

蒸着した n -アルカンと1-アルケン非晶質のガラス転移と結晶化

アルカンは有機化合物の中では最も簡単な化合物です。しかし、そのガラス状態やガラス転移に関する研究はほとんど行われていません。比較的炭素数が多くて複雑な化合物に至るまで非常に結晶化しやすいために、通常の液体急冷法ではガラス状態を得ることができないからです。それに対して1-アルケンはかなり簡単な分子でもガラス状態になりやすく、プロペンや1-ブテンでは液体急冷試料の熱的研究もすでに行われています。分子構造が非常によく似通ったこれらの物質群の間で、このように性質が異なるのは不思議なことです。

アルカンで液体急冷法によるガラス状態が作れないのは、冷却速度が遅すぎるためと考えられます。しかしバルクの液体を冷却する場合、どうしても速度には限界があります。このような困難は蒸着法を用いることにより乗り越えることができます。乱れの大きな気体状分子を急激に冷却させる方法なので液体中の核生成・成長の問題は回避できるのです。そこで今回は蒸着試料用示差熱分析装置（本レポート14頁参照）を用いて n -アルカンのガラス転移温度を測定することにしました。

試料として炭素数2～6の n -アルカン、及び、炭素数2, 3, 5の1-アルケンを用いました。結果の一例としてプロパンのDTA曲線を図1に示します。Run 1は最低温度から融点以上まで連続的に昇温した結果です。45.5Kでガラス転移が、また、48.7K以上で結晶化などによる発熱的異常が、更に85.4Kで融解に伴う吸熱が観測されました。プロパンでガラス転移が直接観測されたのは初めてのことです。Run 2～4は、それぞれ破線で示した温度で一旦冷却した後に、昇温方向で測定した結果です。Run 1で観測された異常に対応する温度でそれぞれピークが見られます。

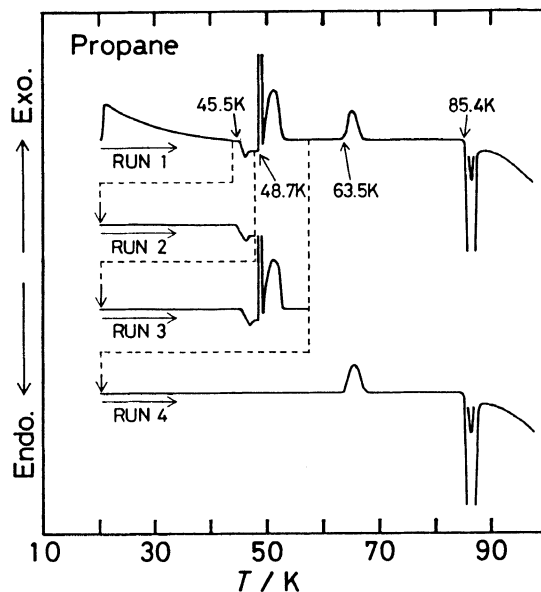


Fig. 1 DTA curves of vapor-deposited propane.

図2はブタンのDTA曲線です。59.5Kに肩を伴った大きな発熱ピークが見られます。これは結晶化によるものと考えられます。しかし、この試料ではガラス転移による基線のとびは観測されませんでした。表1にこの他の試料も合わせて結果をまとめました。ペンタンとヘキサ

Table 1 Vapor-deposited temperatures T_{vd} , glass-transition temperatures T_g and crystallization temperatures T_{cryst} .

compound	T_{vd} / K	T_g / K	T_{cryst} / K
ethane	4.2	-	-
propane	20.4	45.5	48.7
butane	20.4	-	59.5
pentane	20.4	-	71.8
hexane	20.4	-	88.3
ethylene	4.2	-	-
propene	20.4	56.0	62.9
1-pentene	63.1	71.7	93.8

ンでもブタンと同様にガラス転移を観測することはできませんでした。エタンとエチレンでは蒸着中にスパイク状の発熱が多数見られたため、液体ヘリウム温度ですでに結晶化していたものと見られます。

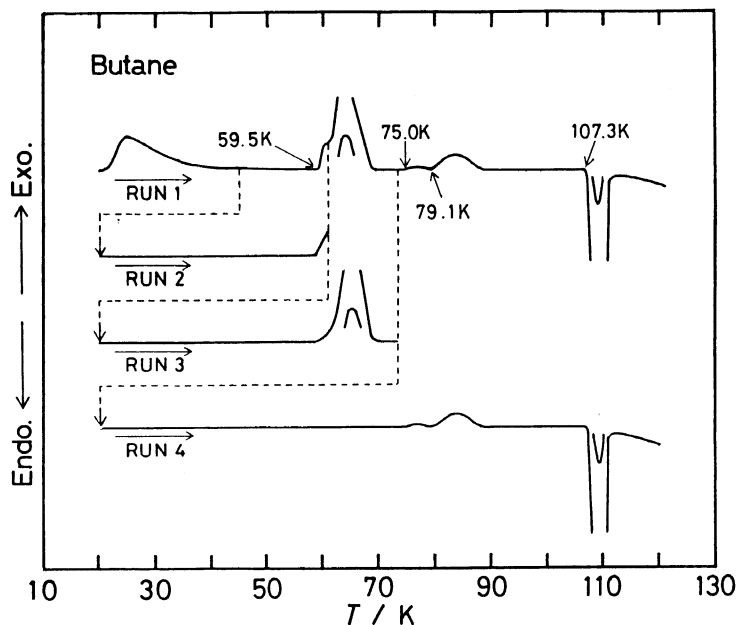


Fig. 2 DTA curves of vapor-deposited *n*-butane.

結果的にプロパン以外のアルカンではガラス転移を観測することができませんでした。これについては二つの可能性が考えられます。一つはガラス状態と液体の熱容量がガラス転移温度付近でほぼ同じであったということです。しかし、液体の熱容量を補外して結晶の熱容量（これはガラス状態のものとはほぼ同じです。）と比較したところ、かなり差があることがわかり、この可能性は否定されました。もう一つの可能性はガラス転移が起こる以前に結晶化してしまったために観測されなかったということです。

n-ブタンについてこの可能性を検証するために、*n*-ブタンと1-ブテンの二成分系の測定を行いました。1-ブテンは非常に結晶化しにくい物質として知られており、少量混合するだけで結晶化温度を高くすることができると考えたわけです。組成を変えて実験を行い、ガラス転移温度 T_g と結晶化温度 T_{cryst} を組成に対してプロットしたのが図3です。 T_g, T_{cryst} 共に直線的に変化しており、 T_g 曲線を純ブタン側に補外すると、*n*-ブタンのガラス転移温度が63.5Kと予測され、実測の結晶化温度59.5Kよりも明ら

かに高くなります。このことは*n*-ブタンではガラス転移温度以下で結晶化が起こったことを示唆しています。

従来、ガラス転移温度以下では分子の再配置が起こらないために結晶化しないと考えられていました。しかし、蒸着試料ではガラス転移温度以下で大きな構造緩和が見られ、ある程度の分子運動ができることは、間違いないと考えられます。最近、金属非晶質ではガラス転移温度以下での結晶化が報告されています。

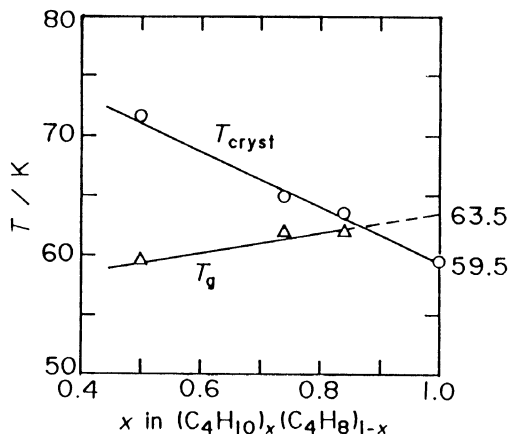


Fig. 3 Composition dependence of glass-transition temperature T_g and crystallization temperature T_{cryst} in *n*-butane-1-butene binary system.

今回の研究で蒸着した有機化合物でもこの現象が見られることがわかり、非常に興味深いことと思われます。

参考文献

武田 清, 小國正晴, 松尾隆祐, 菅 宏
第22回熱測定討論会(筑波), D106(1986).