

トリメチル- β -シクロデキストリンの非晶性粉体と 液体急冷ガラスに関する熱的研究

非晶質固体をつくる一般的な方法は、液体を急冷するか、冷却した基板上に試料を蒸着することです。これ以外に、乳鉢やミルで結晶を粉碎することにより、非晶質化する物質もあります。例えば NiZr, Co₃Y などの金属固溶体ですが、有機化合物であるシクロデキストリン (CD) およびその誘導体のトリメチル- β -シクロデキストリン (TMCD) がこの範疇に属することが最近明らかになりました。図 1 は TMCD の分子構造を示します。この結晶を粉碎して得られる非晶質粉体については熱的研究が殆ど行われていませんし、どのような分子集合状態であるのか明らかではありません。そこで TMCD について、次の三点に着目して DSC, 粉末 X 線回折および赤外吸収スペクトルの測定を行いました。①固体粉碎物のガラス転移の有無, ②粉碎時間を変化させることによる凝集状態の変化, ③非晶性粉体と液体急冷ガラスの違い。試料に TMCD を用いたのは, CD では熱分解のため融解を観測できないからです。

TMCD は東進ケミカル社製のものを真空中で乾燥して用いました。試料の粉碎には磁製の

乳鉢を用いました。実験操作はすべて乾燥窒素雰囲気で行いました。液体急冷ガラスは、試料をガラス管に入れて封じ切り、融解させた後 (融点 157.6°C) 氷水にすばやくつけてつくりました。

DSC の測定にはパーキンエルマーの 7 型を使用しました。DSC に用いた試料量は約 6 mg, 昇温速度はすべて 3.0°C/min です。粉末 X 線回折は理学電機社製のものを用いて $2\theta = 3 \sim 90^\circ$ の範囲で行いました。赤外吸収スペクトルの測定は, KBr と試料を重量比 99:1 の割合で軽く乳鉢で混ぜてからペレットにして行いました。

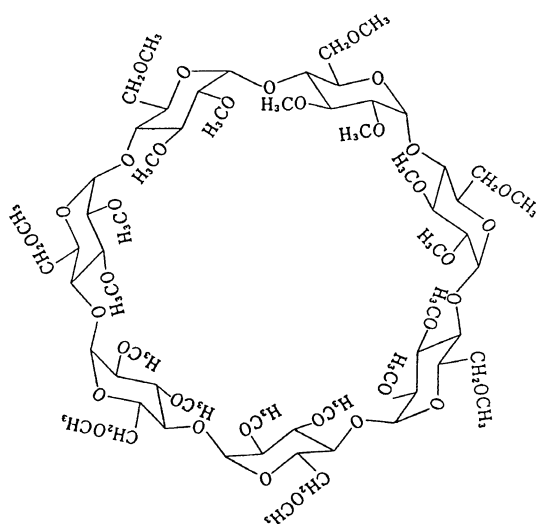


Fig. 1 Molecular structure of tri-*O*-methyl- β -cyclodextrin (TMCD).

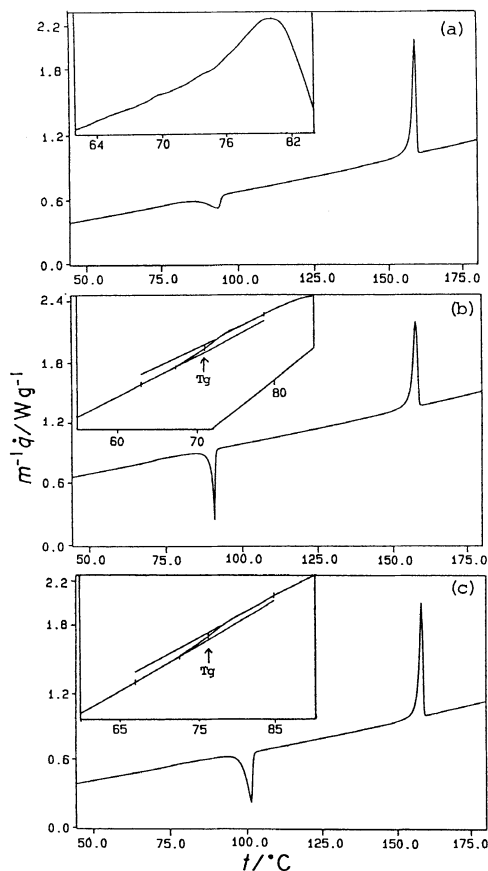


Fig. 2 DSC curves of non-crystalline TMCD ground for (a) 1 h, (b) 3 h, and (c) 4.5 h.

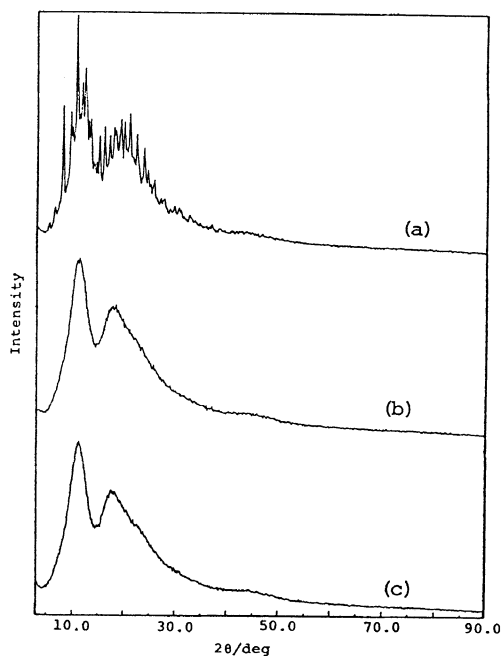


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of non-crystalline TMCD ground for (a) 1 h, (b) 3 h, and (c) 4.5 h.

使用した分光器は日本分光工業社製のFT/IR-8000です。

TMCD が粉砕時間を増すごとに変化していく様子を図2のDSC曲線と図3のX線回析パターンで示します [粉砕時間 (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 4.5 h]。それぞれのDSC曲線にガラス転移(T_g), 結晶化, 融解が観測されました。結晶化エンタルピーは粉砕時間とともに増大しています。X線回析のブラッグピークは時間と共に消失します。3 h後と4.5 h後のDSC曲線ではガラス転移温度 (70.9°Cと76.2°C), 結晶化温度 (91.1°Cと101.5°C), 結晶化エンタルピー (-19.2 J g^{-1} と -26.3 J g^{-1}) に差があるにもかかわらず, X線回析パターンにはともにブラッグピークが見られません。粉砕時間と共に非晶性粉体の構造が変化していくとすれば, これは

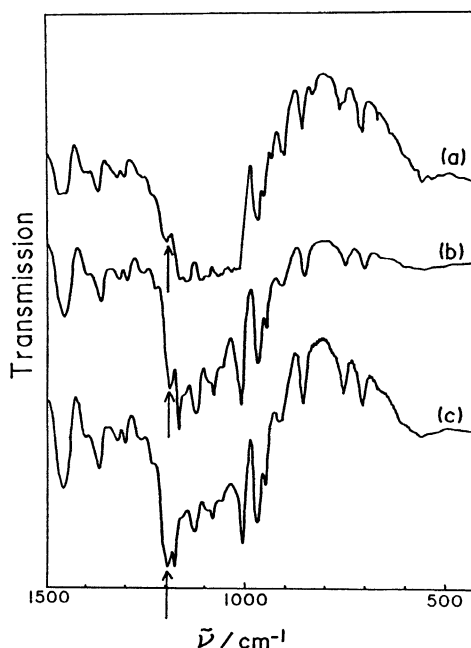


Fig. 4 Infrared spectra of TMCD : (a) crystal, (b) non-crystalline solid ground for 3 h, and (c) liquid-quenched glass.

非常に興味深いことです。

図4に, TMCDの結晶(a), 3 h粉砕の非晶性粉体(b), および液体急冷ガラス(c)の赤外吸収スペクトルを示します。非晶性粉体と液体急冷ガラスのTMCDとでは, 1194 cm^{-1} の吸収に大きな差がみられます。この吸収はメチル基の横ゆれ振動に相当します。同じ非晶質でも粉砕によるものと液体急冷によるものとは, 微視的な構造に差があるのでしょう。

今後は振動ミルを用いた, より定量的な粉砕や断熱型熱量計による精密測定を行う予定です。

参考文献

筑紫 格, 山室 修, 菅 宏, 第26回熱測定討論会(福岡), S006A (1990).