

## 高級奇数 $n$ -アルカンの固相転移にともなう振動スペクトルの変化

尾山, 外茂男  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

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

塩川, 浩三  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

森村, 泰大  
ブリジストンタイヤ株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17560>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 4 (2), pp.131-137, 1983-01-30. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :



## 高級奇数 $n$ -アルカンの固相転移にともなう 振動スペクトルの変化

尾 山 外茂男\*・高見沢 徹一郎\*

塩 川 浩 三\*・森 村 泰 大\*\*

(昭和57年10月29日受理)

### Changes of Vibrational Spectra Accompanied with the Solid Phase Transitions of Higher Odd $n$ -Alkanes

Tomo-o OYAMA, Kan'ichiro TAKAMIZAWA, Kohzoh SHIOKAWA  
and Yasuhiro MORIMURA

The temperature dependences of the longitudinal acoustic mode (LAM) frequency and the splitting of the methylene rocking mode accompanied with the A-B-C solid-solid phase transitions of higher  $n$ -alkanes,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{37}$  and  $C_{45}$ , were measured by Raman and infrared spectra. The LAM frequency became constant in the B phase after a gradual decrease with the increase of temperature and fell in a lower constant value near the B-C transition temperature. The temperature dependence of the splitting of the methylene rocking mode was essentially the same with that of the distance between the nearest neighbor chains in a sub-cell. The character of the phase transitions of  $n$ -alkanes was discussed.

#### 1. 序 論

高分子材料に含まれる結晶子は、多くの場合厚さ100 Å程度の板状晶であり、高分子鎖は板面に垂直、またはやや傾いた状態にあることが知られている。材料中の結晶部分は、この板状晶が積層したものであり、層間は板状晶表面もしくは外来の非結晶状態にある分子鎖で占められた欠陥層を形成している。このような結晶部分の物性は、少量の異方性や欠陥を持った通常の3次元結晶の概念では律し切れない特徴を示すことが当然予想される。そこで、高分子材料の示す幾つかの特徴的物性をこの構造的特徴から説明しようとする考察が種々試みられて来た。しかしながら、現実の高分子材料では欠陥層の構造が不明確であるばかりでなく、結晶層においても種々な不規則性の発生要因があり、一義的な解釈は殆んど不可能である。

このような状況を打開するには、複雑な現実の系を

直接取扱わず、構造の明確なモデル系についてまず研究することが有効である。ここに述べた問題に対しては高級  $n$ -アルカンの結晶が良いモデル系である。この系は、分子量分布が全く無い場合、鎖端メチル基を欠陥層とした高分子材料のモデル系（理想化された）と考えることが出来る。また、この系は二分子膜の構造や機作の解明に対しても役立ち得るであろうし、末端基を変更することによって更に広い適用を考えることが出来る。

このような観点から、われわれは  $C_{32} \sim C_{80}$  の高級  $n$ -アルカンを系統的に合成し、その固相-固相転移を熱解析及びX線回折（広角・小角）によって研究して来た<sup>1)2)</sup>。その結果、融点以下に古くから知られている六方晶への転移の他に微少な吸熱をともなう2つの固相-固相転移が存在することを明らかにし、それら転移の鎖長依存性や試料純度との関係を示すとともに、転移にともなう長周期や最近接鎖間距離の変化の測定結果を与えた。この結果の要約を Fig. 1 に示す。

(この図は  $C_{45}$  迄の奇数  $n$ -アルカンに対する結果の要約で、より鎖長の長いもの及び偶数のものについて

\* 材料開発工学専攻

\*\* 材料開発工学専攻修士課程（現在ブリヂストンタイヤ株）

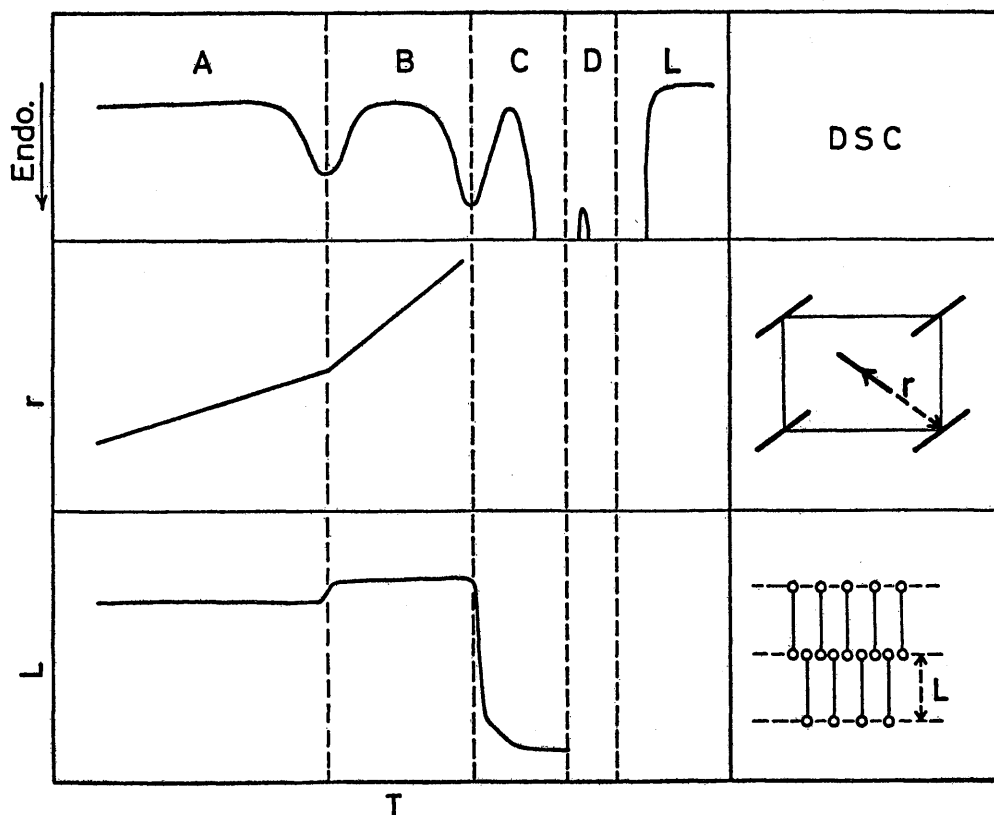


Fig. 1. Schematic representation of temperature dependence of DSC thermogram (DSC), the nearest chain-to-chain distance in  $ab$  plane ( $r$ ) and the long period ( $L$ ) of higher  $n$ -alkanes. The phases A, B and C are followed with Strobl *et al.*<sup>3)</sup> (see test). The phase D is a hexagonal phase, and the phase L is a liquid phase.

は結果が異なっているがここでは省略する。)

Fig. 1 に示すように、 $C_{45}$  迄の奇数  $n$ -アルカンは液相 (L) 直下での六方晶相 (D) への転移の他に、より低温域で A-B 及び B-C の2つの固相-固相転移を経過する。これらの転移は熱解析及びX線による長周期の測定結果から明らかなように1次の相転移であるが、最近接分子間距離は膨張係数が A-B 転移で約3倍変化するのみで連続的に変化する。結晶形はA及びB相では斜方晶系、C相では単斜晶系であるが、sub-cell はいずれにおいてもポリエチレンと同様のエチレン基2本を含む斜方晶系である。また、Stroblら<sup>3)</sup>の $C_{33}$ 試料に対する広巾核磁気共鳴の測定結果によれば、一軸配向試料のいずれの配向においても、2次モーメントは20°C 附近より減少し始め、A-B 転移点附近より減少は急激となり、B-C 転移附近で一端

ゆるやかとなるが、D相で再び急激に減少している。この変化の形は1次転移ではなく連続的である。

以上の実験事実は、A-B 及び B-C 転移が、鎖軸に垂直な方向における結晶格子の連続的な膨張のある時点で、より安定な鎖端メチル基の配置へと1次の転移を行うことを示している。本報告では、この点を更に確認するため、最近接鎖間の相互作用の測度となり得るメチレン基の横ゆれ振動の斜方晶格子場における分裂及び鎖端メチル基配置が影響を及ぼすと考えられる鎖の縦振動—LAM—を赤外線吸収スペクトル及びラマン・スペクトルによって測定した結果について報告する。

## 2. 実 験

試料は既に報告した<sup>1)2)</sup>方法で合成した高純度  $n$ -

アルカンの中  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{37}$ ,  $C_{45}$  の5種の奇数  $n$ -アルカンを使用した。今回  $C_{45}$ 迄の奇数のものに限定したのは、室温安定形として斜方晶が容易に得られること及び  $C_{45}$ 以上では転移の様相が多少異なるためである。

測定用試料は0.1%  $n$ -ヘキサン溶液から  $0.1^\circ\text{C/hr}$ の冷却速度で徐冷結晶化したものである。いずれも厚さ  $400\sim 600\text{ \AA}$ 程度の端面を揃えた菱形晶で、これを累積マットとしたものを使用した。

ラマン分光光度計による LAM 測定では、内径約  $2\text{ mm}$ の毛細管に、巾  $1.5\text{ mm}$ 、長さ  $20\sim 30\text{ mm}$ 程度の短冊状に切断した累積マットを分子鎖軸が入射レーザー光に平行になるように詰め込んで使用した。

赤外分光光度計によるメチレン横ゆれ振動の測定では、試料を2枚の KBr 板にはさんで使用した。

ラマン分光光度計は日本分光(株)製の R-500 型を用い、光源には日本電気(株)の GLG 3200 型アルゴンイオンレーザーを使用した。

赤外分光光度計は日本分光(株)製の A-202 型を使用した。

温度制御は自作の装置を用いて行い、その精度は  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内であった。

波数精度及び分解能は両分光光度計とも公称それぞれ約  $1\text{ cm}^{-1}$ 及び  $0.5\text{ cm}^{-1}$ の程度であるが、本研究では一定条件に固定した測定試料の温度による吸収ピーク位置の変動のみを問題とし、また同系列の5種類の試料から総合的に転移の様相を解析することを目的としたので波数軸を拡大し  $0.1\text{ cm}^{-1}$ 迄読み取った。

### 3. 実験結果

#### 3.1. LAM 波数の温度変化

$C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{37}$ ,  $C_{45}$ 各試料の LAM 波数の温度変化を Fig. 2~6 に示す。図中に A-B, B-C 及び C-D 各相転移温度及び融点を点線で示した。(これらの温度は DSC より決定したもので、X線による長周期から決定した値とは多少異っている。)

すべての試料に共通して、LAM 波数はA領域において温度の上昇とともに漸減し、B領域に入ってほぼ一定となり、B-C 転移温度付近で急激に減少して、C領域では再び一定となっている。

このような傾向は  $C_{33}$ に対する Strobl ら<sup>9)</sup>の広巾核磁気共鳴の2次モーメントの測定結果とほぼ対応するが、彼らの場合B領域でも2次モーメントは可成

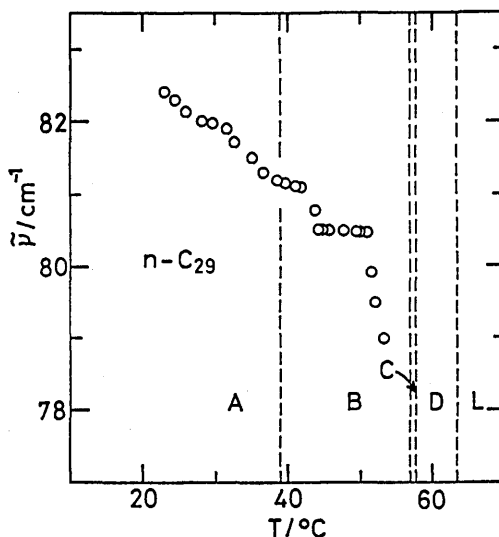


Fig. 2. Temperature dependence of the fundamental frequency of longitudinal acoustic mode (LAM) of nonacosane ( $C_{29}$ ).

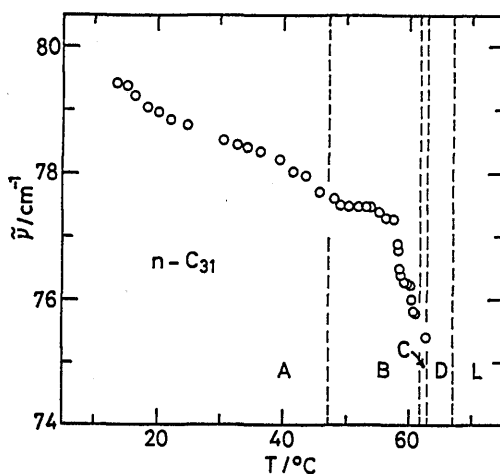


Fig. 3. Temperature dependence of the LAM frequency of hentriacontane ( $C_{31}$ ).

急速に減少しており、一定となる傾向は見られない。ここでは示さなかったが、やや同族列不純物を含むと考えられる  $C_{41}$ 試料ではB領域で LAM 波数は一定とならず、Strobl らの2次モーメントの減少と同じ傾向を示した。測定している物理現象が異なるので安易に論ずることは出来ないが、Strobl らの試料に純度上の問題があるためか、核磁気共鳴が主として鎖

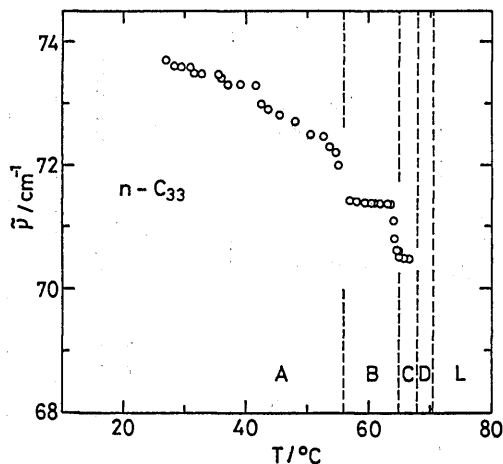


Fig. 4. Temperature dependence of the LAM frequency of tritriacontane (C<sub>33</sub>).

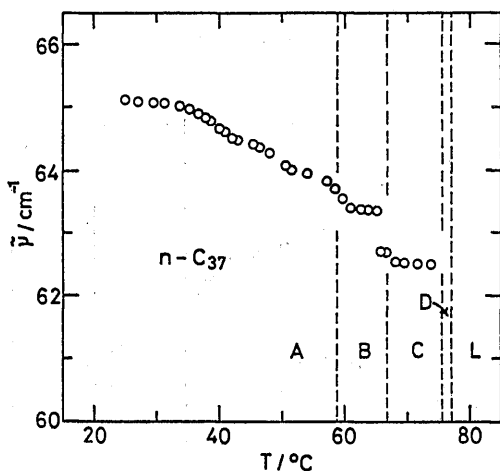


Fig. 5. Temperature dependence of the LAM frequency of heptatriacontane (C<sub>37</sub>).

軸に垂直な方向の格子の状況を反映するのに対し、LAM は主として鎖軸方向特に鎖端の状況に関係しているためにこの違いがあるものと考えられる。

また、Khoury ら<sup>4)</sup> は C<sub>94</sub> の斜方晶及び2つの単斜晶試料について LAM の温度変化を測定し、われわれのA領域と似た結果を得ている。しかし彼らの測定は斜方晶内及び斜方晶-単斜晶間の相転移にはふれていない。

### 3・2. メチレン横ゆれ振動の結晶場分裂の温度変化 斜方晶 sub-cell 中の2本のエチレン鎖の相互作用

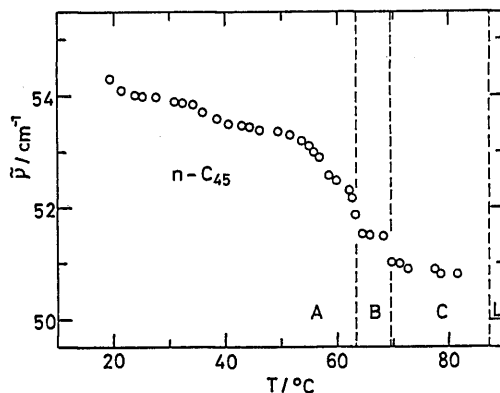


Fig. 6. Temperature dependence of the LAM frequency of pentatetracoctane (C<sub>45</sub>).

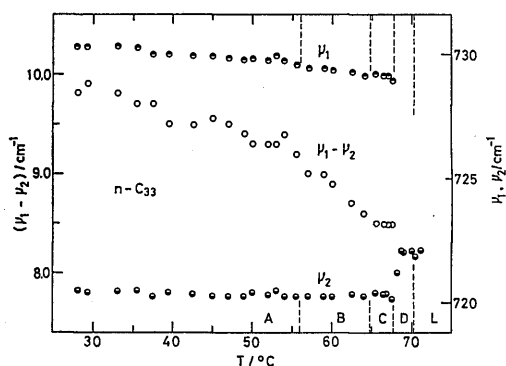


Fig. 7. Temperature dependence of the frequencies of CH<sub>2</sub> rocking mode of tritriacontane (C<sub>33</sub>).  $\nu_1$  and  $\nu_2$  are frequencies of doublets.

のため、メチレン基の横ゆれ振動は2本に分裂する。

この分裂巾は相互作用すなわち鎖間距離に左右される。Fig. 7 に C<sub>33</sub> 試料の分裂した両波数及び分裂巾を示す。分裂巾 ( $\nu_1 - \nu_2$ ) は昇温とともに減少し、A-B 転移点を過ぎると温度に対する傾斜は約3倍増大する。C相ではほぼ一定である。この傾向はすべての試料に共通しており、C<sub>33</sub>、C<sub>37</sub>、と C<sub>45</sub> 試料に対する結果を Fig. 8 に示す。A及びB領域内では各直線で近似出来、その傾斜はどの試料でもB領域ではA領域の約3倍である。このことは Fig. 9 に示すように最近接鎖間距離の温度変化と良く対応しており、分裂巾がこの距離と平行関係にあることがわかる。すなわち、A及びB領域では鎖軸に垂直な方向での分子鎖間相互作用も温度とともに連続的に変化しており、1次転移の様

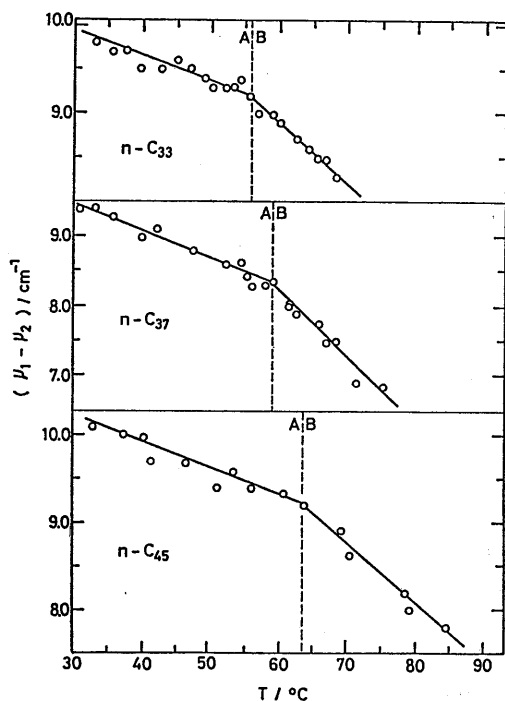


Fig. 8. Temperature dependence of the splitting of  $\text{CH}_2$  rocking mode of  $\text{C}_{33}$ ,  $\text{C}_{37}$  and  $\text{C}_{45}$ .

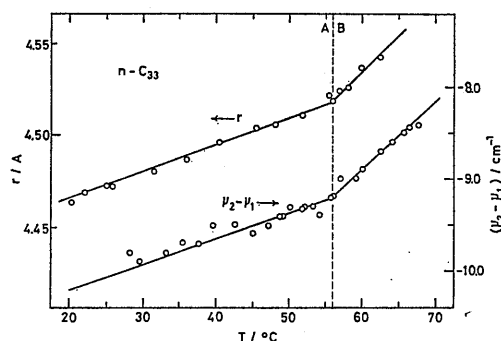


Fig. 9. Temperature dependence of the nearest chain-to-chain distance in  $ab$  plane,  $r$ , and the splitting of  $\text{CH}_2$  rocking mode,  $\nu_2 - \nu_1$ , of  $\text{C}_{33}$ .

相はないと結論出来る。

#### 4. 考 察

これ迄の実験結果の集積から、高級  $n$ -アルカンに新たに見出された A-B-C 各相間の固相-固相転移が、sub-cell は変らずに、分子鎖端配列のみが変化する

ことに伴う転移であることは明らかである。このことはメチル鎖端が高分子鎖の折れ畳み部分であるかの違いはあるが、高級  $n$ -アルカンが、序論で述べたように、高分子材料のよい構造モデルであることを示している。

A-B-C 転移は熱解析やX線による長周期の温度変化から、一応、1次の相転移の様相を示している。しかし、これらの転移が（特にC相迄昇温した場合）部分的に不可逆であること、結晶化条件により転移が出現しなくなる（特に A-B 転移）、転移温度に昇温速度依存性があること、さらに、室温以上の転移にしては転移熱が異常に小さいこと（A-B 転移熱は約  $500 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , B-C 転移熱は約  $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  程度で運動エネルギーの程度もしくはそれ以下である。メチレン基当りにすれば僅か  $20 \sim 30 \text{ cal}$  に過ぎない。）は、これらの転移点が熱力学的平衡状態間の自由エネルギーの交差に基づくものであるかどうか疑問をいだかせる。従って、常に一方で速度論的検討の可能性に留意する必要がある。

希薄溶液での結晶化では、恐らく1分子層の1次核からの板状晶の成長が優先し、後処理過程で積層マットに成形される。1分子層板状晶では鎖端面の面積を最小にするため斜方晶となる可能性が大きいと思われる。一方、融液結晶化では、恐らく初めから多分子層として成長するであろう。この時は層間相互作用を考慮した成長機構によって結晶形が決定される。このようにして定まる結晶形は必ずしも熱力学的平衡状態とは一致しない。しかし、積層後には平衡状態への緩和過程は極めて遅いであろう。従って、積層の状態（層数や積層圧など）も重要な因子の一つであろう。

A-B-C 転移が緩和過程を含むものであれば、その転移点が、昇温速度依存性を持つとは云え、狭い範囲でしかも再現性よく出現することはむしろ意外である。このような微少な転移熱の転移では不純物の影響が大きいことが知られているが、不純物の影響は自由エネルギーに対するものより、欠陥の運動に対する寄与を重視すべきかも知れない。

以上のように A-B-C 転移が熱力学平衡状態間の転移であるかどうかについては尚検討の余地があるが、一定条件下では、結果により再現性があることから以下では一応熱力学的立場から取扱うことにする。このことは高分子材料に対するモデル系としての価値を減殺するものではない。むしろ、逆に価値を高めるもの

である。何故なら、高分子系（特にその板状晶）は正に極めて緩和時間の長い非平衡系であるからである。

さて、X線による最近接鎖間距離及び今回のメチレン横ゆれ振動の結晶場分裂の温度変化から見て、分子鎖軸に垂直な方向では何ら転移の様相を示さない。しかし、この方向の熱膨張による格子のゆるみは分子鎖面の回転振動（もしくは回転ジャンプ）の振巾の増大を伴う。Strobl ら<sup>3)</sup> の広巾核磁気共鳴の結果は、このことの反映であるが、回転ジャンプ迄起っているかは結論出来ない。このような膨張や振動振巾の増大は多少のエントロピーの増大と、それに比較して相対的に大きなエネルギーの増大を引き起す。かくして、やがてより高エントロピーのB相へと転移するが、この際得られるエントロピーは鎖端の層間配列の変化に伴う僅かなものであり、鎖長にはほぼ無関係と考えられるので鎖長が  $C_{45}$  程度以上になると A-B 転移は消滅するのであろう。

B-C 転移は斜方晶から単斜晶への転移であり、分子鎖全体の並進運動を伴っている。しかし、斜方晶構造は長周期の確定したものであるから Strobl ら<sup>3)</sup> の云うような flip-flop 運動は考えられない。

LAM 波数はA相中で減少するがB相及びC相中ではほぼ一定である。LAM 波数は分子鎖長によって定まるバネ定数と、隣接分子層間の鎖端メチル基同志の相互作用によって定まるバネ定数の連成によって決まるものと考えられる。A相中では隣接層のメチル基同志は或る程度互に喰い込んだ状態にあり長周期はB相におけるよりも小さい。この状態では鎖軸に垂直な方向の膨張も LAM 波数に影響を及ぼす。B相では鎖端メチル基は相互に頭を突き合わせた状態となり、鎖軸に垂直な方向の影響は受けなくなるものと思われる。C相では単斜晶となり鎖端面が鎖軸に垂直で無くなると同時に鎖端メチル基間の相互作用も弱くなるものと考えられる。以上のことを Fig. 10 に模式的に示す。

LAM 波数の変化を定量的に見ると、A-B 転移点で飛躍が無い場合と僅かな飛躍がある場合がある。また、A相中での減少の仕方は協同現象における秩序度の変化に類似している。十分低温での波数 ( $\nu_A$ ) とB相での波数 ( $\nu_B$ ) をそれぞれ秩序相と非秩序相の波数とし、 $(\nu(T)^2 - \nu_B^2) / (\nu_A^2 - \nu_B^2)$  を秩序度として実験結果を整理すると、波数の温度変化は2次転移の様相を示す<sup>5)</sup>。このことが何を意味するかは現段階では結論

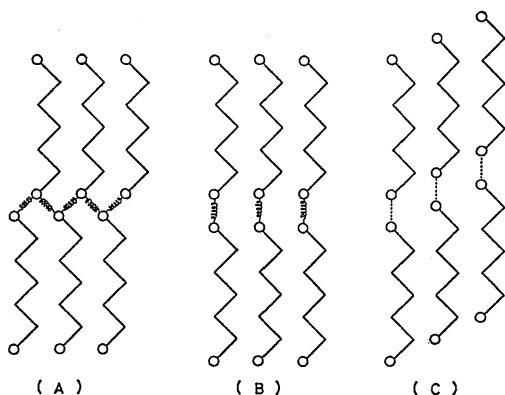


Fig. 10. Schematic diagram of the chain end correlation of odd  $n$ -alkanes in each phase.

出来ないが、LAM 波数の変化は鎖軸に垂直な方向の格子の膨張の結果ではあっても、A-B 転移の駆動力と直接の関係はないであろう。

以上の考察において Strobl ら<sup>3)</sup> との最も大きな違いは、C相において flip-flop 運動の存在を認めるか否かにある。われわれの立場は、この運動を認めれば、統計的運動の結果、確定した斜方晶系を示さないとゆうことである。運動の振巾が小さければ鎖軸は平均としてメチル端面に垂直となるであろうし、振巾が大きければ長周期は消滅するであろう。しかし、一方この運動の活性化エネルギーは Strobl らの予測より小さい可能性がある。彼らは McMahon ら<sup>6)</sup> の計算値を引用しているが、この計算は用いた定数に問題があり、例えば  $n$ -ブタンのゴーシュ形に対して異常な値を与える<sup>7)</sup>。Flory らの定数を用いて計算すると分子鎖面の回転及び回転・鎖軸方向並進運動の活性化エネルギーは McMahon らの値より可成り小さく 200 cal/CH<sub>2</sub> の程度である<sup>7)</sup>。このことは運動がより起り易いことを示しており、われわれの立場との統一はより困難となる。現時点での解決は不可能であるが、一つの可能性は、エネルギー計算は無限厚の1枚の板状晶におけるものであるのに対して、 $n$ -アルカン結晶では積層マットであることに求め得るかも知れない。

以上要約すると、高級  $n$ -アルカンの A-B-C 固相-固相転移が、鎖軸に垂直な方向の膨張に伴う分子鎖運動の激化を誘因とした鎖端面配列の変化として記述出来ることを確認した。しかし、この転移が真に熱力学的なものか、緩和過程であるのかは依然未解決で

あり, 新しい実験手法の開発が必要であろう.

#### 参 考 文 献

- 1) 尾山外茂男, 高見沢徹一郎, 小川芳弘: 高分子  
論文集, **37**, 711 (1980).
- 2) K. Takamizawa, Y. Ogawa and T. Oyama:  
*Polym. J.*, **14**, 441 (1982).
- 3) B. Ewen, E. W. Fischer, W. Piesczek and  
G. Strobl: *J. Chem. Phys.*, **61**, 5265 (1974).
- 4) F. Khoury, B. Fanconi, J. D. Barends and  
L. H. Bolz: *J. Chem. Phys.*, **59**, 5849 (1973).
- 5) 森村泰大: 材料開発工学専攻修士論文 (1981).
- 6) P. E. McMahon, McCullough and A. A.  
Schlegel: *J. Appl. Phys.*, **38**, 4123 (1967).
- 7) 尾山外茂男: 高分子学会ミクロシンポジウム  
“高分子の結晶欠陥” 要旨集 (1972年2月), p.  
1.