

分子性結晶の粉碎による非晶質形成能力 — どのような分子性結晶が粉碎非晶化するのか? —

私たちは、この数年、結晶を粉碎して得られる非晶質（粉碎非晶質）に興味を持って研究を行っています。粉碎非晶化法は、ガラス転移温度以下で結晶に力学的なエネルギーを加えて構造をこわし、その状態を凍結させる方法です。この方法は、従来の液体急冷法や蒸着法のように物質から急速にエネルギーを奪う非晶化法とは対照的です。これまでに、分子性結晶であるトリメチル- β -シクロデキストリン (TMCD) とその安息香酸包接化合物の粉碎非晶質について調べてきましたが、今回は、安息香酸以外のゲスト分子のTMCD包接化合物と、TMCDより単純な構造をもついくつかの分子性結晶の粉碎試料についてDSCと粉末X線回折の実験をおこないました。本研究の目的は、粉碎非晶化をより一般化し、どのような条件がそろえば起こるのかを明らかにすることです。今回粉碎した物質は、TMCD包接化合物としてはp-ニトロ安息香酸 (NBA) とp-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) の包接化合物、分子性結晶で液体急冷ガラスをつくり室温以上にガラス転移

温度 (T_g) をもつものとしてスクロース (SUC)、サリシン (SAL)、フェノールフタレイン (PP)、1,3,5-トリ- α -ナフチルベンゼン (TNB)、そして通常の液体急冷法ではガラスになりませんが T_g に関する経験式 ($T_g \sim 2T_{fus}/3$) をあてはめると室温以上で T_g をもつと考えられるp-クォーターフェニル (P-QP)、p-ターフェニル (P-TP) 1,3,5-トリフェニルベンゼン (TPB) です。また、上記のすべての物質の液体急冷試料の測定もおこないました。

粉碎は、振動ミルを用いて、ポットの温度が上昇しないように注意しながら2~16時間おこないました。液体急冷試料は、融解した試料を室温まで急速に冷却することによりつくりました。冷却速度は毎分約300°Cでした。DSCは室温から各試料の融点以上の温度まで毎分3°Cの昇温速度でおこないました。粉末X線回折は、室温で3~90度の散乱角に対しておこないました。

図1はTNBの粉末X線回折パターン [(a)結晶, (b)16時間粉碎した試料] です。16時間粉碎試料では、結晶のブラッグピークが消失し、非晶質に特有のハローが観測されました。図2は16時間粉碎した試料のDSC曲線です。挿入図は65~100°Cを拡大したもので、実線が粉碎非晶質、一点鎖線が液体急冷非晶質に対応してい

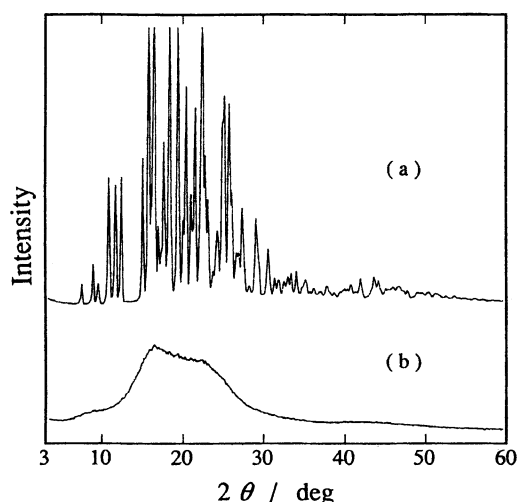


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of (a) TNB crystal, (b) TNB ground for 16h.

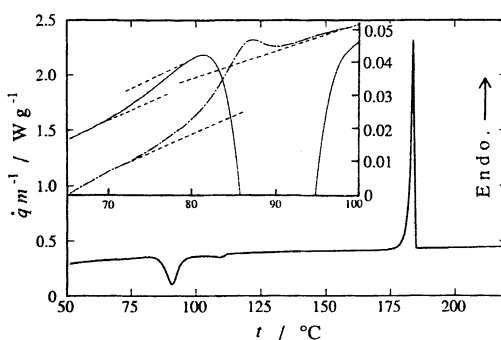


Fig.2 DSC curves of TNB ground for 16 h (solid line) and liquid-quenched glass (dotted line).

Table1. Thermodynamic data of observed compounds.

Sample	Ground Time	T_g (GAS) °C	T_g (LQG) °C	T_{fus} °C	$\Delta_{fus}H$ kJmol ⁻¹	ΔC_p R	$\Delta G(40^\circ\text{C})$ kJmol ⁻¹
	h	°C	°C	°C	kJmol ⁻¹	R	kJmol ⁻¹
TMCD	5.0	78.7	77.8	157.6	58.0	309 (a)	10.4
TMCD-BA	4.0	64.1	64.5	174.2	62.2	309 (a)	11.7
TMCD-NBA	4.0	73.4	74.1	151.3	49.3	309 (a)	8.0
TMCD-HBA	2.5*	67.3	71.5	166.0	53.2	309 (a)	9.1
SUC	2.0	69.1	76.4	182.0	48.8	181 (b)	10.7
SAL	2.0	-60	59.4	197.3	53.2	188 (b)	12.2
PP	4.0	-88	87.8	255.3	47.5	159 (b)	11.2
TNB	16.0	-82	82.1	183.1	33.3	72 (b)	8.6
p-QP	3.0	-	-	303.9	49.8	43 (b)	19.6
p-TP	2.0	-	-	208.6	35.7	16 (b)	11.5
TPB	4.0	-	-	172.8	31.9	42 (b)	8.6

* : The sample was ground by a mortar

(a): The value was used the ΔC_p at T_g obtained from heat capacity measurement of TMCD of LQG using an adiabatic calorimeter.

(b): The value was used ΔC_p at melting point obtained from DSC.

ます。粉碎非晶質を昇温していくと順にガラス転移（約75℃）、結晶化（85～110℃）、融解（183℃）が観測されました。ガラス転移により熱容量の立ち上がる温度は両非晶質ではほぼ同じでしたが、粉碎非晶質ではガラス転移の途中で結晶化による発熱が始まりました。TNB以外にも、TMCD-NBA、TMCD-HBA、SUC、SAL、PPが粉碎により非晶化し、ガラス転移も観測されました。粉碎非晶質となった物質は少なくとも2時間の粉碎で、粉末X線回折ではハローが、DSCでは結晶化に伴う発熱が観測されました。また、これらの化合物は液体急冷によっても非晶質を形成することを確認しました。一方、p-QP、p-TP、TPBは、粉碎によりブラッグピークの消失も、結晶化に伴う発熱も全く観測されず、非晶化しませんでした。

表1は、これまでに粉碎した物質のDSCよりえられたガラス転移温度（ T_g ）、融点（ T_{fus} ）、融解エントロピー（ $\Delta_{fus}S$ ）、粉碎温度（40℃）での液体と結晶のギブズエネルギー差（ ΔG ）をまとめたものです。 ΔG は液体と結晶の熱容量

差（ ΔC_p ）が一定と近似して次式から求めました。

$$\Delta G = \Delta_{fus}H \Delta T / T_{fus} - \Delta C_p [\Delta T - T \ln (T_{fus} / T)]$$

$$\Delta T = T_{fus} - 313.15 \text{ (融点と粉碎温度の温度差)}$$

液体急冷ガラスを形成しガラス転移も観測された物質は、粉碎によっても非晶質をつくりガラス転移も観測されました。粉碎非晶質が盛んに研究されている二成分系の合金では、 ΔG が主に非晶質形成能力を支配すると考えられています。しかし、表からは粉碎非晶質になるものとならないものとの差はみられませんでした。分子性結晶の場合、 ΔG だけでは粉碎による非晶化のしやすさは決まらないようです。非晶質にならないものは、いったん非晶化してもすぐに結晶化してしまうとも考えられ、速度論的な側面を考えに入れる必要があると思われます。

(筑紫 格)

参考文献

筑紫 格, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第29回熱測定討論会(長岡) M108B (1993).