

長鎖化合物の熱分析

Thermal Analysis of Long-chain Compounds

理学部基礎化学科 柴崎 芳夫

Department of Chemistry, Faculty of Science

Yoshio Shibasaki

Studies on the thermal analysis of long-chain vinyl compounds and their polymorphism are reviewed. Relationship between entropy change for fusion (ΔS) and polymerizability of these monomers in the γ -ray-irradiation polymerization are discussed. In addition, anchoring effects of some amphiphilic compounds at the solid surface on the packing mode of these long-chain molecules are mentioned.

1. はじめに

熱分析は、温度を一定のプログラムに従って変化させて物性の変化を調べる技法の総称である。熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)、示差走査熱量測定(DSC)、熱機械分析(TMA)が一般的であるが、最近ではTG/DTA-FTIRなどの複合熱分析へと発展している。装置の性能の向上と対象とする物質および現象に応じて測定法と解析法が徐々に進歩・向上してきた。筆者は、30年間一貫して、熱分析で「何が、どこまでわかるか」、装置の能力を極限まで引き出すことを目標にして努力してきたので、その概略を述べる。

2. 手作りの示差熱分析装置で何がわかったか

1967(昭和42)年に本学に着任して以来、ステアリン酸ビニル、アクリル酸オクタデシルのような長鎖ビニル化合物の水面上単分子膜、それを固体板上に幾層も重ねて移し取った累積膜(現在はLB膜という)の形成と構造、物性、重合反応の研究をしてきた。筆者は、主として γ 線照射による固相重合の研究を担当したのであるが、当初は重合率-時間プロットが著しくバラツキ、研究は難渋した。第1にモノマーの純度が悪い、第2に多形現象(polymorphism)が関与していると推定し、何らかの方法で確認したいと考えていた。当時、彗星のごとく現れた、Perkin Elmer社の示差走査熱量計(熱補償型DSC)、またはdu Pont社のDTA装置を使って、相転移の挙動を研究したいと考えた。しかし、簡単に実現する事ではないので、まずは、不可逆的な加水分解をする恐れがないアクリル酸オクタデシルの高純度試料の調製をするとともに、多形現象の確証を得るために、昇温-降温が自由にできるDTA装置を手作りで製作しようと考えた。

当時、東京大学宇宙航空研究所の神戸研究室で、使い勝手がよいと評判がよかった、du Pont社のDTAの検出部をまねて、加熱だけでなく冷却もしやすい“分解能のよい”装置を自作した。熱電対を3対直列に接続し、接点の上に雲母の薄板を乗せて絶縁し、アルミニウム製の試料容器を被せてエポキシ樹脂で固定して検出部とした。円筒形電熱器の素焼きの筒(内径約30 mm、高さ約80 mm)にニクロム線を巻つけたものが加熱部である。冷却用器具は、粉ミルクの空き缶にジュースの空き缶をハンダ付けして作成した。完全な等速昇温はできないが、測定範囲に応じて電圧を調節し、準等速昇温測定をした。冷却は、氷、氷-食塩系、ドライアイスの粒、ドライアイス-メタノール系など、測定温度範囲に応じて使い分けた。図1に示すように、昇温・降温曲線ともに明瞭であり、相転移の直後に加熱または冷却を反転してそれぞれのピークの特徴を調べて、アクリル酸オクタデシルの相転移の挙動(図1A)をほぼ解明した。同様に、メタクリル酸オクタデシルの多形現象(図1B)を明らかにし、 α 位のメチル基により相転移の挙動が著しく異なる事実に驚いた。この発見は、第5回国際熱測定会議(京都)で発表した。ただし、このときは最も安定で高融点の結晶形を

α 、準安定で低融点の結晶形を β_1 、 β_2 などと呼んでいた。その後、長鎖化合物の結晶多形の研究の先達(特に、北欧の研究者)にならって、融解した試料が最初に結晶化したときの結晶形を α とし、順次 β_1 、 β_2 と安定形に向かって相転移が進行するように、名称の付け方を変更した。²⁾

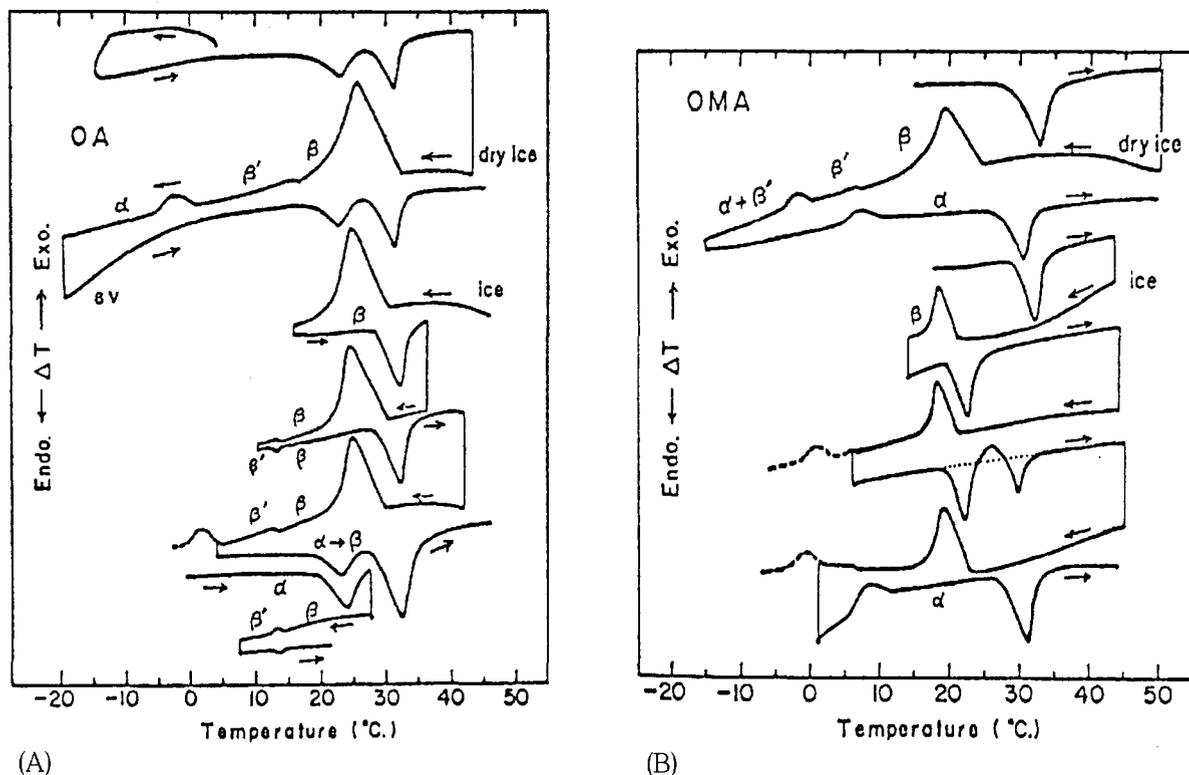


図1 アクリル酸オクタデシル(A)とメタクリル酸オクタジル(B)のDTA曲線

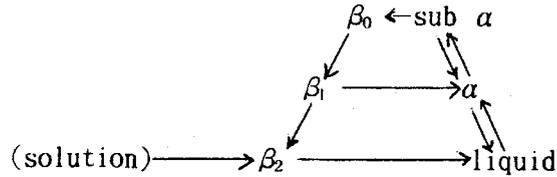
とにかく、上記の長鎖化合物の多形現象がわかったので、ゾーン・メルティング法でこれらの単体を精製することはあきらめ、溶液からの再結晶を繰り返す以外に道がないと覚悟した。エステル交換反応をさせた直後の粗試料を多量の蒸留水に注ぎ込んで攪拌して未反応の長鎖アルコールを効率よく除去する、という前操作を加えた。この後、従来の再結晶を繰り返して、高純度試料を数100 gずつ合成することができ、放射線固相重合の研究が急速に進展した。

3. 非平衡測定で求めた熱力学量 ΔH や ΔS の意味

手作り装置で一応の成果を挙げたので、東大宇宙航空研究所時代の恩師である神戸博太郎教授が、Perkin ElmerのDSC装置を埼玉大学へ管理換えして下さった。そこで、全ての試料について多形現象の再確認をし、相転移にともなうエンタルピー変化量(ΔH)をピーク面積から計算し、それを絶対温度(T)で割ってエントロピー変化量(ΔS)を求めた。熱分析の走査速度としては遅いほうであるが、 $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ という速度で温度を変化させながら測定するのであるから、熱力学でいうところの準静的な変化とは言えない。熱測定討論会で発表したときも、 ΔS 値まで話をすすめると、しばしば“疑いの目”を感じた。しかし、ほぼ同じ時期に、熱力学の大家である関集三先生と児玉美智子さんの「両親媒性化合物-水」系の熱分析的研究にも ΔH 、 ΔS 、ギブズエネルギー G などが使われて議論が展開されているので、筆者の研究の進め方に対する信用度が増してきた。

次に、アクリル酸オクタデシルのDSC曲線とエントロピー-温度($S-T$)およびギブズエネルギー-温度($G-T$)の関係を図2に示す。³⁾ 定量的な考察が可能になると解釈が深まり、説得力のある説明が可能になる。アクリル酸オクタデシルの場合は、溶液から再結晶させたとき最も安定な結晶形(β_2 、三斜晶系の副格子をもつ)になり、一度融解して冷却・固化すると分子軸が一方向に向いた(ただし、分子軸の回りの回転は凍結されていない)層状結晶(α 、六方晶系の副格子をもつ)を形成する。さらに冷却するとアクリル酸残基

(-O-C(=O)-CH=CH₂) の回転が束縛されて sub α 型になり、続いて冷却すると β_0 型を経て β_1 型 (単斜晶系の副格子をもつ) に転移する。 β_1 型結晶は準安定形であり、直ちに昇温すると α 型を経て融解 (融点が β_2 型より約 3 °C 低い) するが、室温で 2~3 日放置すると β_2 型結晶に転移する。さらに、図 2 の DSC 曲線からは sub $\alpha \rightarrow \beta_2$ 転移が起こると推定されるが、S-T 曲線と G-T 曲線からわかるように、sub $\alpha \rightarrow \beta_1$ 転移の中間に β_0 型結晶を経由すると考える方が合理的である。そこでアクリル酸オクタデシルの相転移の挙動は、



のように表すことができる。この様に、Perkin Elmer 製の DSC 装置 (熱補償型) の操作性 (ピークが現れた直後に走査を反転させる) の優秀さを利用して、長鎖ビニル化合物の多形現象を調べた。³⁾ 一方、アクリル酸およびメタクリル酸オクタデシル、ステアリン酸ビニル、N-オクタデシルアクリルアミドの 4 種の長鎖ビニル化合物について、融解および相転移のエントロピー変化量 ΔS と固相重合反応性の関係を調べたところ、 ΔS 値が 300 JK⁻¹mol⁻¹ より大きい場合は固相重合が強く抑制され、200 JK⁻¹mol⁻¹ より小さい場合は促進されることがわかった。⁴⁾ つまり、モノマー分子が規則的に配列し、重合官能基の自由度が適度に許されているときに固相重合反応性が高いといえる。

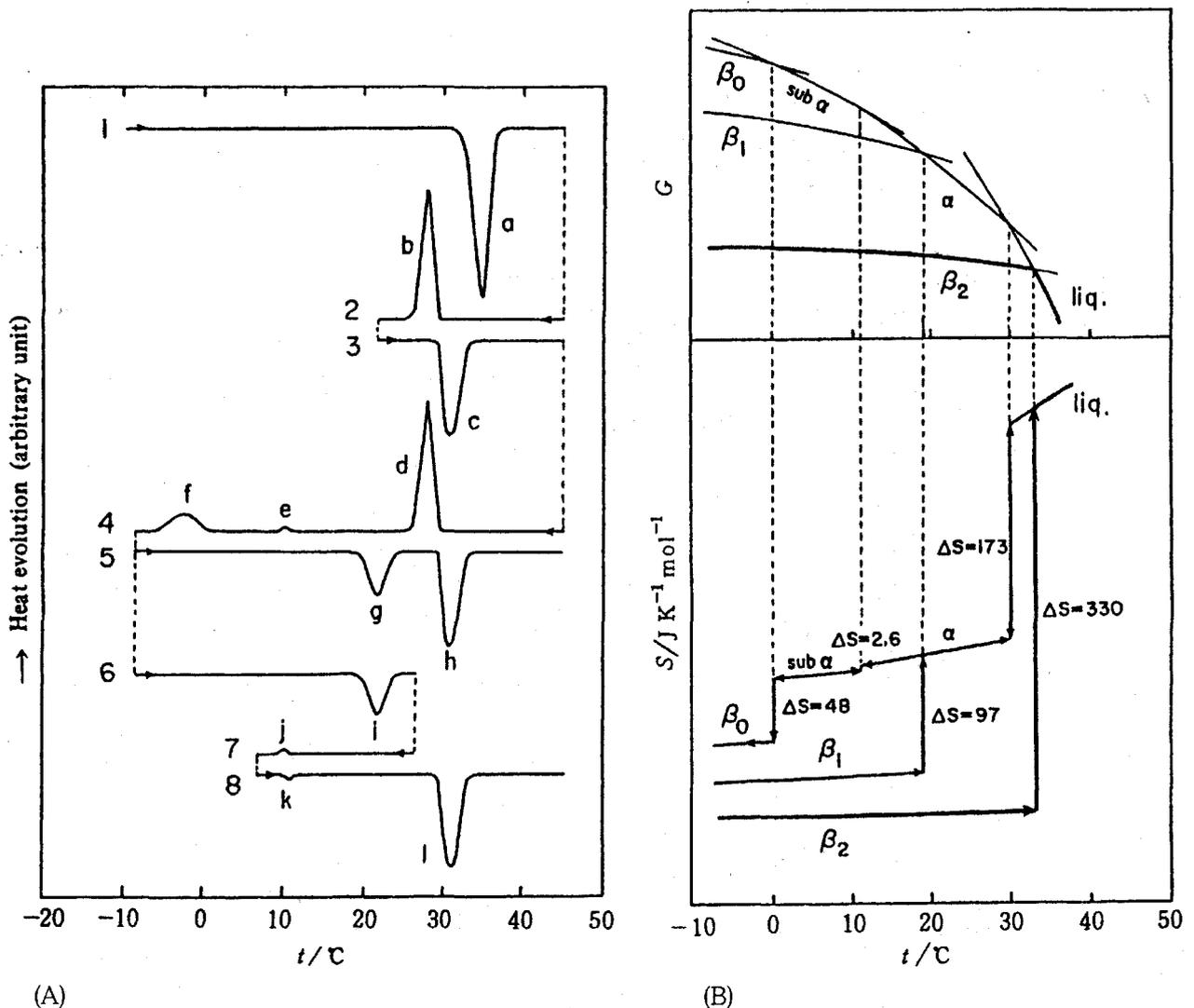


図 2 アクリル酸オクタデシルの DSC 曲線 (A) とエントロピーとギブスエネルギーの温度変化 (B)

4. 固体表面におけるアンカーリング効果 ——熱分析の極限を求めて——

固体表面におかれた長鎖化合物は、たとえn-アルカンでさえも、固体表面の界面化学的な性質により、垂直に立ったり横たわったりする。⁶⁾ 分析センターに設置されたセイコー電子工業製DSC20（熱流束型DSC、ベースラインが安定しており高感度測定に適する）の試料容器が浅くて表面が発達しているのに着目して、先ず、ステアリン酸の融解挙動に対する試料容器の表面効果を調べた。試料量を0.1 mg付近まで少なくすると、融点が少し下がり、融解のエンタルピー ΔH が約2倍に増大した。⁶⁾ 秤量の確度、装置の感度の直線性の検討をして、表面効果（アンカーリング効果：極性基が固体表面に化学吸着する）が熱分析で測定できることを確信した。⁷⁾ 次に、融解すると重合してしまうほど極めて重合しやすいN-オクタデシルアクリルアミド（ -NH-C(=O)-CH=CH_2 ）は、表面効果で重合が抑制されることを確認した。^{7,8)} ジアセチレン基を含む長鎖脂肪酸では、 -COOH 基と $\text{-CH}\equiv\text{CH-CH}\equiv\text{CH-}$ 基の位置関係によって、重合反応性に対する表面効果が全く逆に現れる。両官能基が隣接しているヘプタデカ-2,4-ジエン酸では重合反応が強く抑制されるのに対し、両者のあいだに柔軟性のあるメチレン鎖（ -CH_2 ）_nが入ったトリコサ-10,12-ジエン酸では重合反応が促進された。^{8,9)} 一方、金属表面を変えて測定したところ、図3に示すように、アルミニウム、銀、金のいずれも同じ表面効果を示した。そこで、石福金属(株)の亀ヶ谷洋一氏に教えてもらった方法：超音波洗浄器中で①メチルイソブチルケトン洗浄—②20%硝酸処理（50~60℃で15分間）—（水洗い）—③20%塩酸処理（50~60℃で15分間）—④水洗い—⑤メタノール洗浄、で表面を化学処理したところ、表面におけるアンカーリング効果は全く認められなかった。これは表面の Au_2O などの皮膜が除去されて疎水化されたことによると考えられる。¹⁰⁾

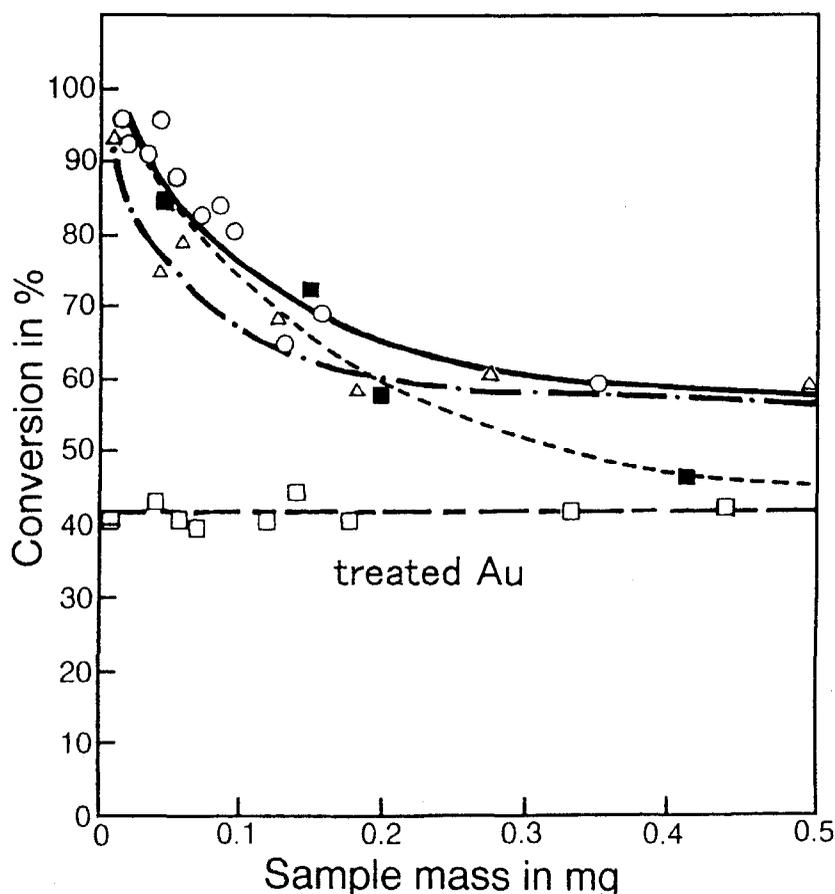


図3 Heptadeca-10,12-diynoic acidの熱重合に対する試料量の影響
 ○：Alパン，△：Agフォイル，□：Auフォイル（濃硝酸と濃塩酸で表面を化学的に処理した），■：Auフォイル（未処理）

次に、S原子を含む化合物は金の表面に強く吸着することが知られているので、S原子を含む官能基をもつ長鎖化合物の金属表面へのアンカーリング効果について調べた。¹⁰⁾ 図4Aに示すように、1-オクタデカンチオール¹⁰⁾の融解熱量 ΔH_f は、Alや未処理のAuの表面では極微量のとき2~2.5倍に増大した。これに対し、3-オクタデシルチオフェンの融解熱量は0.1 mg以下のとき3/5程度まで減少した(図4B)。前者では、金属表面のSH基のアンカーリングにより長鎖分子の配列が助長されて効率よく密に充填したのに対し、後者ではチオフェン環がかさ張っているため長鎖部分の充填が粗になったものと考えられる。ただし、化学処理により表面が疎水化された金箔の場合では、どちらの化合物でも ΔH_f 値の異常は認められず、極性原子団によるアンカーリング効果は現われなかった。

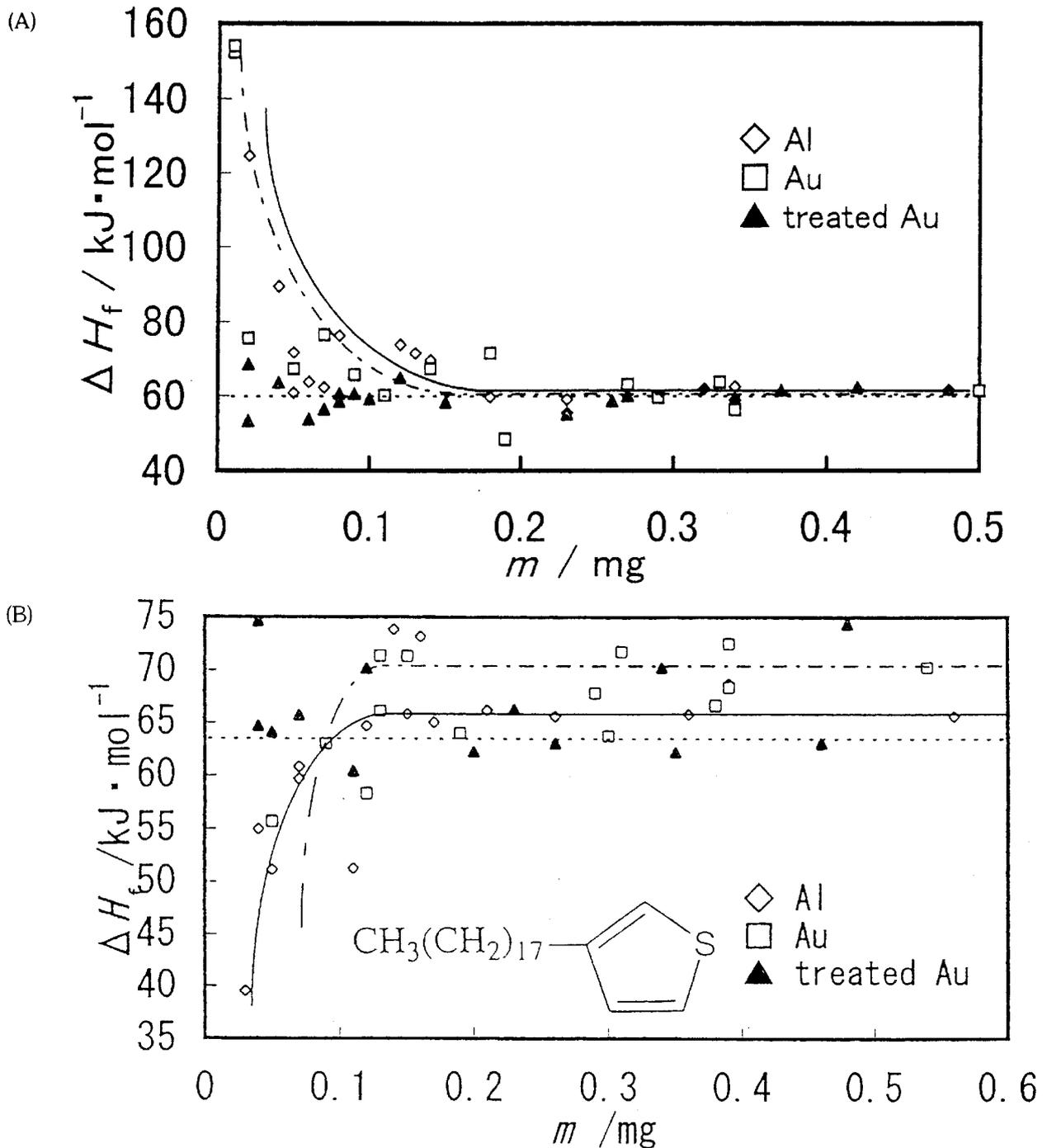


図4 融解エンタルピー ΔH_f の試料量依存性
(A) : 1-hexadecanethiol, (B) : 3-octadecylthiophene

5. まとめ

DTAやDSCを用いた熱分析により、何が何処までわかるか、いろいろと試行錯誤を繰り返して、それなりの成果を得てきたが、まだ何か面白いことが残っていると思えてならない。現在、分析センターにセイコーインスツルメント社製のDSC6200が設置されてフルに稼働している。高感度でしかも急速反転ができるので、長鎖化合物の多形現象などで、今まで観察できなかったような精密な測定ができるものと期待している。

文献

- 1) Y.Shibasaki and K.Fukuda, Thermal Analysis, Kagaku Gijutsu-sha,34-37(1977).
- 2) Y.Shibasaki and K.Fukuda, ACS Polymer Preprints, **20**(1),427-432(1979).
- 3) 柴崎芳夫, 熱測定, **12**(3),116-127(1985).
- 4) Y.Shibasaki and K.Fukuda, Thermochimica Acta, **123**,191-199(1988).
- 5) K.Takamizawa and Y.Urabe,Chem.Lett.,(1990)63.
- 6) 柴崎芳夫, 熱測定, **15**(4),163-165(1988).
- 7) Y.Shibasaki and K.Fukuda,Thermochimica Acta, **183**,199-208(1991).
- 8) 柴崎芳夫, 熱測定, **20**(2),61-65(1993).
- 9) Y.Shibasaki, K.Fukuda and Y.Nishimoto, J.Thermal Analysis, **40**,491-497(1993).
- 10) Y.Shibasaki,A.Seki and N.Takeishi, Thermochimica Acta, **253**,103-110(1995).
- 11) 藤森厚裕, 斎藤英樹, 柴崎芳夫, 日本化学会春季年会(立教大学)要旨集,2B646(1997).