

トリメチル- β -シクロデキストリン非晶質の熱的研究 — エネルギーを加えてつくった非晶質と奪ってつくった非晶質の比較 —

非晶質をつくる一般的手段として、液体を急冷したり、冷却した基板上に試料を蒸着する方法が挙げられます。これらは、試料から急速に熱エネルギーを奪うことによって準安定状態を凍結させる方法です。結晶を粉碎することによって得られる非晶質（粉碎非晶質）は、これとは反対の方法で得られる非晶質です。つまり、凍結温度以下で平衡状態にある結晶にエネルギーを加えて、準安定な非晶質にする過程と考えら

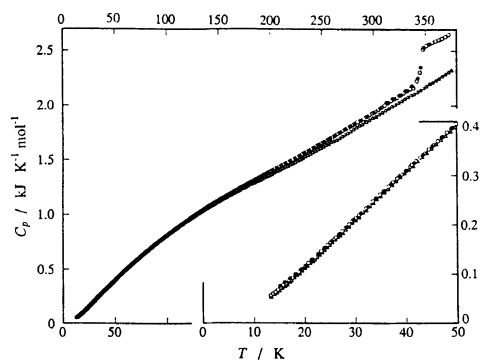


Fig. 1 Molar heat capacities of tri-O-methyl- β -cyclodextrin.
● : Non-crystalline solid formed by grinding crystal
○ : Liquid-quenched glass
△ : Crystal

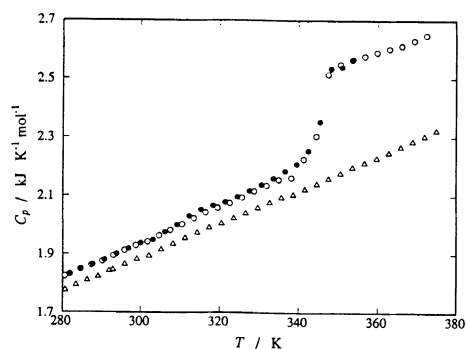


Fig. 2 Expanded view of Fig.1.

れます。このように粉碎非晶質は従来の非晶質とは異ったユニークなものですが、その熱的な挙動はほとんど調べられていません。我々はこれまでに、トリメチル- β -シクロデキストリン (TMCD) の粉碎非晶質、液体急冷ガラス、結晶について、DSC、粉末X線回折等の測定を行ってきました。TMCDは約2 hの振動ミルによる粉碎でほぼ完全に非晶化し、液体急冷ガラスと同じ約350 Kにガラス転移が観測されました。今回は、ガラス転移およびガラス転移点近傍でのエンタルピー緩和現象を定量的に議論する目的で、TMCDの上述の三状態について断熱型熱量計による熱容量測定を行いました。

試料には、市販のTMCD（東進ケミカル社製）を約340 Kで真空乾燥した結晶を用いました。粉碎試料は結晶10 gを振動ミル（平工製作所製）で4 h粉碎して作製しました。液体急冷試料は、約1,000 K $\cdot$ min $^{-1}$ で冷却して作りました。

TMCDの熱容量を図1および図2に示します。粉碎非晶質、液体急冷ガラスともに約345 Kにガラス転移が観測されました。両非晶質の熱容量はガラス転移直前を除く全温度域で一致しました。結晶（粉碎試料を結晶化させたもの）の熱容量は、常に非晶質よりも2～3%小さい値となりました。

図3は、両非晶質試料のガラス転移点近傍における温度ドリフト速度の温度変化です。両非晶質試料とも、約300 Kで熱量計にセットしたため、300 K付近でアニール効果によると思われる吸熱が観測されました。これが図2の310–320 Kの熱容量のふくらみの原因と考えられます。粉碎非晶質では、320–340 Kの広い温度領域ではほぼ一定の大きな発熱が観測されました。一方、液体急冷ガラスでは335 Kで発熱のピークをもつ通常のガラス転移の温度ドリフト挙動が得られました。両非晶質ともガラス転移後の吸熱は見られませんでした。また粉碎非晶質においては、ガラス転移後すぐに結晶化による発熱が観測されたのに対して、液体急冷ガラスで

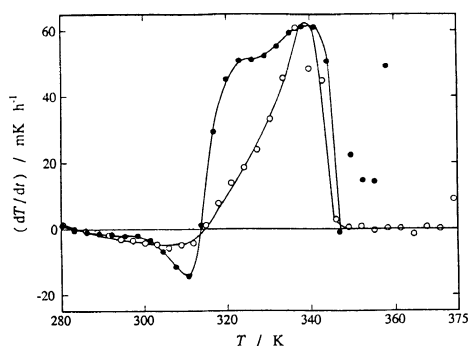


Fig. 3 Spontaneous temperature drift rates of tri-*O*-methyl- β -cyclodextrin.

● : Non-crystalline solid formed by grinding crystal
○ : Liquid-quenched glass

は、375K付近から結晶化が始まりました。

ドリフト速度のデータから求めた配置エンタルピー H_c の温度変化を図4に示します。液体急冷ガラスが完全に緩和した点を $H_c = 0$ としました。この図より、粉碎非晶質の方が液体急冷ガラスよりも、緩和した配置エンタルピー量が2倍ほど大きいことがわかります。また粉碎非晶質は、ガラス転移点よりかなり低い温度でも大きなエンタルピー緩和を示します。これらの粉碎非晶質のガラス転移の特徴は本研究で初めて観測されたものであり、非常に興味深いものです。粉碎非晶質のガラス転移は蒸着非晶質のそれとよく似ています (M. Oguni, H. Hikawa and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **158**, 143 (1990))。広い温度範囲で緩和する現象が、蒸着非晶質のように構造エントロピーに支配されたものであ

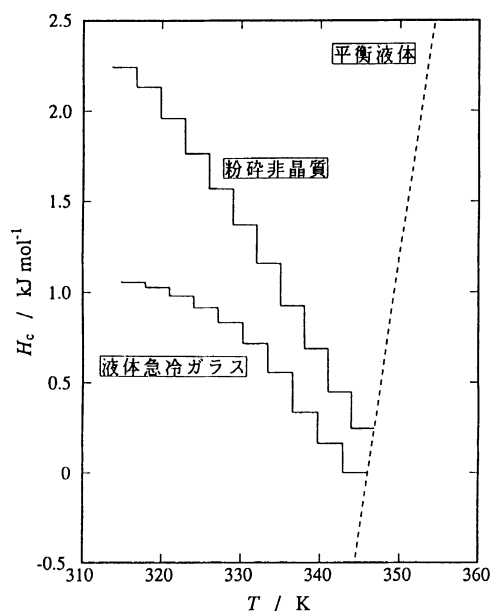


Fig. 4 Configurational enthalpy vs temperature diagram for non-crystalline solid formed by grinding crystal and liquid-quenched glass.

るか、単なる緩和時間の分布であるかは現段階では明らかではありません。この点をさらに詳しく調べるため、断熱下でエンタルピー緩和の長時間測定を行っています。

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).

筑紫 格, 山室 修, 菅 宏, 第27回熱測定討論会 (京都), 2115A (1991).