

イソシアノシクロヘキサンの低温安定相とガラス転移

イソシアノシクロヘキサン ($C_6H_{11}NC$, 以下 CNC と略記) は, 柔粘性結晶を形成します。分子配向が秩序化した低温相には非常に転移し難く, 単に冷却するだけでは配向無秩序の凍結したガラス性結晶となってしまいます。低温相に移りにくいということは, ガラス転移を観測する上では都合が良いのですが, 残余エントロピーの決定, その他緩和過程に付随する諸量を解析するためには低温安定相の熱容量が決定できないという困ったことになります。非常によく似た構造のシアノシクロヘキサン ($C_6H_{11}CN$, CCN と略記) では, ガラス転移とともに低温相への転移が報告されていたのですが, CNC についてはありませんでした。そこで私たちは過冷却高温相に対して長時間のアニールを試み, 初めて CNC の低温相を得ることに成功したので, その熱容量測定を行いました。

昨年の本レポートで, CNC には 130 K (T_{g1}) と 160 K (T_{g2}) に二つのガラス転移があり, T_{g2} はアキシアル型とエクソリアル型の変換運動の凍結, T_{g1} は分子の再配向運動の凍結によると考えられることを紹介しました。その中で T_{g1} における分極緩和とエンタルピー緩和の同時測定の結果を示しましたが, さらに解析を進めたので併せて紹介します。

昨年と同じく電気分極カロリメータを用いて実験を行いました。 T_{g2} より少し高温の 175 K で約 3 週間アニールすることにより完全に安定相に転移しました。 130 K および 160 K 付近のガラス転移に伴う熱容量異常は消え, また, ガラス性結晶で観測された TSDC (熱刺激脱分極電流) の 130 K のピークは観測されませんでした。図 1 にガラス性結晶の熱容量とともに低温相の熱容量を示しました。 192.6 K に柔粘性結晶への相転移が観測されました。表 1 に相転移および融解に伴う熱力学量の変化をまとめてみました。他の柔粘性結晶と同様に大きな転移エンタルピーを持っています。また, CCN と比較すると, それぞれ近い値を取っているものの, 若干異なります。しかし, 転移と融解エントロピーの和は, 両者でほぼ等しい値となっています。

図 2 に低温でのガラス性結晶と安定低温相の熱容量差をプロットしました。 20 K 付近に大きな極大が見出されました。これはガラス性結晶状態を研究する上で有用な情報を与えるものと期待しています。

ガラス転移点における緩和機構を調べる目的で, 次の様な実験を行いました。試料に直流電場をかけながらガラス転移点 (T_{g1}) 直下まで急冷し, 電場をはずして, 発熱緩和と脱分極緩

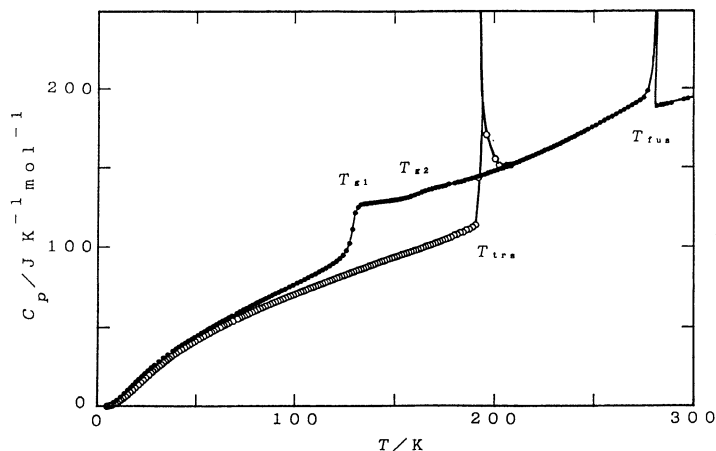


Fig. 1 Molar heat capacity of isocyanocyclohexane.

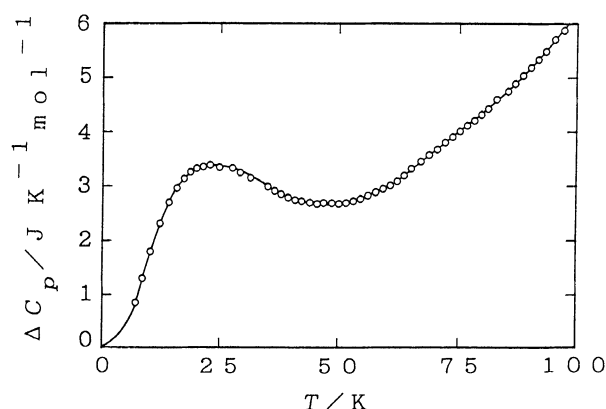


Fig. 2 Heat capacity difference between glassy crystal and stable phase.

Table 1 Thermodynamic quantities of the phase transitions and fusions of CNC and CCN.

	CNC	CCN (*)
T_{trs}/K	192.6	215.0
$\Delta_{trs}H/(kJmol^{-1})$	6.177	7.425
$\Delta_{trs}S/(JK^{-1}mol^{-1})$	32.07	34.5
T_{fus}/K	279.6	285.1
$\Delta_{fus}H/(kJmol^{-1})$	4.227	3.635
$\Delta_{fus}S/(JK^{-1}mol^{-1})$	15.12	12.75
$(\Delta_{trs}H + \Delta_{fus}H)/(kJmol^{-1})$	10.40	11.06
$(\Delta_{trs}S + \Delta_{fus}S)/(JK^{-1}mol^{-1})$	47.19	47.25

(*) J.-J. Pinvidic による。

和を同時に測定しました。それらの緩和挙動は単純な指数関数ではうまく表現できなかったので、次の Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数で解析しました。

$$\phi(t) = \phi(0) \exp[-(t/\tau)^\beta]$$

表 2 に決定されたパラメータを示しました。エンタルピー緩和と分極緩和を比較するとエンタルピー緩和の方が τ が長く、 β の値が大きい傾向があります。これを説明するため、緩和時間に分布があり、異なる緩和時間の応答の重ね合わせが観測されていると考えてみました。その様に考えた場合、パラメータ τ は緩和時間の分布の中心を表わし、パラメータ β は分布の幅に関係しています。分布の幅が広いほど β は 0 に近く、狭いほど 1 に近づきます。分極緩和とエンタルピー緩和の挙動の違いは、次の様に解釈できます。冷却の過程では電場を保持してあるので、観測前に分極緩和が起ることはありません。

Table 2 Kohlrausch-Williams-Watts parameters of enthalpy and polarization relaxations near T_{g1} .

T/K	τ_H/ks	β_H	τ_P/ks	β_P
123.04	71	0.53	4.3	0.49
125.37	8.3	0.70	0.62	0.42
126.01	7.5	0.73	0.63	0.45
126.82	4.7	0.75	0.30	0.45
126.84	4.6	0.75	0.35	0.46
127.66	2.5	0.80	0.28	0.57

ん。それに対して、エンタルピーは有限の速度で冷却する限り、冷却の途中で一部緩和してしまいます。しかも緩和時間の短い成分ほど冷却中により多く緩和し、長い成分ほど多く残り、分布の幅も狭くなります。従ってエンタルピーと分極がもともとと同じ緩和時間の分布を持っていたとしても、有限の速度で冷却した後では、エンタルピーの方が分布の中心の緩和時間は長く、分布の幅が狭くなってしまい、KWWパラメータの τ や β の違いとして表れます。エンタルピーと分極の緩和挙動の違いの要因は他にも可能性がありますが、定性的にはこのような緩和時間の分布で説明できると考えられます。現在、その妥当性を調べるため、定量的な解析を進めています。

参考文献

岸本勇夫, J.-J. Pinvidic, 松尾隆祐, 菅 宏, 第26回熱測定討論会(福岡), S007A (1990).