

n-アルカンの結晶化における高温構造の凍結

高見沢, 徹一郎

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

占部, 美子

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

藤本, 寿一

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 三菱レイヨン

長野, 哲也

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 石川島播磨工業

他

<https://doi.org/10.15017/17268>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (2), pp.181-188, 1992-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

n-アルカンの結晶化における高温構造の凍結

高見沢 徹一郎*・占 部 美子*・藤 本 寿 一*²

長 野 哲 也*³・斉 田 壮一郎*⁴・緒 方 秀 武*⁵

小 川 芳 弘*⁶

(平成4年5月29日 受理)

Freezing-in of High Temperature Oblique Structures of Higher *n*-Alkanes on Crystallization

Kanichiro TAKAMIZAWA, Yoshiko URABE, Jyuichi FUJIMOTO
Tetsuya NAGANO, Souichiro SAITA, Hidetake OGATA
and Yoshihiro OGAWA

The freezing-in phenomena of high temperature structures for solution-crystallized samples of dopentacontane (abbr. as C52), henpentacontane (C51), tetratetracontane (C44) and tritetracontane (C43) were studied by using DSC, X-ray diffraction and SEM. C52 and C44 were crystallized as monoclinic and C51 and C43 as orthorhombic. These crystals transformed before melting to oblique structures. After annealing at these temperature regions, the crystal morphologies changed, indicating that the oblique structures were frozen-in. The structure of C52 was determined as monoclinic $P2_1/a$. It is noted that this crystalline feature of even-number *n*-alkanes holds still at the mobile high temperature phase.

1. 序 論

高分子結晶を代表する、最も構造の簡単なポリエチレンについて結晶化及び結晶物性は詳細に研究されてきた。特に、希薄溶液から得られる結晶は8~12nm程度の一定の厚さの規則的な薄板状構造を示し、高分子単結晶と呼ばれる。薄板表面は、高分子結晶の特徴である分子鎖の折りたたみからなる。一方、中心結晶部分は2本の $-C_2H_4-$ 単位が充填した副格子の積み重ねからなる。この斜方格子構造は長鎖*n*-アルカンのそれと一致する。従って、ポリエチレン結晶部分の理解を更に深めるためには、結晶組織をより明確に特性化し得る*n*-アルカン結晶をモデルとして用いるのが極めて有効と考えられる。高分子結晶の熱運動特性や結

晶欠陥の影響などをより詳細に理解するために、*n*-アルカン結晶についてこれ迄も各方面から多くの研究が行われてきた。

n-アルカン (略称:C_n, nは炭素数) 結晶は、炭素数の偶奇による分子鎖対称性の差異により、異なった結晶構造をもつ。但し、両者の副格子構造は殆ど同じと考えられている。中心対称の偶数C_n分子は、メチル末端面が鎖軸に傾斜した単斜晶として充填するのに対し、鎖軸に垂直な対称面を持つ奇数C_nは垂直構造の斜方晶となる。

純度の高い奇数C_n試料は融解前に幾つかの固相-固相転移を示すことが明らかにされた¹⁾⁻⁴⁾。C40以下では融解直前に六方晶回転相が出現するが、本報で論ずる高温相はこれと異なる。C33の高温構造はX線解析により決定され、斜方晶型副格子をもつ単斜晶、AaとA2、であると決定された¹⁾。特に、A2構造では、a軸はc軸に対し106.5°も傾斜する。

本報告では、より長鎖長のC_n単結晶も同様に、nの偶奇に拘わらずA2型の高温傾斜構造へ相転移する

* 材料開発工学専攻

*²材料開発工学専攻(現在 三菱レーヨン)

*³材料開発工学専攻(現在 石川島播磨工業)

*⁴材料開発工学専攻(現在 三菱化成工業)

*⁵材料開発工学専攻修士課程

*⁶熊本大学教養部化学科

こと、しかもこの高温構造は冷却に際し容易に凍結することを示す。また、ドペンタコンタン (C52) について、高温構造の凍結された、高温溶液結晶化物の X 線構造決定についても報告する。なお、これらの研究には、同族体純度の極めて高い試料を必要とするので、使用試料はこの点に留意して合成したものである。

2. 実 験

2.1 試料合成

ヘンペンタコンタン (C51) はヘキサコサン酸塩化物のケテン 2 量化反応によって 26-ヘンペンタコンタンを得、Wolff-Kishner 法により還元して C51 とした。ケテン 2 量化反応の詳細は前報に述べた⁴⁾⁵⁾。ヘキサコサン酸の合成はアイコサン酸塩化物と 1-モルホリノシクロヘキセンからの Hunig の方法⁶⁾によった。原料のアイコサン酸エステルは分取液体クロマト法⁵⁾により完全に同族体を除去した。得られた C51 は最終的に熱濃硫酸で処理、精製した。同族体 C50 が副生成物として 0.2% 程度混入したが、これは長鎖長のための高温でのケテン 2 量化反応によると考えられた。また、トリテトラコンタン (C43) もヘキサデカン酸塩化物よりケテン 2 量化反応を経由して合成した。この場合原料試薬の精製が不十分であったので、合成物をさらに GPC カラム⁵⁾により精製した。

テトラテトラコンタン (C44) はドコサン酸を出発原料として、合成した。原料をエステルとして分子蒸留法により精製し、水素化ボロンナトリウムによりアルコールに還元した後、対応するヨウ化アルキルに変換し、これをウルツ法で縮合した。ドペンタコンタン (C52) は Reinhard-Dixon のブレース・ケトン法により、アイコサン二酸塩化物と臭化ヘキサデカンを縮合した後、還元して作製した。

2.2 同族体純度の分析

同族体純度は島津製作所 GC-14AHFSC を用いてキャピラリー・ガスクロマト法により行った。カラムは SGE 25AQ5-HT5-0.15 であり、温度範囲 330~360°C を加熱速度 1K/min で走査した。使用した試料の純度は次の通りである; C43:99.7%, C44:99.9%, C51:99.4%, 及び C52:99.8%。長鎖長では、一般に偶数系列のほうが高純度で合成し得る。

2.3 DSC 測定

理学電機製高感度示差走査熱量形 DSC8240-TAS100 を使用した。標準走査速度 0.5K/min, 試料量は約 1

mg であった。温度、熱量較正は前報と同様に行った⁴⁾。

2.4 X 線解析

単結晶の X 線解析には、Ni フィルターの CuK α を線源とし、理学電機製ワイゼンベルグ・カメラ CN1563A2 を用いた。また、00*n* 反射の測定には理学電機製ガイガーフレックス 2027 を用いた。なお、溶液結晶化単結晶マットの 00*n* 反射の温度変化の測定に当たっては、ガラス試料板にマットを充填した後、ベリリウム板で覆い、加熱による試料表面の変形を防いだ。

2.5 SEM 観察

SEM 観測は日本電子製 JSM-T100 を使い、金スパッターは同社製 JFC-1100 によった。

3. 結果と検討

C43, C44, C51, 及び C52 を 0.1~0.5% のヘプタンまたはトルエン溶液から結晶化し、得られた単結晶マットの 00*n* 反射を X 線回折計で測定した。長周期と炭素数に関する、Broadhurst により整理された関係式⁸⁾：

$$\begin{aligned} \text{斜方晶} : n &= 0.1270n + 0.198 & (\text{nm}) \\ \text{単斜晶} : n &= 0.1106n + 0.283 & (\text{nm}) \end{aligned}$$

により偶数試料は単斜晶、奇数試料は斜方晶の室温安定構造をとることが確かめられた。

3.1 高温構造の凍結

C51 と C52 の DSC 曲線を Fig. 1 に示す。融解ピーク以外の細かな変化を明らかにするため、拡大 DSC 曲線も併せて示す。融解以外に、明確な吸熱ピークが観測された。Fig. 2 にそれらの長周期 L の温度変化を示す。図中の点線は DSC 測定より決定した転移温度を示し、それらに対応して、構造変化が L の変化として現れている。なお、最高温相領域にある非常に小さな吸熱ピークの帰属の詳細はなお不明である²⁾。

C51 の各相は、C33 の命名に従って¹⁾、低温側から A (斜方晶), B (単斜晶 Aa), および C (同 A2) 相と呼ぶ。B 相では単斜晶に変化したにも拘わらず、前報と同様²⁾、L の僅かな増加が認められた。構造変化に伴い積層状態に乱れが導入されたためであろう。C 相領域 350K 以上で L を観測し得なくなったのは、格子規則度の低下によるのではなく、長周期逆格子方向が回折計ガラス試料板の法線方向から大きくずれた結

果として解釈される。前報と同様²⁾、C相型構造に行きつくと推測される。なお、*n*-アルカン結晶の傾斜構

造を模式的に示すものとして Sullivan 表示がある⁹⁾。メチル末端面の勾配を、副格子 *c* 軸単位の高さが *a* 軸、

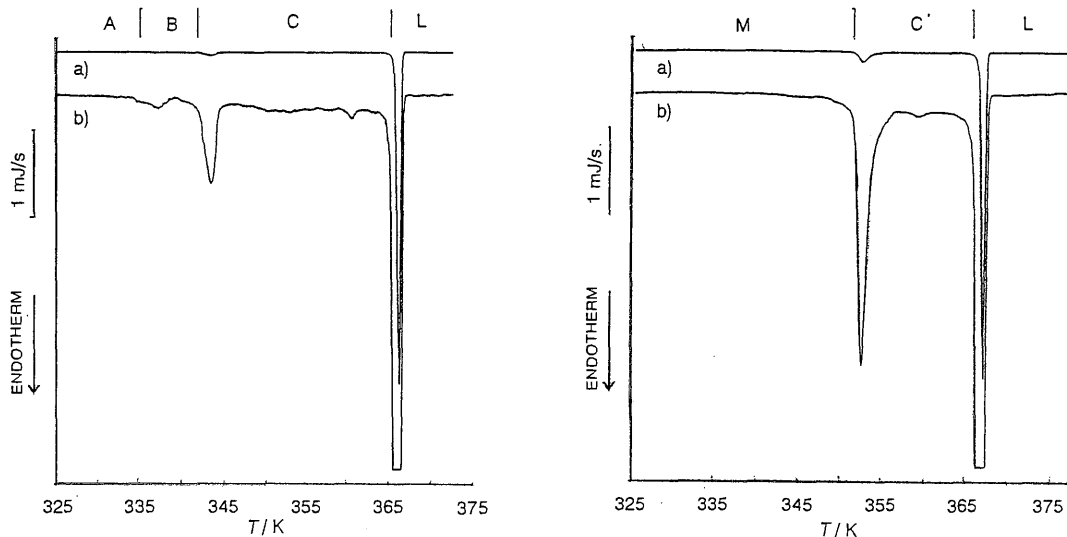


Fig. 1 DSC curves for solution-crystallized samples of henpentacontane (left side) and dopentacontane (right side). Sample weight 1 mg; heating rate 0.5 K/min. a) normal drawing and b) enlarged drawing.

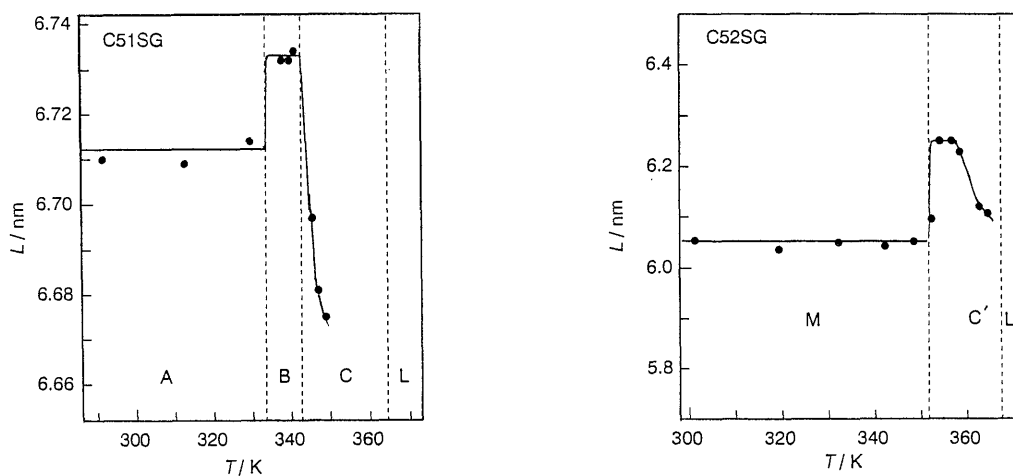


Fig. 2 Temperature dependence of long period, *L* in nm, for solution-crystallized samples of henpentacontane (left side) and dopentacontane (right side). Dotted lines correspond to transition temperatures determined by DSC.

または *b* 軸方向にどれだけの単位で低下したかにより表示する。C 相構造は M101 となる。一方、偶数 *C_n* の室温安定単斜晶はメチル末端面が副格子 *b* 軸に沿って傾斜する M011 である。(*b* 軸設定の標準的単斜晶表示によると、*a* 軸が通常の斜方晶副格子 *b* 軸に対応する。)

偶数 *C52* の高温相領域での *L* の変化は、前報の *C48* と基本的に同様である²⁾。本報告で用いたキャピラリー・ガスクロ法の同族体検出感度は前報より著しく向上しており、純度 99.8% の *C52* でも通常の溶液結晶化条件で作製した結晶は単斜晶のみであり、斜方晶は混在しなかった。前報で純度 99.9% 以上とした *C48* 試料が、容易に斜方晶結晶を混在して結晶化したのは同族体混入効果によると思われる。前報での純度は 2~3% 程度下げて評価しなければならない。相転移により、勾配の緩やかな構造に変化するが、より高温で再び *L* は低下する。この変化は拡大 DSC 曲線で高温相領域に現れた小さな吸熱ピークに関連する可能性もあるが、構造の詳細は猶不明である。更に、偶数系列の高温相構造は *C33* のそれと同形であるか否かが問題となる。高温構造の決定について 3.2 節で論

ずるが、偶数 *C_n* の場合 *C'* 相と略記する。

上記の結果は、長鎖 *n*-アルカンは融解以前に、斜方晶副格子を保持しながら、高温傾斜構造への固相転移を一般的に示すと云う、我々の主張²⁾⁴⁾⁵⁾を確認するものである。

より低鎖長の *C43* および *C44* の DSC 曲線を Fig. 3 に示す。基本的には *C51/C52* の場合と同様である。*C43* では A → B → C 相転移の、*C44* では M (室温単斜晶) → *C'* 相転移のピークが融解ピーク以外に観測される。なお、Broadhurst は *n*-アルカン結晶の相転移に関するデータを整理し、奇数では *C43* 迄、偶数では *C44* 迄回転相が出現するとした⁸⁾。併し、Fig. 3 の結果は回転相出現の上限はそれより低いことを示す

Fig. 4 に *C51* の溶液結晶化物と塊状結晶化物 (冷却速度 1K/min) の DSC 曲線を比較する。前者で観測された C 相への明瞭な転移ピークは後者では完全に消失している。冷却過程で C 相から B, A 安定相への可逆的な変化が凍結されると示唆される。Fig. 5 は、C 相温度域での熱処理温度 (処理時間 30min) が溶液結晶化物の DSC 曲線に及ぼす効果を示す。熱処理温度が高いと C 相への転移ピークは殆ど見えなくなる。

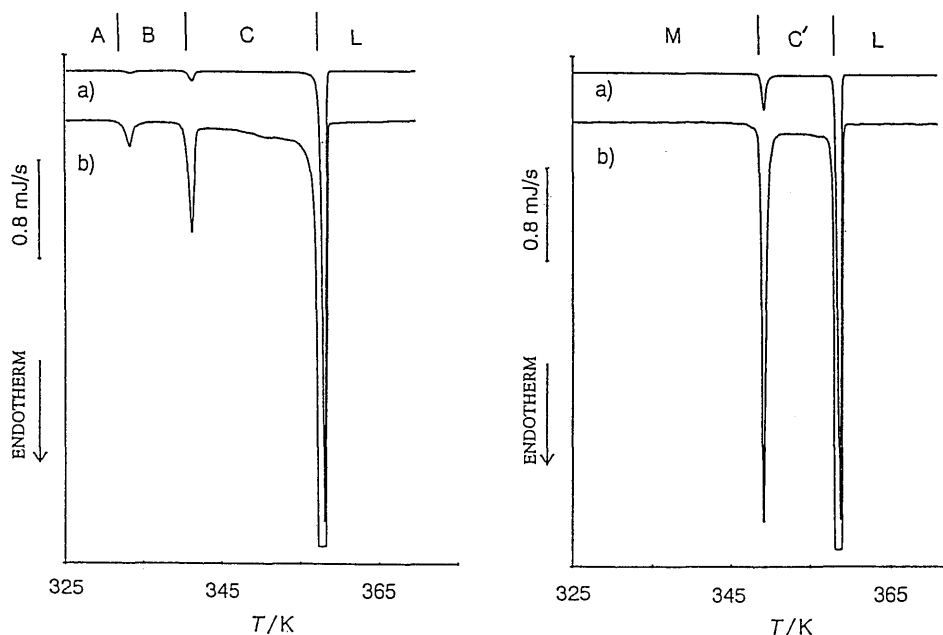


Fig. 3 DSC curves for solution-crystallized samples of tritetracontane (left side) and tetratetracontane (right side) sample weight 1 mg; heating rate 0.5 K/min. a) normal drawing and b) enlarged drawing.

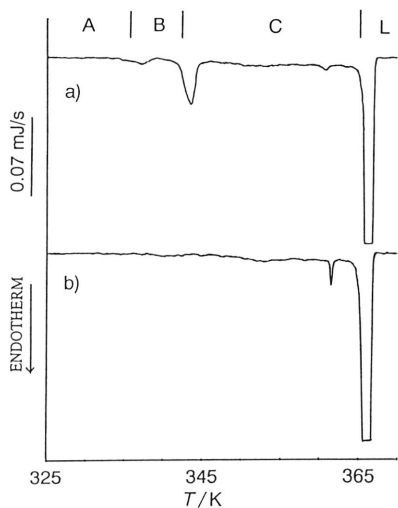


Fig. 4 Comparison of enlarged DSC curves for (a) solution-crystallized and (b) bulk-crystallized samples of henpentacontane. Bulk crystallization was performed at a cooling rate of 1 K/h.

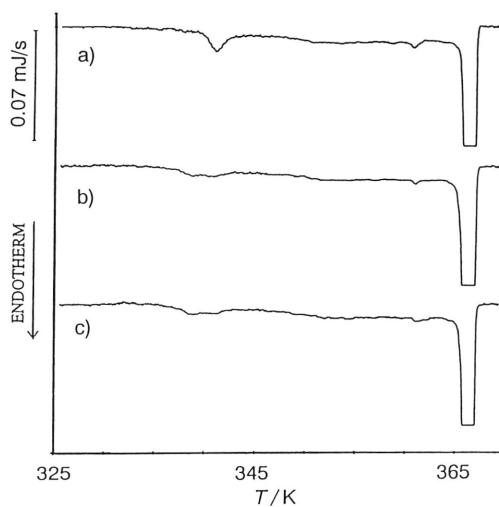


Fig. 5 Enlarged DSC curves for annealed samples of the solution-crystallized henpentacontane. Annealing temperature: a) 345, b) 355 and c) 363 K. Annealing time: 30 min.

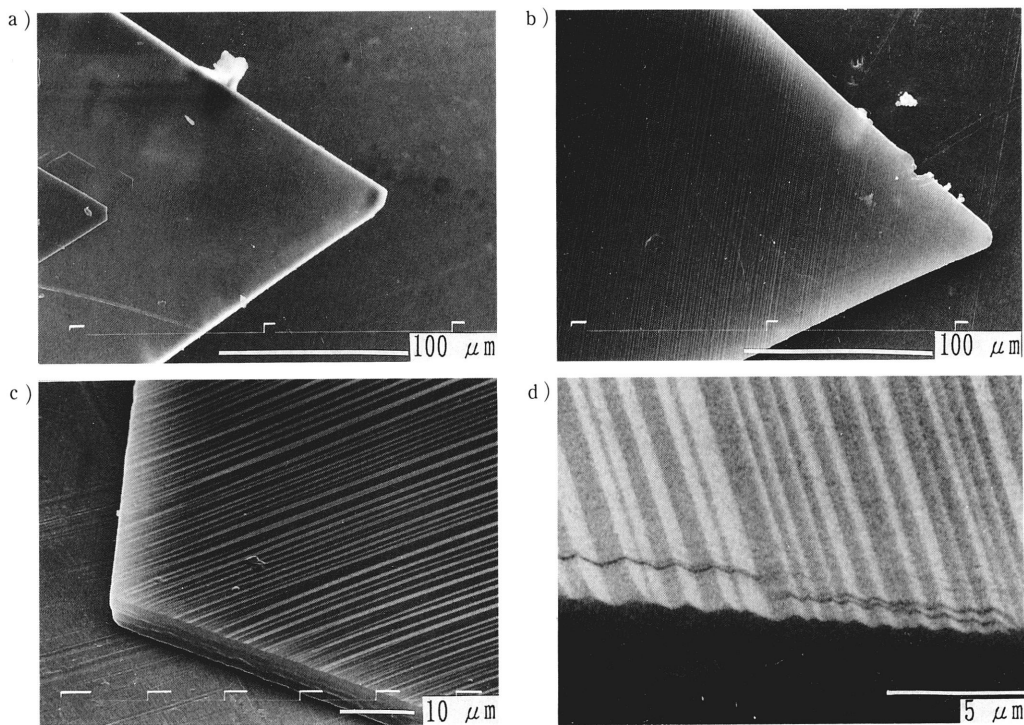


Fig. 6 SEM photographs for the solution-crystallized sample (a) and annealed ones (b, c and d) of henpentacontane. Annealing temperature: 355 K. Photos c and d were taken with an incident angle of 45°.

C相構造がそのまま保持され、相転移がないためと解釈される。塊状結晶化物の DSC 曲線は凍結高温構造の融解曲線である。

この凍結は形態学的にも確かめられた。Fig. 6-a) は未処理の溶液結晶化物の SEM 写真である。典型的な菱形結晶の a 軸先端部分であり、薄板表面は滑らかと考えられる。355K 熱処理物の写真を -b, と -c) に示す。前者は薄板結晶を垂直方向から観察したものであり、結晶 b 軸方向に沿って縞模様が走っている。これを傾斜角45°で観察すると、この縞は稜からなっているのが判る。拡大率をさらに大きくすると (Fig. 6-d) 稜構造は明確になり、Piesczek 等が C33 で報告しているように¹⁾、高温 C 相構造は双晶を形成している。末端面は約20°の勾配を持ち、稜間距離は平均して 0.8 μm 程度であった。この勾配稜はほぼ C 相構造に対応する。

長鎖 n-アルカンの結晶物性研究用に試料を作製するとき、この高温構造の凍結効果を充分配慮しておく必要がある。Fig. 4 の塊状結晶化物では熱的に何らの転移も検知されていないので、試料は安定相をとっていると誤解し易い。併し、試料には高温相特有の結晶欠陥が多く導入されている可能性がある。

この構造凍結は、C44 単結晶でも観測された。Fig. 7 は C' 相温度域での熱処理による DSC 曲線の変化を示す。M→C' 転移ピークの大きさは非常に低下した。低温側に小さなピークが残ってはいるが、C51 と同様に大部分の高温構造は凍結されたと考えられる。SEM 写真 Fig. 8 によりこのことが確認される。最初平滑表面を持つ単結晶(垂直写真-a 及び傾斜写真-b)は 354K 20分の熱処理により、C51 と同様に、稜構造に変化したまま凍結されている。倍率を変えた傾斜写真 -c と -d を併せて示す。

3.2 C52 の高温構造の決定

上述した高温構造の凍結を考慮すれば、貧溶媒に用い高温相温度域で希薄溶液結晶化を行うことにより高温構造結晶が得られると予測される。C52 について貧溶媒として n-プロパノールを用い 353K で、またより良溶媒の n-ヘキサノール溶液から 342K で等温結晶化した試料の DSC 曲線の比較を Fig. 9 に示す。等温で成長した試料のみを測定するため、n-プロパノール溶液からの結晶は測定量が少なく、DSC 曲線にノイズが多いが、低温結晶化単結晶と比較すると明らかに C' 相への転移ピークは消失し、高温構造結晶が得

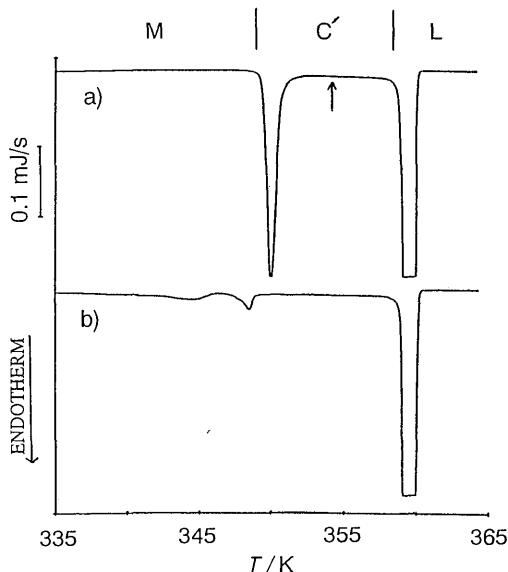


Fig. 7 Enlarged DSC curves for solution-crystallized sample of tetratetracontane (a) and annealed sample at 354 K (b). Arrow in (a) indicates the annealing temperature.

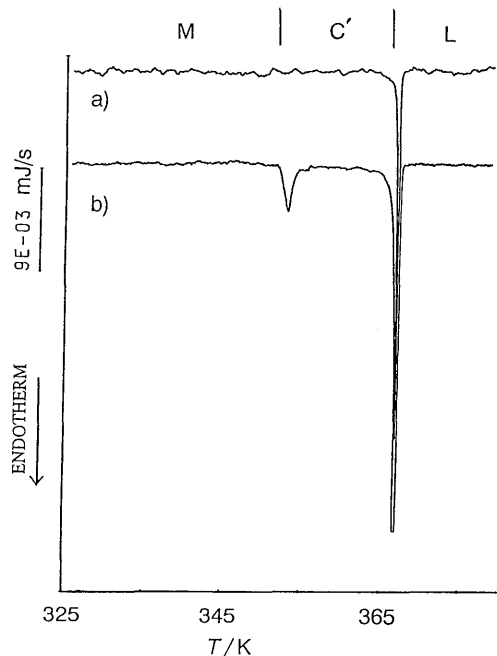


Fig. 9 Comparison of enlarged DSC curves for solution-crystallized samples of dopentacontane. a) from n-propanol solution at 353 K and b) from n-hexanaol solution at 342 K.

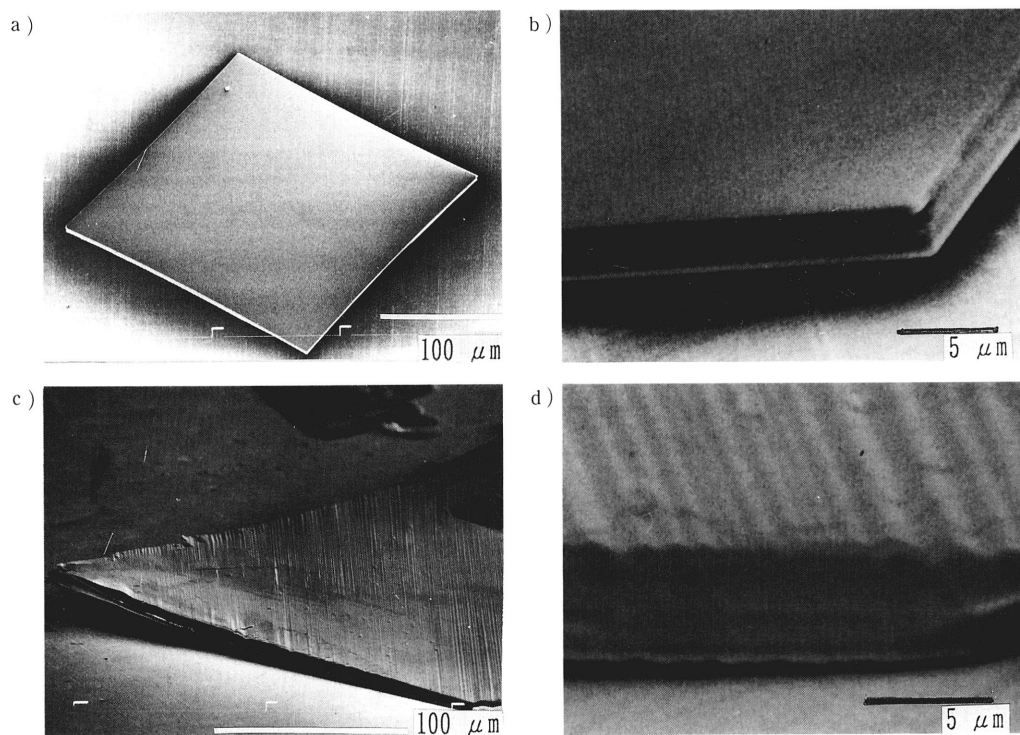


Fig. 8 SEM photographs for the solution-crystallized sample (a and b) and annealed sample (c and d) of tetratetracontane. Photos b, c and d were taken at an incident angle of 40° .

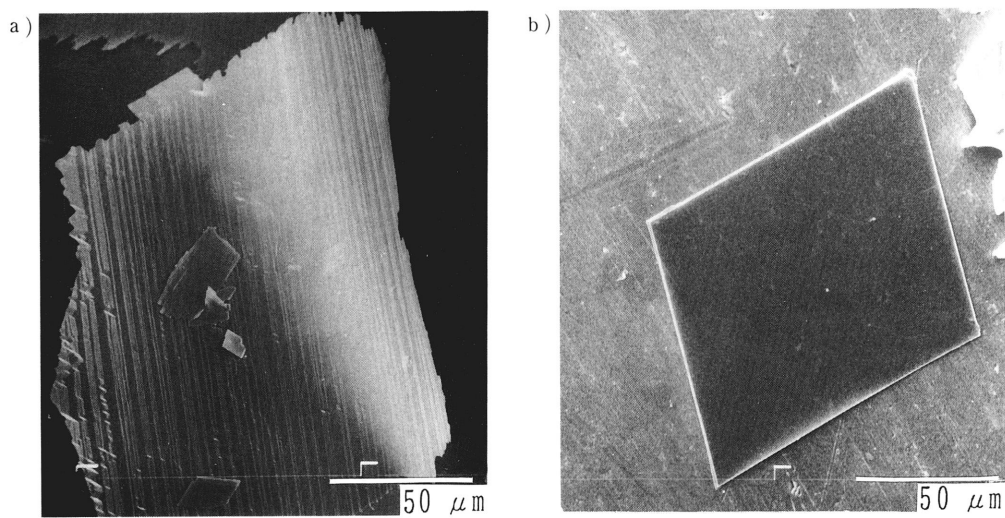


Fig. 10 SEM photographs of the solution-crystallized dopentacontane. (a) crystals from *n*-propanol solution, in which the vertical direction corresponds to the *b* axis, and (b) crystals from *n*-hexanol solution.

られたと考えられる。両者の形態の特長を SEM 写真 Fig. 10-a, -b) に示す。低温結晶化物 (写真-b) は単斜晶の特長、巾の広いラス型晶を示す。高温結晶化物 (写真-a) は一つの軸方向に成長した結晶の積み重ねからなる特異な形態をもつ。熱処理単結晶とは異なり、双晶ではない。成長軸は高温結晶化ポリエチレン単結晶と同様に b 軸と考えられる¹⁰⁾。配向性はかなり良く、a 軸および b 軸周りで振動・回転写真は明瞭な層線写真を与えたが、ワイゼンベルグ写真はストリークが長く指数付けは不可能であった。振動稜を小さくし、種々の角度から X 線を入射することにより、基本的な指数付けを行い、反射則を定めた。空間群は $P2_1/a$ であり、室温単斜晶と同じである。また a 軸長と 200, 400 面間隔より定めた単斜晶稜は 114.9° であった。c 軸長は 0, 0, 27 および 2, 0, 27 反射により定めた。C52 のオクタン溶液から蒸発法により室温で作製した単斜晶の格子定数をワイゼンベルグ写真より決定した。両相の格子定数を Table 1 に示す。参考に C33 の C 相構造の報告値を併せて表示する。最も特長なことは分子鎖運動が活発とされる高温相¹¹⁾においても連鎖炭素数の偶奇性が未だ明確に保持されていることである。これはかなり驚くべきこと云える。C33 の C 相格子定数は 339K での測定値であるが、C52 の値は 295K での測定による。b 軸長は殆ど等しいが、 β はかなり異なる。副格子 a 軸長の計算値は C33 で 0.787nm, C52 で 0.750nm とかなり差異があるが、その膨張係数²⁾を考慮すればほぼ同一とみなし得る。なお、C94 の塊状結晶化物について $a \approx 0.90$, $b \approx 0.495$ nm, $\beta = 123^\circ$ との報告がある¹²⁾。C36 の室温単斜晶の X 線構造解析によれば¹³⁾, a, b 軸長および β 角は C52 の値と良い一致を示し、少なくともこの鎖長までは同形の結晶であることが確かめられた。

4. 結 論

ヘンペンタコンタン (C51) およびドペンタコンタン (C52) は低温で希薄溶液から結晶化すると、それぞれ室温安定の斜方晶と単斜晶として得られる。これらは高温になると特有の傾斜構造へと変化する。併し、この構造は冷却に際し容易に凍結することが、DSC 測定および SEM 観測により確かめられた。高温相領域を通過して得られる塊状結晶化試料では当然高温構造が凍結されている。物性測定試料の作製にあたりこの効果を充分考慮しておく必要がある。

Table 1. Lattice Parameters for Dopentacontane, Compared with Those for Tritriacontane.

	C52		C33
	L. T. P. ^{a)}	H. T. P. ^{b)}	H. T. P. ^{b)}
a /nm	0.556	0.819	0.802
b /nm	0.742	0.495	0.4985
c /nm	6.885	6.190	8.80
β /deg	118.8	114.9	106.5
space group	$P2_1/a$	$P2_1/a$	A2

a) Low Temperature Phase

b) High Temperature Phase

高温構造が容易に凍結されるという特長に基づき、C52 の高温相領域で溶液結晶化を行い、完全な単結晶ではないが、配向のよい試料を得た。室温での X 線写真より格子定数及び空間群を定めた。C33 高温相構造と比較すると、単斜晶 β 角はほぼ等しいにも拘わらず、異なった空間群に属している。分子鎖運動が活発とされる高温相にも拘わらず偶奇性がなお保持されているのが注目される。

本研究は、一部文部省科学研究費補助金 (試験研究 03555191) により行われた。

参 考 文 献

- 1) W. Piesczek, G. R. Strobl, K. Malzahn, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1278 (1974).
- 2) K. Takamizawa, Y. Ogawa and T. Oyama, *Polym. J.*, **14**, 441 (1982).
- 3) M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).
- 4) 高見沢徹一郎, 園田豊英, 占部美子, 九州大学総合理工学研究科報告, **10**, 363 (1989).
- 5) K. Takamizawa, Y. Nagao and Y. Urabe, *Polym. J.*, **19**, 981 (1987).
- 6) S. Hunig, E. Lucke, E. Benzig, *Chem. Ber.*, **91**, 129 (1958).
- 7) R. R. Reihard and J. A. Dixon, *J. Org. Chem.*, **30**, 1450 (1956).
- 8) M. G. Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **66A**, 241 (1962).
- 9) R. K. Sullivan, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **78A**, 129 (1974).
- 10) A. Toda, H. Miyaji, Y. Ogawa and K. Takamizawa, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2793 (1991).
- 11) B. Ewen, G. R. Strobl and D. Richter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **69**, 19 (1980). 及び引用文献.
- 12) H. W. Wyckoff, F. Khoury and D. Hyndan, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **7**, 207 (1962).
- 13) H. M. M. Shearer and V. Vand, *Acta Crystallogr.*, **9**, 379 (1956).