

直鎖対称ケトン - n - アルカン系の相図に及ぼす鎖長の効果

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

仲宗根, 桂子

九州大学工学部応用物理学専攻

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

園田, 豊英

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : (株) クラレ中央研究所

<https://doi.org/10.15017/17201>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (3), pp.291-299, 1990-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :



直鎖対称ケトン- n -アルカン系の相図に及ぼす鎖長の効果

高見沢 徹一郎*・仲宗根 桂 子**

占 部 美 子*・園 田 豊 英***

(平成2年8月31日 受理)

The Effect of Chain Length on Phase Diagram for the Systems of Symmetric Long Chain Ketone and n -Alkane

Kanichiro TAKAMIZAWA, Keiko NAKASONE, Yoshiko URABE, Toyohide SONODA

Phase diagrams for the binary systems of symmetric long chain ketone and n -alkane (K_n/C_n , n : the number of carbon atoms) were determined by DSC and polarizing microscopic observations. The systems of K_{25}/C_n , ranging from C_{25} to C_{29} , was examined. These systems had similar characteristics in the phase diagram. It consisted of two regions of solid solution for lower concentrations of K_{25} and eutectic for higher ones. The critical concentration between these two regions increased as the difference in the chain length of both components was increased. This behavior was interpreted in terms of entropy contribution from transversal and longitudinal dispositions of ketone molecules. The systems of K_{29}/C_{29} and K_{39}/C_{39} were also examined. The critical concentration increased with the increase of chain length.

1. 序 論

高分子結晶をめぐる諸問題について理解を深める一つのアプローチとして、モデル化合物結晶を対象とする研究が挙げられる。最近展開されてきた、高純度試料を用いた研究により n -アルカン結晶は融解前に、いわゆる回転相転移とは異なる固相-固相転移を行うことが知られてきた^{1), 2), 3)}。この転移はポリエチレン結晶の α_c 緩和に関係すると想像され、その意味で高分子物性の理解に有効である。この転移に際しては斜方晶型の副格子構造は変化せず、層間の鎖軸の相対位置の変化、またはメチル末端面と鎖軸のなす角度の変化が起こる。炭素数33以上になると、C相と命名される傾斜構造を持つ高温相が炭素数の偶奇に拘らず観測される。この傾斜構造への転移は鎖軸に沿って分子の並進変位機構によって進行すると推定される。一方、固体 NMR の研究は、高温相になるに従い結晶中に欠陥が導入されると共に分子鎖運動が起こることを明ら

かにした。特にC相では鎖軸に沿ってのフリップ・フロップ運動が起こっているとされた^{4, 5)}。この運動は相転移に際しての並進運動と関連し、その本質を明らかにするのは結晶の性質のみならず、相転移の理解にも不可欠である。

さて、無極性分子結晶場中での長鎖有極性分子の運動が誘電損失の研究を通して古くから調べられてきた^{6), 7), 8)}。例えば、Meakins は炭素数15~32の範囲で8種類の直鎖対称ケトン（一般的に K_n と略称、 n : 炭素数）を炭素数がそれよりも一つずつ長い n -アルカン (C_n と略称、 n : 炭素数) に溶解し、それらの誘電損失を調べた (K_n の重量比: 5%)⁹⁾。その結果、 K_n が無極性分子結晶場中で鎖軸に沿って運動していること、またその活性化の自由エネルギーが K_n の炭素数に比例して増加することを見出した。他方、彼は K_{23}/C_{26} 混合系の相図を報告しており、 K_{23} 低濃度側で固溶体が形成されており、その固溶限界が存在すると主張した¹⁰⁾。しかし、その相図は基本的に共融混合物系の特色を持ち、直鎖ケトンの溶解状態とその鎖長依存性についてより詳細な検討が必要なることを示している。なお、この混合系についての熱力学的理解はエチレン-一酸化炭素共重合系の理解にも有効で

*材料開発工学専攻

**工学部応用物理学専攻修士課程

***材料開発工学専攻修士課程修了
(現在(株)クラレ中央研究所)

あろう。

本研究の目的は、同族体不純物を含まない試料を用いて直鎖対称ケトン/*n*-アルカン混合系の相図を確定し、直鎖対称ケトンの鎖長に対する *n*-アルカンの鎖長の影響を熱力学的に明らかにすることである。相図を決定した系は、鎖長の等しい K25/C25 系以外に C_n の炭素数が 1～4 個大きい混合系である。なお、炭素数 29 及び 39 の同一鎖長混合系の相図も調べた。相図の決定は、熱分析と偏光顕微鏡観察によった。これらの系は直鎖対称ケトン濃度が低い領域で固溶体、高い領域では共融混合体を示す興味ある系であり、溶解状態に混合エントロピーが大きな役割を演じていることが明かとなった。

2. 実験

2.1 試料の合成

本研究に用いた、直鎖対称ケトン及び全ての奇数 *n*-アルカンは、高純度出発原料から合成した。なお、偶数 *n*-アルカンは市販品を用いた。

合成方法は下記の通りである。市販の脂肪酸 (Sigma 社) のメチルエステル化物を液体クロマト法で分取精製し、同族体不純物を取り除き常法により酸、酸塩化物とした後、ケテン二量化反応を経て対称ケトンを得た¹¹⁾。これを還元して奇数 *n*-アルカンを合成した¹¹⁾。液体クロマト法により精製したトリデカン酸からペンタコサノン (K25) を合成し、一部を還元してペンタコサン (C25) を得た。テトラデカン酸より同様の手順で C27 を合成した。C29, K29, 及び C39, K39 は各々ペンタデカン酸及びアイコサン酸を分子蒸留で精製後、上述した方法で合成した。なお、C39 は更に GPC 法で精製した試料である。

偶数 *n*-アルカンとして市販品 (Sigma 社) のヘキサコサン (C26)、オクタコサン (C28) を熱濃硫酸処理後、アルミナカラムで精製して試料とした。

試料純度は、島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14A (CBP1-M25-025 キャピラリー・カラム) を使用し、カラム温度を一定に保ち (鎖長に依り 250℃～300℃)、各試料の数%ヘキサン溶液を分析して決定した。各試料の純度を Table 1 に示す。

2.2 混合物作成

混合試料は *n*-ヘキサン溶液混合法で作製し、充分真空乾燥後測定試料とした。塊状結晶化は、K25 系と K29 系では 3K/h, K39 系では 2K/h の速度で行

Table 1. Homologous purities of *n*-alkanes and symmetric ketone used

Sample	Purity ^{a)}
Pentacosane (C25)	99.99%
Hexacosane (C26)	99.82
Heptacosane (C27)	99.98
Octacosane (C28)	99.87
Nonacosane (C29)	99.95
Nonatriacontane (C39)	99.90
13-Pentacosanone (K25)	99.99%
15-Nonacosanone (K29)	99.90
20-Nonatriacontanone (K39)	99.70

a) determined by gas chromatography with a capillary column.

った。

2.3 熱測定

熱測定は理学電機製高感度示差走査熱量計 DSC8240B を制御・記録装置 TASI00 と組み合わせて行った。本 DSC は熱流束型であり、少量・低走査速度での測定に適している。測定はすべて 30K/h の昇温走査にて行った。試料重量はすべて 1.500mg (±0.005mg) であった。

2.4 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡は Nikon POH 型を使用し、倍率は 50 倍とした。顕微鏡の載物台上に置いた小型ヒーターを、温度コントローラーとしてチノー製デジタルプログラム調節計 (KP-31) とサイリスタレギュレータ (JS-1010V) を用いて制御 (±0.04K) し、顕微鏡上部に取り付けたカメラにより写真撮影を行った。

試料はカバーガラスで覆って測定した。

3. 実験結果

純粋な K25 と C25 の格子定数を Table 2 に示す。ともに斜方晶に属し、また各軸長とも殆ど同一である。構造面からは置換型相溶系になると考えられる。一方、

Table 2. Lattice constants of 13-Pentacosanone and Pentacosane

lattice constant ^{a)}	K25	C25
a	740	745
b	501	496
c	3370	3380

a) in a unit of pm

偶数 C26 は鎖軸に対しメチル末端面が傾斜した単斜晶構造を取るが、その副格子構造は C25 と同様に斜方晶型である。従って構造面からは奇数 n -アルカンの場合と同様と考えられる。即ち、 C_n の偶数には無関係に混合系において K_n と C_n の炭素数の差のみが溶解性についての主要な因子となると考えられる。

ここでは特に誘電測定の実験に対応して、対称ケトンの鎖長が n -アルカンの鎖長より短い系の相図に注目する。

純粋な K25, C25 及び C26 の DSC 曲線を **Fig. 1** に示す。K25 は融解ピークのみを示すのに対し、C25 は六方晶転移を経て融解に至る。なお、この DSC 曲線を拡大することにより 315K に微弱な転移が存在するのが認められるが¹²⁾、本報告では注目しない。C26 は室温安定の単斜晶から六方晶転移を経て融解に至る。直鎖対称ケトンが融解のみを示すのは中心のカルボニル基による安定化の効果、特に鎖軸に沿って運動を妨げる効果によると推測される。

3.1 K25/ C_n ($n=25\sim29$) 混合系

K25/C25 系について論ずる前に、K25/C26 系につ

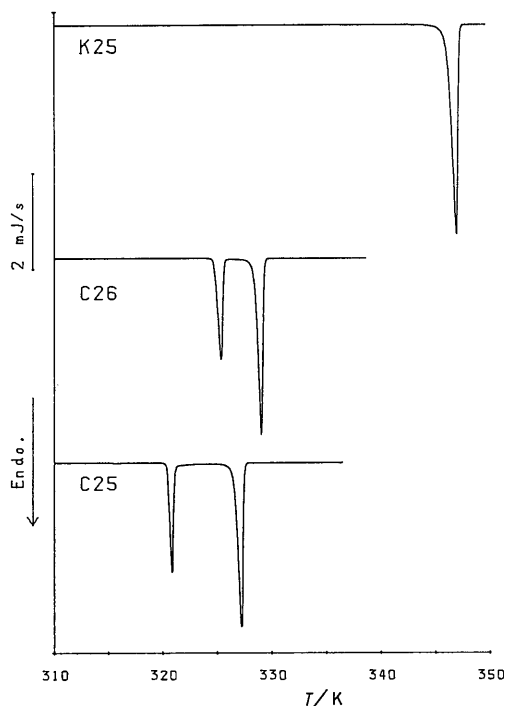


Fig. 1 DSC curves of pure K25, C26 and C25. sample size; 1. 50mg; heating rate 30K/h; crystallized in bulk at a rate of 3K/h.

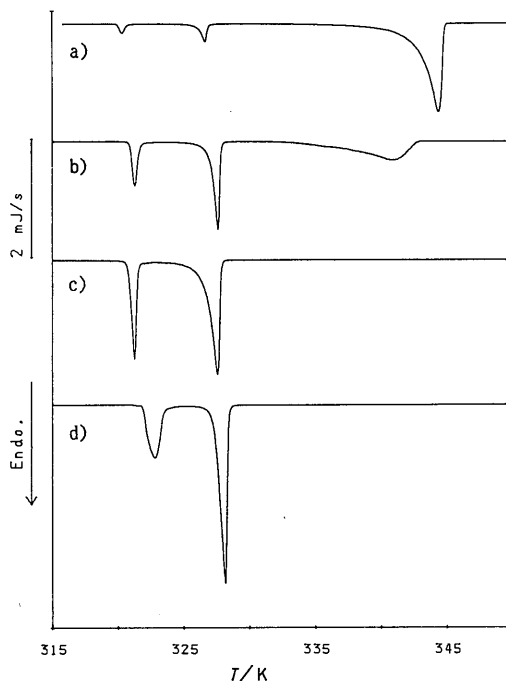


Fig. 2 DSC curves of K25/C26 mixture; a) 90.0mol%, b) 50.0mol%, c) 20.0mol%, d) 10.0mol% of K25 concentrations.

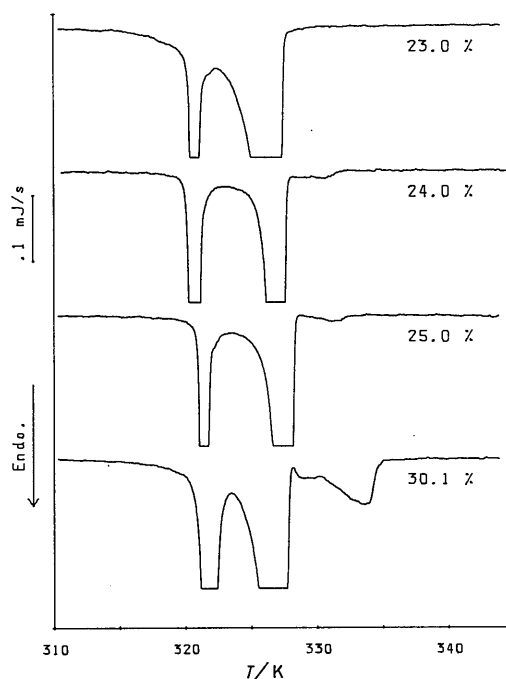


Fig. 3 Enlarged DSC curves of K25/C26, near the critical concentration.

いて詳細な検討を行ったので先ず報告する。

K25/C26 混合系に対する DSC 曲線を **Fig. 2** に示す。全濃度範囲で C26 の六方晶転移と融解に相当するピークが存在し、K25 高濃度側ではさらに高温側にブロードな第3のピークが出現している。最高温ピークの形状は共融混合系のそれに相当すると解釈できる。K25 濃度20%以下と、熱的挙動が異なっている。

この共融混合系のピークを与える限界濃度は **Fig. 3** に示すように、拡大 DSC 曲線から決定できる。K25 濃度が 23.0mol% から 24.0mol% と僅かの増加で、C26 融解に相当するピークの高温側に微少な、しかもブロードなピークが明瞭に出現してくる。23.5mol% を限界濃度とした。

K25/C26 系に対し、DSC 曲線より決定した相図を **Fig. 4** に示す。転移温度としてピーク温度を採用した。鋭い転移ピークを与える単一の相転移では、その転移温度を DSC 法により決定する場合、立ち上がり温度を採用すれば DSC 走査速度及び試料量に依存せず、再現性が良いことが知られている。一方、**Fig. 2a), b)** の最高温ピークのように、共融混合物系の特色を示す

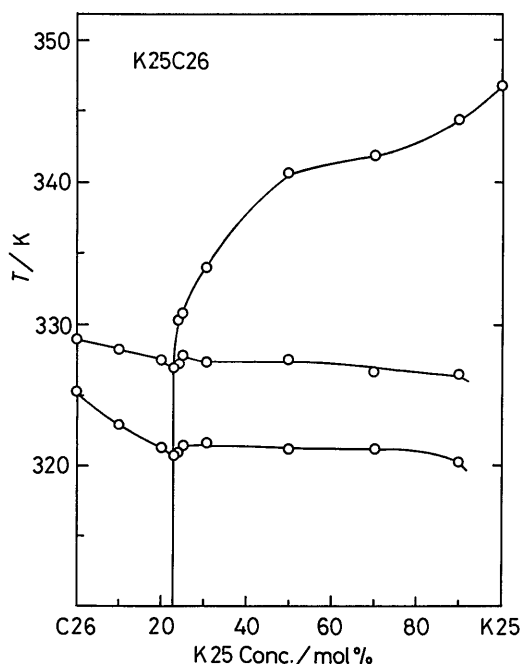


Fig. 4 Binary Phase diagram for the system K25/C26. The critical concentration is in a 23.5mol% K25.

場合にはピークの温度を採用するのが相挙動の特性化に適当である。そのため、単一転移に対して若干の誤差は生ずるが、ここではすべてピーク温度を用いた。K25 高濃度側のプロットは共融混合系であることを示唆している。

K25 濃度 50.0mol% の系の偏光顕微鏡写真を **Fig. 5 a, b)** に示す。融液を 3K/h の速度で冷却し、333.8K に30分間保ったのが写真a)である。相図の液体—結晶共存領域に対応して暗黒視野の液体中に平板状の結晶が存在している。更にこの状態から 3K/h で冷却し、318.0K に保ったのが写真b)である。液体部分が結晶化したのが示され、二種類の結晶が混在する。先に析出した結晶は、純粋な K25 か、もしくは K25 に富む C26 との固溶体の結晶と考えられる。なお、相図の共融混合物への転移温度は本法での観察と一致した。

一方、K25 低濃度側では DSC 転移ピークの形状及び転移温度と濃度の関係から、この濃度域の混合物が共融系であるか固溶体であるかを決定するのは困難であった。K25 (10mol%)/C26 系の偏光顕微鏡写真を **Fig. 5 c, d)** に示す。C26 の回転相領域及び単斜晶域の写真 (**Fig. 5 e, f)** との対応から、低濃度混合系は各温度領域において各々単一結晶相と考え得る。K25 (10mol%)/C26 の回転相温度領域では結晶組織が非常に不明瞭ではあるが、上記の推論は誤りは無いものと考えている。回転相転移温度の方が融点より K25 濃度依存性が大きいのは、高温相がより規則的なほど混合物効果が大きいことによる。

従って相図を表現するのに、固溶体上限濃度が意味をもつ。これを縦線で表した。共融混合物はこの上限固溶相と K25 または K25 に富む固溶体とからなると考える。

K25/C25 系に対し、上述と同様にして求めた相図を **Fig. 6** に示す。両成分の結晶構造がほぼ等しく、置換型固溶体を形成しやすいと考えられるが固溶限界濃度は K25 15.0mol% と K25/C26 系より低下した。高K25 領域では上限固溶体の回転相転移温度及び融点はかなり低下する。Meakins と同様¹⁰⁾、固溶体—共融系である可能性があるので、点線で推測関係を示した。

上と同様にして得られた K25/C27 系、K25/C28 系、及び K25/C29 系に対する相図を各々 **Fig. 7~Fig. 9** に示す。これらはすべて K25/C26 系と同様に固溶体

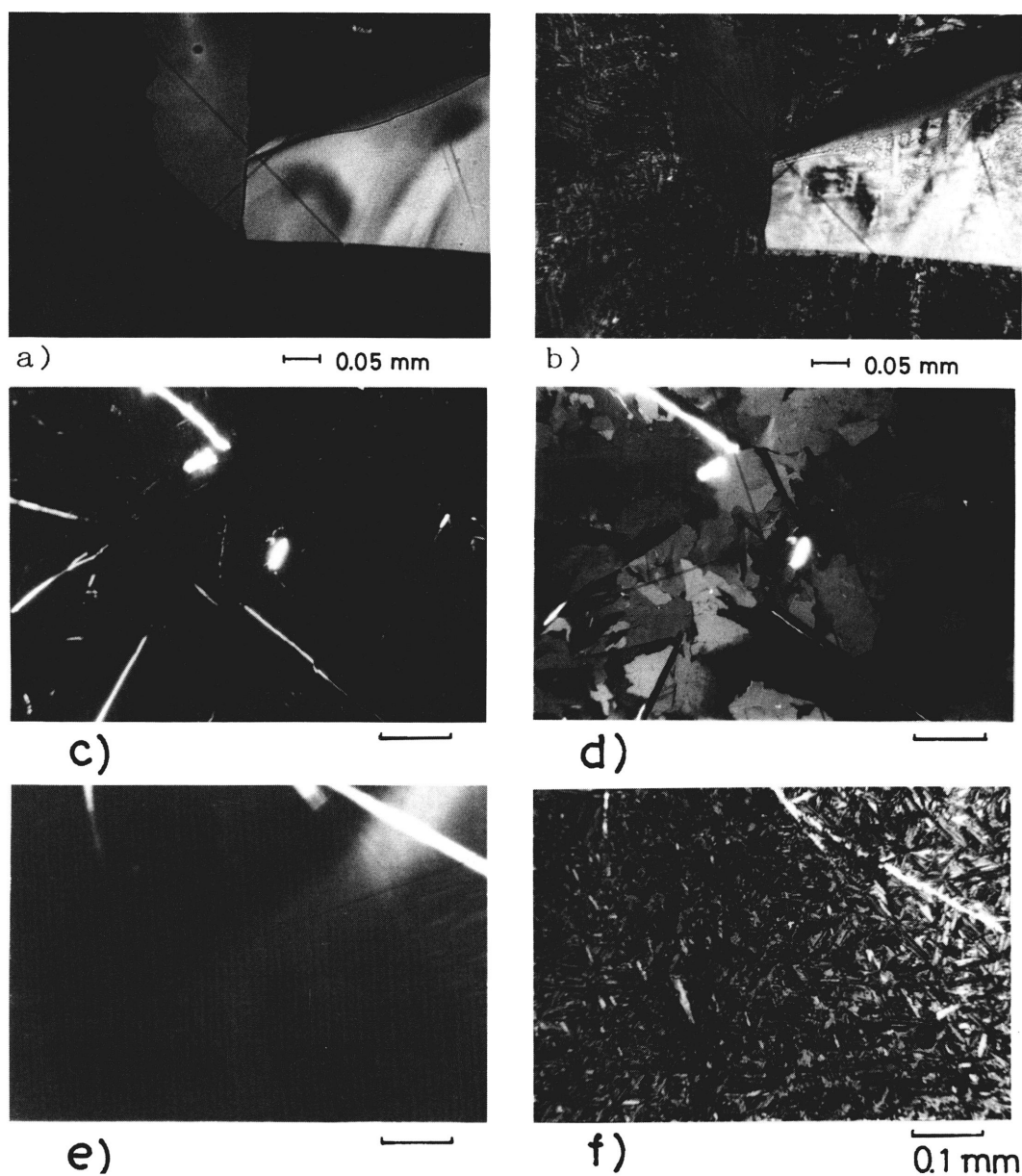


Fig. 5 Polarizing microscopic photographs of K25 and C26. a) and b): 50mol% of K25 at 333.8K and 318.0K, c) and d): 10mol% of K25 at 326.1K and 322.9K, e) and f): C26 at 326.2K and 323.3K.

領域と共融混合体領域からなる相図を与える。

何れの相図も、Meakins の結果¹⁰⁾とは異なり、低濃度 Kn 領域には共融混合系ではなく固溶体のみが出現

することが確かめられた。

3.2 両成分の鎖長が等しい混合系の相図

K29/C29 系に対する相図を **Fig. 10** に示す。長鎖

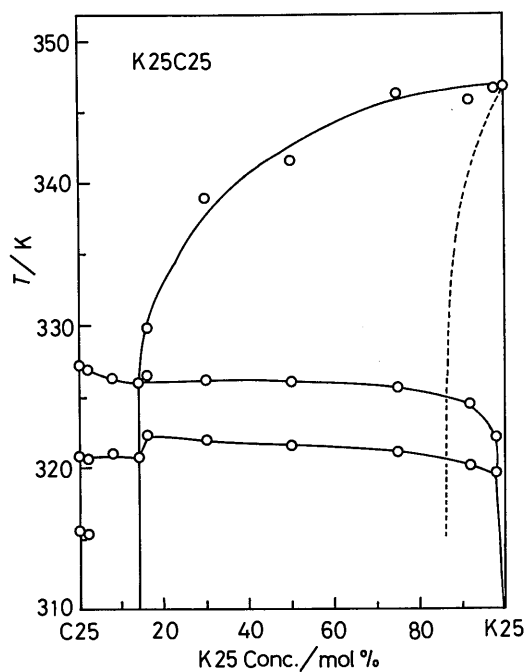


Fig. 6 Binary phase diagram for the system K25/C25.

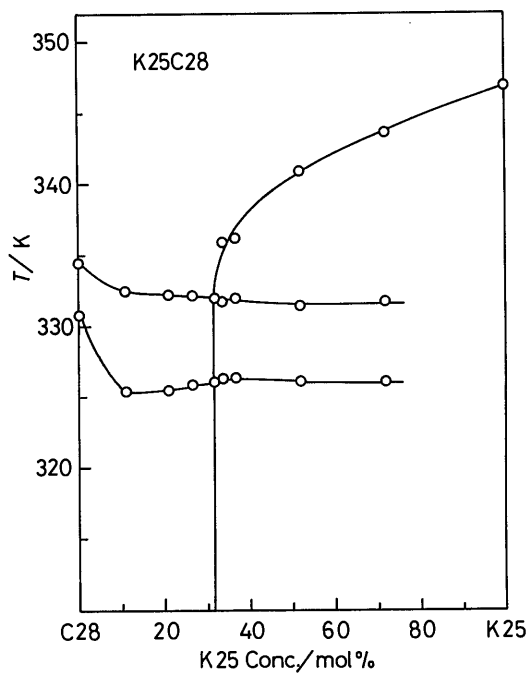


Fig. 8 Binary phase diagram for the system K25/C28.

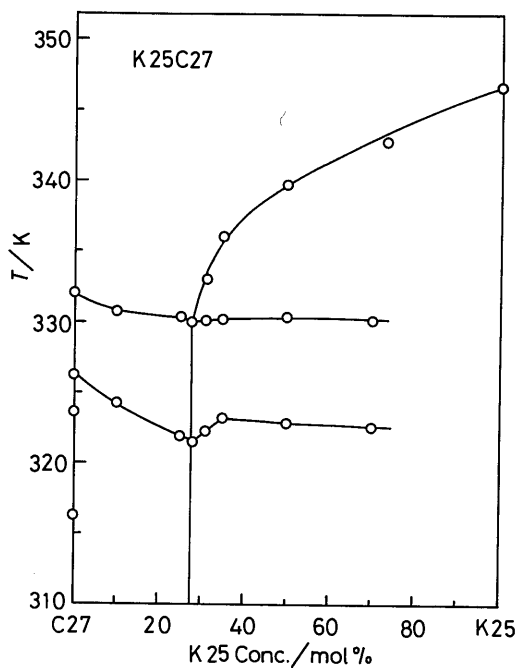


Fig. 7 Binary phase diagram for the system K25/C27.

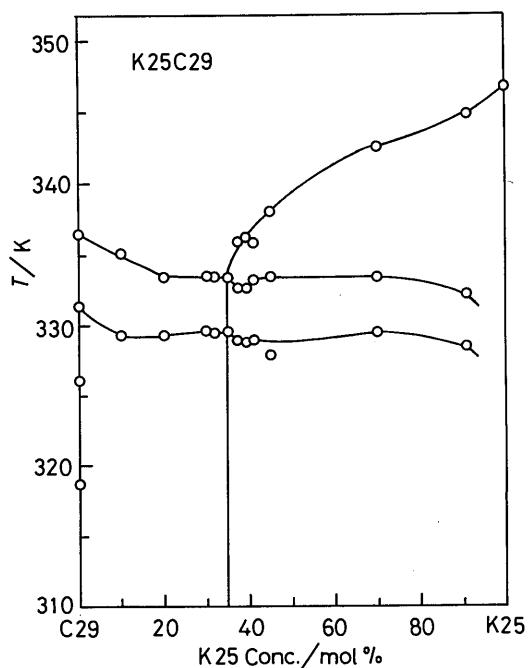


Fig. 9 Binary phase diagram for the system K25/C29.

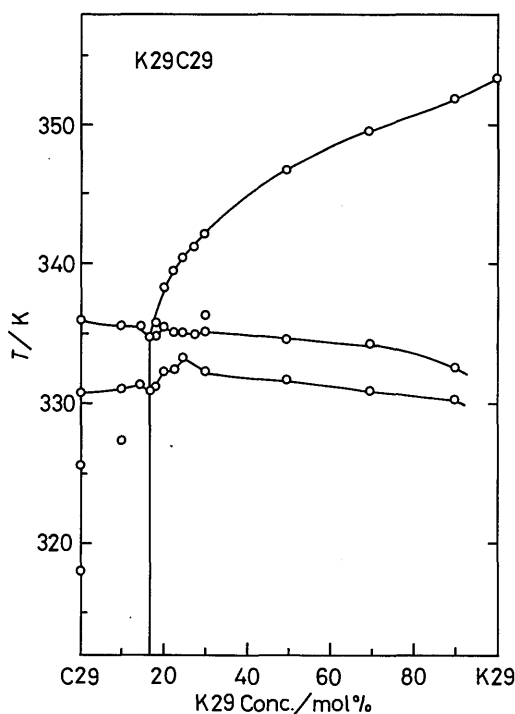


Fig. 10 Binary phase diagram for the system K29/C29.

長物でも相図の形態は共通している。K29 濃度 17.2mol% の所に固溶限が存在する。更に K39/C39 系の相図を Fig. 11 に示す。固溶限は 23.7mol% と決定された。なお、K39 高濃度側ではこれまで見られなかった新たな熱的振舞いが観察されており、今後の研究の課題としたい。

3.3 固溶限界濃度の鎖長差依存性

Fig. 12 に各相図より決定した固溶限界濃度を、 C_n と K_n の炭素数の差 Δn に対してプロットする。 Δn が大きくなるに従い、固溶体出現の限界濃度が増加する。また鎖長の等しいもの同志の混合系では、Fig. 13 のように固溶限界と Δn は直線関係にある。これらについて次節で考察する。

4. 考 察

4.1 固溶限界に対する配置エントロピーの寄与

固溶限界濃度の鎖長差依存性を三次元的配置のエントロピーによって簡単に考察する。この際、第 0 近似とし無極性結晶中で K_n 間の相互作用は無視する。

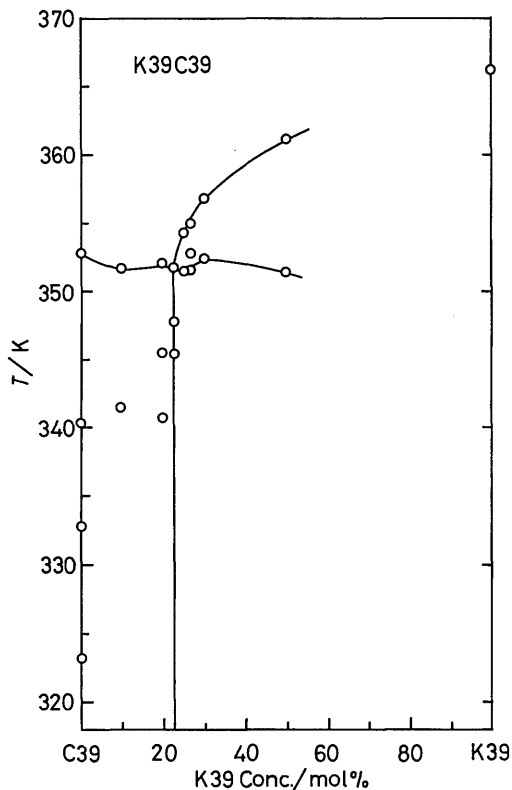


Fig. 11 Binary phase diagram for the system K39/C39 over a lower concentration region of K39.

同一鎖長の場合、 C_n 分子結晶場中の K_n 分子の配置を模式的に Fig. 14a) に示す。ここで N_0 個を格子点の総数、 N 個を K_n 分子数とする。 K_n の格子への配置による混合エントロピーは

$$\Delta S = k \ln N_0! / N! (N_0 - N)! \quad (1)$$

で与えられる。 K_n 一分子が C_n 一分子に置き換わることで増加するエネルギー変化を $\Delta \epsilon_0$ とすれば、通常の方法により、 K_n の平衡濃度は

$$N / (N_0 - N) = \exp (-\Delta \epsilon_0 / kT) \quad (2)$$

となる。この平衡濃度が実験的に決定した限界濃度に対応するものとする。従って、等鎖長系の限界濃度より $\Delta \epsilon_0$ が決定される。

さて、 K_n が C_n よりも短鎖長であるときは、鎖軸方向の配置の仕方にも多様性が生じる (Fig. 14b))。

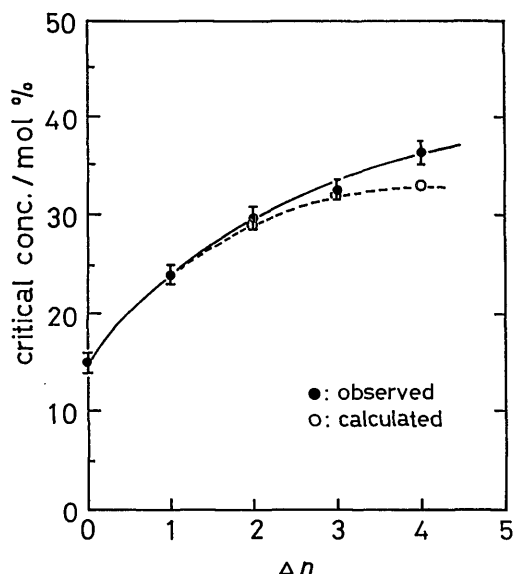


Fig. 12 The critical concentration in K25/Cn systems as a function of the difference in the chain length (Δn). Filled circles are the experimental values and open circles are theoretical ones calculated by eq. (4).

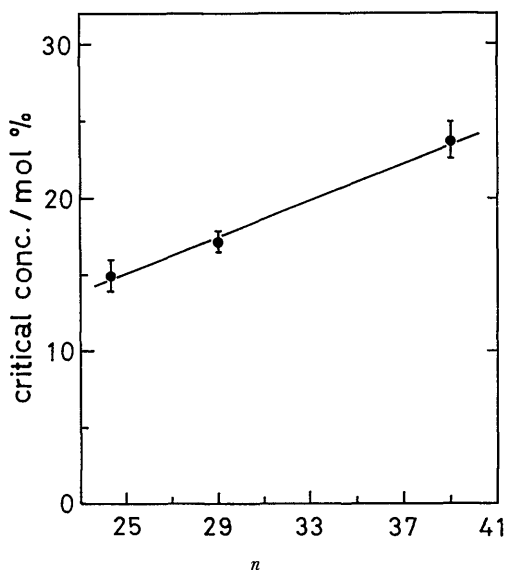


Fig. 13 Critical concentration for Kn/Cn systems of the same chain length, as a function of the carbon number in one chain.

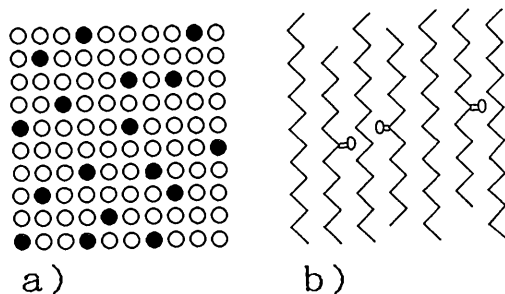


Fig. 14 a) A distribution of Kn (filled circles) and Cn (open circles) molecules on the two dimensional lattice sites. b) Disposition of Kn with chain length shorter than those of Cn along the chain axis.

縦方向の配置の仕方の数を m とすれば、二次元格子への配列と縦配列とは独立事象であるから、全体で m^N 通りの配置となり混合エントロピーは

$$\Delta S = k \ln [N! / (N_0! (N_0 - N)! m^N)] \quad (3)$$

となる。更にエネルギーとして、末端部分に空孔が導入されたことによる空孔欠陥エネルギー $\Delta \epsilon_v$ を考慮する必要がある。 $\Delta \epsilon_v$ を 1 空孔当りの量とすれば、上と同様にして

$$\begin{aligned} N / (N_0 - N) &= m \exp(-\Delta \epsilon_0 / kT) \\ &\exp[-(m-1)\Delta \epsilon_v / kT] \end{aligned} \quad (4)$$

が得られる。(2)式に比して、係数 m の項の為に限界濃度は鎖長差 Δn と共に増加することになる。

$\Delta \epsilon_v$ は各鎖長の Cn 混合系について $\Delta \epsilon_0$ を一定として (4) 式より計算し得る。ここでは $m=1$ の K25/C26 系より算出した $\Delta \epsilon_v$ が一定であるとして、各 Cn 系に対して計算した限界濃度値を白丸で Fig. 12 中に示す。得られた計算値は、鎖長差が大きい範囲で良い一致を示している。

限界濃度の鎖長差による増加が大きいことは、このような簡単なモデルによるエントロピー効果によって理解された。 Δn の大きな領域における理論値からのずれは $\Delta \epsilon_v$ の加成性が成立しなくなることが一因であろう。すなわち、鎖端近傍と結晶内部では空孔エネルギーに差があることによる。また、 $\Delta \epsilon_0$ についても、連鎖垂直方向の相互作用だけでなく、鎖軸方向でのカルボニル基間の変位まで考える必要がある。

同一鎖長混合系で、結晶格子の類似性にも拘わらず、共融系が出現するのはカルボニル基の平行配列による斥力効果であろう。今後、この点についてより精細な検討が必要である。Fig. 13 に示すように、限界濃度は炭素数とともにほぼ直線的に増加する。カルボニル基による効果がメチレン基数の増加とともに低くなること、すなわち $\Delta \epsilon_0$ の低下によると解釈できる。 $\Delta \epsilon_0$ はメチレン基とカルボニル基の相互作用の加成性によって表示されるであろう。

5. 結 論

Kn と Cn の混合系では低 Kn 濃度域に固溶限界が存在し、その限界濃度以下では固溶体が形成され、その高濃度側では共融混合物が存在している。これら固溶限界濃度の鎖長差依存性は、配置のエントロピーの寄与により理解することが可能である。その際 Cn の偶奇による効果は検出されなかった。これは限界濃度領域では Cn の偶奇によらず、無極性結晶場は斜方晶

型をとるためと考えられる。

文 献

- 1) W. Piesczek, G. Strobl, and K. Malzahn, *Acta Crystallogr.*, **B30** 1278 (1974).
- 2) K. Takamizawa, Y. Ogawa, and T. Oyama, *Polym. J.*, **14**, 441 (1982).
- 3) 高見沢徹一郎, 熱測定, **16**, 112 (1989).
- 4) G. Strobl, B. Ewen, E.W. Fischer, and W. Piesczek, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5257 (1974).
- 5) B. Ewen, G.R. Strobl, and D. Richter, *J. Chem. Soc., Faraday Discuss.*, **69**, 19 (1980).
- 6) W. Jackson, *Proc. Roy. Soc.* **A150**, 197 (1935).
- 7) R.W. Sillars, *ibid.*, **A169**, 66 (1938).
- 8) D.R. Peltmore, *ibid.*, **A172**, 502 (1939).
- 9) R.J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1694 (1959).
- 10) R.J. Meakins, *Austral. J. Sci. Res.*, **2**, 405 (1949).
- 11) 高見沢徹一郎, 園田豊英, 占部美子, 総合理工学研究科報告, **10**, 363 (1989).
- 12) K. Takamizawa, Y. Nagao and Y. Urabe, *Polymer J.*, **19**, 981 (1987).