^{a*}, 柿木 詩織^b, 江本 奏^b, 吉田 博久^b

^a 日立ハイテクサイエンス

^b 首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科

(受取日: 2014年5月30日, 受理日: 2014年7月24日)

Effect of Crystal Thickness on Phase Transitions of *n*-Alkyl Alcohols

Masayuki Iwasa^{a*}, Shiori Kakinoki^b, Kana Emoto^b, and Hirohisa Yoshida^b

^a Hitachi High-Tech Science Corporation

^b Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University

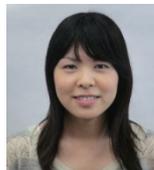
(Received May 30, 2014; Accepted July 24, 2014)

Phase transition behaviors of thin film of *n*-alkyl alcohols (1-heptadecanol and 1-octadecanol) with sample masses from 2 μg to 1 mg were investigated by the high sensitive DSC. The shape of endothermic peaks changed at 0.1 and 0.03 mg for both alcohols, accompanied with the transition temperature shift to the lower side. The transition enthalpy values of the γ - α transition and the melting for 1-octadecanol were determined as the average over the samples larger than 0.05 mg, the γ - α transition (329.6 K, 23.9 kJ/mol), and the melting (330.1 K, 42.5 kJ/mol). The relationship between thermodynamic quantities and alkyl carbon number showed the odd-even effect for the transition temperature and the transition enthalpies for both the solid phase transition and the melting. The entropy increment at one methylene unit for the melting was 9.6 J/Kmol, showing a good correlation with $\Delta S = R \ln 3 = 9.13$ J/Kmol. The morphological observation of crystals at 0.1 and 0.005 mg samples by a differential interference contrast microscope and an atomic force microscope indicated the coexistence of polycrystalline blocks ($> 20 \mu\text{m}$) and plate shaped crystals ($< 20 \mu\text{m}$) for the 0.1 mg sample, and only plate shaped crystals ($< 20 \mu\text{m}$) for the 0.005 mg sample. These facts suggested that the former crystals showed thermal behavior of bulk sample, and the latter crystal showed the effect of surface on transition temperatures of thin sample.

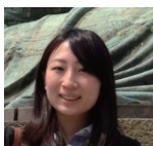
Keywords: *n*-alkyl alcohol, organic thin film, thickness, phase transition, DSC, AFM



岩佐 真行
Masayuki Iwasa
E-mail: iwasa-masayuki@hhs.hitachi-hitec.com



柿木 詩織
Shiori Kakinoki
E-mail: kakinoki-shiori@ed.tmu.ac.jp



江本 奏
Kana Emoto
E-mail: emoto-kana@ed.tmu.ac.jp



吉田 博久
Hirohisa Yoshida
E-mail: yoshdia-hirohisa@tmu.ac.jp

1. はじめに

物質が薄膜や微小になると体積に対する表面の比率が大きくなるため、バルクとは異なる物性が発現する。マイクロメートル以下の薄膜材料では、構造や物性に対する表面（固体試料と空気の界面）や界面（基板と固体試料の界面）の効果を考えることが重要となる。これは、高分子薄膜や複合材料の表面や界面における分子運動性や物性を理解することにも関連する。

基板上の高分子薄膜のガラス転移温度 (T_g) は、膜厚が 100 nm 以下になると低下し膜厚に依存する。^{1,2)} 高分子のバルク試料の T_g はある程度分子量が大きい場合は分子量に依存しないが、高分子表面の T_g 測定が走査型粘弾性顕微鏡を用いて行われ、表面の T_g がバルクの T_g よりも低く、同じ膜厚では分子量が大きいほど T_g の低下が大きくなることが報告されている。³⁾ 両面が表面になるポリスチレン自立膜では、基板上の薄膜よりも顕著な T_g の低下が観察され、高分子表面では分子運動が活発になると考えられている。⁴⁾ 一方、基板上の高分子薄膜の界面では、高分子と基板との相互作用によって膜厚が 10 nm 以下になると T_g が高くなり、基板素材の影響を示す。⁵⁾ このような研究から、高分子薄膜では表面層、中間層、基板界面層の不均一構造で構成され、各層の分子運動性が分布を持つと考えられている。実際に高分子薄膜では分子運動の分布が存在することがポリスチレンの誘電緩和測定で報告されている。⁶⁾

我々は、分子量分散が 1.1 のポリエチレンオキシド (PEO) 薄膜の相転移とモルフォロジーを、高感度 DSC と原子間力顕微鏡 (AFM) で検討した。⁷⁾ 均一な PEO 溶液から溶媒キャストで作成した薄膜には、基板表面に対して結晶ラメラの c 軸方向の向きが異なる結晶 (Flat on 結晶と Edge on 結晶) が存在し複数の融解ピークが観察されるのに対し、熔融状態から結晶化した薄膜は樹脂状結晶を形成し単一の融解ピークであった。PEO 薄膜では、融解過程よりも結晶化過程が膜厚の影響を受け、薄膜になるほど結晶化が阻害されるようになり、膜厚 200 nm 以下では結晶化が起こらなかった。この様な結晶化に対する阻害効果は基板界面によるものと考えられる。固体基板上の単分子膜の相転移や分子配向は多層膜とは異なり、⁸⁾ 固体界面近傍の制限された分子運動の理論的解析や、⁹⁾ PEO 薄膜の結晶化過程での検討¹⁰⁾ が報告されている。基板界面の構造への影響を検討した例として、Langmuir-Blodgett 法で作成した両親媒性ブロック共重合体多層膜の構造が基板界面の影響を受け、6 分子層までは準安定な構造を形成し 10 分子層以上で安定な構造を形成することが報告されている。^{11, 12)}

高分子結晶の融解温度 (T_m) に対する表面の効果を示す Thomson-Gibbs 式が良く知られている。たとえば結晶厚 (L) の高分子結晶の融点は、分子量が無限大の高分子鎖が伸びきった結晶の融点に相当する平衡融点 (T_m^0) と平衡融解エンタルピー (H_m^0) ならびに結晶ラメラの折りたたみ面の表面自由エネルギー (σ) を用いて次式で示される。

$$T_m(L) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{L\Delta H_m^0} \right) \quad (1)$$

厚みが 10~20 nm 程度の高分子結晶の融点降下は、結晶ラメラの厚みの関数として説明され、準安定な結晶の厚化によって再組織化が起こると考えられている。

準安定な高分子結晶の相転移は、折りたたみ面の自由エネルギーと結晶の厚みの影響を受ける。高分子薄膜の場合、基板界面の効果が強く表れる結晶配向、構造、結晶サイズが相転移に直接影響するため、膜厚の効果を議論するのは簡単ではない。高分子とは異なり安定結晶を形成する低分子有機物薄膜では、相転移に対する空気表面や基板界面の影響を検討し易くなる。長鎖一級アルコールはアルキル鎖炭素数の偶奇により構造が異なり、炭素数が偶数のアルコールは分子鎖が結晶 ab 面の垂線から 50° 傾いた単斜晶の γ 晶を形成し、奇数のアルコールは ab 面に垂直に配列した単斜晶の β 晶を形成する。¹³⁻¹⁵⁾ 低周波数ラマン分光による研究から、1-eicosanol ($C_{20}H_{41}OH$) の γ 晶ではすべての炭素-酸素結合がトランスコンホメーションで水素結合は同じ配向を示すのに対し、1-heptadecanol ($C_{17}H_{35}OH$) の β 晶では炭素-酸素結合の半数がトランスコンホメーションで残りがゴーシュコンホメーションとなり、水素結合の配向が二種類存在することが示された。¹⁶⁾ 偶数アルコールを熔融状態から急冷すると準安定な β 晶を形成することが報告されていて、安定な γ 晶と準安定な β 晶が共存する。¹⁷⁾

偶数アルコールの γ 晶と奇数アルコールの β 晶は低温安定結晶で、昇温によって回転相と呼ばれる特徴的な固相である単斜晶の α 晶に固相転移してから等方性液体へと融解する。昇温過程では、奇数アルコールでは固相転移と融解は独立して観察されるが、偶数アルコールでは固相転移と融解が連続して起こる。断熱型熱量計を用いた熱容量測定が、1-octadecanol ($C_{18}H_{37}OH$)、1-nonadecanol ($C_{19}H_{39}OH$)、1-eicosanol ($C_{20}H_{41}OH$)、1-docosanol ($C_{22}H_{45}OH$) について報告されている。¹⁸⁾ 固相転移温度と融解温度はアルキル炭素数に依存し、前者は炭素数の偶奇効果を示す。固相転移の偶奇性は、 β 晶と γ 晶という異なる結晶系から α 晶に転移するため発現すると考えられるが、偶数アルコールでは固相転移と融解の分離は断熱型熱量計を用いても難しく、融解温度の偶奇性については明らかではない。

我々は、長鎖アルコール薄膜でもバルクと同様に固相転移と融解転移の二つの転移が起こり、相転移温度が試料質量 (膜厚) の影響を受けることを報告してきた。本研究では、長鎖アルコール薄膜の相転移挙動に対する試料質量ならびに結晶形態の影響を、高感度示差走査熱量計 (DSC) と原子間力顕微鏡 (AFM) で検討した。

2. 実験

2.1 試料

試料には、アルキル炭素数 16 から 19 の長鎖アルコール ($C_nH_{2n+1}OH$) (東京化成工業) をヘキサソール溶液から 3 回再結晶して用いた。再結晶で得た試料は鱗片状で DSC 測定では試料容器に密着させるため、1.2 mg の試料を DSC 中で各試料の融解温度以上に加熱し熔融状態から 5 K min^{-1} で室温まで冷却し、冷却過程で結晶化した試料を DSC 測定に用いた。

試料質量の異なる 1-heptadecanol ($C_{17}H_{35}OH$) と 1-octa-

decanol (C₁₈H₃₇OH) 試料は、アルミニウム製試料容器ならびにシリコン基板に、0.1~2 wt%のヘキサン溶液から 1~10 μL を滴下し溶媒をキャストして作成した。溶媒キャスト後に室温で 24 時間真空乾燥した試料を、DSC 中で各試料の融解温度以上に加熱し熔融状態から 5 K min⁻¹ で室温まで冷却した試料を冷却結晶化試料とし、DSC, AFM に用いた。

2.2 測定

高感度 DSC 測定には、日立ハイテックサイエンス社製 DSC7000X に電気冷却機を設置したものをを用いた。本機は微小な熱流変化を検出するために試料および基準物質の温度計測用の熱電対を多重化し感度を高め、さらにベースラインを安定化させるため、試料および基準物質への熱流を均等に配分するようファン状の熱流路を備えている。

乾燥窒素雰囲気下で、サンプル質量 0.003 mg~0.3 mg, 走査速度 0.5~10 K min⁻¹, 測定温度範囲 20~80°C で複数回測定した。試料質量は電子天秤 (ザルトリウス社 Supermicro; ±0.1 μg) を用いて測定した。

薄膜の AFM 観察は、反射型微分干渉光学顕微鏡 (オリンパス社製) 付の日立ハイテックサイエンス社製 AFM5300E を用いて dynamic force mode, カンチレバーのバネ定数 43 N/m, 測定周波数 332 Hz で行った。

3. 結果と考察

3.1 相転移

アルキル炭素数の異なる長鎖アルコールのヘキサン溶液から再結晶化したバルク試料 (1.2 mg) を、融解状態から室温まで 5 K min⁻¹ で冷却した試料の昇温 DSC 曲線を Fig.1 に、昇温後の冷却 DSC 曲線を Fig.2 に示す。走査速度は 5 K min⁻¹ である。昇温測定では、奇数炭素試料は固相転移と融解の二つの吸熱ピークが独立して観察されるのに対し、偶数炭素試料では両転移が連続して起こるため単一吸熱ピークとして観察される。奇数炭素試料では昇温速度を 1 K min⁻¹ 以下で測定すると、固相転移と融解の吸熱ピークは互いのベースラインに影響が無いほどに分離する。C₁₉H₃₉OH の固相転移エンタルピー ($\Delta_{st}H$) と融解エンタルピー ($\Delta_{fus}H$) は 28.3 kJ mol⁻¹ (328.8 K) と 45.7 kJ mol⁻¹ (334.2 K) であった。偶数炭素試料では昇温速度 0.5 K min⁻¹ で測定しても、固相転移と融解の吸熱ピークを分離することはできない。C₁₈H₃₇OH の固相転移温度は 329.8 K, 融解温度は 330.4 K で転移エンタルピー ($\Delta_{st}H + \Delta_{fus}H$) は 68.6 kJ mol⁻¹ であった。これらの値は断熱型熱量計で測定した値と良い一致を示した。¹⁸⁾ バルク試料では試料と試料容器の熱接触を工夫しても、偶数炭素試料の固相転移エンタルピーを定量化するのは困難である。

冷却過程では、結晶化と固相転移は偶数炭素試料, 奇数炭素試料ともに独立して観察される。結晶化 (α 晶形成) の過冷却度は 0.3 K 程度であったが、固相転移は 4~6 K であった。C₁₉H₃₉OH の結晶化エンタルピーは 44.3 kJ mol⁻¹, 固相転移エンタルピーは 23.6 kJ mol⁻¹ である。これらの値は昇温測定での両転移エンタルピーと一致し、C₁₇H₃₅OH でも同様であった。奇数炭素試料では、冷却測定と昇温測定

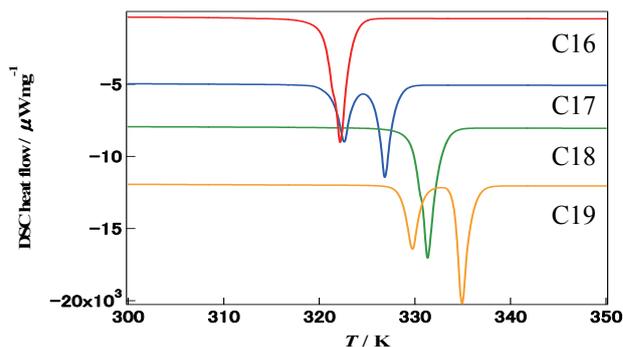


Fig.1 DSC heating curves of *n*-alkyl alcohols recrystallized by cooling from the molten state at 5 K min⁻¹.

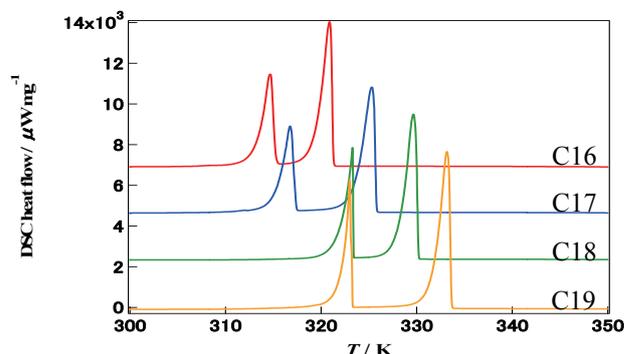


Fig.2 DSC cooling curves of *n*-alkyl alcohols recrystallized by cooling from the molten state at 5 K min⁻¹.

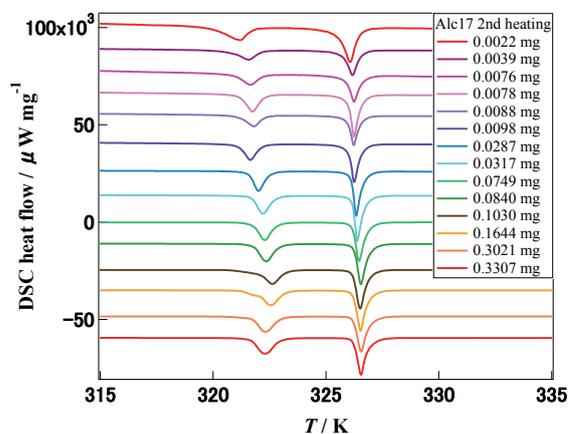


Fig.3 DSC 2nd heating curves of 1-heptadecanol with various sample mass at 5 K min⁻¹.

で得られた両転移のエンタルピー比は同じ値であった。

C₁₇H₃₅OH 薄膜の 5 K min⁻¹ の昇温 DSC 曲線を Fig.3 に示す。試料は溶媒キャストによって得た薄膜試料を昇温して熔融状態から 5 K min⁻¹ で冷却して得た結晶で、2nd heating curve に相当する。バルク試料と同様に、321 K 付近の吸熱ピークが β 晶から α 晶への固相転移、325.5 K の吸熱ピークは α 晶の融解である。バルク試料と比較して、薄膜試料の固相転移と融解の吸熱ピークはブロードになる。固

相転移温度と融解温度は、質量 0.03 mg 以下になると低温側にシフトする。質量減少に伴う転移温度の低下は、融解温度よりも固相転移温度の方が顕著で、測定した試料質量の範囲では、固相転移温度では 2 K、融解温度では 1 K の低下が生じた。質量 0.03 mg 以上の薄膜試料の固相転移と融解の転移エンタルピーは、バルク試料で得られた値（固相転移：26.3 kJ mol⁻¹、融解：38.7 kJ mol⁻¹）と一致した。転移エンタルピーも 0.03 mg 以下になると減少する傾向を示した。

C₁₈H₃₇OH 薄膜の昇温 DSC 曲線を Fig.4 に示す。試料の熱履歴は熔融状態から 5 K min⁻¹ で冷却して得た結晶である。バルク試料では、固相転移と融解が連続して起こるため単一の吸熱ピークであったため、偶数炭素試料の固相転移エンタルピーを評価するのが難しかったが、薄膜試料では固相転移温度が低温側にシフトしたため、固相転移と融解をピーク分離して転移エンタルピーを評価することが可能になった。薄膜試料の昇温 DSC 曲線の固相転移と融解の吸熱ピーク形状は、試料質量が 0.1 mg と 0.03 mg 付近で傾向が変化する。

C₁₈H₃₇OH 薄膜試料の試料質量に対する固相転移ならびに融解の転移温度と転移エンタルピーを Fig.5 と Fig.6 に示す。質量 0.03 mg 以下になると両転移温度の低温へのシフトが観察される。質量減少に伴い融点の低下よりも固相転移温度の低下の方が大きい、偶数炭素試料の両転移温度のシフト量は奇数炭素試料と同程度である。試料質量 0.03 mg 以上の試料の固相転移温度は平均で 329.6 K、融解温度は 330.1 K でバルク試料の固相転移温度（329.8 K）と融解温度（330.4 K）とほぼ同じであった。

C₁₈H₃₇OH 薄膜試料の固相転移エンタルピーは質量に依存しないが、融解エンタルピーは質量 0.03 mg 以下で減少する。質量 0.03 mg 以上の薄膜試料の平均転移エンタルピーは、固相転移が 23.9 kJ mol⁻¹ で融解が 42.5 kJ mol⁻¹ であった。この値は、バルク試料の冷却測定で得られた結晶化エンタルピー（42.1 kJ mol⁻¹）と固相転移エンタルピー（23.9 kJ mol⁻¹）とほぼ等しく、C₁₈H₃₇OH の固相転移エンタルピーと融解エンタルピーを初めて評価することができた。バルク試料では昇温過程で固相転移温度と融解温度を、薄膜試料では昇温過程で両転移のエンタルピーを評価した。

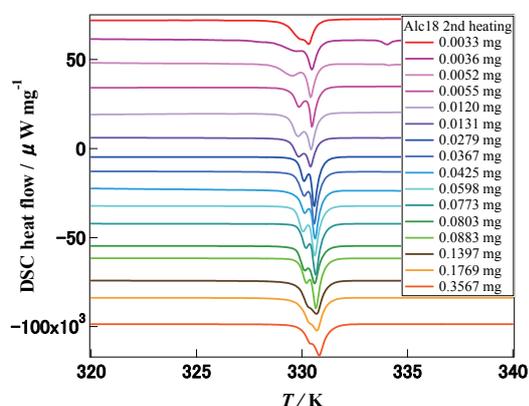


Fig.4 DSC 2nd heating curves of 1-octadecanol with various sample mass at 5 K/min.

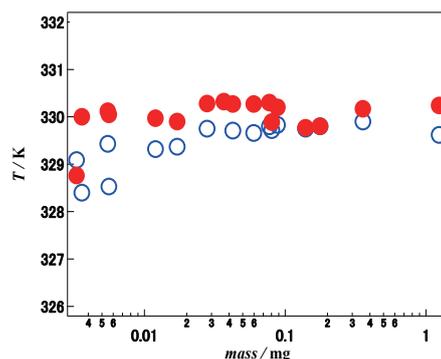


Fig.5 Mass dependence of phase transition temperatures of solid state transition (open circle) and melting (closed circle) for 1-octadecanol.

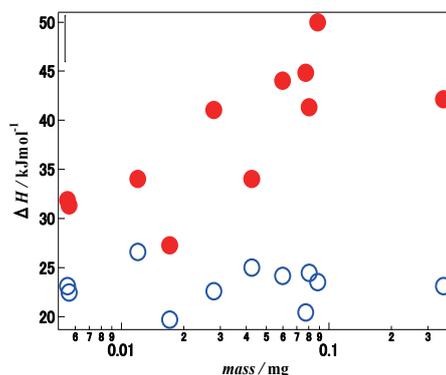


Fig.6 Mass dependence of phase transition enthalpy of solid state transition (open circle) and melting (closed circle) for 1-octadecanol.

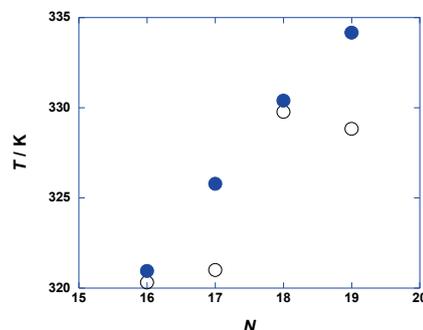


Fig.7 Relationship between carbon number and phase transition temperatures of solid state transition (open circle) and melting (closed circle) for primary alcohols obtained at 5 K min⁻¹.

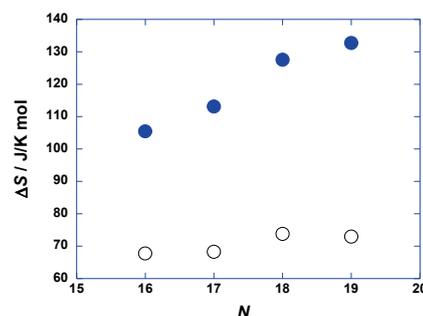


Fig.8 Relationship between carbon number and phase transition entropy of solid state transition (open circle) and melting (closed circle) for primary alcohols.

バルク試料の昇温測定で得た転移温度をアルキル炭素数に対して Fig.7 に示した。固相転移温度は明確な偶奇性を示すのに対し、融解温度にはわずかに偶奇性が観察された。薄膜試料で得た転移エンタルピーはバルク試料の冷却測定で評価した転移エンタルピーとほぼ同じ値である。さらに、結晶化の過冷度は 0.5 K 程度で固相転移の過冷度は 4 K 程度であったので、バルク試料の冷却速度で評価した転移エンタルピーと昇温測定で得た転移温度から、転移エントロピーを評価した。固相転移と融解の転移エントロピーを炭素数に対して Fig.8 に示す。固相転移と融解ともに転移エントロピーは偶奇性を示した。融解エントロピーの炭素数に対する傾きから求めた CH₂ 当たりのエントロピー変化は 9.6 J であった。CH₂ が増えると分子鎖コンホメーションはトランスと 2 種類のゴーシュコンホメーションが溶融状態で可能になり $\Delta S = R \ln 3 = 9.13 \text{ J}$ 増加する。測定値からはこの値と同じ結果が得られた。

3.2 モルフォロジー

溶融状態から 5 K min⁻¹ で冷却して得たバルク試料の形状は塊状で、再結晶で得られた鱗片上の結晶(厚さ > 10 μm)とは異なる。薄膜試料の冷却結晶化試料のモルフォロジーは試料質量に依存した。DSC 曲線で変化が観察された質量 0.1 mg と 0.005 mg の C₁₈H₃₇OH の微分干渉顕微鏡像を Fig.9 に示す。0.1 mg 試料ではサイズの大きい塊状結晶とサイズの小さい板状結晶が共存しているが、0.005 mg 試料では板状の結晶のみであった。粒径分布は質量が減少するに伴って狭くなり、また形状も質量減少に伴って塊状結晶が減り板状結晶が増加した。顕微鏡写真から 250 個以上の結晶の粒径解析を行った結果は、C₁₇H₃₅OH では 7.6 ± 11.8 μm (0.1 mg), 3.1 ± 3.8 μm (0.01 mg), 1.7 ± 1.6 μm (0.005 mg), C₁₈H₃₇OH では 11.1 ± 15.6 μm (0.1 mg), 5.1 ± 6.6 μm (0.01 mg), 1.5 ± 0.9 μm (0.005 mg) と両試料とも同様な分布を示した。0.1 mg 試料では数は少ないが 40 μm 以上の結晶が観察されている。

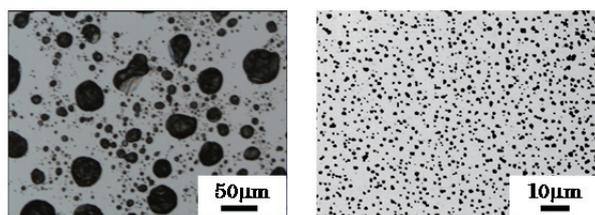


Fig.9 Optical microscopic images for 1-octadecanol with sample mass of 0.1 mg (left) and 0.005 mg (right).

試料質量の異なる C₁₇H₃₅OH と C₁₈H₃₇OH の結晶を AFM で観察した。C₁₇H₃₅OH と C₁₈H₃₇OH の AFM 観察から、以下に分類された。

- (1) 粒径が 20 μm 程度以上で塊状の結晶
- (2) 粒径が 20 μm 程度以下で板状の結晶

Fig.10 に C₁₇H₃₅OH と C₁₈H₃₇OH の 0.1 mg 試料と 0.005 mg 試料で観察されたそれぞれの代表的な結晶の AFM 形状像を示す。Fig.9 の微分干渉像の粒径分布解析から、0.1 mg 試料では平均粒径が 7.6 ± 11.8 μm (C₁₇H₃₅OH), 11.1 ± 15.6 μm

(C₁₈H₃₇OH) と分布が広く、Fig.10 (C, D) のような塊状の結晶が支配的であった。一方 0.005 mg 試料は平均粒径が 1.7 ± 1.6 μm (C₁₇H₃₅OH), 1.5 ± 0.9 μm (C₁₈H₃₇OH) であり Fig.10 (A, B) に示した板状の結晶が多くを占めた。

C₁₈H₃₇OH について Fig.10(A, C) に示した結晶の体積および基板との接触面積を算出したところ、塊状結晶では体積が 3.6 × 10³ μm³, 面積は 1.9 × 10³ μm², 板状結晶ではそれぞれ 2.3 μm³, 16.6 μm² であった。体積に対する面積の割合は、塊状結晶が 0.5 μm⁻¹, 板状試料が 7.2 μm⁻¹ であった。質量が減少するほど、結晶は板状で粒径が小さく薄くなる傾向があった。

Fig.5 で観測された試料質量に対する融解と固相転移の挙動は、結晶構造の相違とその結果生じる表面の割合の違いが要因と考えられる。粒径が小さい板状試料で厚さの薄い結晶ほど、全体に占める表面の割合が増大し、その結果、DSC で観測された融解と固相転移が生じる温度は低温側にシフトした。このように表面積の割合が大きい板状結晶が、薄膜試料としての相転移挙動を示すと考えられる。一方、0.1 mg 試料で観察された 40 μm 以上の塊状結晶では表面の占める割合が小さいことから、バルク試料と同様の転移温度を示したと考えられる。

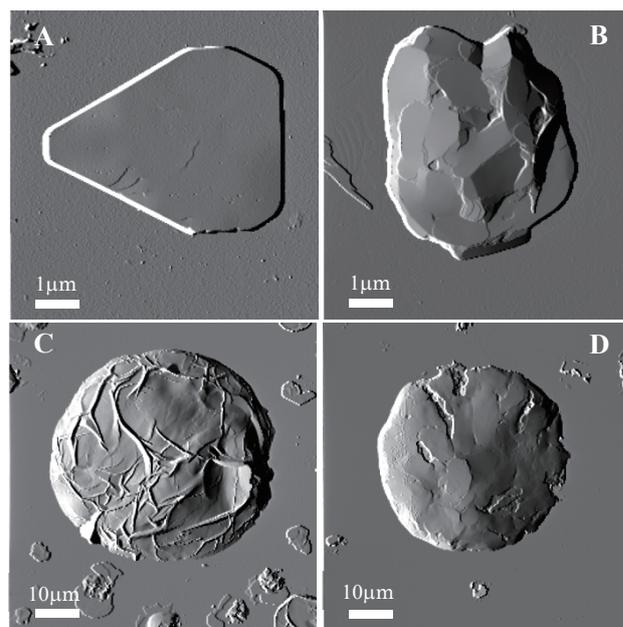


Fig.10 AFM topographies for 1-octadecanol (A, C) and 1-heptadecanol (B, D) with sample mass of 0.005 mg (A, C) and 0.1 mg (B, D).

Fig.10 に示した 0.1 mg 試料の C および D の形状像のラインプロファイルを Fig.11(A, B) に示す。ラインプロファイルから、直径と基板からの高さはそれぞれ 49.3 μm, 3.75 μm (C₁₈H₃₇OH), 42.4 μm, 3.97 μm (C₁₇H₃₅OH) で塊状結晶であった。C₁₇H₃₅OH の塊状結晶の表面は、大きさの異なる結晶でも平滑な表面であるのに対し、C₁₈H₃₇OH の塊状結晶の表面には複数のシワ状の突起が観察された。C₁₈H₃₇OH 結晶は α 晶から γ 晶への固相転移で分子鎖が傾斜する過程で生じた歪緩和の影響と考えられ、一粒子の中に異なる傾斜方位

の結晶が混在していることが示唆される。

0.005 mg 試料の $C_{18}H_{37}OH$ 板状結晶 (Fig.10 A) のラインプロファイルを図.11(c)に示す。板状結晶は幅が $5.5 \mu\text{m}$ で、平滑な表面を持ち厚さはほぼ均一でおよそ 150 nm であった。 γ 晶が積層していると仮定するとおよそ 47~48 層分に相当する。一方、 $C_{17}H_{35}OH$ 結晶 (Fig.10 C) は複数の板状結晶が互いにランダムに重なりあった形状を示し、これが成長して塊状結晶になると考えられる。

試料質量の異なる薄膜結晶の観察から、バルク結晶としての相転移挙動は結晶厚みが数 μm 以上の塊状結晶が示し、基板界面あるいは空気界面が相転移挙動に影響を及ぼすのは結晶厚みが数百 nm 以下の板状結晶であると考えられる。

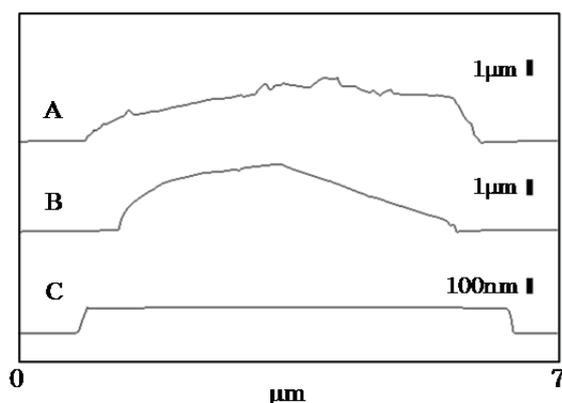


Fig.11 AFM cross sectional profiles for 1-octadecanol (A) and 1-heptadecanol (B) with sample mass of 0.1 mg and 1-octadecanol with sample mass of 0.005 mg (C).

4. まとめ

1-heptadecanol ($C_{17}H_{35}OH$) と 1-octadecanol ($C_{18}H_{37}OH$)の薄膜の相転移とモルフォロジーを高感度 DSC と AFM で検討した。

$C_{17}H_{35}OH$ 薄膜試料の昇温過程で観察される固相転移温度と融解温度は、質量 0.03 mg 以下になると低温側にシフトし固相転移温度のシフト量が融解温度よりも大きい。質量 0.03 mg 以上の薄膜試料の固相転移と融解の転移エンタルピーはバルクと同じ値であったが、質量 0.03 mg 以下になると転移エンタルピーは減少した。

$C_{18}H_{37}OH$ 薄膜試料の昇温過程では、固相転移と融解をピーク分離して転移エンタルピーを評価することができた。薄膜試料の固相転移と融解の吸熱ピーク形状は、試料質量が 0.1 mg と 0.03 mg 付近で傾向が変化した。試料質量 0.03 mg 以上の薄膜の平均から転移温度と転移エンタルピーを評価し、固相転移 (329.6 K , 23.9 kJ mol^{-1}) 融解温度 (330.1 K , 42.5 kJ mol^{-1}) を得た。

薄膜試料の昇温過程で得た転移エンタルピーは冷却過程で得た転移エンタルピーと同様の値であったので、バルク試料の冷却過程で測定した転移エンタルピーと昇温過程で得た転移温度から転移エントロピーのアルキル基の炭素依存性を評価した。固相転移温度は明確な偶奇性を示したが、融解温度は偶奇性を示さなかった。転移エントロピーは両

転移ともわずかな偶奇性を示した。メチレン当たりの融解エントロピーは 9.6 J であった。

相転移に差が生じた 0.1 mg と 0.005 mg の結晶モルフォロジーを微分干渉顕微鏡と AFM で観察した。結晶粒径分布は、 0.1 mg では広く 0.005 mg では狭くなり、前者では $20 \mu\text{m}$ 以上の塊状結晶と $20 \mu\text{m}$ 以下の板状結晶が共存しているのに対し、後者では微細な板状結晶であった。塊状結晶がバルク試料と同様の相転移を示し、一方、板状結晶では表面部分の影響を受けた相転移を示すと考えられる。

文 献

- 1) J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, *Faraday Discuss.* **98**, 219 (1994).
- 2) J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, *Europhys. Lett.* **32**, 59 (1994).
- 3) N. Satomi, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules* **32**, 4474 (1999).
- 4) J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 167 (2001).
- 5) K. Tanaka, Y. Tateishi, T. Nagamura, M. Doi, and H. Morita, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4571 (2009).
- 6) K. Fukao and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E* **61**, 1743 (2000).
- 7) 岩佐真行, 江本奏, 若色龍太, 西村晋哉, 吉田博久, *熱物性* **26**, 203-208 (2012).
- 8) S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, F. Schreiber, L. Cavalcanti, and O. Kononov, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 125504 (2006).
- 9) E. H. G. Backus and M. Bonn, *J. Chem. Phys.* **121**, 1038 (2004).
- 10) H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, and E. Baer, *Macromolecules* **42**, 7055 (2009).
- 11) S. Y. Jung and H. Yoshida, *Colloids & Surfaces A* **284-285**, 305 (2006).
- 12) T. Yamada, S. Y. Jung and H. Yoshida, *J. Phys. Conference Ser.* **83**, 012017 (2007).
- 13) K. Tanaka, T. Seto, and T. Hayashida, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University* **35**, 123 (1957).
- 14) S. Abrahamsson, G. Larsson, and E. von Sydow, *Acta Crystallogr.* **13**, 770 (1960).
- 15) M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe, and R. Goto, *Spectrochim Acta* **20**, 629 (1964).
- 16) M. Soutzidou, V-A. Glezakou, and K. Viras, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4405 (2002).
- 17) L. Ventola, M. Ramirez, T. Calvet, X. Solans, M. A. Cuevas-Diarte, P. Negrier, D. Mondieig, Van J. C. Miltenburg, and H. A. J. Oonk, *Chemistry of Materials* **14**, 508 (2002).
- 18) J. Cees van Miltenburg, Harry A. J. Oonk, and Lourdes Ventola, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 90 (2001).