

平成 26 年度 修士論文

長鎖アルコールマイクログ結晶の構造と相転移に  
及ぼす界面と表面の効果

首都大学東京大学院

都市環境科学研究科 分子応用化学域

13888410 柿木 詩織

指導教授 吉田 博久

# 目次

1 章 序論.....	1
1-1. 高分子薄膜の重要性 .....	1
1-2. 高分子薄膜の研究.....	2
1-2-1. 高分子薄膜のガラス転移.....	2
1-2-2. 高分子ナノ吸着層 .....	2
1-2-3. ポリエチレンオキシド(PEO)薄膜の相転移 .....	3
1-3. 高分子結晶への界面・表面の効果 .....	4
1-4. 長鎖 1 級アルコール .....	5
1-4-1. 構造 .....	5
1-4-2. 相転移.....	6
1-4-3. 融点、融解エンタルピーの炭素数依存性.....	8
1-4-4. n-アルキル誘導体の相転移 .....	9
1-5. 研究の目的 .....	11
1-6. 解析手法 .....	11
2 章 相転移に対するモルフォロジーの影響.....	14
2.1 はじめに .....	14
2.2 実験 .....	14
2-2-1. 試料・測定.....	14
2.3 薄膜の相転移 .....	14
2-3-1. 薄膜の昇温過程の相転移.....	14
2-3-2. 相転移温度への試料質量の効果 .....	15
2.4 モルフォロジー.....	16
2.4.1 結晶構造への試料質量の効果.....	16
2.4.2 結晶形態の分類 .....	18
2.4.3 結晶構造と相転移.....	20
2.4.4 結晶化のメカニズム .....	21
2.5 まとめ.....	23

3 章 相転移に対する基板界面の効果.....	25
3.1 はじめに .....	25
3.2 DSC 測定.....	25
3.2.1 実験.....	25
3.2.2 昇温過程の相転移挙動.....	26
3.2.3 冷却過程の相転移挙動.....	29
3.2.4 微量質量での冷却過程の相転移 .....	31
3.3 TG-DTA 測定 .....	33
3.3.1 実験.....	33
3.3.2 試料質量に対する蒸発温度.....	33
3.4 まとめ.....	35
4 章 相転移に対する空気界面の効果.....	37
4.1 はじめに .....	37
4.2 実験 .....	37
4.2.1 試料・測定 .....	37
4.3 偶数アルコールの相転移 .....	38
4.3.1 Alc18 薄膜の昇温過程の相転移.....	38
4.3.2 Alc16 薄膜の昇温過程の相転移.....	40
4.3.3 Alc18 薄膜の冷却過程の相転移.....	41
4.3.4 Alc16 薄膜の冷却過程の相転移.....	43
4.4 奇数アルコールの相転移 .....	45
4.4.1 Alc17 薄膜の昇温過程の相転移.....	45
4.4.2 Alc19 薄膜の昇温過程の相転移.....	46
4.4.3 Alc17 薄膜の冷却過程の相転移.....	47
4.4.4 Alc19 薄膜の冷却過程の相転移.....	48
4.5 GISAXS 測定による結晶形の確認.....	50
4.5.1 偶数アルコール薄膜 .....	50
4.5.2 奇数アルコール薄膜.....	51
4.6 ギブスエネルギーの温度変化 .....	53
4.7 まとめ.....	54

5 章 DSC-FTIR 同時測定による結晶構造の解析.....	56
5.1 はじめに .....	56
5.2 実験 .....	56
5.2.1 試料・測定 .....	56
5.3 温度変化に伴う CH <sub>2</sub> 横揺れ振動.....	56
5.3.1 昇温過程.....	56
5.3.2 冷却過程.....	59
5.3.3 730 cm <sup>-1</sup> と 720 cm <sup>-1</sup> の吸光度比.....	61
5.4 OH 伸縮振動のスペクトル .....	62
5.5 まとめ.....	64
6 章 DSC-XRD 同時測定による相転移の解析.....	66
6.1 はじめに .....	66
6.2 実験 .....	67
6.2.1 試料・測定 .....	67
6.3 相転移の動的観察 .....	68
6.3.1 Alc18 の結晶構造変化 .....	68
6.3.2 Alc17 の結晶構造変化 .....	70
6.3.3 Alc16 の結晶構造変化 .....	73
6.3.4 Alc19 の結晶構造変化 .....	74
6.4 まとめ.....	75
7 章 総括.....	76

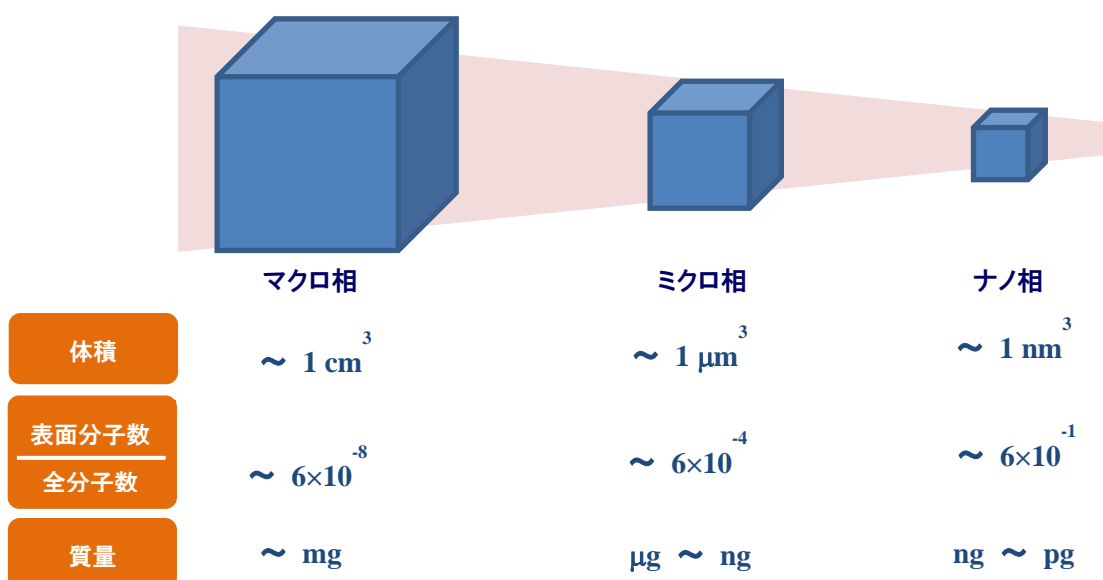
研究成果

謝辞

# 1 章 序論

## 1-1. 高分子薄膜の重要性

物質が薄膜や微小になると体積に対する表面の割合が大きくなり、種々の物性に表面自由エネルギーの影響が現れる。表面領域の分子は内部分子(バルク分子)と比較して相互作用できる相手分子が少ないため、エネルギーが高く不安定な状態になっており、過剰なエネルギーを持っている。つまり、この過剰なエネルギーのために表面はバルクよりも不安定になっている。また異なる固体や液体の物質が接している場合には、それらの界面の影響も大きくなり、バルクとは異なる物性が観察されるようになる。



**Fig.1-1** Variety of physical properties with microminiaturization of substance

高分子材料は、有機 EL・有機光学デバイスなどの電子材料分野、接着・塗装分野、印刷分野など幅広い用途で薄膜としての応用が急速に展開している。高分子薄膜の場合、接触雰囲気(高分子/固体界面、高分子/液体界面、高分子/気体界面、高分子/無機界面、高分子/高分子界面など)や膜全体の体積に対する物質との界面領域の面積の割合が高いため、表面・界面近傍のエネルギー状態や化学・物理的な相互作用が薄膜全体に与える影響が大きい。そのため、構造や物性に対する界面や表面の効果を考えることが重要となる。

## 1-2. 高分子薄膜の研究

### 1-2-1. 高分子薄膜のガラス転移

基板上の高分子薄膜のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、分子量に関わらず膜厚に依存して膜厚が低下するほど  $T_g$  が低下する。走査型粘弾性顕微鏡を用いて高分子表面の  $T_g$  が測定され、バルク  $T_g$  に比べて表面  $T_g$  は

低く、かつ分子量依存性があることが報告されている<sup>(1)</sup>。分子量が低いときは、表面に分子鎖末端が凝集したため  $T_g$  が低下したと考えられる。両面が自由表面である自立薄膜では、基板上の薄膜に比べて  $T_g$  は膜厚とともに大きく低下し、高分子表面では分子運動が活発になると考えられている<sup>(2)</sup>。高分子/空気界面に加え、高分子/基板界面での基板と高分子の間の相互作用による  $T_g$  への影響も検討されている。薄膜の  $T_g$  は動きやすい表面層だけでなく基板と高分子の相互作用の影響も強く受け、基板材質の影響を示す。基板の影響は 60 nm にまで及んでおり、基板に近づくほど  $T_g$  が上昇する<sup>(3)</sup>。このような研究から、高分子薄膜では表面層(やわらかい層)、中間層(バルク的な層)、基板界面層(固い層)の不均一構造で構成され、各層の分子運動性の分布が存在することがポリスチレンの誘電緩和測定で報告されている<sup>(4)</sup>。

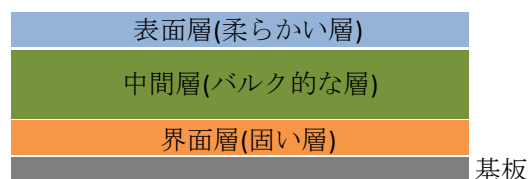


Fig.1-2 Schema of pseudo-heterogeneous structure of polymer thin film

### 1-2-2. 高分子ナノ吸着層

高分子薄膜中に均一に分散させた金属ナノ粒子(マーカー)の拡散挙動から、高分子の局所粘度を測定した研究がある<sup>(5)(6)</sup>。その結果、高分子薄膜の空気界面近傍での粘性が、バルクの粘性と比較して 30 %程度低い値を持つことが明らかとなっている。またこの現象が高分子の分子量、膜厚、温度に依存しない現象であることも示されている。高分子薄膜と基板界面での粘度は、基板からの距離の減少とともに高分子の局所粘度が増加し、膜厚によらず Si 基板上に良溶媒でも溶けない高分子吸着層(約 7 nm の厚み)が形成されていることが明らかになっている。このナノ吸着層中の高分子鎖は、バルク  $T_g$  より高い温度でも強く基板に拘束され動けない状態にある。

また PS ナノ吸着層に対する X 線反射率法と中性子反射率法を用いた実験から、平衡状態での PS 吸着層は基板垂直方向に異なる密度を持つ 2 つの層から成ることが報告されている<sup>(7)</sup>。基板界面に早く到達した高分子鎖は、基板との接触エネルギーを増加させるため、より平坦な構造をとる(Fig.1-3 の青で示した構造)。一方、遅れて基板に到達した高分子鎖は、平坦構造を

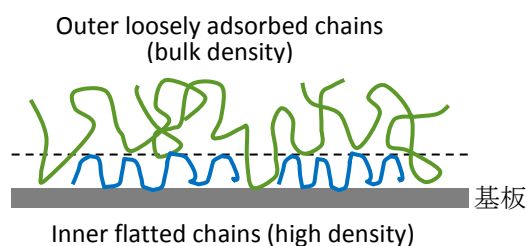


Fig.1-3 Structure conceptual diagram of nano adsorption layer

とるだけのスペースが少ないため、隙間を見つけてブリッジをするように吸着する (Fig.1-3 の緑で示した構造)。つまり、熱力学的に安定な高分子鎖の配置状態が少なくとも二つ存在することが示唆された。

### 1-2-3. ポリエチレンオキシド(PEO)薄膜の相転移

当研究室ではこれまで、ポリエチレンオキシド(PEO)薄膜の相転移とモルフォロジーを高感度示差走査熱量計(DSC)と原子間力顕微鏡(AFM)で検討してきた<sup>(8)</sup>。Fig.1-4に示すように、膜厚の減少に伴い相転移温度は低温側へシフトした。またPEO薄膜では融解過程よりも結晶化過程が膜厚の影響を受けた。これは界面の影響により分子運動が制限され、結晶化が遅くなり結晶サイズが小さくなったためだと考えられる。薄膜になるほど結晶化が阻害されるようになり、膜厚200

nm以下では結晶化が起こらなかった。このような結晶化に対する阻害効果は基板界面によるものと考えられる。溶媒キャストで作製した薄膜では溶媒蒸発と結晶析出の過程で配向の異なる結晶ラメラが存在し、DSCに複数の融解ピークが観察された。結晶ラメラの積層方向に異方性があり、基板に対して垂直に積層した結晶(Fig.1-5b)や平行に積層した結晶(Fig.1-5c)が観察された。さらに基板に対して積層した結晶ラメラの端には、幅50 nm程度で針状に成長した結晶(Fig.1-5d)も観察された。溶融状態から結晶化した薄膜では、厚みが均一で基板に平行な面内方向に成長する樹枝状構造が観察され、単一の融解ピークであった。

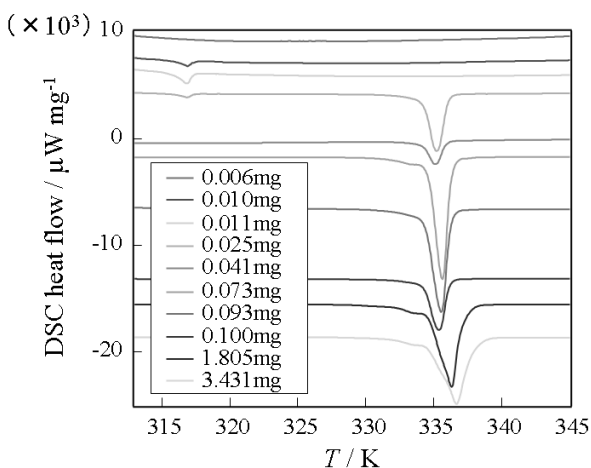


Fig.1-4 DSC heating curve of PEO thin film

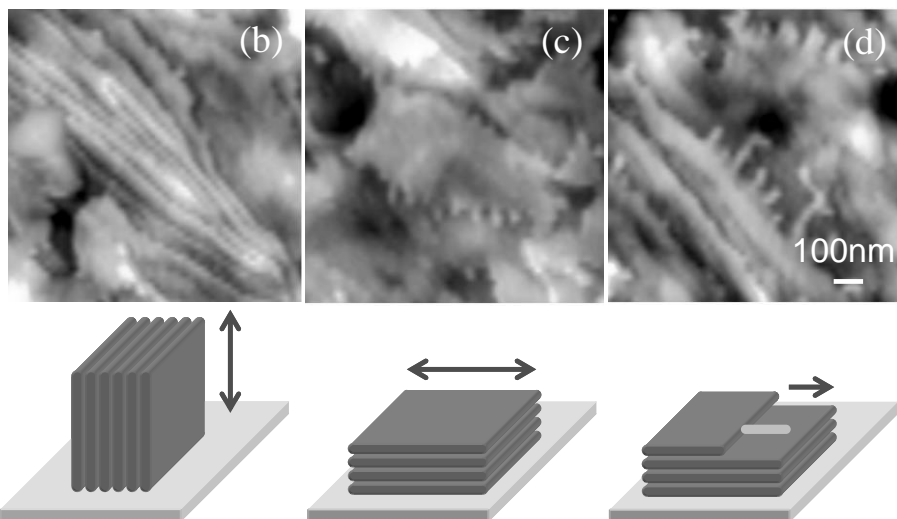


Fig.1-5 AFM topographic images for solvent casting sample of PEO thin film

### 1-3. 高分子結晶への界面・表面の効果

基板界面の構造への影響を検討した例として、Langmuir-Blodgett 法で作成した両親媒性ブロック共重合体多層膜の構造が基板界面の影響を受け、6 分子層までは準安定な構造を形成し、10 分子膜以上で安定な構造を形成することが報告されている<sup>(9)(10)</sup>。

高分子結晶の融点( $T_m$ )に対する表面の効果を示すGibbs-Thomson式が知られている。結晶の表面が曲率を持つと、曲面による内部圧力の変化に伴って融点が変わる。この融点の変化は曲率が大きいほど大きくなるため、結晶サイズが小さくなるほど効果が顕著になる。Fig.1-6にナイロンの長周期と融点の関係を示した。また、結晶厚( $l$ )の高分子結晶の融点は、分子量が無限大の高分子鎖が伸び切った結晶の融点に相当する平衡融点( $T_m^0$ )と平衡融解エンタルピー( $H_m^0$ )、結晶ラメラの折りたたみ面の表面自由エネルギー( $\sigma$ )を用いて次式で表される。

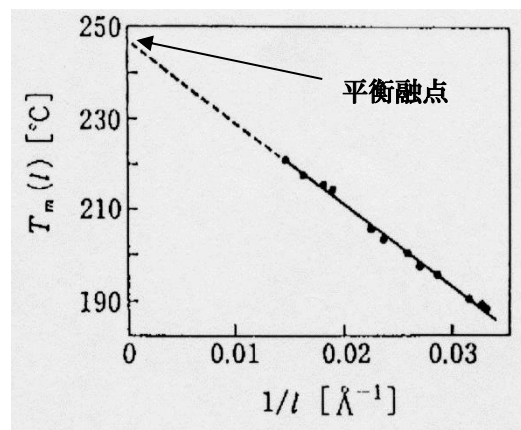


Fig.1-6 Relationship between long-period of nylon and melting temperature

$$T_m(l) = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_s}{l\Delta_{fus}H^0} \right)$$

高分子結晶は準安定であるため、その相転移は形成過程や履歴の影響を受ける。高分子結晶で平衡融点を直接測定できないのは、結晶の準安定性による。したがって、高分子結晶の融点に対する表面あるいは界面の効果を直接検討することが困難である。そのため、ナノメートルスケールの狭い空間に閉じ込めた高分子の相転移挙動を検討することが多い。分子の回転半径程度の空間では、結晶化が阻害され融点などの相転移が低下する。制限された空間での相転移は、空間の界面の他に分子の受ける空間的制限の方が大きくなるため、本研究で目的とする空気/物質界面や基板/物質界面の評価には適していない。そのため、測定対象には相転移や構造が熱履歴に影響をされない低分子を用い、制限されていない空間(基板界面上)での検討を行った。



## 1-4. 長鎖1級アルコール

### 1-4-1. 構造

長鎖1級アルコール( $C_nH_{2n+1}OH$ )は、両親媒性分子であり分子内に親水性部位(水酸基)と疎水性部位(アルキル基)を合わせ持ち、基板の極性に関わらず引力的相互作用が働く。極性溶媒にも非極性溶媒にも分散することが可能で、結晶は二分子膜構造が基本ユニットとなっている(Fig.1-7)。また、Fig.1-8に示したように長鎖1級アルコールはアルキル鎖炭素数の偶奇によって構造が異なり、炭素数が偶数のアルコールは分子鎖が結晶ab面の垂線から $50^\circ$ 傾いた単斜晶系の $\gamma$ 晶を形成し、奇数のアルコールは結晶ab面に垂直に配列した単斜晶系の $\beta$ 晶を形成する。これらの結晶は低温安定結晶であり、昇温によって回転相と呼ばれる特徴的な固相である斜方晶系の $\alpha$ 晶に固相転移してから等方性液体へと融解することが報告されている<sup>(11)</sup>。また二分子膜構造を形成する長鎖1級アルコールは、二量体を形成しないで多量体的な分子間水素結合を形成している。

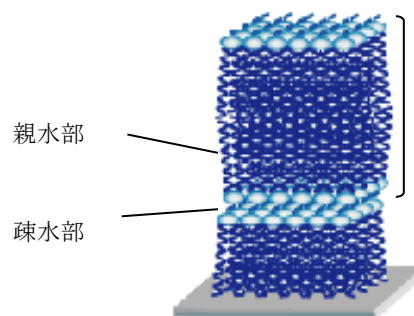


Fig.1-7 Bilayer membrane structure of amphiphilic molecule

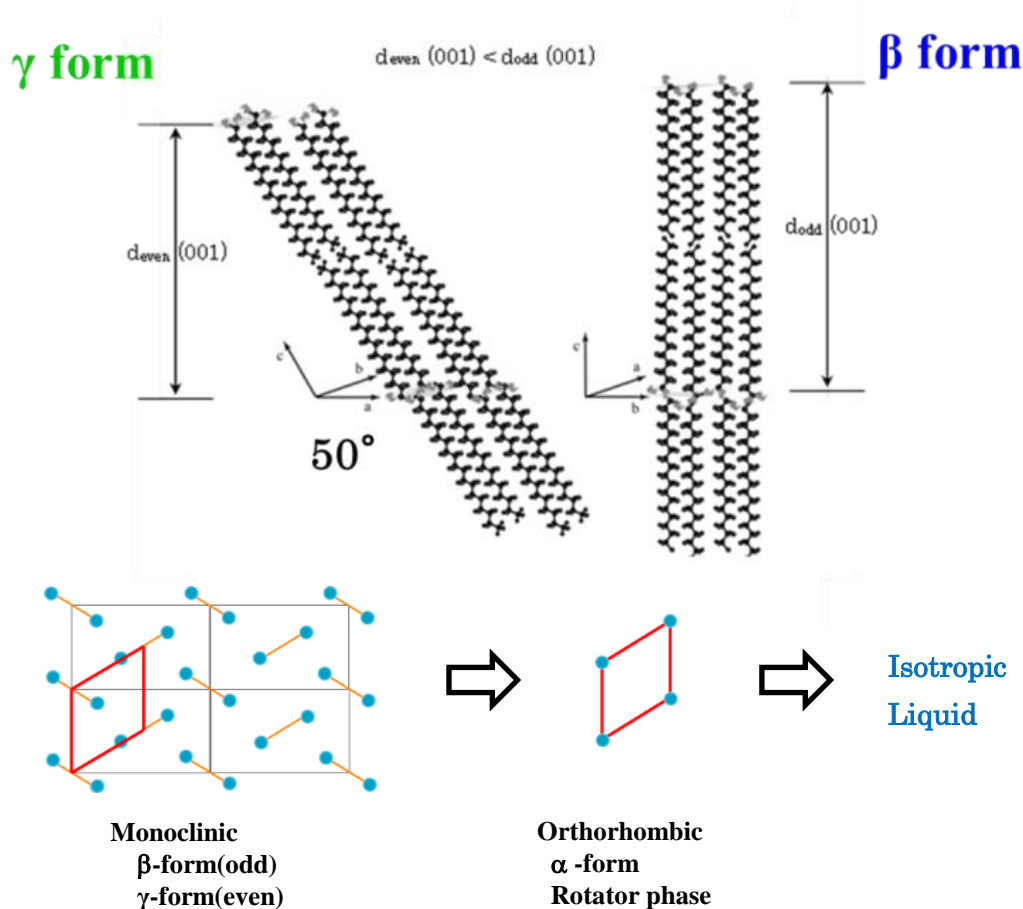


Fig.1-8 Structure change of long chain primary alcohols

#### 1-4-2. 相転移

炭素数16～19の長鎖1級アルコールバルク試料の昇温・冷却過程のDSC曲線をFig.1-9に示す。昇温過程において偶数アルコールは $\gamma$ 晶から $\alpha$ 晶への固相転移と $\alpha$ 晶の融解が重なり合った1つのピークを示すのに対し、奇数アルコールでは $\beta$ 晶から $\alpha$ 晶への固相転移と $\alpha$ 晶の融解が分離した2つのピークが観察された。偶数の場合にはDSC微分曲線を見することで、2つの転移から構成されていることを確認した。また昇温・冷却過程において、各相転移温度をアルキル鎖炭素数に対してプロットした結果をFig.1-10に示す。青で示した融点( $T_m$ )と結晶化温度( $T_c$ )は直線的に増加するのに対して赤で示した固相転移温度( $T_s$ )はアルキル鎖炭素数の偶奇性を持つことがわかる。固相転移は、偶数では $\gamma$ 晶から $\alpha$ 晶へ、奇数では $\beta$ 晶から $\alpha$ 晶へと転移するためと考えられる。

昇温過程において、測定から求めた転移温度と転移エンタルピーから固相転移エントロピー( $\Delta S_s$ )と融解エントロピー( $\Delta S_m$ )を評価した。Fig.1-11に示すように、アルキル鎖炭素数に対して転移エントロピーをプロットすると固相転移と融解共に偶奇性を示した。炭素数に対する傾きから求めたメチレンユニット( $\text{CH}_2$ )当たりの融解エントロピー変化はおよそ10 J/Kmolであった。 $\text{CH}_2$ が増えると分子鎖コンホメーションはトランス1種類とゴーシュ2種類が熔融状態で可能になる。すなわち、ボルツマンの式から次のように求めることができる。

$$\Delta_{fus} S = R \ln 3 = 9.13 \text{ J/K mol}$$

この値は測定値10 J/Kmolと良く一致し、融解ではアルキル鎖のコンホメーション変化が主たる変化であることを示唆している。 $n$ -パラフィンに代表される長鎖アルキル鎖を持つ有機化合物の相転移は、アルキル鎖の炭素数の影響を受ける。これはメチレン基間に働く分子間相互作用(ファンデルワールス力)が炭素数の分だけ大きいことに起因する。

次に冷却過程のDSC曲線から、炭素数に対して結晶化エンタルピー( $\Delta H_c$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_s$ )をそれぞれプロットした結果をFig.1-12に示す。 $\Delta H_c$ は炭素数依存性を示し、炭素数の増加に伴いエンタルピーが増加しわずかな偶奇性が見られた。 $\Delta H_s$ も同様に偶奇性を示した。冷却過程で実測される相転移は熱力学的平衡状態ではなく、転移過程の動力学的現象である。特に一次相転移では必ず過冷却を伴うため、測定されるエンタルピーは転移に必要なギブスエネルギー差を反映した値となる。

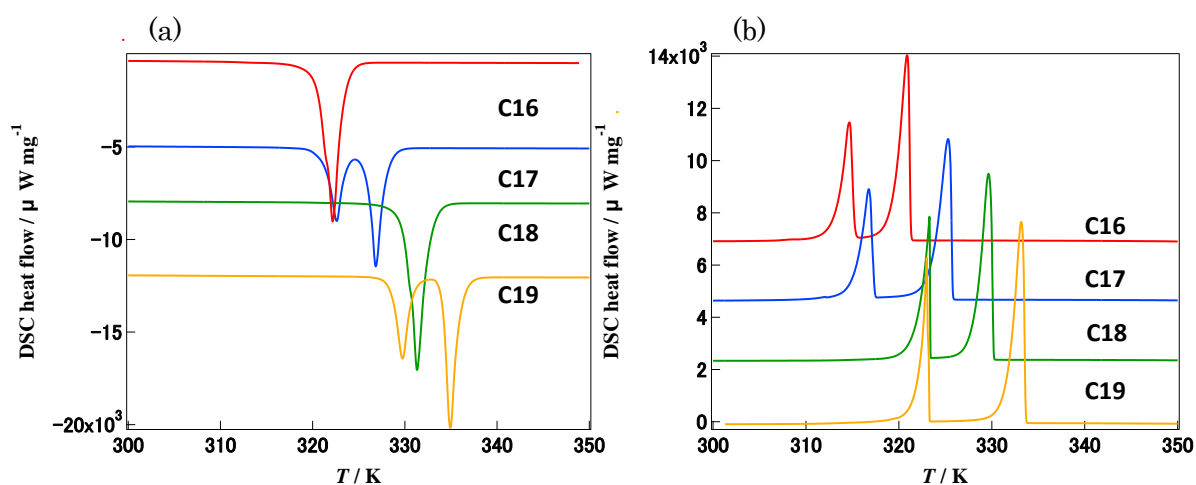


Fig.1-9 DSC heating(a) and cooling(b) curves of long chain primary alcohol (C<sub>n</sub>=16~19)

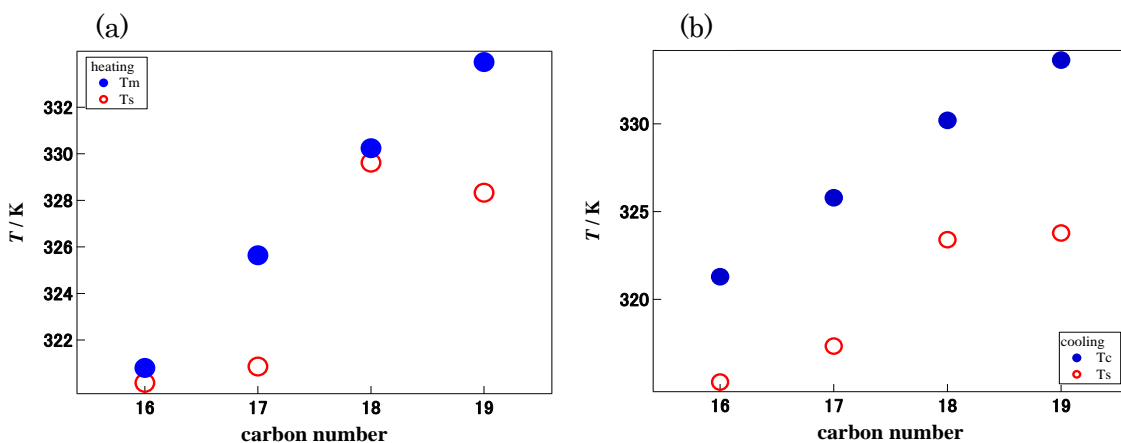


Fig.1-10 Relationship between phase transition temperature and carbon number on heating(a) and cooling(b)

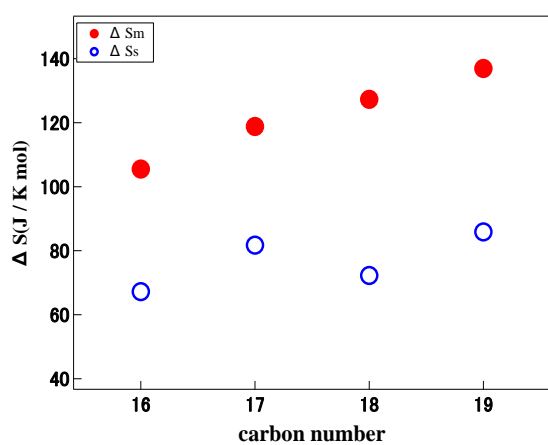


Fig.1-11 Relationship between entropy and carbon number on heating

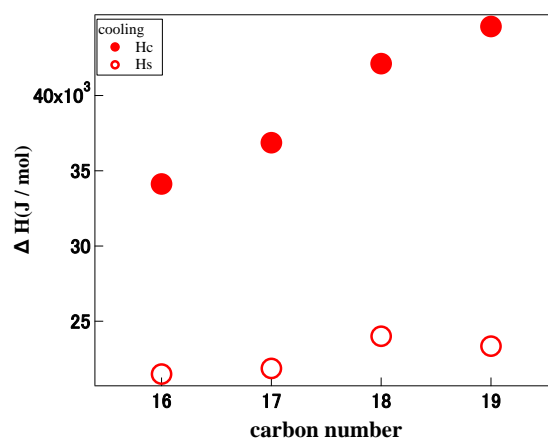


Fig.1-12 Relationship between enthalpy and carbon number on cooling

### 1-4-3. 融点、融解エンタルピーの炭素数依存性

アルキル鎖炭素数が短い1級アルコールの融点( $T_m$ )と融解エンタルピー( $\Delta H_m$ )の炭素数依存性を評価した。Fig.1-13に炭素数( $C_n$ )に対する $T_m$ と $\Delta H_m$ をプロットした結果を示す。炭素数 $C_n=1\sim5$ のメタノール・エタノール・プロパノール・ブタノール・ペンタノールは文献値、 $C_n=6\sim12$ のヘキサノール・オクタノール・ノナノール・デカノール・ウンデカノール・ドデカノールは測定値をプロットした。

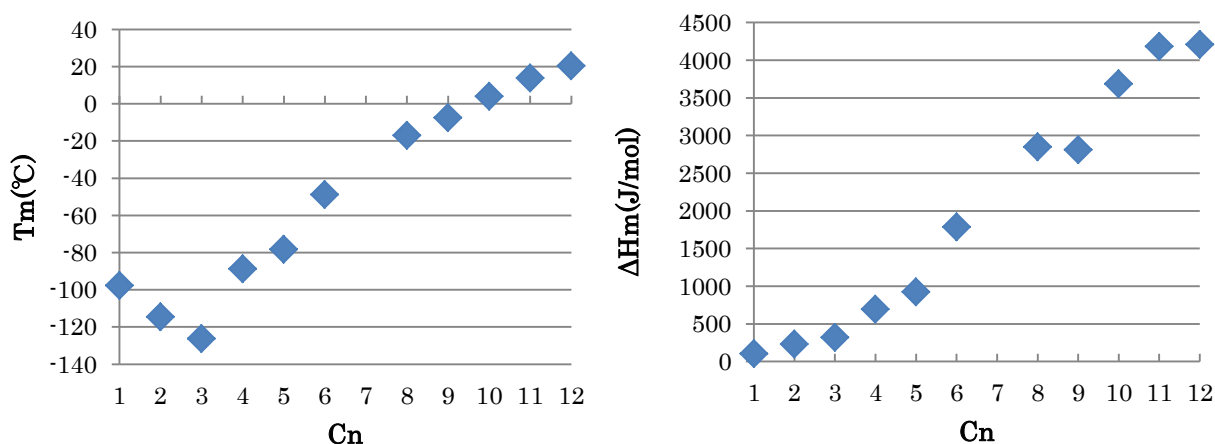


Fig.1-13 Relationship between  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  and carbon number for primary alcohols ( $C_n=1\sim12$ )

$C_n=1\sim3$ のメタノール・エタノール・プロパノールでは、メチレン基( $CH_2$ 基)が水素結合を阻害することにより $T_m$ の低下が観察された。 $C_n=4$ のブタノールからは炭素数の増加に伴い $CH_2$ 基の凝集エネルギーが増加するため、 $T_m$ の増加が観察された。 $\Delta H_m$ は炭素数の増加に伴い増加し、傾きから求めた $CH_2$ 基1つあたりが獲得する凝集エネルギーは、 $33.7 \text{ J/mol}$ であった。また、 $T_m$ と $\Delta H_m$ から融解エントロピー( $\Delta S$ )を評価し、炭素数に対してプロットした結果をFig.1-14に示す。(b)には比較として $C_n=16\sim19$ のアルコールのエントロピーをプロットした。 $C_n=1\sim12$ のアルコールの傾きから求めた融解エントロピー変化はおおよそ $1.1 \text{ J/Kmol}$ であった。メチレン基が増えると分子鎖コンホメーションはトランス1種類とゴーシュ2種類が溶融状態で可能になり、ボルツマンの式から求められる  $\Delta_{fus}S = R \ln 3 = 9.13 \text{ J/Kmol}$ とは一致しなかった。つまり、 $C_n \leq 12$ のアルコールは溶融前後で結晶構造にあまり変化がないと考えられる。この要因としては、強固な水素結合ネットワークを形成していることで、融解後も構造に乱れが少ないことが考えられる。

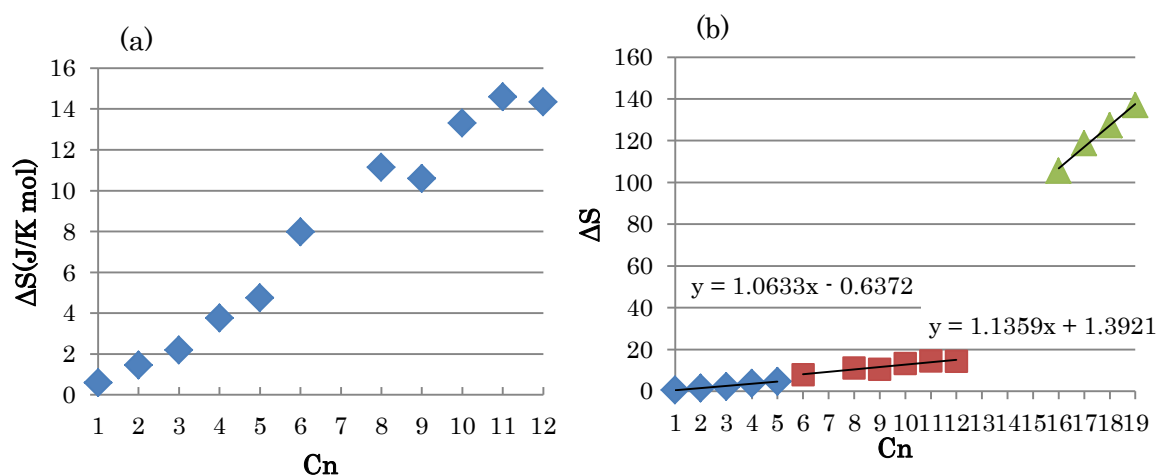


Fig.1-14 Relationship between  $\Delta S$  and carbon number for primary alcohols ( $C_n=1\sim 12$ )

#### 1-4-4. n-アルキル誘導体の相転移

長鎖1級アルコールと同数程度のアルキル鎖を持ち親水性の異なった長鎖カルボン酸、長鎖1級アミンを用いて比較<sup>(12)</sup>を行った。

Fig.1-15に炭素数16～19の長鎖カルボン酸 ( $CA_{16}\sim CA_{19}$ )、炭素数15～18の長鎖1級アルコール ( $Alc_{15}\sim Alc_{18}$ )、炭素数14～18の長鎖1級アミン ( $A_{14}\sim A_{18}$ )の分子軸に沿った結晶サイズである  $d(001)$  の結果を示す。結晶構造における炭素数の偶奇性について検討を行った。

$CA_1$ と $A_1$ は炭素数の増加に伴い $d(001)$ は直線的に増加したが、 $Alc_1$ では偶奇性が観察され、奇数炭素試料で大きな値を示した。これは1-4-1で述べたように偶数アルコールと奇数アルコールで結晶形に違いが生じているためであると考えられる。偶数アルコールは約 $50^\circ$  傾いているのに対して、奇数アルコールはアルキル鎖が垂直にパッキングしているので $d(001)$ が大きくなった。

アルキル鎖炭素数に対して $CA_1$ 、 $Alc_1$ 、 $A_1$ およびn-アルカンの融点( $T_m$ )と固相転移温度( $T_{rot}$ )、全転移エントロピー( $\Delta S_{total}$ )をプロットした結果<sup>(12)</sup>をFig.1-16に示す。(a)に示すように $Alc_1$ は炭素数15以上から固相転移が起きることがわかるが、 $C_n \geq 16$ の偶数アルコールでは $T_{rot}$ がプロットされていない。これは $T_m$ と $T_{rot}$ が狭い温度範囲で連続的に起こるために評価が出来なかったと考えられる。ただ、1-4-2で述べたように $Alc_1$ は炭

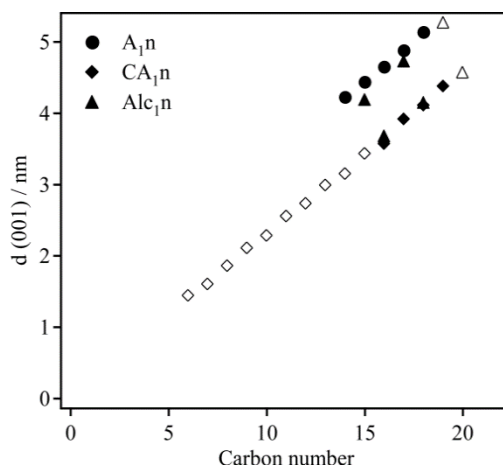
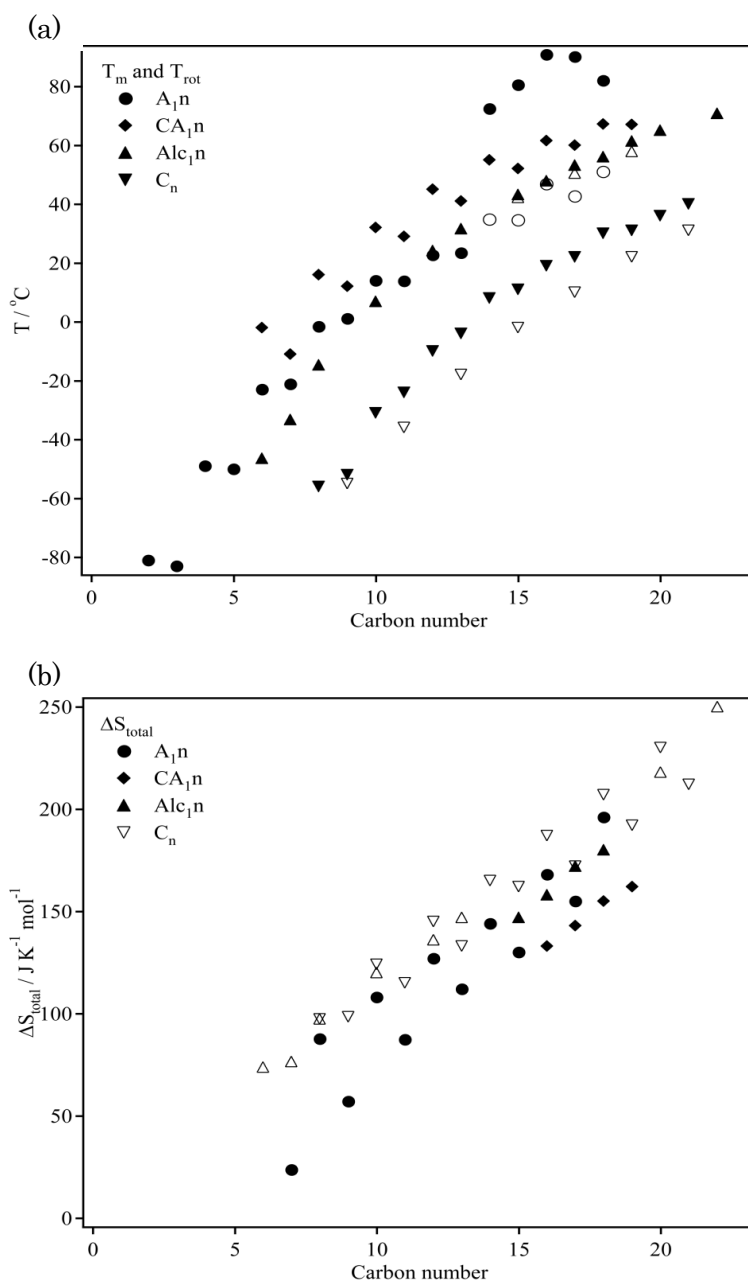


Fig.1-15 Relationship between  $d(001)$  and carbon number for primary amines (circle), carboxylic acids (diamond shape) and primary alcohols (triangle):ref<sup>(12)</sup>

素数の偶奇で結晶形が異なるので $T_{\text{rot}}$ は偶奇性が観察されるはずである。(b)に示した $\Delta S_{\text{total}}$ に関して、 $A_1$ では顕著な偶奇性が現れたが、 $CA_1$ 、 $Alc_1$ では偶奇性は観察されなかった。 $A_1$ は二量体的な分子間水素結合を形成しているのに対して、 $CA_1$ 、 $Alc_1$ は多量体的な分子間水素結合を形成している。この全転移エントロピーには、分子間水素結合の切断に關与するエントロピーも含まれているので、 $CA_1$ 、 $Alc_1$ は偶奇性が現れなかったと考えられる。



**Fig.1-16** Relationship between  $T_m$  (filled),  $T_{\text{rot}}$  (open)(a),  $\Delta S_{\text{total}}$ (b) and carbon number for primary amines (circle), carboxylic acid (diamond shape), primary alcohols (triangle) and  $n$ -alkane (upside-down triangle) :ref<sup>(12)</sup>

## 1-5. 研究の目的

これまで、長鎖アルコール薄膜でもバルク試料と同様に固相転移と融解(または結晶化)の2つの転移が起こり、相転移温度が試料質量(膜厚)の影響を受けることを報告してきた<sup>(13)</sup>。またアルキル鎖炭素数の偶奇により異なる相転移挙動が観察され、偶奇性があることが示唆されている。しかし、バルク試料と薄膜での構造変化や相転移の違いはまだ明瞭ではない。そこで本研究では炭素数16～19の長鎖アルコール薄膜を用いてアルキル鎖炭素数の偶奇性を評価するとともに以下の2点について検討した。

①相転移に対する結晶形態の影響

②相転移に対する表面(空気界面)と界面(基板界面)の影響

## 1-6. 解析手法

長鎖アルコール薄膜の相転移に対する結晶形態および表面・界面の影響を評価する手法として、主に表面構造解析・熱力学的手法・薄膜構造解析を用いた。

### 表面構造解析

#### [原子間力顕微鏡：AFM]

探針と試料に作用する原子間力を検出する顕微鏡である。探針は、カンチレバーの先端に取り付けられていて、この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離をフィードバック制御しながら水平に走査することで表面形状を画像化する。

### 熱分析

#### [示差走査熱量測定：DSC]

温度を一定のプログラムによって変化させながら、試料と基準物質の温度差を温度の関数として測定し、熱流差を検出する。融解・ガラス転移・結晶化といった転移をはじめ、反応や熱履歴の検討、比熱容量や純度の測定が出来る。また本研究で使用した日立ハイテクサイエンス社製の高感度DSCは、これまでのDSCより微量な試料量( $\mu\text{g}$ オーダー)での測定が可能である。微小な熱変化を検出するために試料および基準物質の温度計測用の熱電対を多重化し感度を高め、さらにベースラインを安定化させるために試料および基準物質への熱量を均等に配分するようファン状の熱流路を備えている。

#### [示差熱-熱重量同時測定：TG-DTA]

試料を加熱した際の重量変化(増減)を天秤で測定し、同時に熱量の変化(発熱・吸熱)を標準試料との差として電気信号で取り出しチャートに表す。脱水・分解・揮発・燃焼など物質状態の変化に関する温度情報の測定や融点・転移温度・温度変化と熱量の関係など熱的物性に関するデータを測定することが出来る。

#### [示差走査熱量計・フーリエ変換赤外吸収スペクトル同時測定：DSC-FTIR]

相転移や化学反応による熱的变化と分子のコンホメーション変化を同時に測定する手法である。温度可変に伴う配向の変化を観察することが出来る。

#### [X線回折-示差走査熱量同時測定：DSC-XRD]

同一試料・同一温度・同一雰囲気、相転移や化学反応による熱的变化と結晶状態変化を同時に測定する手法である。X線を照射することにより様々な物質の構造を解析し、同時に相転移も測定できるため、汎用性が高く様々な物質の化学的・物理的な性質を測定するのに使われる。

#### **薄膜構造解析**

##### [斜入射小角X線散乱：GISAXS]

試料の全反射臨界角以上、基板の全反射臨界角以下の微小角でX線を入射させることで内部の構造を評価することが可能な手法である。そのため、薄膜のように試料量が少なく、基板上に作成されている試料に適している。厚さ数十ナノメートルの薄膜試料からも十分な散乱パターンを得ることができ、薄膜内の構造や面内方向(基板面に水平方向)のナノ構造解析に有効である。



## 参考文献

- 1) N. Satomi, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, 32, 4474 (1999)
- 2) J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress, *J. Colloid Interface Sci.*, 94, 167 (2001)
- 3) R. Inoue, K. Kawashima, K. Matsui, M. Nakamura, K. Nishida, T. Kanaya, and N. L. Yamada, *Phys. Rev. E*, 84, 031802(2011)
- 4) K. Fukao and Y. Tateishi, T. Nagamura, M. Doi, and H. Morita, *J. Phys. Chem. B* 113, 4571 (2009)
- 5) T. Koga, C. Li, M. K. Endoh, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, 104,066101 (2010)
- 6) T. Koga, J. Naisheng, P. Gin, et. al., *Phys. Rev. Lett.*, 107,225901 (2011)
- 7) P. Gin, N. S. Jiang, C. Liang, et. al., *Phys. Rev. Lett*, 109, 265501 (2012)
- 8) 岩佐真行, 江本奏, 若色龍太, 西村晋哉, 吉田博久, *熱物性* 26, 203-208 (2012)
- 9) Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida, *Colloids & Surfaces A*, Vol. 284-285, 305-308 (2006)
- 10) T.Yamada, S.Y.Jung and H.Yoshida, *J. Phys. Conference Ser.* 83, 012017 (2007)
- 11) T.Yamamoto, K.nozaki, T.J.Hara, *J.Chem.Phys.*92 (1990) 631 アルコールの構造
- 12) 平成19年度修士論文 田代祐樹
- 13) 岩佐真行, 柿木詩織, 江本奏, 吉田博久, *熱測定*, Vol. 41, No.3, p93-98 (2014)

## 2 章 相転移に対するモルフォロジーの影響

### 2-1. はじめに

序論で述べたように、これまでに高分子薄膜であるポリエチレンオキシド(PEO)薄膜の相転移と結晶構造の関係について報告がされている。溶媒キャストから形成した結晶は溶媒蒸発と結晶析出の過程で配向の異なる結晶ラメラが形成され、DSC に複数の融解ピークが観察された。冷却結晶化試料では厚みが均一で基板に平行な結晶ラメラが形成され、DSC は単一の融解ピークを示した。本章では低分子有機薄膜として炭素数が 17,18 の長鎖一級アルコール薄膜の相転移に対する結晶形態の影響を検討した。

### 2-2. 実験

#### 2-2-1. 試料・測定

市販品(東京化成工業株式会社、純度 98 %)である炭素数 17 の 1-ヘプタデカノール(Alc17)と炭素数 18 の 1-オクタデカノール(Alc18)をヘキサンから 3 回再結晶し、純度 99.6 %以上の試料を用いた。0.1~2 wt%のヘキサン溶液を作成し、マイクロピペッターで 10  $\mu$ L をシリコン基板にキャストし、室温で 24 時間乾燥させることで薄膜を作成した(溶液結晶化試料)。AFM 観察には溶液結晶化試料を一度 DSC 中で昇温・冷却して再結晶化させた試料(冷却結晶化試料)を用いた。

AFM 測定には反射型微分干渉光学顕微鏡(オリンパス社製)付きの日立ハイテクサイエンス社製 AFM5300E を用いた。カンチレバーのバネ定数は 43 N/m または 20 N/m、測定周波数は 332 kHz または 155 kHz で、SIS(Sampling Intelligent Scan)モードで行った。

### 2-3. 薄膜の相転移

#### 2-3-1. 薄膜の昇温過程の相転移

Fig.2-1 に試料質量 3  $\mu$ g~0.3 mg の Alc18、Alc17 薄膜試料と、比較としてバルク試料の DSC 昇温曲線を示す。Alc18 のバルク試料では $\gamma$ 晶から  $\alpha$  晶への固相転移と  $\alpha$  晶の融解が重なり合った 1 つの吸熱ピークが観察されていたが、薄膜試料では固相転移が低温側へシフトし、固相転移と融解が分離した 2 つの吸熱ピークが観察された。Alc17 でも薄膜試料では $\beta$ 晶から  $\alpha$  晶への固相転移と  $\alpha$  晶の融解の 2 つのピークが明確に分離した。

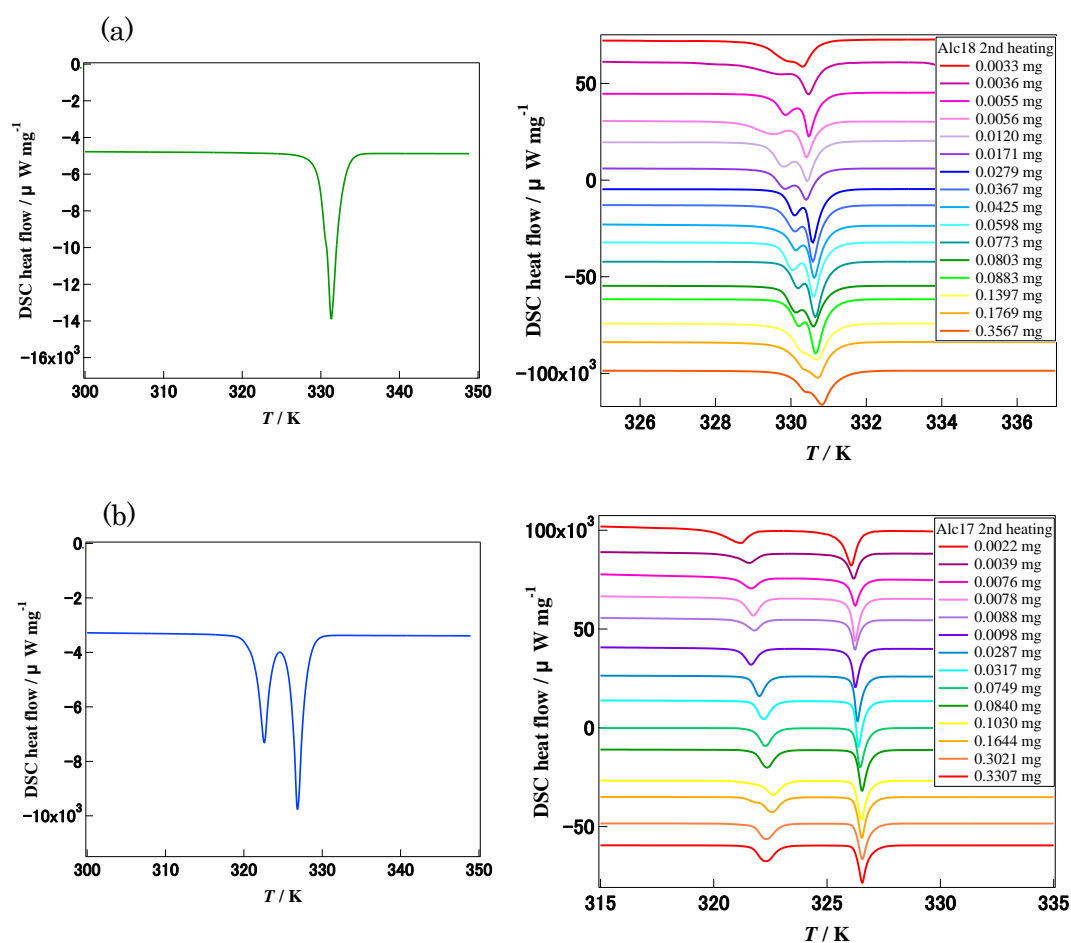


Fig.2-1 DSC heating curves of bulk(left) and thin film(right)  
Alc17(a), Alc18(b)

### 2-3-2. 相転移温度への試料質量の効果

次に DSC 曲線から得られた固相転移温度( $T_s$ )と融点( $T_m$ )を試料質量に対してプロットした(Fig.2-2)。固相転移温度は 0.1 mg 以下で、融点は 0.03 mg 以下で低温側へシフトし、3 つのグループに分類することが出来た。試料質量 0.03 mg 以下のグループ①は  $T_s$  と  $T_m$  が低下したグループ、試料質量 0.03~0.1 mg のグループ②は  $T_m$  一定で  $T_s$  のみ低下したグループ、試料質量 0.1 mg 以上のグループ③はバルクと同様の相転移温度を示したグループになる。また試料質量減少に伴い、 $T_s$  は Alc17 ではおよそ 2 K、Alc18 ではおよそ 1 K 低下し、 $T_m$  は Alc17 と Alc18 ともにおよそ 1 K 低下した。

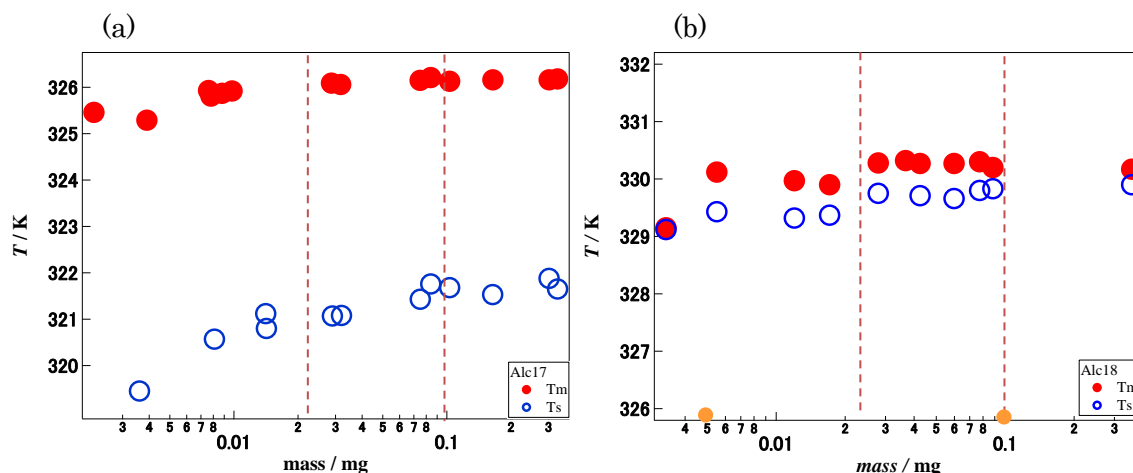


Fig.2-2 Relationship between  $T_m$ ,  $T_s$  and sample mass on heating

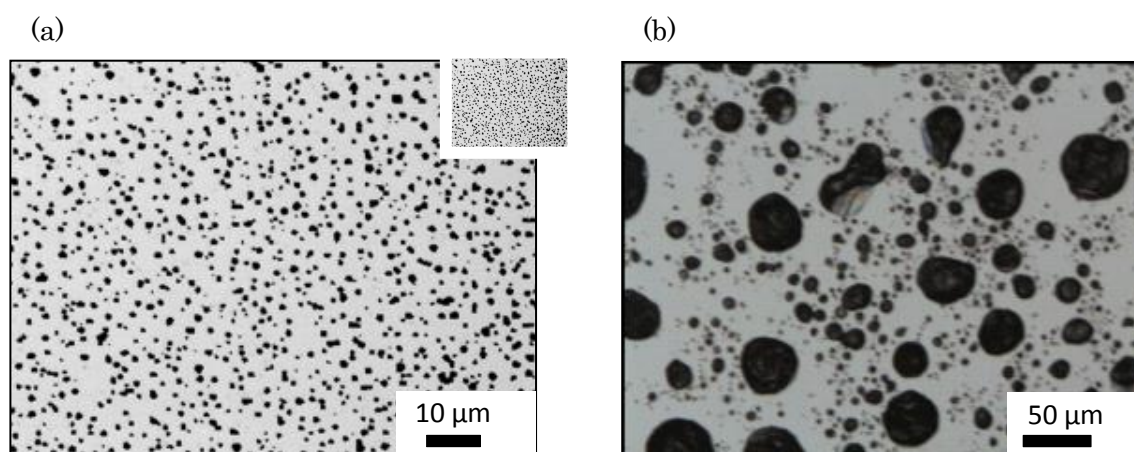
## 2-4. モルフォロジー

### 2-4-1. 結晶構造への試料質量の効果

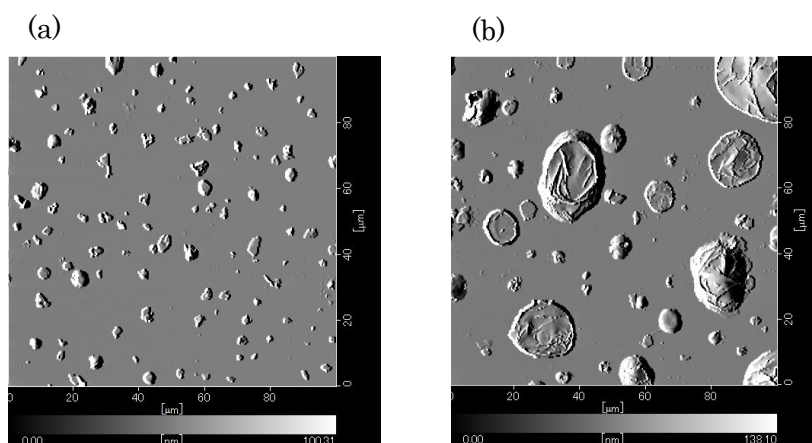
DSC 曲線で変化が観察された質量 0.005 mg と 0.1 mg 試料の微分干渉顕微鏡像を Fig.2-3 に示す。相転移温度の低下が観察された 0.005 mg 試料では数十  $\mu\text{m}$  以下の微小な結晶が観察され、バルクと同様の挙動を示した 0.1 mg 試料では数十  $\mu\text{m}$  以上の大きな結晶が支配的であることがわかった。

溶融状態から結晶化により形成された結晶は曲線状の結晶が多く存在し、各グループの結晶の粒径を評価した。Alc17, Alc18 のグループ③の結晶は、30  $\mu\text{m}$  以上の大きな結晶・10~20  $\mu\text{m}$  の中くらいの結晶・10  $\mu\text{m}$  以下の小さな結晶に分類することができた。その中で、大きな結晶と中くらいの結晶が支配的であった。またグループ②は中くらいの結晶が、グループ①は小さな結晶が大部分を占めていた。

Fig.2-4 に 100  $\times$  100  $\mu\text{m}$  の広範囲で観察した Alc18 試料の AFM 微分高さ像を示す。(a)はグループ①(0.005 mg 試料)、(b)はグループ③(0.1 mg 試料)である。グループ①では曲線状や角度を持った小さな結晶が複数存在しており、グループ③では曲線状の結晶が支配的であった。またグループ③の大きな結晶の周りに観察された小さな結晶はグループ①で観察された結晶と類似していた。



**Fig.2-3** Differential interference microscope images of Alc18 thin films  
0.005 mg sample(a), 0.1 mg sample(b)

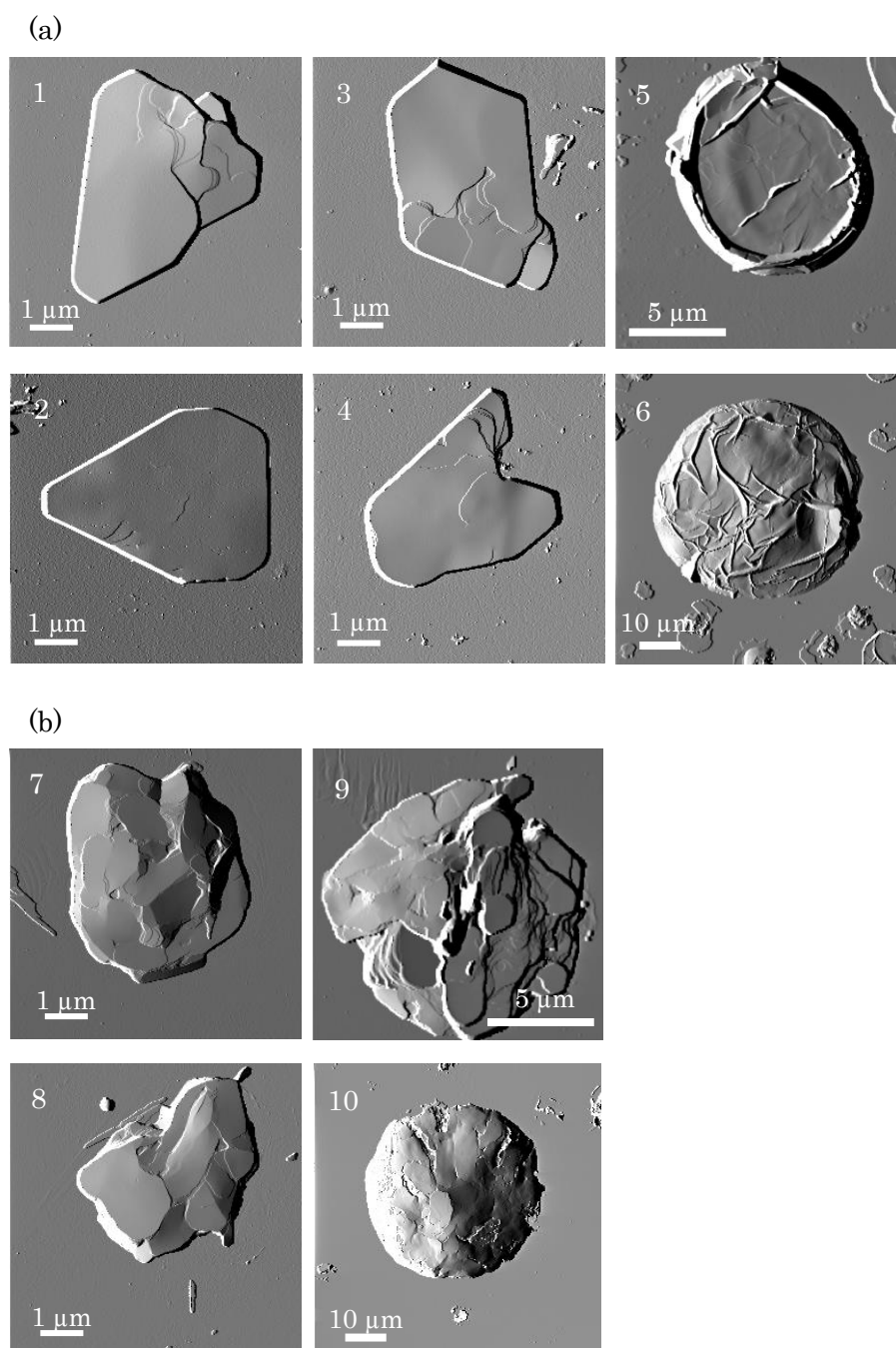


**Fig.2-4** AFM differential height images of Alc18 thin films  
0.005 mg sample(a), 0.1 mg sample(b)

#### 2-4-2. 結晶形態の分類

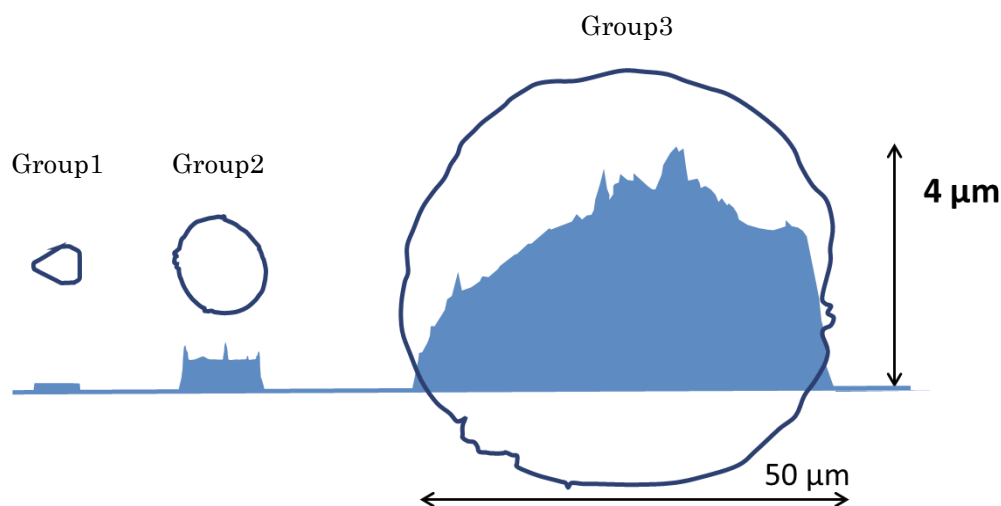
各グループの代表的なモルフォロジー(AFM 微分高さ像)を Fig.2-5 に示す。(a)は Alc17、(b)は Alc18 の結晶を表す。また 1~4,7,8 はグループ①、5,9 はグループ②、6,10 はグループ③に分類される。Alc18 のグループ①ではある特定の角度を持った多角形の単結晶が観察された。グループ②と③では曲線状の結晶が観察され、表面にはシワのようなスジが複数存在した。一方、Alc17 のグループ①では様々な方向を向いた結晶がランダムに積層したような多結晶構造が、グループ②と③ではその多結晶がそのまま大きく成長したような構造が観察された。また Alc17 結晶の表面は平滑な表面であるのに対して、Alc18 表面には複数のシワが観察された。これは  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移する際に分子鎖が傾斜することによって応力が生じ、シワ状の構造が現れたと推測される。1 粒子の中に異なる傾斜方位の結晶が混在していることが示唆された。一方 Alc17 試料では  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶へ固相転移する際に分子鎖が傾斜しないため表面にはシワ状構造が現れなかったと考えられる。これらの結果より、Alc17 と Alc18 では異なる結晶形態を持つことが明らかになった。

アルカン結晶のモルフォロジーは結晶化温度における結晶相に依存し、通常の条件下で溶液から結晶化させるとダイヤモンド型の結晶が観察され、比較的高い温度や熔融状態から結晶化させると曲線状の結晶が観察されることが報告されている<sup>(2)</sup>。Alc17 と Alc18 では、回転相である  $\alpha$  晶は熔融状態から結晶化して出来る。つまり、グループ①で観察された多角結晶は基板界面の影響を受けて低温安定相型の結晶成長、グループ②と③で観察された球状結晶は回転相からの結晶化と考えられる。



**Fig.2-5** AFM differential topographic images of typical crystal with Alc18(1-6) and Alc17(7-10)  
Group1(1-4,7,8), Group2(5,9), Group3(6,10)

Fig.2-5(a)の Alc18 の 2,5,6 の結晶に対して結晶厚さを比較した。Fig.2-6 に示すように結晶厚さも各グループで大きく異なる。横軸に対して高さは 10 倍ほど強調して表している。直径と厚さはそれぞれグループ①では  $5.5\ \mu\text{m}$  と  $150\ \text{nm}$ 、グループ②で  $11.4\ \mu\text{m}$  と  $480\ \text{nm}$  程度、グループ③でおよそ  $49.2\ \mu\text{m}$  と  $3.75\ \mu\text{m}$  であった。Alc17 のグループ③の結晶の直径と厚みは  $42.4\ \mu\text{m}$  と  $3.97\ \mu\text{m}$  であり、Alc17 と Alc18 とともに高さのある塊状結晶であることがわかった。

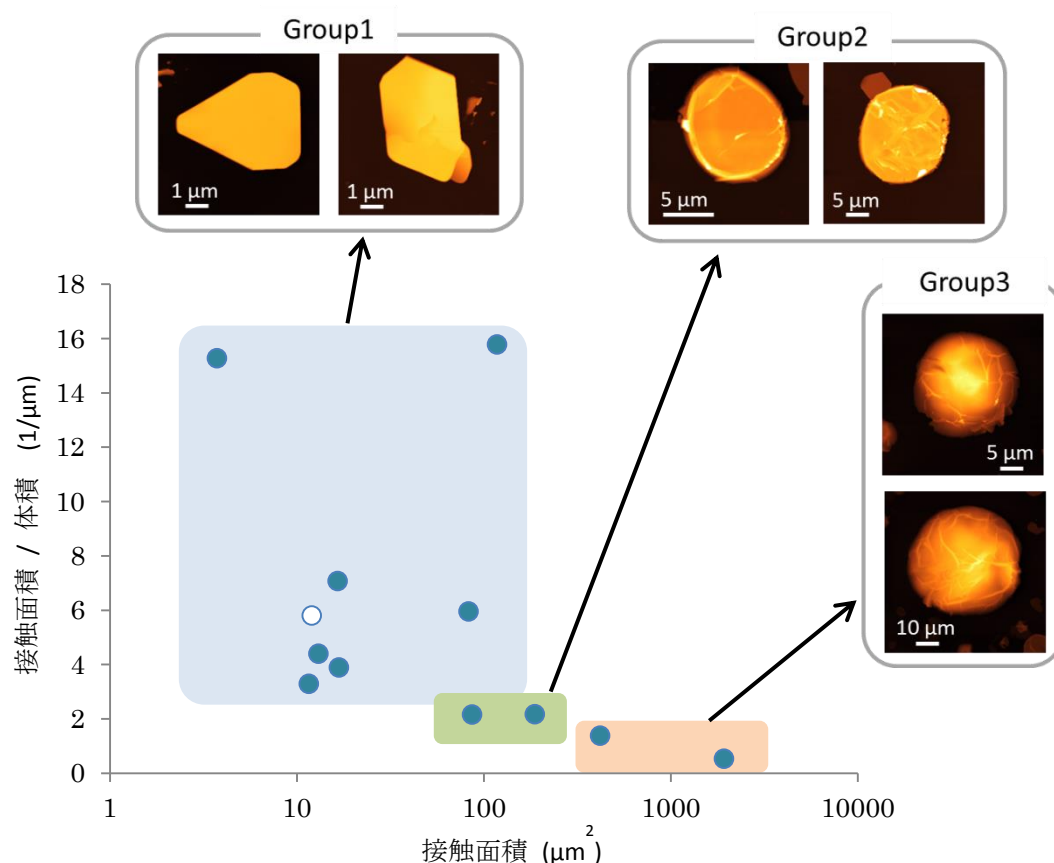


**Fig.2-6** Schematic top and side views of typical crystal with 0.005 mg(Group1), 0.01 mg (Group2), 0.1 mg (Group3) for Alc18

### 2-4-3. 結晶構造と相転移

Alc18 の結晶について基板と結晶の接触面積を横軸に取り、結晶全体の体積に対する面積の比率をプロットした(Fig.2-7)。その結果、結晶が薄くなるほど面積比率の高い薄い結晶であることがわかり、青色で示した部分がグループ①、緑色で示した部分がグループ②、橙色で示した部分がグループ③にそれぞれ対応した。体積に対する表面積の割合の平均値はグループ①で  $10\ \mu\text{m}^{-1}$ 、グループ②で  $2\ \mu\text{m}^{-1}$ 、グループ③で  $1\ \mu\text{m}^{-1}$  以下であった。2-2-2 で述べた試料質量に対する融点と固相転移温度の挙動は、この結晶構造の相違により生じる表面の割合が影響していると考えられる。グループ①や②の粒径が小さい板状結晶で厚さが薄いほど全体に占める表面の割合が増大し、DSC で観察されたように相転移温度が低温側へシフトした。つまり、表面積の割合が大きい板状結晶が薄膜としての相転移挙動を示すと考えられる。一方、グループ③で観察されたある程度厚みを持つ塊状結晶は全体に対する表面の割合が少ないことから、バルクと同様の相転移挙動を示したと考えられる。





**Fig.2-7** Percentage of surface to volume of typical crystal with 0.005 mg(Group1), 0.01 mg (Group2), 0.1 mg (Group3) for Alc18

#### 2-4-4. 結晶化のメカニズム

Alc17は多結晶構造であるのに対して Alc18は単結晶構造であり、結晶形態が炭素数で異なった。しかし、Alc18とAlc17の結晶サイズはほぼ等しくAlc17は結晶厚さが1.5~2倍Alc18より厚い。また両者の熔融状態での接触角は同じ値で、熔融液滴サイズと形状はほとんど同じであると考えられる。

多結晶構造をとるAlc17のラメラはAlc18より小さく、また1つの結晶中のラメラの数もAlc18より多い。ラメラの数とサイズは核形成頻度と結晶成長速度に依存し、 $T_c^{-1}\Delta T^{-1}$ の関数で表される<sup>(3)</sup>。 $T_c$ は結晶化温度、 $\Delta T$ は $T_m - T_c$ の結晶化の過冷却度である。Alc17、Alc18の結晶化の過冷却度を試料質量に対してプロットした結果をFig.2-8に示す。グループ①,②,③の $\Delta T$ の平均値はAlc18では0.1,0.2,0.3で、Alc17では0.2,0.4,0.6であった。大きな $\Delta T$ の値は核形成頻度が多いことを示し、速い結晶成長速度を表す。

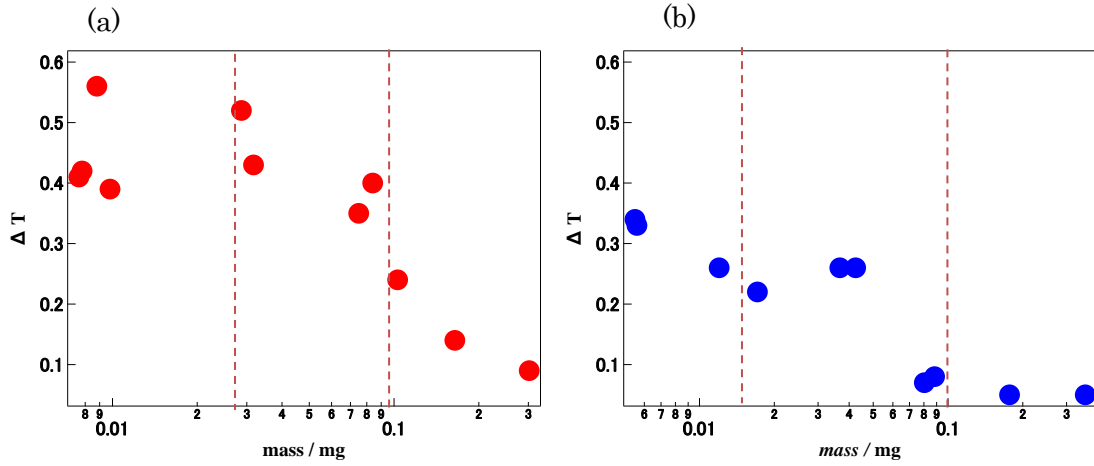


Fig.2-8 Relationship between  $\Delta T$  and sample mass for Alc17(a) and Alc18(b)

結晶化は核形成過程と結晶成長過程から構成される。過冷却液体状態では常に核が形成されるが、表面自由エネルギーが大きいため微小核は簡単に消滅する。結晶化発熱が観察されるまでの過冷却状態では微小核の生成と消滅が生じている。

液体状態から半径  $r$  の球状の核が形成した時のギブスエネルギー変化 ( $\Delta_N G$ ) は、(2-1)式のように凝集によるギブスエネルギーの減少と表面形成によるギブスエネルギーの増加で示される。

$$\Delta_N G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + \pi r^2 \sigma_s \quad (2-1)$$

ここで、 $\Delta g$  と  $\sigma_s$  は凝集によるギブスエネルギーの変化と表面自由エネルギーである。

$\Delta_N G = 0$  の時の核の直径を臨界核サイズと呼び、これ以上のサイズの核は結晶成長し、ギブスエネルギーが減少するので DSC では発熱として観察されるようになる。

均一核の形成頻度 ( $N$ ) は(2-2)式で表される。

$$N = N_0 \exp \left[ -\frac{E}{RT} - \frac{8\pi\sigma_e\sigma_u^2 T m^2}{RT\Delta H^2 (\Delta T)^2} \right] \quad (2-2)$$

ここで、 $E$  は液体状態で分子が核形成する場所に移動する活性化エネルギー、 $\sigma_e$  と  $\sigma_u$  は板状核の横と上下の表面自由エネルギーである。

結晶成長速度 ( $G$ ) は融点に近い温度域では(2-3)式で示される。

$$\log G = A - \frac{cT_m}{RT(\Delta T)} \quad (2-3)$$

ここで、 $A$  と  $c$  は定数である。

Alc17はAlc18より同じサイズの結晶では核形成頻度が大きくまた成長速度も速い。そのためAFMで観察されるように、多くの微結晶ラメラが集積した結晶を形成したと考えられる。核形成頻度の多いAlc17では小さな核がたくさん出来ることで多結晶構造が形成され、核形成頻度の少ないAlc18では1つの大きな核が出来ることでゆっくりとした結晶成長をするため偏平な単結晶が観察されたと考えられる。

## 2-5. まとめ

本章ではAFM観察により長鎖アルコールの相転移に対する結晶形態および結晶厚さの影響を検討した。

相転移温度と試料質量の関係から3つのグループに分類して評価を行った。融点と固相転移温度が低下したグループ①、固相転移温度のみ低下したグループ②、バルクと同様の相転移温度を示したグループ③である。グループ①では、Alc17は多結晶構造を形成し、Alc18は単結晶構造を形成していることがわかった。Alc17のグループ②・③は①の結晶がそのまま大きく成長したような構造が、Alc18のグループ②・③は球状の結晶が観察され、偶奇で異なるモルフォロジーを示すことがわかった。結晶の厚みも大きく異なり、およそ150 nm～4  $\mu$ mの厚みの結晶が確認された。以上の結果から、厚さが500 nm以下の結晶は薄膜の挙動を、1  $\mu$ m以上の結晶はバルクの挙動を示すことが明らかになった。

また核形成頻度と結晶成長速度の評価から、Alc17の方が核形成頻度は多く、結晶成長速度も速いことが示唆された。つまり、核形成頻度の多いAlc17は小さな核がたくさん出来るため多結晶構造が形成され、核形成頻度が少ないAlc18では1つの大きな核が出来るためゆっくりとした結晶成長をして偏平な単結晶が観察されたと考えられる。偶奇で観察されたモルフォロジーの違いは、異なる結晶化メカニズムに由来することが示唆された。

#### 参考文献

- (1) 岩佐真行, 柿木詩織, 江本奏, 吉田博久, 熱測定, Vol. 41, No.3, p93–98 (2014)
- (2) A. Toda, H. Miyaji, Y Ogawa, K. Takamizawa, J. Mat. Sci, 26, 2793-2796 (1991)
- (3) M. Iwasa, S. Kakinoki, K. Emoto, H. Yoshida, J. Therm. Anal. Calorim (2015)

### 3 章 相転移に対する基板界面の効果

#### 3-1. はじめに

高分子は基板界面からの相互作用を強く受け、分子運動は著しく制限される。特に基板に直接接する高分子は、基板との接触確率を高くするために、エントロピー的に不利なコンホメーションであると考えられている。また、基板上のポリエチレンオキシド(PEO)薄膜は、結晶化が制限され、これは基板からの相互作用によって結晶成長に必要な分子拡散が抑制されるためと考えられる。

本章では、異なる極性を持つ基板を用いた際の相転移に及ぼす影響を DSC 測定により検討した。また、アルコール分子と基板との相互作用を TG-DTA 測定により検討した。

#### 3-2. DSC 測定

##### 3-2-1. 実験

市販品である炭素数 18 の 1-オクタデカノールをヘキサン溶液から 3 回再結晶し、純度 99.6 %以上の試料を用いた。0.1~2 wt%のヘキサン溶液を作成し、マイクロピペットターで 1~10  $\mu\text{L}$  ずつ各試料基板にキャストし、室温で 24 時間乾燥させることで薄膜を作成した。試料基板には、表面がアロジン処理された親水性表面の直径 5 mm $\Phi$  アルミ製試料容器(Al-1)、疎水性表面のアルミ製試料容器(Al-3)、親水性表面のマイカ(M-1)の 3 種類を用いた(Fig.3-1)。Al-3 は Al-1 の表面を研磨剤で磨くことで基板表面を疎水的にし、マイカは薄く剥離したものを 5 mm 角に切って使用した。また各試料基板は測定時、試料とフタとの密着性は低く空気界面が存在しており、基板界面の効果のみ検討出来るものとして実験を行った。

DSC 測定には日立ハイテクサイエンス社製の電気冷却機付高感度 DSC(DSC7000X)を用い、試料質量 3  $\mu\text{g}$ ~1 mg、温度範囲 293~353 K、走査速度 5 K/min、窒素雰囲気下で 2 回昇温・冷却を繰り返して測定を行った。試料質量は電子天秤(ザルトリウス社 Supermicro)を用いて測定した。

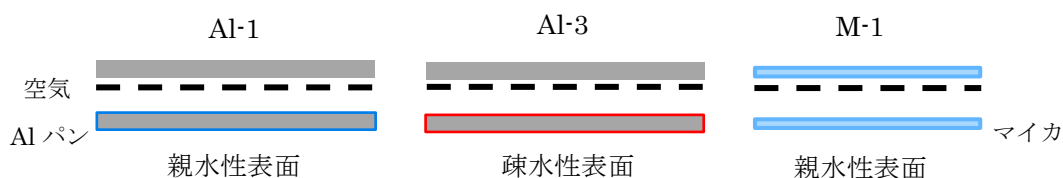


Fig.3-1 Sample substrates for DSC measurement

### 3-2-2. 昇温過程の相転移挙動

各試料基板を用いたときの昇温過程の DSC 曲線を Fig.3-2 に示す。この DSC 曲線は試料質量で規格化を行っているため、ピーク形状で転移エンタルピーを比較することが可能である。各曲線でバルクと同様に $\gamma$ 晶から $\alpha$ 晶への固相転移と $\alpha$ 晶の融解の2つの吸熱ピークが観察された。しかしバルクと比べ明確なダブルピークが観察されたため、固相転移が低温側へシフトしたと考えられる。

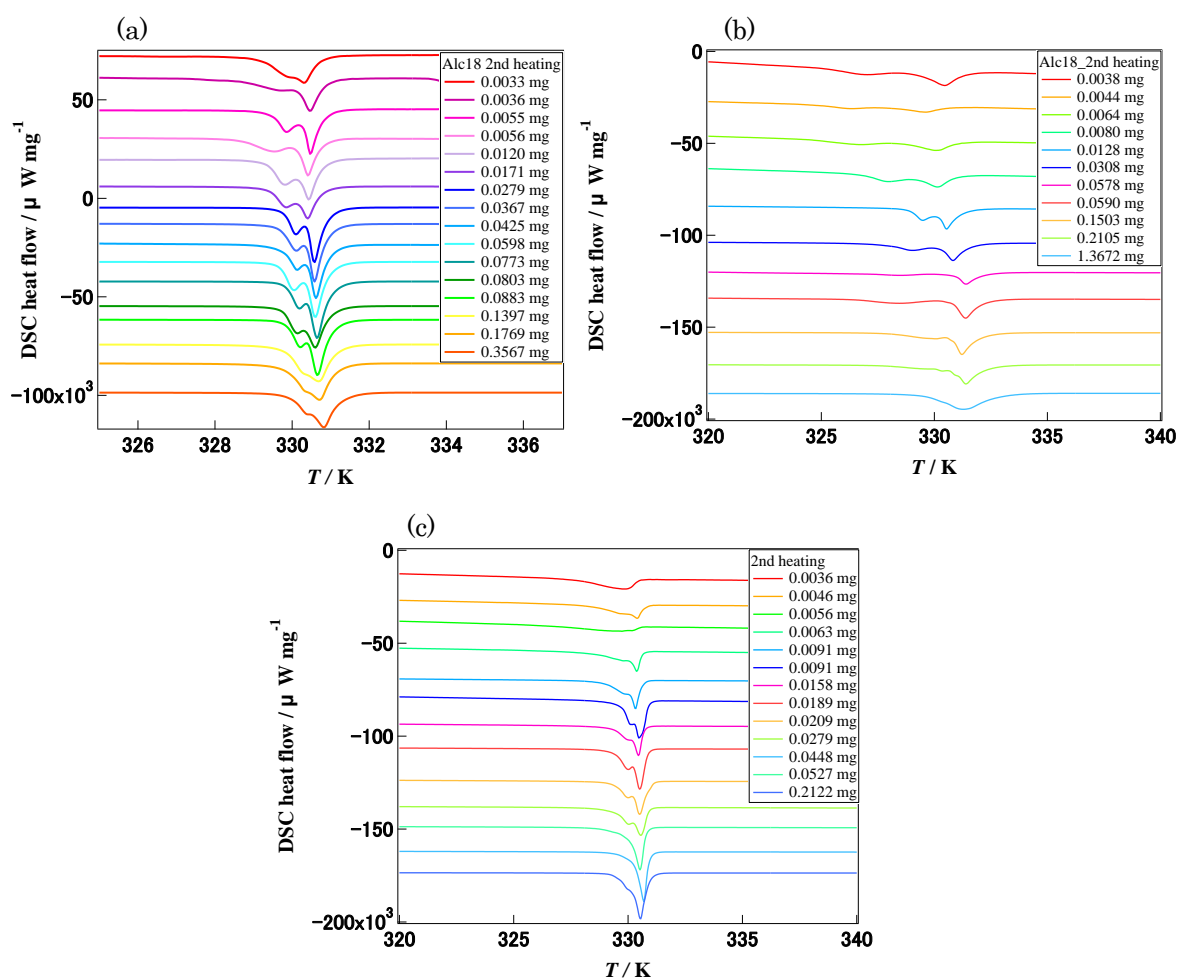


Fig.3-2 DSC heating curves of Al vessel(a), Al vessel(surface polished)(b) and mica(c)

各試料基板を用いたときの DSC 曲線から得られた固相転移温度( $T_s$ )と融解温度( $T_m$ )を試料質量に対してプロットした結果を Fig.3-3 に示す。これより、 $T_m$  は試料質量の影響をあまり受けないことがわかった。一方、 $T_s$  は試料質量と試料基板の影響を受け、0.03 mg 以下で低温側へシフトした。また疎水性界面を持つ Al-3 では他より  $T_s$  が 2~3K 大きく低下し、固相転移が起こりやすいことが示唆された。これは Fig.3-4 に示すように、親水性界面と疎水性界面で各基板に対するアルコール分子の向きが異なることが影響していると考えられる。親水性界面には OH 基が向いており、親水性同士なので相互作用が強く動きにくい。それに対して、疎水性界面にはアルキル鎖が向いており、疎水性同士なので比較的動きやすい。そのため、Al-3 は他の試料基板と比較して  $T_s$  が低下した可能性がある。

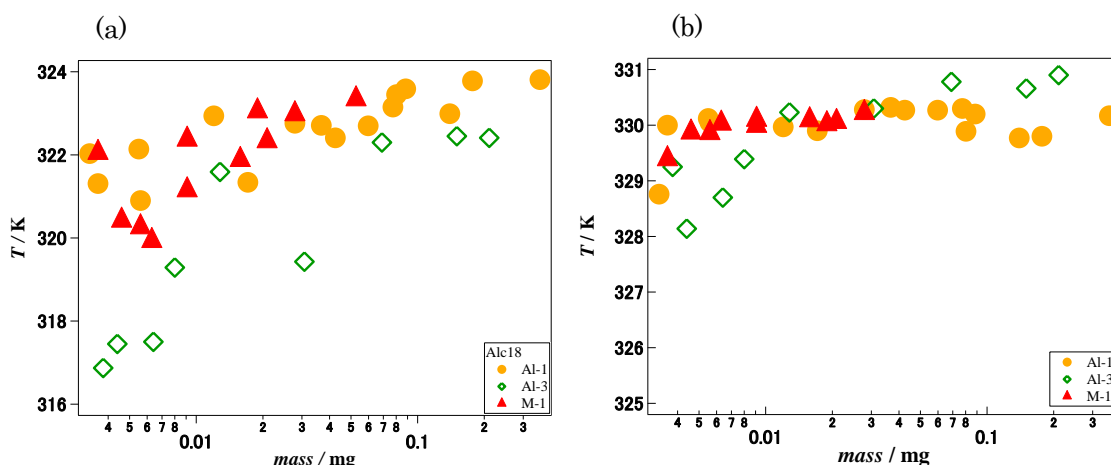


Fig.3-3 Relationship between  $T_s$ (a),  $T_m$ (b) and sample mass on heating

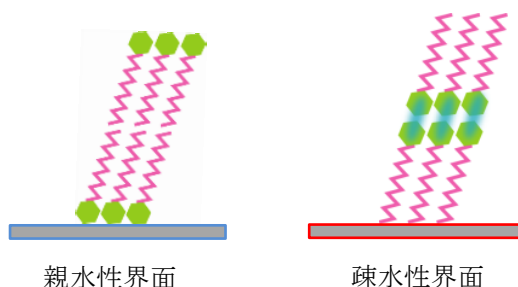


Fig.3-4 Interaction between substance and substrate interface

続いて Fig.3-5 に試料質量に対して相転移エンタルピー( $\Delta H$ )と相転移エントロピー( $\Delta S$ )をプロットした結果を示す。固相転移エンタルピー・固相転移エントロピーは質量に依存せず一定の値を取ったが、融解エンタルピー・融解エントロピーは質量 0.03 mg 以下で減少した。質量 0.03 mg 以上の平均エンタルピーは、固相転移が 23.9 kJ/mol で融解が 42.5 kJ/mol であった。この値は、バルク試料の冷却過程で得られた固相転移エンタルピー(23.9 kJ/mol)と結晶化エンタルピー(42.1 kJ/mol)と良く一致した。また、融解時のエントロピー変化( $\Delta S$ )は配置、配向、コンホメーションそれぞれのエントロピー変化の和として次式で表すことが出来る<sup>(1)</sup>。

$$\Delta S = \Delta S_{pos} + \Delta S_{or} + \Delta S_{conf}$$

$\Delta S_{pos}$  は配置のエントロピー変化、 $\Delta S_{or}$  は配向のエントロピー変化、 $\Delta S_{conf}$  はコンホメーションのエントロピー変化を表す。この 3 つの秩序は融点近傍の温度域で劇的な変化をすることが観測されている<sup>(2)</sup>。融解エントロピーが低下した低質量側の膜厚が薄い液体は配向やコンホメーションが基板界面で受ける相互作用により制限された状態にあり、構造化した液体状態になっている可能性がある。そのため、自由度が少なく融解エントロピーが低下したと考えられる。

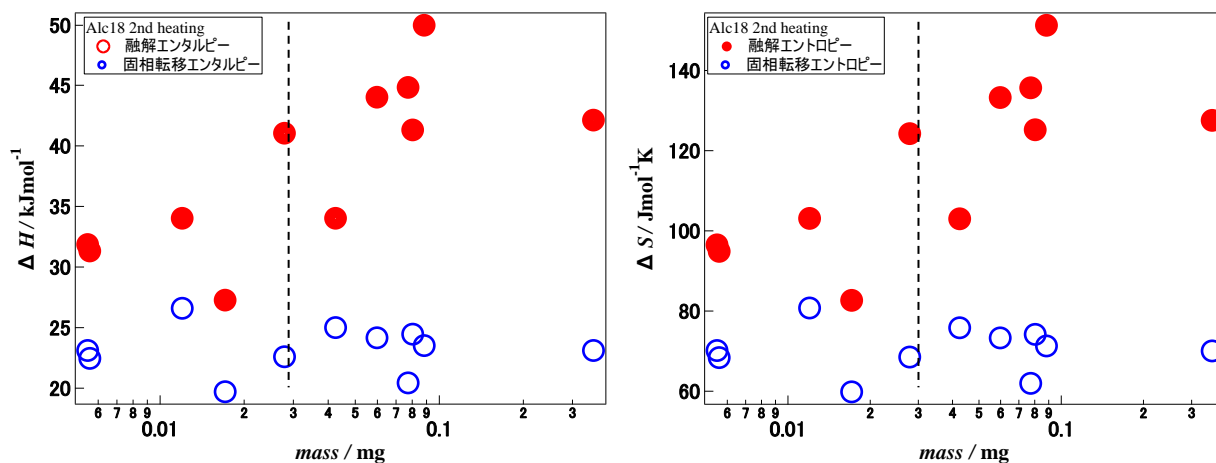


Fig.3-5 Relationship between  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and sample mass on heating



### 3-2-3. 冷却過程の相転移挙動

次に、各試料基板を用いたときの冷却過程の DSC 曲線を Fig.3-6 に示す。バルクと同様に等方性液体から  $\alpha$  晶への結晶化と  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移の 2 つの発熱ピークを観察した。M-1 を用いた場合の DSC 曲線ではピーク形状が他と異なったことから、溶媒をキャストした際の基板への溶液の広がり方が Al-1, Al-3 と異なる可能性がある。そのため厚さが均一ではなく部分的に結晶化が進行し、きれいなシングルピークにならなかったと考えられる。Al-3 では固相転移温度に大きなバラつきがあり、研磨剤自体の影響が出てしまった可能性がある。

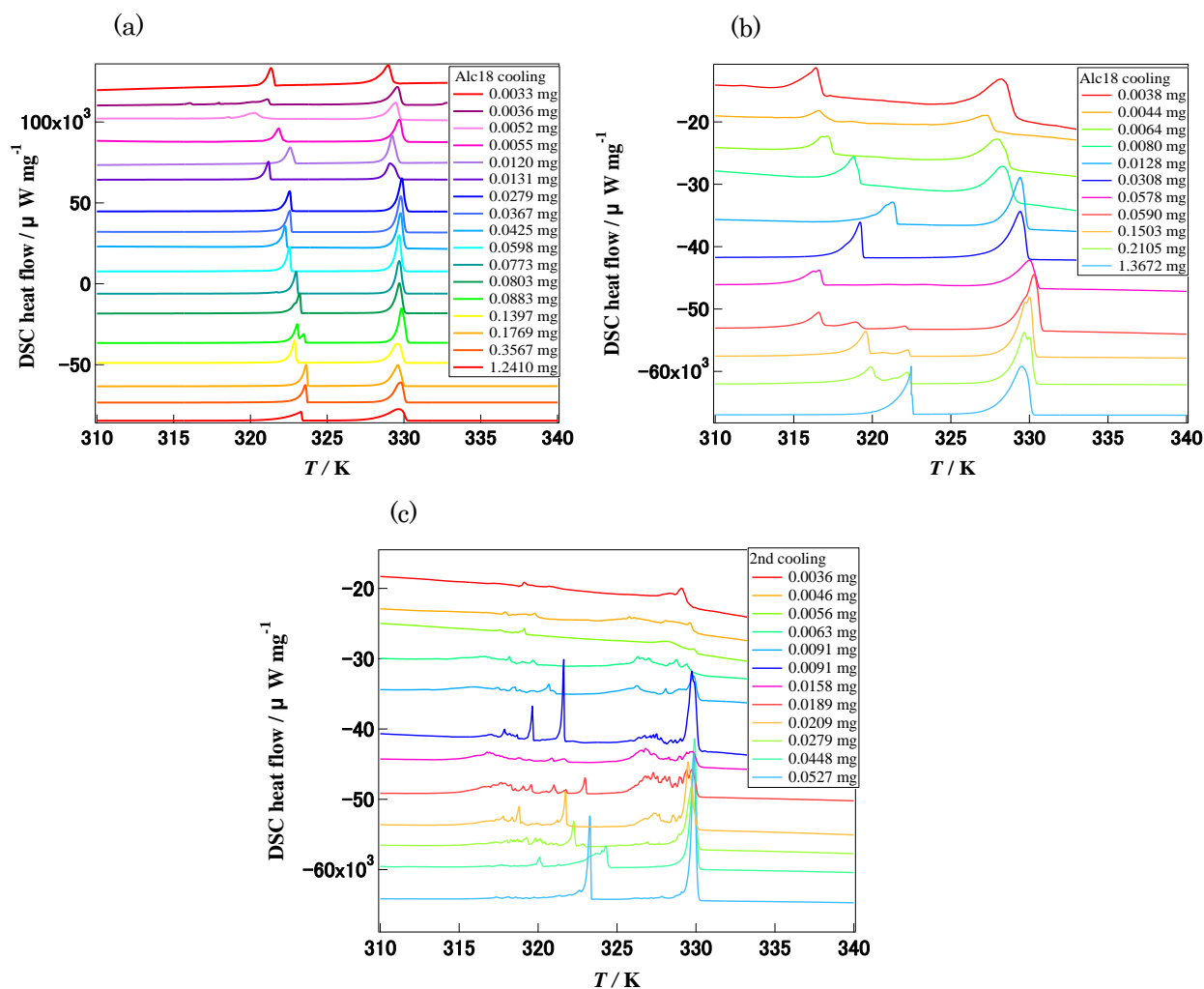


Fig.3-6 DSC cooling curves of Al vessel(a), Al vessel(surface polished)(b) and mica(c)

DSC 曲線で観察された結晶化ピーク、固相転移ピークそれぞれの立ち上がり温度を試料質量に対してプロットした結果を Fig.3-7 に示す。その結果、固相転移温度( $T_s$ )は結晶化温度( $T_c$ )よりも試料質量の影響を大きく受けることがわかった。特に疎水性界面を持つ Al-3 では親水性界面を持つ他の試料基板と比較して大きく  $T_s$  が低下した。

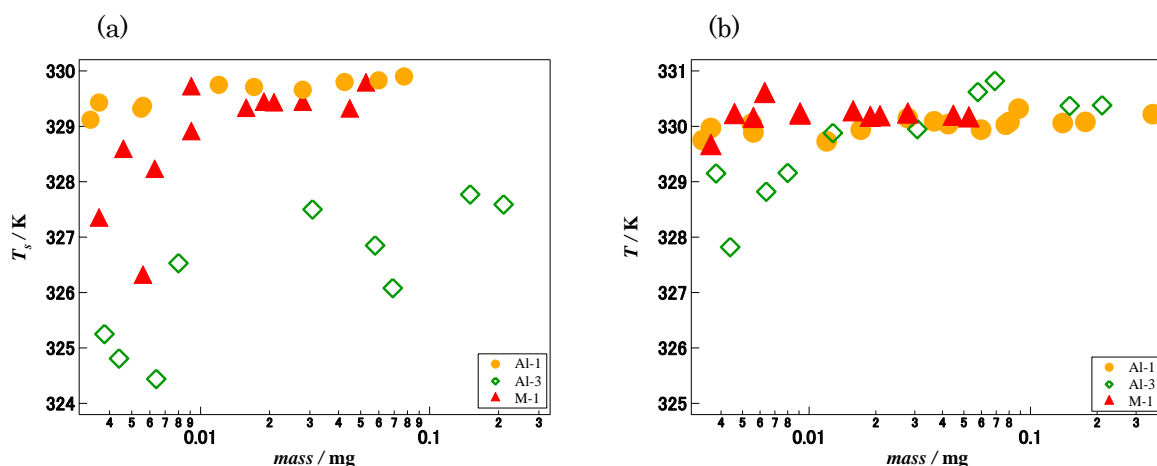


Fig.3-7 Relationship between  $T_s$ (a),  $T_c$ (b) and sample mass on cooling

冷却過程では固相転移と結晶化の 2 つのピークが明確に分離したため、結晶化エンタルピー( $\Delta H_1$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_2$ )の評価を行った。Fig.3-8 に  $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$  の比( $\Delta H_2/\Delta H_1$ )を試料質量に対してプロットした結果を示す。通常形成した結晶に対して一定の割合の結晶が固相転移するため、 $\Delta H_2/\Delta H_1$  は一定になるはずである。しかし試料質量が少なくなることによって比が変化し、固相転移エンタルピーが大きく減少した。つまり  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移しない結晶が存在していることが示唆された。各試料基板でも同様の結果となり、基板の極性は影響しないことがわかった。

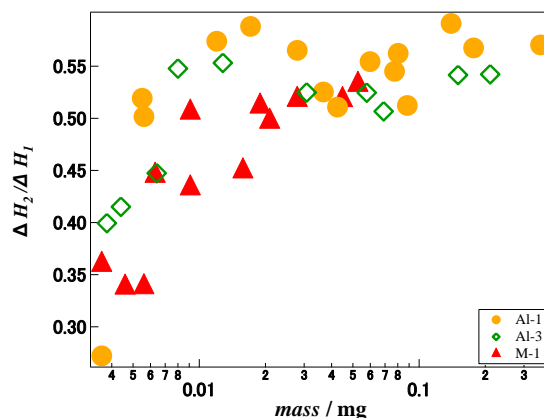


Fig.3-8 Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass on cooling

#### 3-2-4. 微量質量での冷却過程の相転移

炭素数 18 の長鎖アルコール薄膜において微量質量での DSC 測定を行い、基板界面の効果を検討した。空気界面がある試料(基板界面と空気界面が存在)と空気界面がない試料(基板界面のみ存在)の DSC 曲線を比較することで評価した。得られた冷却過程の DSC 曲線を Fig.3-9 に示す。その結果、同程度の試料質量でも、空気界面がない試料においてのみ結晶化・固相転移ピークが観察されなかった。このことから、基板界面が結晶化を阻害していることが示唆された。

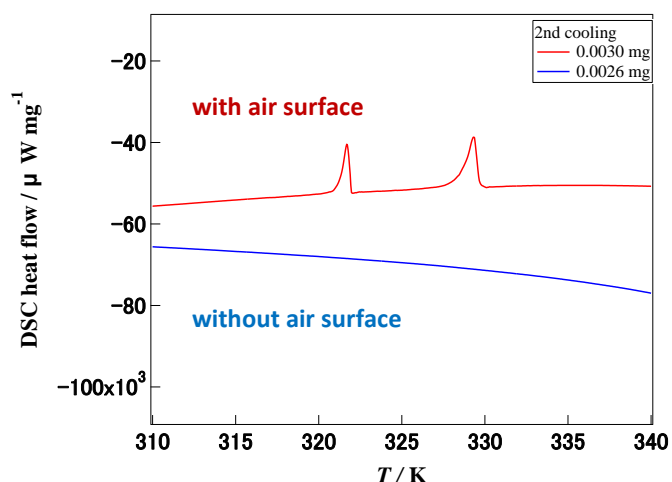


Fig.3-9 DSC cooling curves for sample with and without air surface of Alc18 thin film

結晶化が起こらなくなる試料質量(膜厚)を決定するために、微量質量で Alc17, Alc18 薄膜の DSC 測定を行った結果をそれぞれ Fig.3-10、Fig.3-11 に示す。Fig.3-10 からわかるように、Alc17 薄膜では空気界面がある試料では 0.0020 mg 以下で、空気界面がない試料では 0.0022 mg 以下で結晶化が起こらなくなった。それに対して、Alc18 薄膜では空気界面がある試料は 0.0018 mg 以下で、空気界面がない試料は 0.0024 mg 以下で結晶化が起こらなくなることがわかった。空気界面がある試料でも、膜厚が薄くなるほど基板からの相互作用を強く受け、結晶化が阻害されることが示唆された。

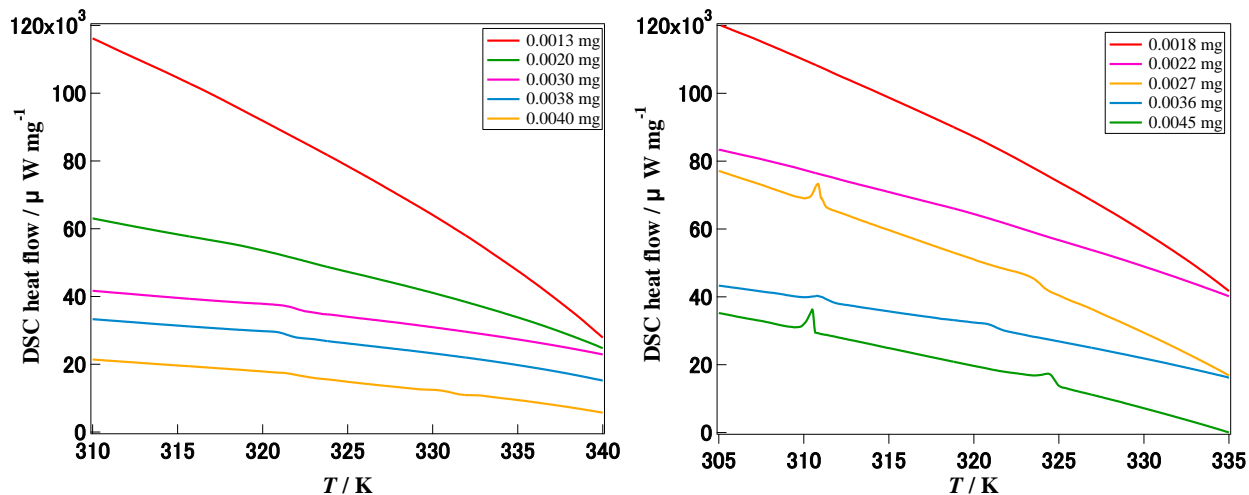


Fig.3-10 DSC cooling curves for sample with(a) and without(b) air surface of AlC17 thin film

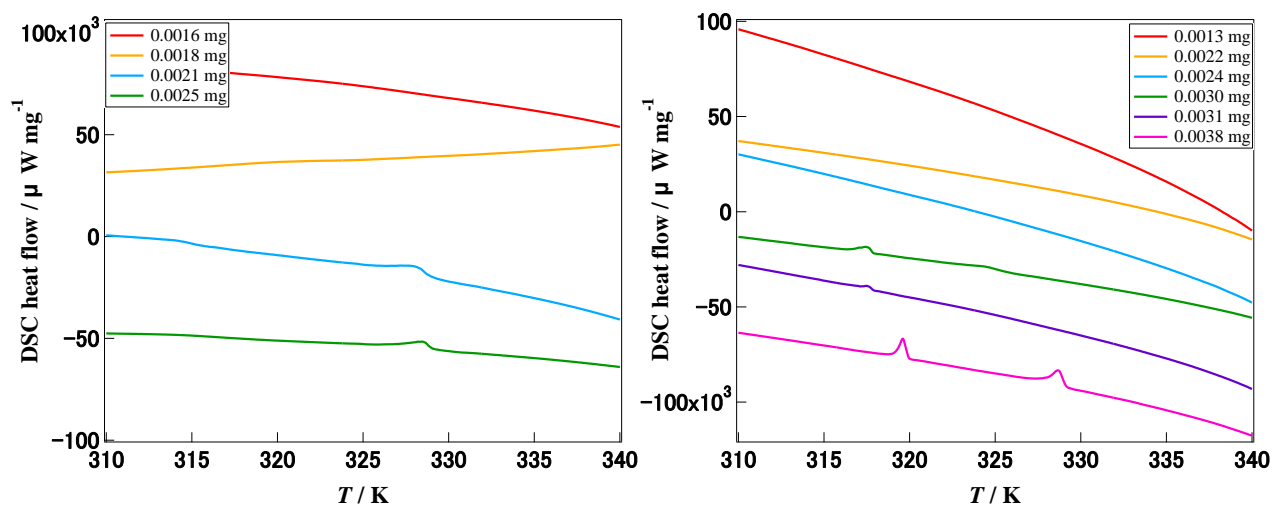


Fig.3-11 DSC cooling curves for sample with(a) and without(b) air surface of AlC18 thin film

### 3-3. TG-DTA 測定

#### 3-3-1. 実験

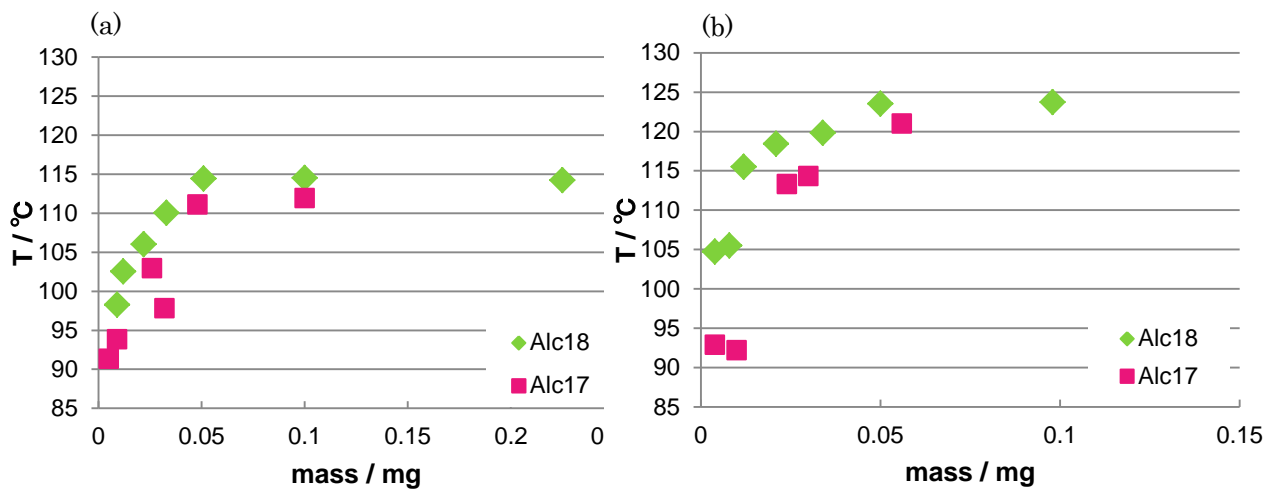
炭素数 17 の 1-ヘプタデカノール(以後 Alc17)と炭素数 18 の 1-オクタデカノール(以後 Alc18)の市販品(東京化成工業株式会社、純度 98 %)をヘキサン溶液から 3 回再結晶し、純度 99.6 %以上の試料を用いた。0.1~2 wt%のヘキサン溶液を作成し、マイクロピペッターで 1~10  $\mu\text{L}$  ずつ各試料基板にキャストした。試料基板としては直径 5 mm $\Phi$  のアルミ製試料容器(親水性表面、以後 Al パン)と薄く剥離したマイカ(親水性表面)の 2 種類を用いた。各試料基板に溶媒をキャストしたのち、TG 内で溶媒蒸発させ、質量が一定になったところで測定を開始した。TG-DTA 測定には、日立ハイテクサイエンス社製 TG/DTA7200 を使い、温度範囲 25~150 $^{\circ}\text{C}$ 、走査速度 5 K/min、窒素雰囲気下で昇温・冷却を行った。接触角測定には株式会社ミヨシの USB 顕微鏡 UK-02 を使い、室温で測定を行った。基板として Al パンとマイカを用いた。

#### 3-3-2. 試料質量に対する蒸発温度

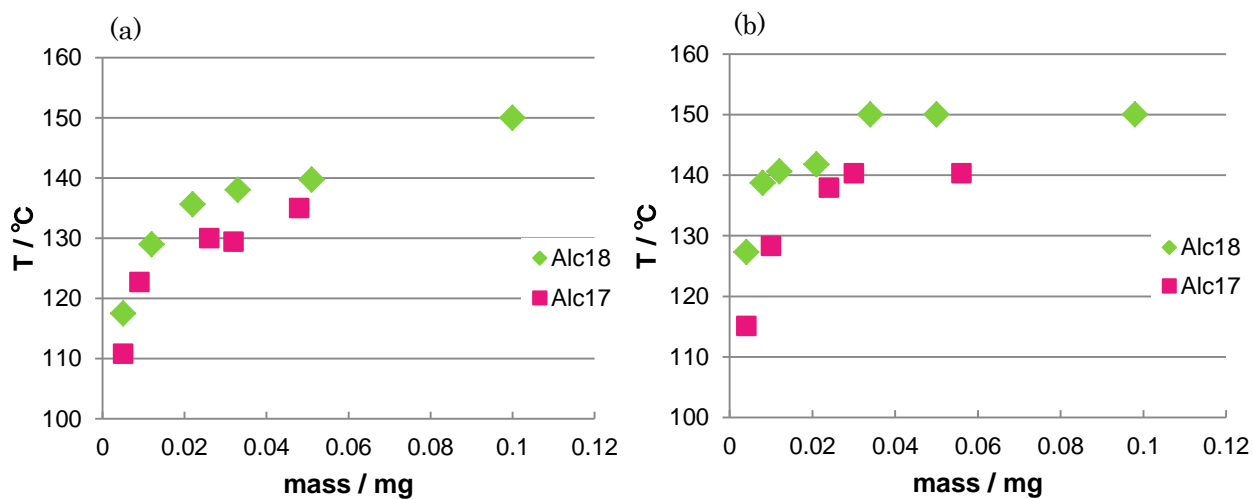
Fig.3-12 に Alc17、Alc18 の試料質量に対する蒸発開始温度をプロットした。(a)が Al パン、(b)がマイカを試料基板として用いたときの結果になる。蒸発開始温度は結晶の最上層部分の蒸発温度と考えられ、試料質量の減少に伴い蒸発開始温度は低温側へシフトした。これは第 2 章で述べたように、AFM 観察から試料質量が少ないほど(膜厚が薄いほど)微小な結晶が支配的であることが明らかになった。つまり液滴サイズが小さいほど周りから受ける力が弱くなるので、低質量側の方が蒸発しやすいと考えられる。

続いて、Fig.3-13 に Alc17、Alc18 の試料質量に対する蒸発終了温度をプロットした。先ほどと同様に(a)が Al パン、(b)がマイカを試料基板として用いたときの結果になる。蒸発終了温度は基板に密着した結晶層の部分の蒸発温度と考えられ、同じ試料質量で比較するとマイカを用いたときの方が蒸発終了温度は高いことがわかった。このことから、マイカは Al パンよりもアルコール分子との相互作用が強く働いている、つまり親和性が強いことが示唆された。

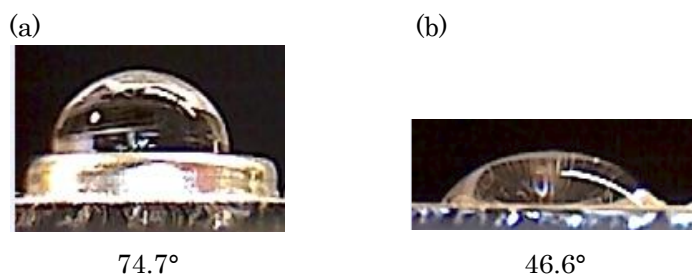
これを確認するために、各基板に水を滴下して接触角の測定を行った。接触角が大きい場合にはぬれにくく基板との親和性が低いことになるが、接触角が小さい場合にはぬれやすく基板との親和性が高いことになる。Fig.3-14 に測定結果を示したように、接触角は Al パン、マイカそれぞれ 74.7 $^{\circ}$ 、46.6 $^{\circ}$  であることがわかった。したがってマイカの方が親水性は強く、強い相互作用が働くことが示唆され、これは TG 測定の結果と一致した。



**Fig.3-12** Relationship between evaporating start temperature and sample mass for Al vessel(a) and mica(b)



**Fig.3-13** Relationship between evaporating end temperature and sample mass for Al vessel(a) and mica(b)



**Fig.3-14** Contact angle when water drop to substrates : Al vessel(a) and mica(b)

### 3-4. まとめ

本章では DSC 測定により長鎖アルコール薄膜の相転移に対する基板界面の効果を検討し、さらに TG-DTA 測定によって長鎖アルコール分子と基板との相互作用を評価した。融解や結晶化の過程では基板の影響をほとんど受けないが、固相転移は試料質量や基板の影響を強く受けることが明らかになった。疎水性基板では固相転移温度は大きく低温側へシフトし、固相転移が起こりやすいことが示唆された。また微量質量の薄膜試料を DSC 測定した結果から、試料質量が減少する(膜厚が薄くなる)と冷却過程で結晶化ピークが観察されず、基板界面が結晶化を阻害することが示唆された。

基板として Al パン、マイカの 2 種類を用いて TG 測定を行った結果、マイカの方が溶液の蒸発終了温度が高かった。これはアルコール分子との相互作用が、マイカは Al パンよりも強いことを意味し、接触角測定からもマイカの方が水との親水性が高く、強い基板との相互作用が働いていることを確認した。DSC 測定ではマイカと Al パンで大きな違いは出なかったが、TG 測定では異なる結果が得られた。

#### 参考文献

- (1) A. R. Ubbelohde, The Molten State of Matter, Melting and Crystal Structure, John Wiley & Sons (1978)
- (2) H. Yoshida, *Thermochimica Acta* 267, 239 (1995)



## 4 章 相転移に対する空気界面の効果

### 4.1 はじめに

高分子は基板界面からの相互作用を受けるだけでなく、空気界面の影響も受ける。高分子薄膜では空気界面に親水性成分や低分子量成分が凝集することが報告されている。また空気界面では高分子鎖の分子運動が活発になると考えられていて、薄膜になるほど種々の物性に表面自由エネルギーの効果が現れ、空気界面の影響を無視できなくなる。

本章では、空気界面の有無が相転移に及ぼす影響を DSC 測定により検討した。また薄膜の GISAXS 測定により薄膜中の低温安定相結晶の確認を行った。

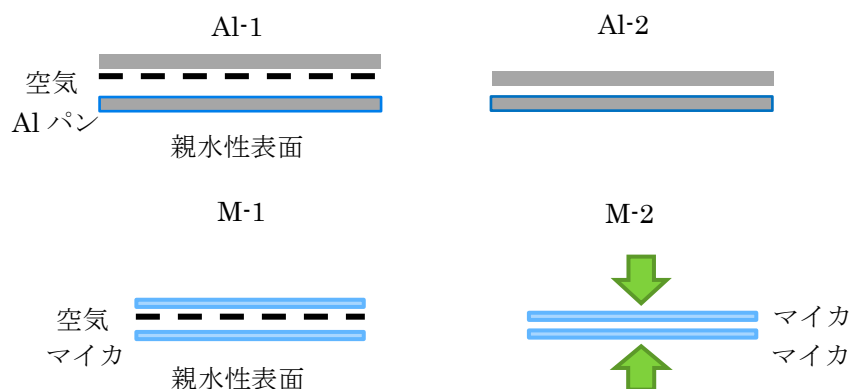
### 4.2 実験

#### 4.2.1 試料・測定

市販品である炭素数 16~19 の 1-ヘキサデカノール(Alc16)、1-ヘプタデカノール(Alc17)、1-オクタデカノール(Alc18)、1-ノナデカノール(Alc19)をヘキサンから 3 回再結晶し、純度 99.6 %以上の試料を用いた。0.1~2 wt%のヘキサン溶液を作成し、マイクロピペットで 1~10  $\mu\text{L}$  ずつ各試料基板にキャストし、室温で 24 時間乾燥させることで薄膜を作成した。試料基板として、DSC 測定には表面がアロジン処理された親水性表面の直径 5 mm $\Phi$  アルミ製試料容器(Al パン)と薄く剥離して 5 mm 角に切ったマイカを使用し、GISAXS 測定にはシリコン基板を用いた。Al パン、マイカに溶液をキャスト後にフタを密着させない場合(Al-1,M-1)と、溶液をキャスト後に熔融状態で加圧密着した場合(Al-2,M-2)を作成した(Fig.4-1)。Al-1 と M-1 は空気界面が存在するが、Al-2 と M-2 は空気界面が存在しないと考えられる。この 2 つの条件で DSC 測定を行い、相転移挙動を比較することで空気界面の効果を検討した。また、Alc18 と Alc19 の 0.005 mg 薄膜試料の GISAXS 測定により結晶形の確認を行った。

DSC 測定には日立ハイテックスサイエンス社製の電気冷却機付高感度 DSC(DSC7000X)を用い、試料質量 3  $\mu\text{g}$ ~1 mg、温度範囲 293~353 K、走査速度 5 K/min、窒素雰囲気下で 2 回昇温・冷却を繰り返して測定を行った。試料質量は電子天秤(ザルトリウス社 Supermicro)を用いて測定した。

GISAXS 測定には高輝度光科学研究センター SPring-8 の FSBL03XU 斜入射 X 線回折法を用い、波長 0.1 nm<sup>-1</sup>、カメラ長 2031 nm で測定した。コラーゲンを標準試料として用い、散乱ベクトル  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  の補正を行った。



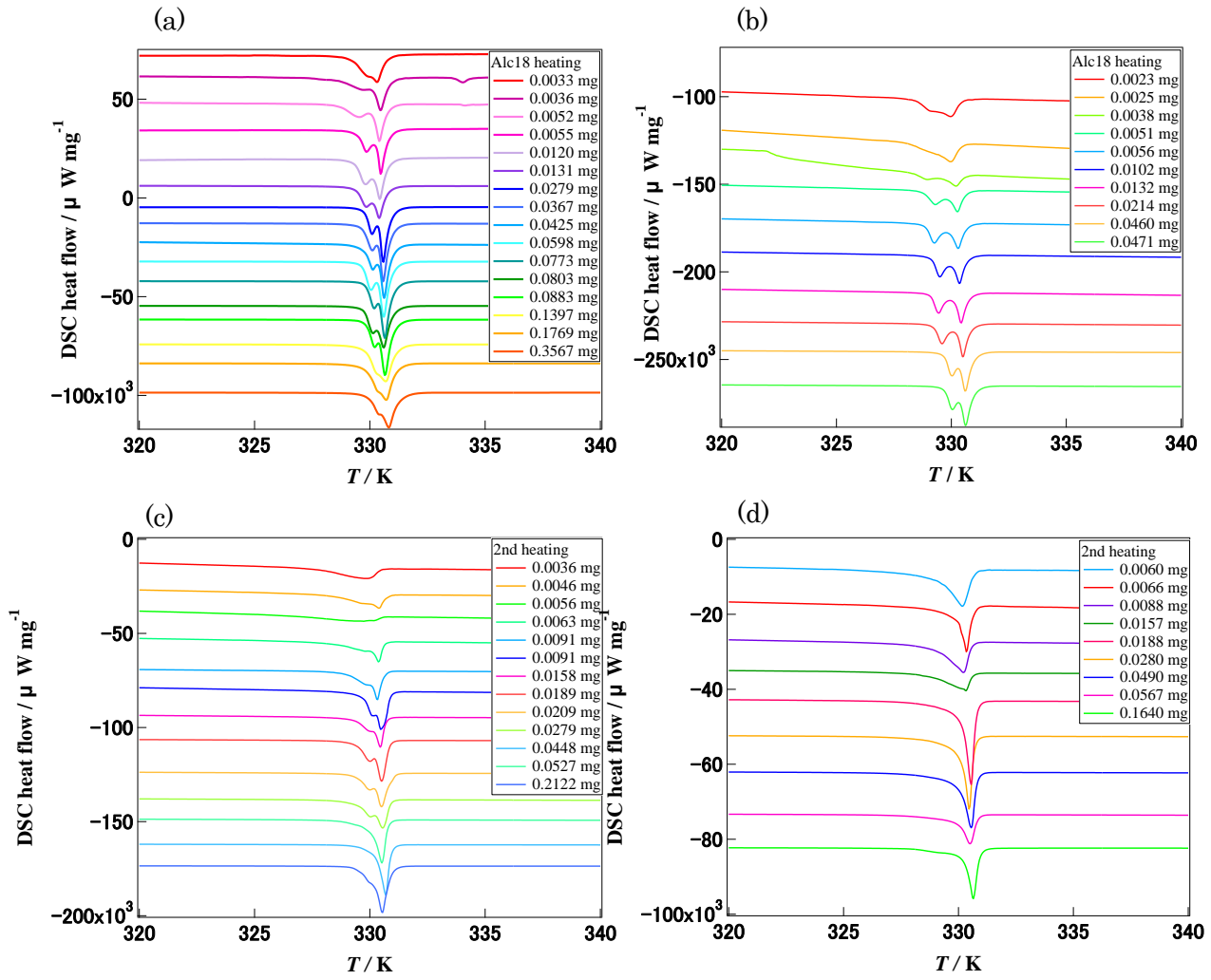
**Fig.4-1** Sample substrates for DSC measurement

### 4.3 偶数アルコールの相転移

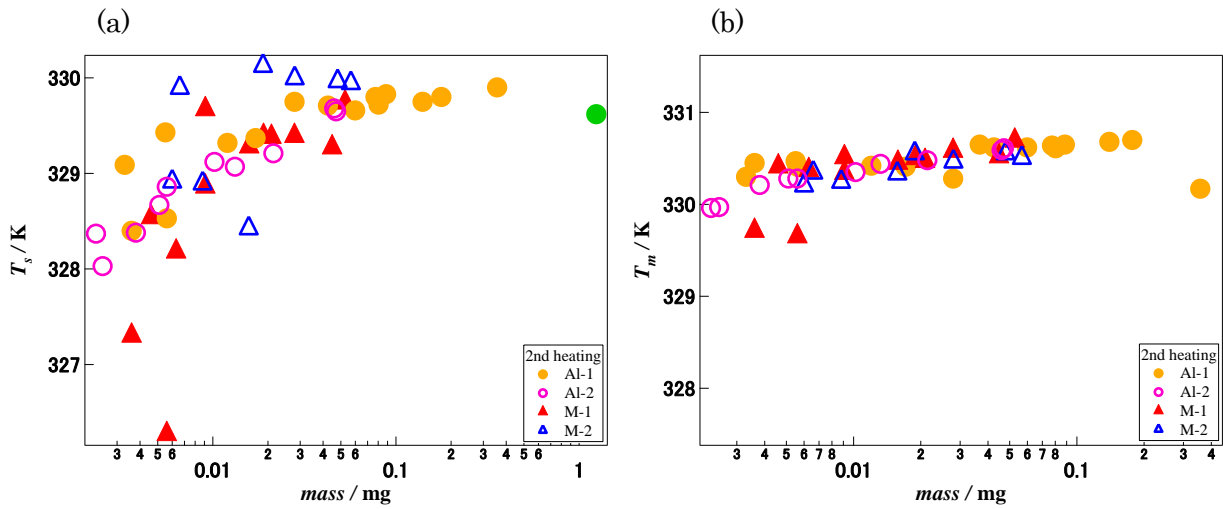
#### 4.3.1 Alc18 薄膜の昇温過程の相転移

各試料基板を用いたときの Alc18 薄膜の昇温過程の DSC 曲線を Fig.4-2 に示す。この DSC 曲線は試料質量で規格化を行っているため、ピーク形状で比較することが可能である。それぞれ  $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶への固相転移と  $\alpha$  晶の融解の 2 つの吸熱ピークが観察された。各試料基板を用いた場合ではピーク形状が少し異なり、M-2 では固相転移と融解は重なり合ったシングレットのピークとして観察された。昇温速度を  $0.5 \text{ K/min}$  以下で測定しても、固相転移と融解の吸熱ピークを完全に分離することは出来なかった。

試料質量に対して固相転移温度( $T_s$ )と融点( $T_m$ )をプロットした結果を Fig.4-3 に示す。 $T_s$  と  $T_m$  はピークの立ち上がり温度を読みプロットした。その結果、 $T_s$  は  $T_m$  と比較して試料質量減少に伴い大きく低温側へシフトした。質量  $0.03 \text{ mg}$  以上の試料の  $T_s$  と  $T_m$  の平均値は  $329.6 \text{ K}$ 、 $330.1 \text{ K}$  でバルク試料の  $T_s(329.8 \text{ K})$ 、 $T_m(330.4 \text{ K})$  と良く一致した。各試料基板では同様の傾向が見られたことから、基板界面の効果や空気界面の有無は相転移温度に影響しないことが示唆された。またマイカでは相転移温度にばらつきがあったが、これはマイカを剥離して使っているため 1 枚 1 枚の厚みが異なり、熱伝導度に違いが生じたためと考えられる。



**Fig.4-2** DSC heating curves of Alc18 with air surface (A-1(a), M-1(c)) and without air surface (Al-2(b), M-2(d))



**Fig.4-3** Relationship between  $T_s$ (a),  $T_m$ (b) and sample mass on heating  
circle: Al vessel, triangle: mica, closed: with air surface , open: without air surface

#### 4.3.2 Alc16 薄膜の昇温過程の相転移

各試料基板を用いたときの Alc16 薄膜の昇温過程の DSC 曲線を Fig.4-4 に示す。Alc16 では Al-1 と Al-2 のみ用いて検討を行っている。Alc18 薄膜と同様に  $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶への固相転移と  $\alpha$  晶の融解の 2 つの吸熱ピークが連続して観察された。また試料質量が増加するほど、バルクと同様にシングレットピークとして観察され、薄膜になるほど固相転移温度が低下していることがわかる。

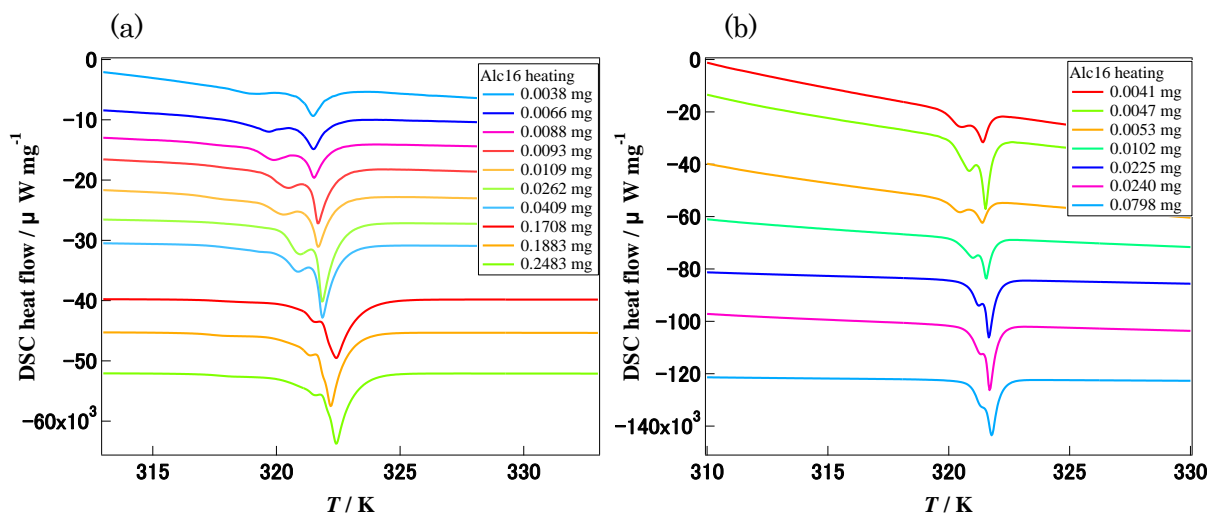


Fig.4-4 DSC heating curves of Alc16 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

Fig.4-5 に固相転移温度( $T_s$ )と融点( $T_m$ )を試料質量に対してプロットした結果を示す。 $T_m$  の低温シフトはわずかであったが、 $T_s$  は試料質量減少に伴い 2~4 K 低下した。試料質量が減少、つまり薄膜になるほど表面自由エネルギーの効果が大きくなり  $T_s$  が低下したと考えられる。

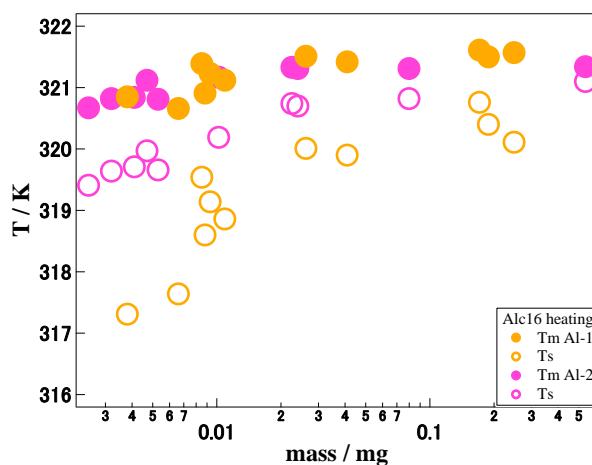
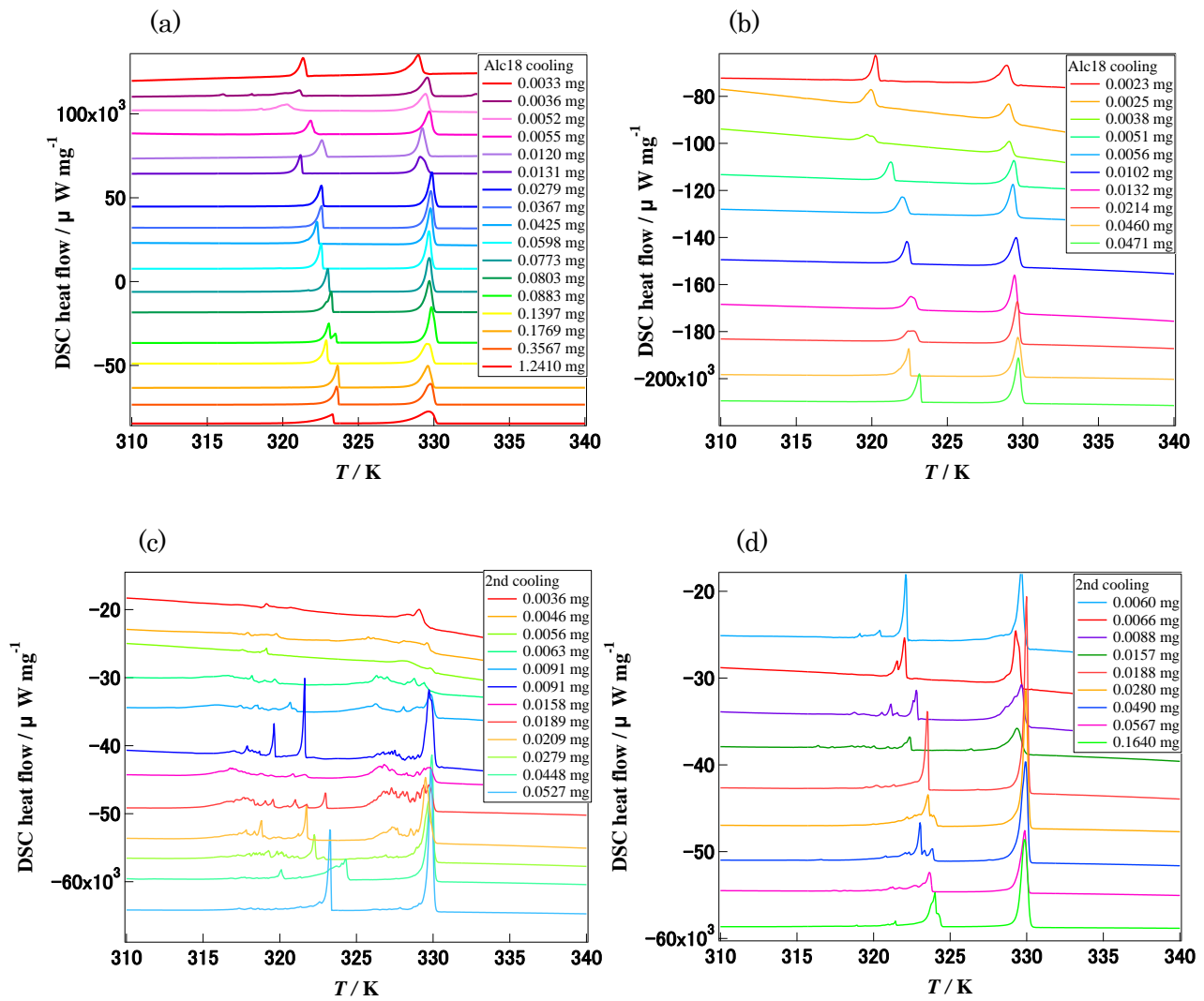


Fig.4-5 Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on heating

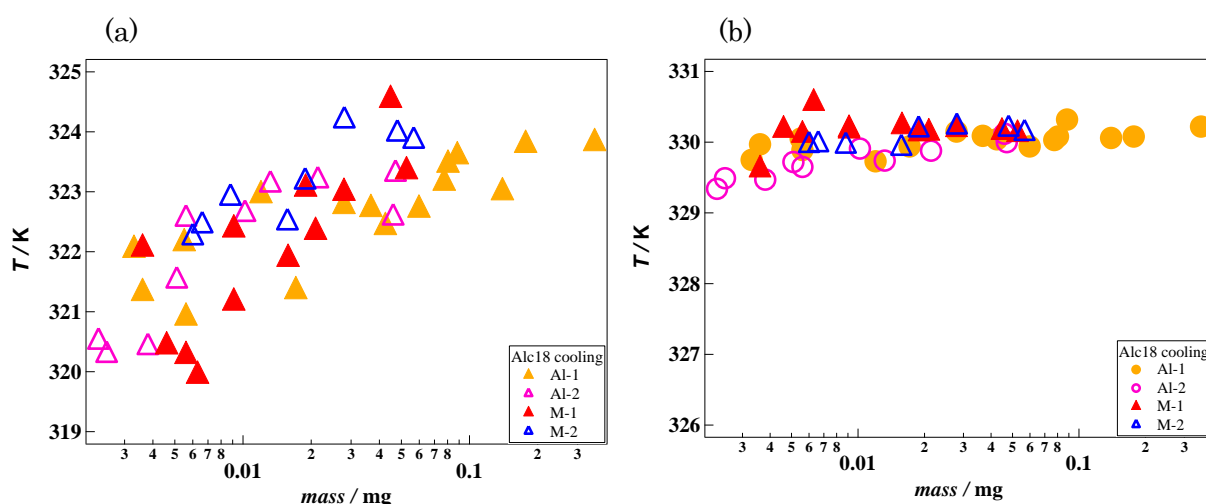
#### 4.3.3 Alc18 薄膜の冷却過程の相転移

各試料基板を用いたときの Alc18 薄膜の冷却過程の DSC 曲線を Fig.4-6 に示す。この DSC 曲線は試料質量で規格化を行っているため、ピーク形状で転移エンタルピーを比較することが可能である。330 K 付近に  $\alpha$  晶の結晶化と 320~325 K 付近に  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移の 2 つの発熱ピークが観察された。空気界面の有無でピーク形状に差は見られなかった。



**Fig.4-6** DSC cooling curves of Alc18 with air surface (Al-1(a), M-1(c)) and without air surface (Al-2(b), M-2(d))

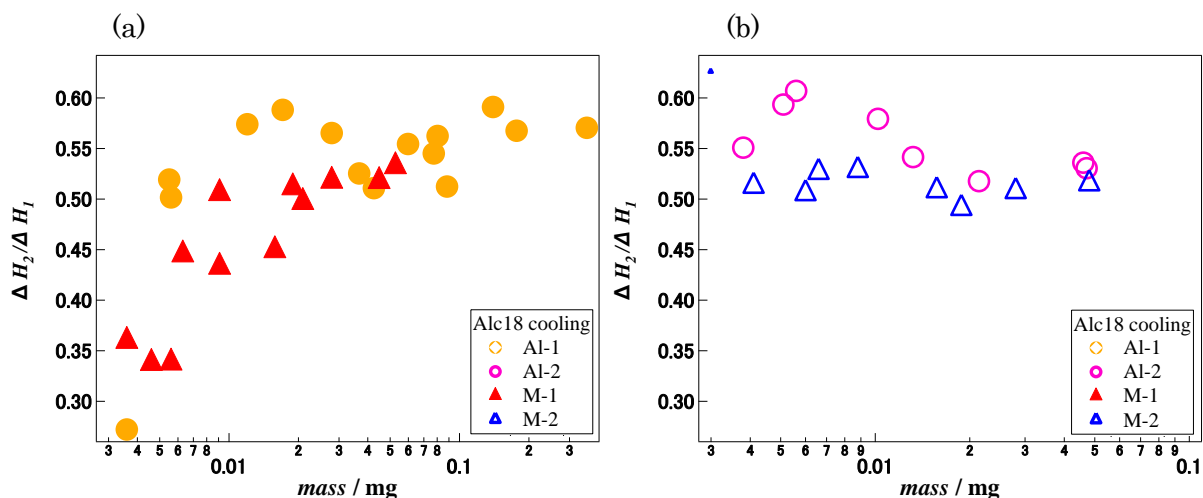
Fig.4-7 に結晶化温度( $T_c$ )と固相転移温度( $T_s$ )の立ち上がり温度を試料質量に対してプロットした結果を示す。 $T_s$  は試料質量減少に伴い 0.03 mg 以下で低温側へシフトした。これは薄膜になるほど基板界面の効果により分子の拡散距離が短くなる。つまり結晶サイズが小さくなり、結晶表面の自由エネルギーの割合が大きくなるために  $T_s$  が低下したと考えられる。 $T_c$  には質量(膜厚)依存性は観察されずシフトは見られなかった。また空気界面の有無で違いはなく、冷却過程の相転移温度には空気界面の影響はないことが示唆された。



**Fig.4-7** Relationship between  $T_s$ (a),  $T_c$ (b) and sample mass on cooling  
circle: Al vessel, triangle: mica, closed: with air surface, open: without air surface

次に、冷却過程では固相転移と結晶化の2つのピークが明確に分離したため、結晶化エンタルピー( $\Delta H_1$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_2$ )の評価を行った。Fig.4-8 に各試料基板を用いたときの  $\Delta H_1$  と  $\Delta H_2$  の比( $\Delta H_2/\Delta H_1$ )を試料質量に対してプロットした結果を示す。通常形成した結晶に対して一定の割合の結晶が固相転移するため、この  $\Delta H_2/\Delta H_1$  比は一定になる。

(a)に示した空気界面がある Al-1 と M-1 では、質量 0.01 mg 以下で大きく  $\Delta H_2/\Delta H_1$  が減少し、およそ半分の結晶が固相転移していないことがわかった。一方、空気界面がない Al-2 と M-2 では試料質量に関わらず  $\Delta H_2/\Delta H_1$  は一定の値をとり、全結晶が固相転移をした。つまり、空気界面が存在する場合のみ  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移しない結晶が存在することが示唆された。この要因としては、空気界面付近では分子運動が活発であるため、分子内回転の自由度を持つ  $\alpha$  晶の回転が止まりにくく、分子内回転の自由度を持たない  $\gamma$  晶への固相転移が起こりにくくなったと考えられる。またこの固相転移しなくなる膜厚は AFM 解析よりおよそ 130 nm 以下であることが明らかになった。

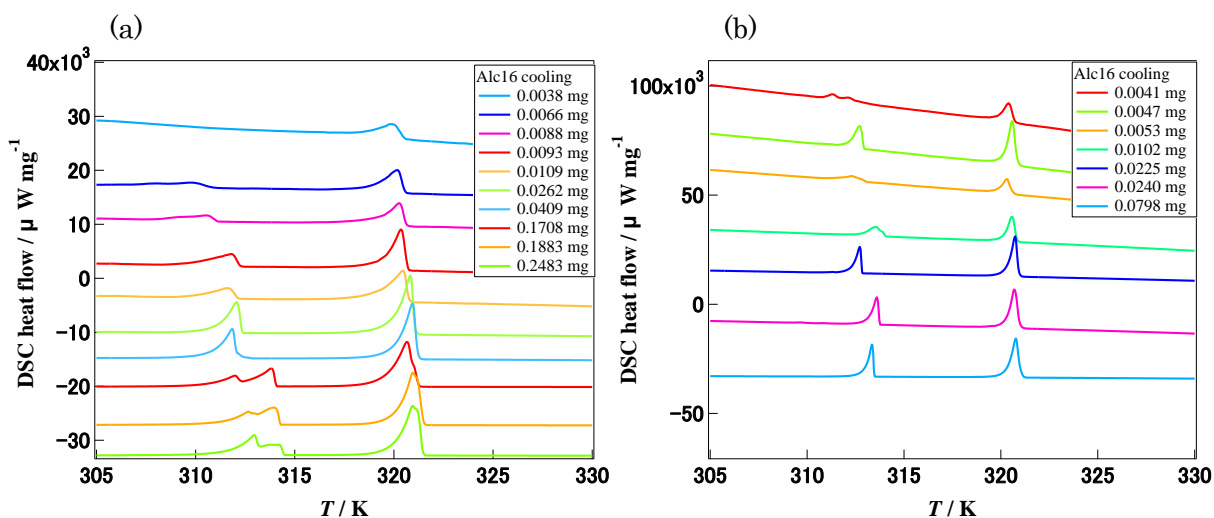


**Fig.4-8** Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass on cooling  
circle: Al vessel, triangle: mica, closed: with air surface , open: without air surface

$\gamma$ 晶の  $d(001)=3.1$  nm から 130 nm の結晶厚みは 40 層程度になる。Fig. 4-8 のエンタルピー比から半分の結晶が固相転移しないことから、空気界面側からの 20 層程度の結晶が表面の影響を受けていると考えられる。

#### 4.3.4 Alc16 薄膜の冷却過程の相転移

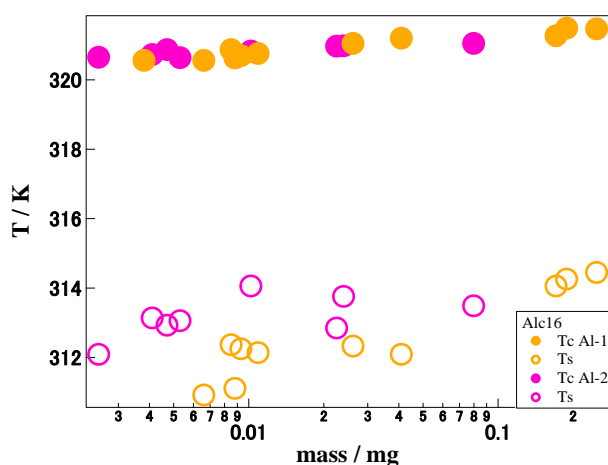
Alc16 薄膜の冷却過程の DSC 曲線を Fig.4-9 に示す。330 K 付近に  $\alpha$  晶の結晶化と 320~325 K 付近に  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移の 2 つの発熱ピークが観察された。また固相転移ピーク形状が、試料基板として Al-1 を用いたときの方がブロードであることがわかった。



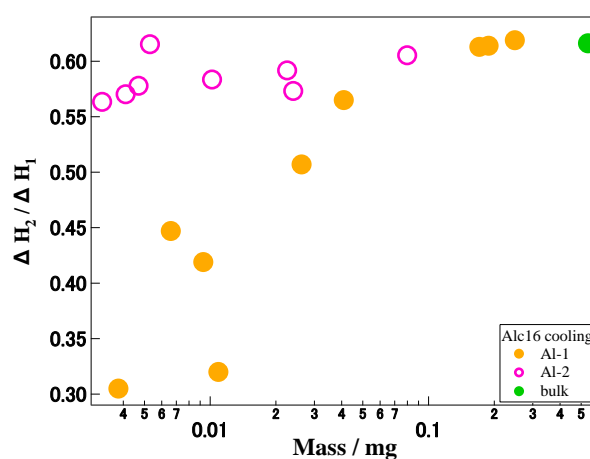
**Fig.4-9** DSC cooling curves of Alc16 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

結晶化温度( $T_c$ )と固相転移温度( $T_s$ )を試料質量に対してプロットすると Fig.4-10 のようになる。 $T_c$  には温度依存性は観察されなかったが、 $T_s$  は試料質量減少に伴いおよそ 2 K 低下した。また Alc18 薄膜と同様に空気界面の有無で違いはなく、冷却過程の相転移温度には空気界面の影響はないことが示唆された。

続いて、結晶化エンタルピー( $\Delta H_1$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_2$ )の比( $\Delta H_2/\Delta H_1$ )を試料質量に対してプロットした結果を Fig.4-11 に示す。Alc18 薄膜と同様に、空気界面がある Al-1 では試料質量減少に伴い  $\Delta H_2/\Delta H_1$  は低下したが、空気界面がない Al-2 では  $\Delta H_2/\Delta H_1$  は一定で、バルクと同様に全結晶が固相転移した。このことから偶数アルコールにおいて、空気界面が  $\alpha$ - $\gamma$  固相転移を阻害することが示唆された。



**Fig.4-10** Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on cooling



**Fig.4-11** Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass on cooling



## 4.4 奇数アルコールの相転移

### 4.4.1 Alc17 薄膜の昇温過程の相転移

各試料基板を用いたときの Alc17 薄膜の昇温過程の DSC 曲線を Fig.4-12 に示す。Alc17 では Al-1 と Al-2 のみ用いて検討を行っている。この DSC 曲線は試料質量で規格化を行っているため、ピーク形状で比較することが可能である。それぞれβ晶から α 晶への固相転移と α 晶の融解の 2 つの吸熱ピークが分離して観察された。

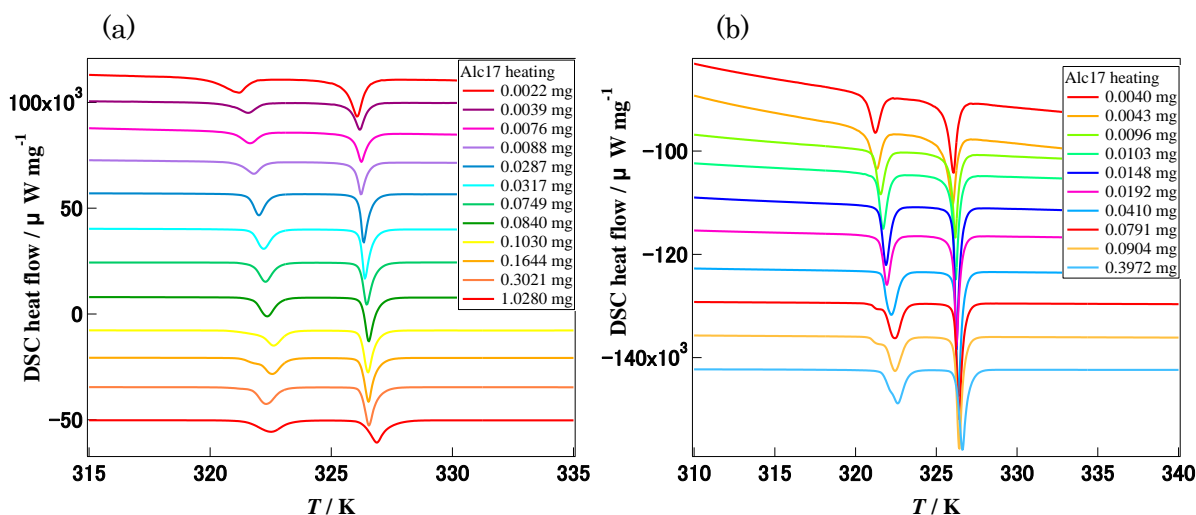


Fig.4-12 DSC heating curves of Alc17 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

Fig.4-13 に試料質量に対して固相転移温度( $T_s$ )と融点( $T_m$ )をプロットした結果を示す。 $T_s$  と  $T_m$  はピークの立ち上がり温度を読みプロットした。 $T_m$  はわずかな低温シフトであったが、 $T_s$  は試料質量減少に伴い大きく低温側へシフトした。Al-1 と Al-2 は同様の傾向を示し、空気界面の有無は相転移温度には影響しないことが示唆された。

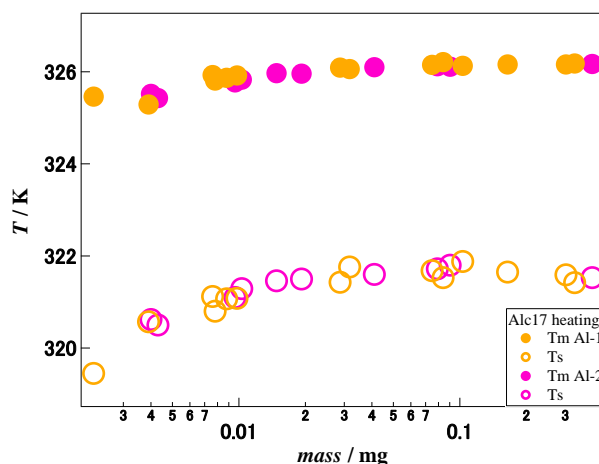


Fig.4-13 Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on heating

#### 4.4.2 Alc19 薄膜の昇温過程の相転移

各試料基板を用いたときの Alc19 薄膜の昇温過程の DSC 曲線を Fig.4-14 に示す。Alc19 でも Al-1 と Al-2 のみ用いて検討を行っている。Alc17 薄膜と同様にβ晶から α 晶への固相転移と α 晶の融解の 2 つの吸熱ピークが観察された。

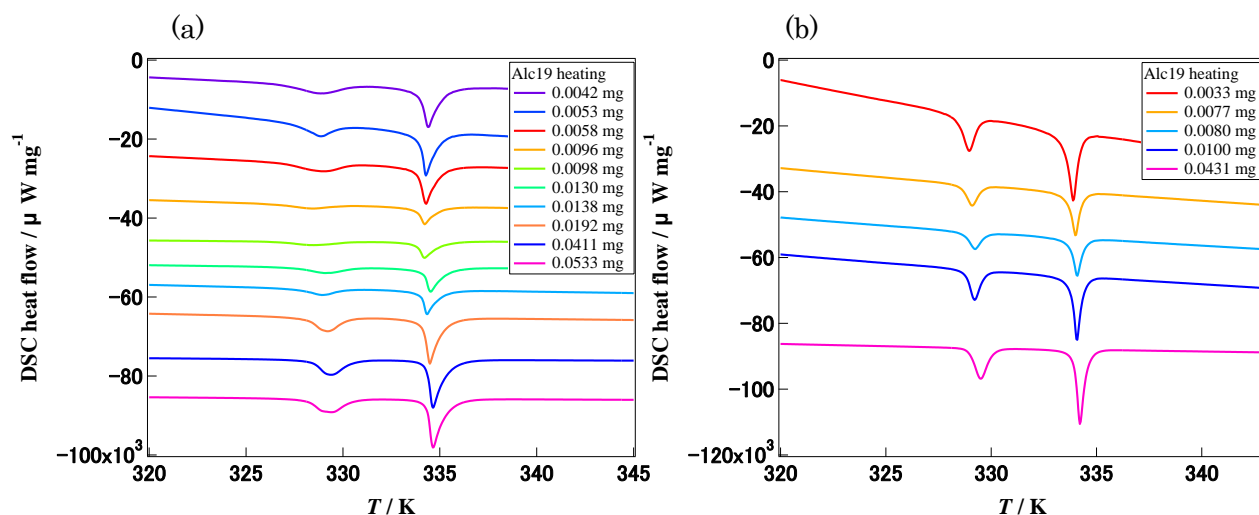


Fig.4-14 DSC heating curves of Alc19 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

固相転移温度( $T_s$ )と融点( $T_m$ )を試料質量に対してプロットした結果を Fig.4-15 に示す。Al-1 では  $T_m$  と比較して  $T_s$  は試料質量減少に伴い大きな低下を示した。試料質量が減少するほど、つまり膜厚が薄くなるほど表面・界面の影響を受けて相転移温度が低下したと考えられる。Al-2 ではサンプル数が少なくシフトの傾向がわかりにくいだが、相転移温度はわずかな低温シフトを示した。

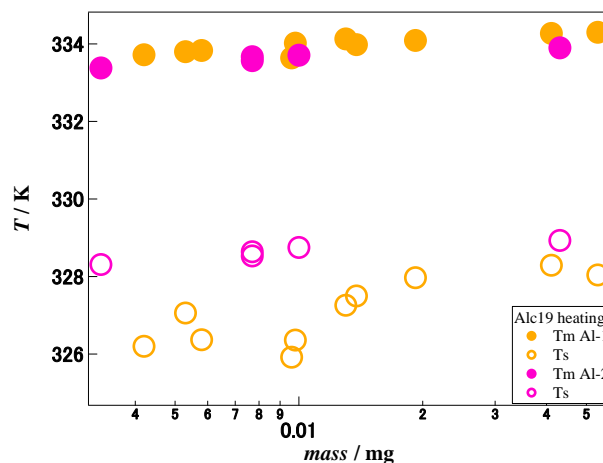


Fig.4-15 Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on heating

#### 4.4.3 Alc17 薄膜の冷却過程の相転移

Fig.4-16に試料基板としてAl-1とAl-2を用いたときのAlc17薄膜の冷却過程のDSC曲線を示す。このDSC曲線は試料質量で規格化を行っているため、ピーク形状で転移エンタルピーを比較することが可能である。325 K付近に $\alpha$ 晶への結晶化と310~320 Kに $\alpha$ 晶から $\beta$ 晶への固相転移の2つの発熱ピークを観察した。質量0.03 mgで固相転移温度が大きく低下し、偶数アルコール薄膜とは異なる傾向が観察された。

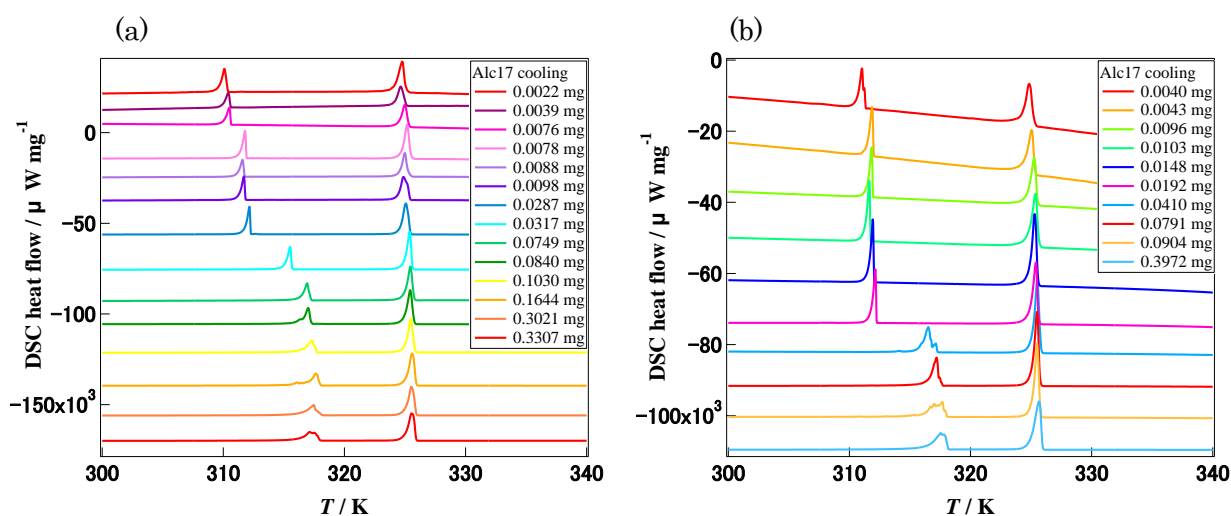


Fig.4-16 DSC cooling curves of Alc17 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

Fig.4-17に結晶化温度( $T_c$ )と固相転移温度( $T_s$ )の立ち上がり温度を試料質量に対してプロットした結果を示す。 $T_c$ はほとんど一定の値を取り、質量(膜厚)依存性は観察されなかった。 $T_s$ は質量0.1 mg以下で低下し始め、0.03 mg以下で大きく低温側へシフトした。Al-1とAl-2で同様の傾向が見られ、空気界面の有無は相転移温度に影響しないことが示唆された。そのため、基板界面の影響により相転移温度は低下したと考えられる。

続いて、偶数アルコール薄膜と同様に冷却過程の相転移エンタルピーを評価した。結晶化エンタルピー( $\Delta H_1$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_2$ )の比( $\Delta H_2/\Delta H_1$ )を試料質量に対してプロットした結果をFig.4-18に示す。その結果、偶数アルコールとは異なり、空気界面があるAl-1でも空気界面がないAl-2でも $\Delta H_2/\Delta H_1$ は試料質量に関わらず一定の値を示し、全結晶が $\alpha$ 晶から $\beta$ 晶へ固相転移していることがわかった。

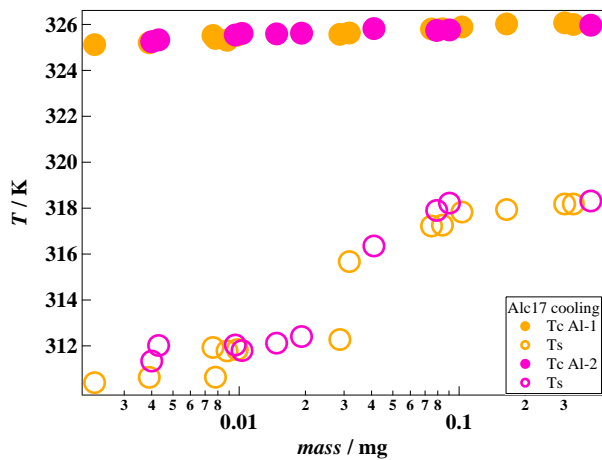


Fig.4-17 Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on cooling

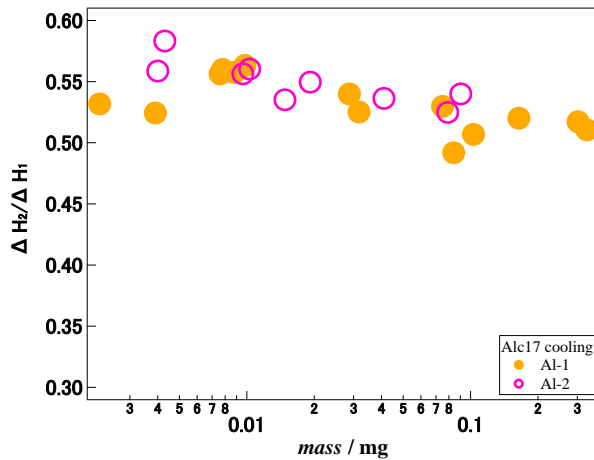


Fig.4-18 Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass on cooling

#### 4.4.4 Alc19 薄膜の冷却過程の相転移

Fig.4-19 に Alc19 薄膜の冷却過程の DSC 曲線を示す。325 K 付近に  $\alpha$  晶への結晶化と 310~320 K に  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶への固相転移の 2 つの発熱ピークを観察した。試料基板として Al-1 と Al-2 を用いた場合では異なったピーク形状が観察された。

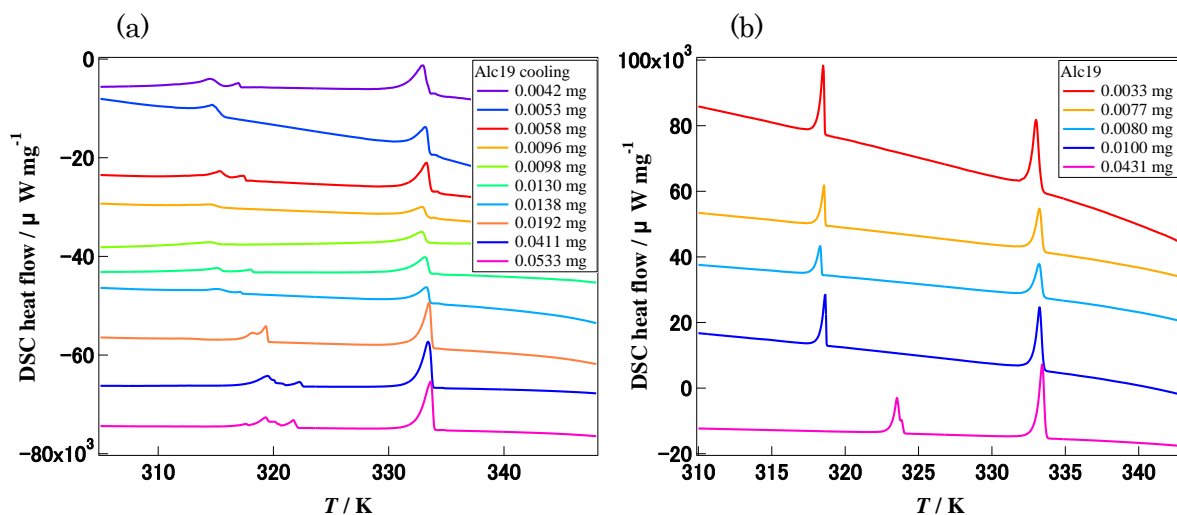


Fig.4-19 DSC cooling curves of Alc19 with air surface Al-1(a) and without air surface Al-2(b)

Fig.4-20 に結晶化温度( $T_c$ )と固相転移温度( $T_s$ )を試料質量に対してプロットした結果を示す。 $T_c$  にほぼ変化はなく、 $T_s$  のみ試料質量の影響を受けて低温側へシフトした。また質量 0.03 mg 以下で大きく減少することがわかった。

次に結晶化エンタルピー( $\Delta H_1$ )と固相転移エンタルピー( $\Delta H_2$ )の比( $\Delta H_2/\Delta H_1$ )を試料質量に対してプロットした結果を Fig.4-21 に示す。Alc17 薄膜と同様に、空気界面がある Al-1 と空気界面がない Al-2 どちらの場合も試料質量に関わらずバルクと同様に  $\Delta H_2/\Delta H_1$  は一定の値を取った。このことから、空気界面は奇数アルコールには影響しないが、偶数アルコールの  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移を阻害することが示唆された。

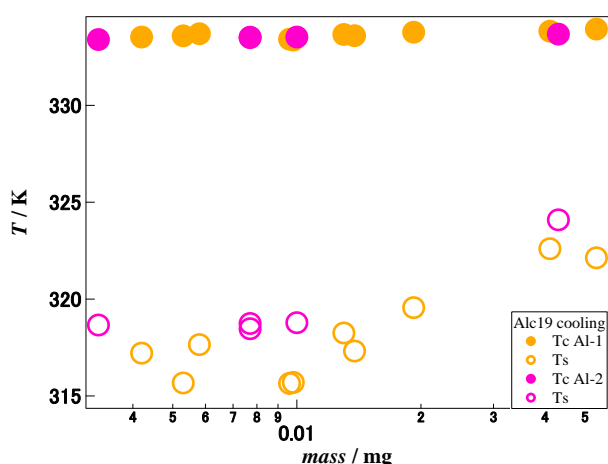


Fig.4-20 Relationship between  $T_s$ ,  $T_m$  and sample mass on cooling

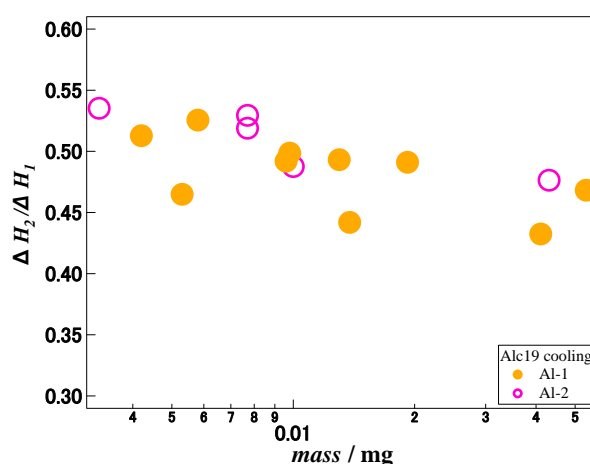


Fig.4-21 Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass on cooling

偶数アルコールと奇数アルコールは低温安定結晶構造が異なり、前者は分子鎖が結晶 ab 面の垂線から  $50^\circ$  傾いた  $\gamma$  晶を形成するのに対し、後者は分子鎖が結晶 ab 面に垂直に配列した  $\beta$  晶を形成する。またこの 2 つの結晶形は異なる水素結合の配向を持ち、 $\gamma$  晶ではすべての炭素-酸素結合がトランスコンホメーションを示すが、 $\beta$  晶では炭素-酸素結合の半数がトランスコンホメーションで残りがゴーシュコンホメーションとなり、2 種類の配向が存在することが明らかになっている<sup>(1)</sup>。空気界面が偶数アルコールに強く影響を及ぼしたのは、偶奇で異なる結晶構造へ固相転移することや基板上での結晶の積層構造が異なることが要因として考えられる。第 2 章で述べたように、偶数で固相転移が起こりにくくなる 0.005 mg 薄膜試料は基板に対して平行に積層した単結晶が観察されたのに対して、奇数では様々な方向のラメラが積層したような多結晶構造が観察された。偶数では膜厚 130 nm 以下で固相転移しなくなり、これは  $\gamma$  晶 30~35 層分に相当する。つまり基板側の約 15 層が固相転移し、空気層側の約 15 層が固相転移しないと考えられる。

## 4.5 GISAXS 測定による結晶形の確認

### 4.5.1 偶数アルコール薄膜

Alc18 薄膜試料の GISAXS 二次元画像と面外方向ラインプロファイルを Fig.4-22 と Fig.4-23 にそれぞれ示す。(a)は溶媒キャストにより作成した試料(溶液結晶化試料)で、(b)は溶液結晶化試料を一度 DSC 中で昇温・冷却して再結晶化させた試料(冷却結晶化試料)である。二次元画像では面外方向に複数の回折スポットを確認でき、高配向の層構造を形成していることがわかった。また高次数ピークまで確認できることから高度な秩序構造であると考えられる。面外方向の回折が溶液結晶化試料ではスポットであるのに対し、冷却結晶化試料ではアーク状であることから、後者の層構造は配向に乱れを含む構造であることが示唆された。二次元画像と面外方向ラインプロファイルから、冷却結晶化試料でも  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶の 2 種類の回折が観察され、 $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶の共存が確認できた。つまり DSC 測定の結果と同様に  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移しない結晶が存在することが示された。

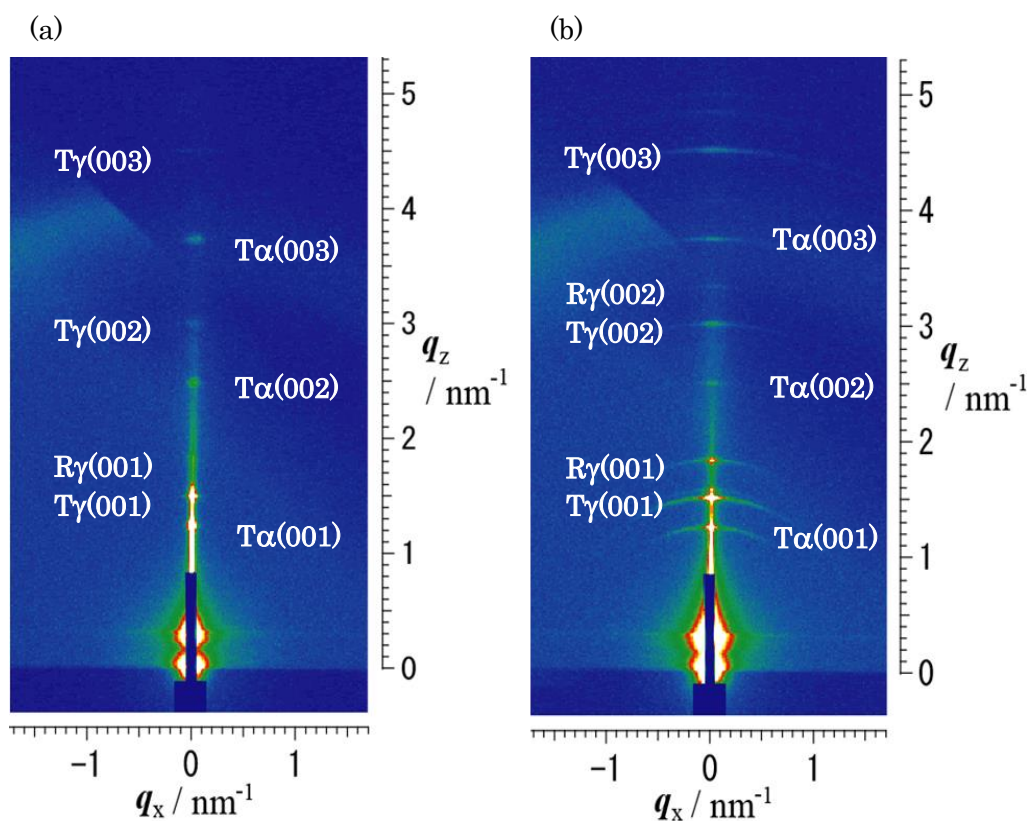


Fig.4-22 GISAXS two dimensional images of Alc18 thin film for solution casting sample(a) and cooling crystallized sample(b)

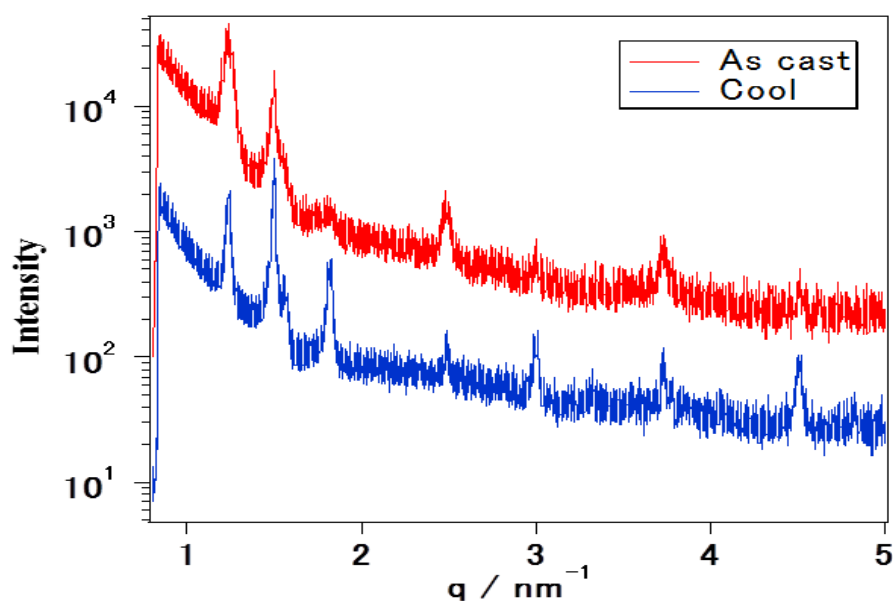
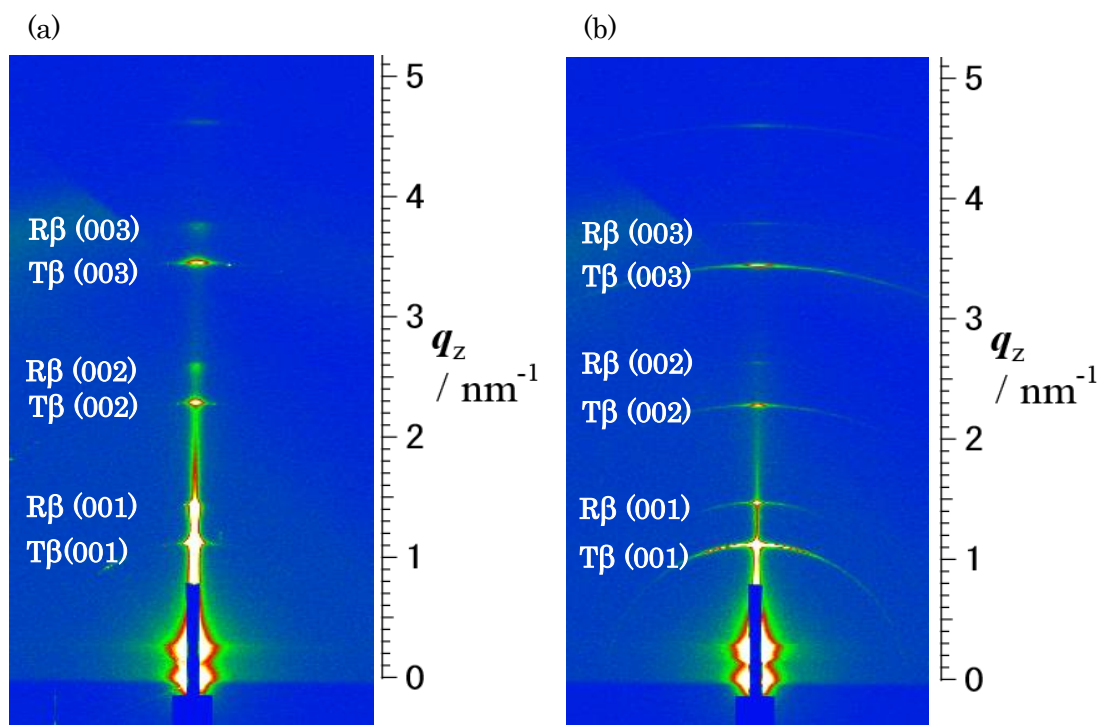


Fig.4-23 Out of plane direction line profile of solution casting sample(red line) and cooling crystallized sample(blue line)

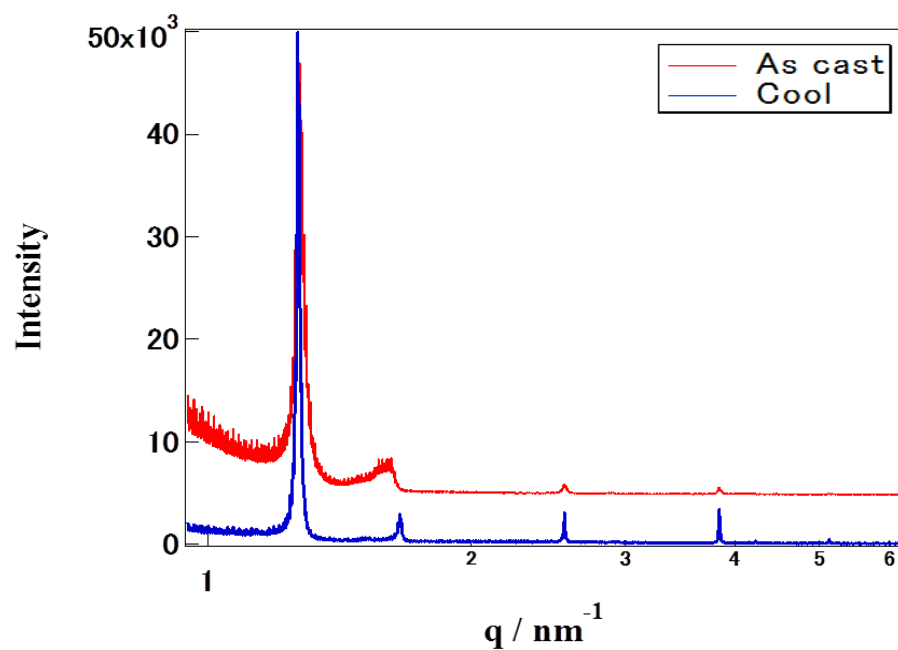
#### 4.5.2 奇数アルコール薄膜

Alc19 薄膜試料の GISAXS 二次元画像と面外方向ラインプロファイルを Fig.4-24 と Fig.4-25 にそれぞれ示す。(a)は溶媒キャストにより作成した試料(溶液結晶化試料)で、(b)は溶液結晶化試料を一度 DSC 中で昇温・冷却して再結晶化させた試料(冷却結晶化試料)である。Alc18 薄膜と同様に、二次元画像から高配向の層構造を形成し、高度な秩序構造であることが考えられる。そして回折スポットの指数付けを行うことで $\beta$ 晶の反射と透過のピークを確認できた。ラインプロファイルからも確認できるように、結晶形は $\beta$ 晶 1 つのみであることがわかった。これは DSC 測定の結果と一致し、奇数アルコールでは全結晶が $\alpha$ 晶から $\beta$ 晶へ固相転移していることが示された。





**Fig.4-24** GISAXS two dimensional images of Alc19 thin film for solution casting sample(a) and cooling crystallized sample(b)



**Fig.4-25** Out of plane direction line profile of solution casting sample(red line) and cooling crystallized sample(blue line)

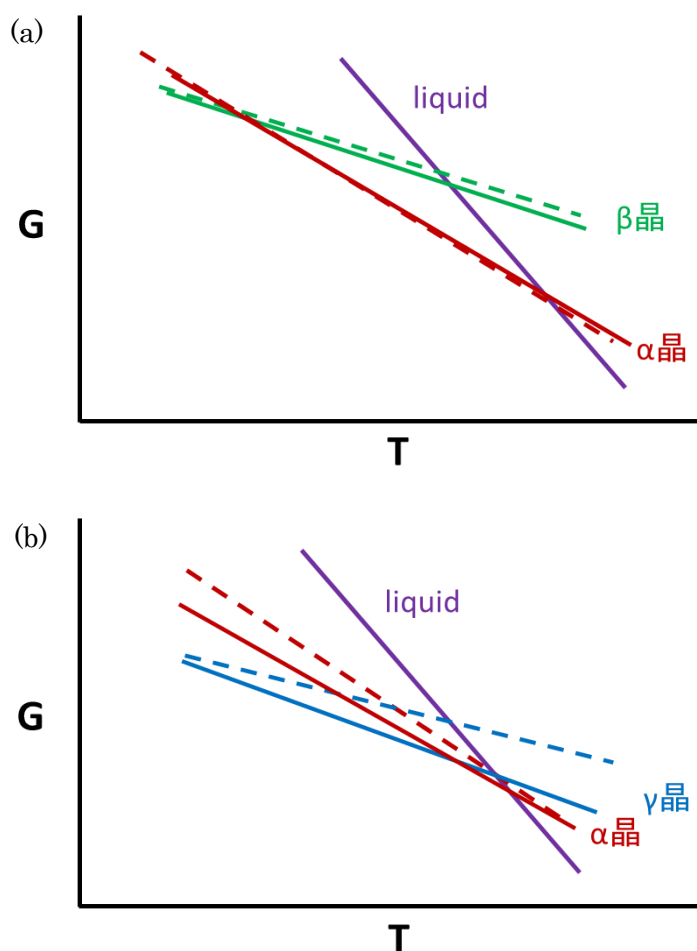


#### 4-6. ギブスエネルギーの温度変化

ギブスエネルギーは $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  と表される。 $\Delta H$  は転移エンタルピー、 $T$  は転移温度、 $\Delta S$  は転移エントロピーを表す。温度と圧力一定の場合、反応はギブスエネルギーが減少する方向に自発的に進行する。反応が自発的であるということは、エンタルピーは正であるがギブスエネルギーは負であることを示す。つまり系のエントロピーが増加してエンタルピーを上回るほどになる<sup>(2)</sup>。

DSC 測定から得られた転移温度、転移エンタルピーから転移エントロピーを算出することで、Fig.4-26 のような各相のギブスエネルギー図を導いた。(a)は Alc17 試料、(b)は Alc18 試料、実線がバルク試料、点線が薄膜試料を表す。

Alc17 ではバルク試料と薄膜試料で  $\Delta G$  にほとんど差は観察されなかったが、Alc18 では  $\Delta G$  が少し異なった。DSC 測定・GISAXS 測定から明らかになったように Alc18 では  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶が共存しており、冷却過程では半分の結晶が固相転移していない。つまり薄膜試料とバルク試料では固相転移する結晶の割合が異なるため、Alc18 では  $\Delta S$  が過大評価され  $\gamma$  晶の傾きが小さくなり、 $\Delta G$  に違いが出たと考えられる。



**Fig.4-26** Relationship between Gibbs energy and phase transition temperature  
(a)Alc17 sample, (b)Alc18 sample, solid line : bulk, dotted line : thin film

#### 4-7. まとめ

本章では DSC 測定により長鎖アルコール薄膜の相転移に対する空気界面の効果を検討し、さらに GISAXS によって結晶形の確認を行った。

昇温・冷却過程の固相転移温度は試料質量(膜厚)の影響を受けて、膜厚が薄くなるほど低温側へシフトしたが、融点や結晶化温度は大きく影響を受けなかった。また空気界面の有無による相転移温度の変化は観察されなかった。冷却過程では結晶化と固相転移のピークが明確に分離したので、試料質量に対して固相転移と結晶化のエンタルピー比をプロットして評価を行った。通常形成した結晶に対して一定の割合の結晶が固相転移するため、エンタルピー比は一定の値を取る。奇数アルコール薄膜では空気界面の有無に関わらず、エンタルピー比は一定で結晶化した全  $\alpha$  晶が  $\beta$  晶へと固相転移していることを確認した。一方、偶数アルコール薄膜では空気界面がない場合は全  $\alpha$  晶が  $\gamma$  晶へと固相転移していることがわかったが、空気界面がある場合にはおよそ半分の  $\alpha$  晶が固相転移していないことが示唆された。つまり、空気界面は偶数アルコールにのみ強く影響を及ぼし、 $\alpha$ - $\gamma$  固相転移を阻害することが明らかになった。

薄膜の GISAXS 測定からも、奇数試料は  $\beta$  晶の回折スポットのみ観察されたが、偶数試料では  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶の回折スポットが観察され 2 種類の結晶形が共存していることが確認された。固相転移しない  $\alpha$  晶が存在し、これは DSC 測定の結果と一致した。

偶数アルコールと奇数アルコールにおいて空気界面の効果で異なる結果が得られたのは、偶奇で異なる結晶構造へ固相転移することや基板上での結晶の積層構造が異なることが要因として考えられる。

#### 参考文献

- 1) M.Soutzidou, V-A. Glezakau, and K. Viras, J. Phys. Chem. B 106, 4405 (2002)
- 2) Peter Atkins, Julio de Paula 「アトキンス物理化学(上) 第 8 版」(東京化学同人)  
(2009)

## 5 章 DSC-FTIR 同時測定による結晶構造の解析

### 5.1 はじめに

これまでに、長鎖一級アルコールはバルク試料・薄膜試料ともに偶奇で異なる相転移挙動を示すことが明らかになった。DSC 測定からは固相転移や融解、結晶化のピークが観測されているが、それら相転移による結晶構造変化を観察していない。

本章では、長鎖アルキル基のメチレン( $\text{CH}_2$ )横揺れ振動によって生じる  $720\sim 730\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯と OH 伸縮振動に帰属される  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯に着目をして、DSC-FTIR 同時測定により炭素数 17 と 18 の長鎖一級アルコールの結晶構造変化および室温での結晶構造を検討した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料・測定

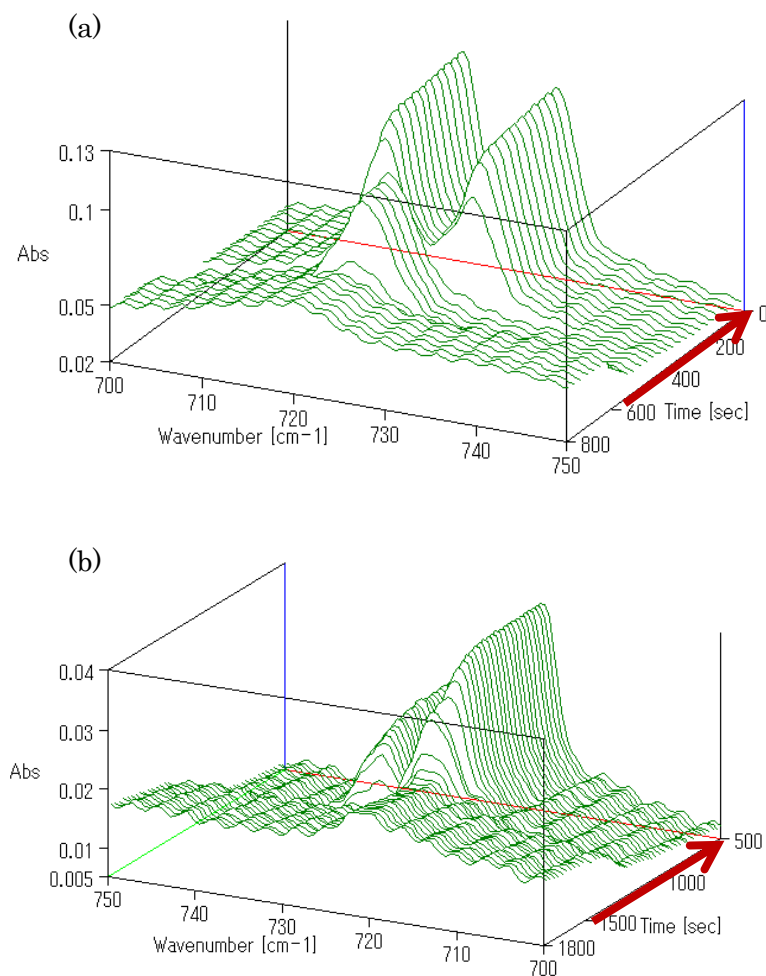
炭素数 17,18 の長鎖一級アルコール(Alc17,Alc18)を n-ヘキサンで 3 回再結晶したものを用いた。1.5~3 wt% のヘキサン溶液を作成し、マイクロピペッターで  $1\sim 2\text{ }\mu\text{L}$  を KBr 基板にキャストしたのち室温で乾燥させて薄膜を作成した。そして KBr 基板を被せ薄膜を挟んだ状態で IR 装置にセットし、測定を行った。

DSC-FTIR 同時測定には同時測定用 DSC を日本分光社製 FTIR620 に接続し、波数分解能  $2\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 16 回、温度範囲  $30\sim 60^\circ\text{C}$ 、冷却速度  $0.5\text{ K/min}$ 、昇温速度  $2\text{ K/min}$  で昇温冷却を 2 回繰り返した。

### 5.3 温度変化に伴う $\text{CH}_2$ 横揺れ振動

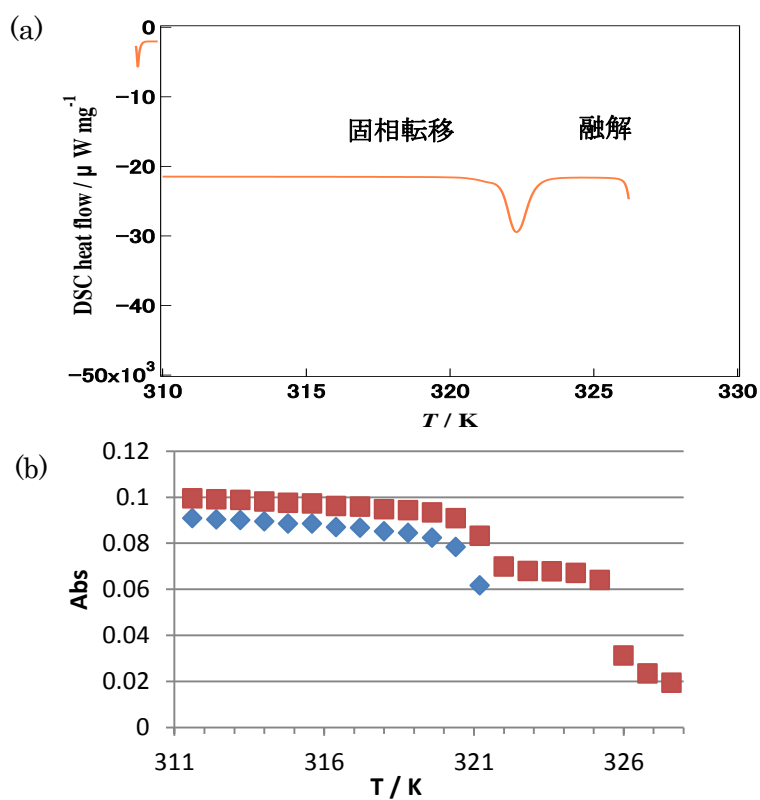
#### 5.3.1 昇温過程

Alc17、Alc18 の昇温過程の三次元スペクトル変化を Fig.5-1 に示す。 $\text{CH}_2$  横揺れ振動のピークが、昇温に伴いダブルットからシングレットに変化している様子が観察された。これは $\gamma$ 晶と $\beta$ 晶は分子内回転の自由度を持たないため、アルキル鎖の長軸方向(分子軸)に対して直行する遷移モーメントが、結晶 a 軸と b 軸にベクトルが分解されてダブルットとして観察される。しかし、温度上昇に伴いアルキル鎖が自由度を獲得し、分子軸を中心に回転し始めると a 軸 b 軸の異方性がなくなり、ブロードで強度も弱くなったシングレットとして観察されることに起因する<sup>(1)</sup>。 $730\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  のピークは $\gamma$  晶と $\beta$  晶で観察され、 $720\text{ cm}^{-1}$  のピークは回転相である  $\alpha$  晶で観察される。また Alc18 では、ピーク変化から  $\alpha$  晶は固相転移後すぐに融解していることがわかった。

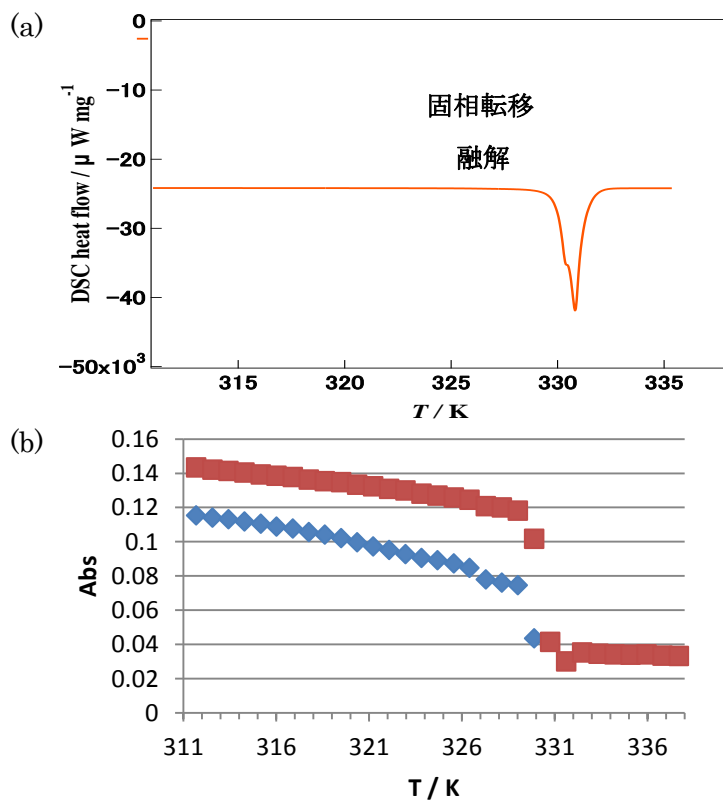


**Fig.5-1** 3D images of absorption band of methylene rocking vibration change on heating Alc17(a), Alc18(b)

次に Alc17、Alc18 の昇温過程の DSC 曲線と波数の吸光度を温度に対してプロットした結果をそれぞれ Fig.5-2、Fig.5-3 に示す。波数の吸光度変化は DSC 曲線で観察された相転移温度と一致し、Alc17 では 322.3 K で固相転移して 326.4 K で融解、Alc18 では 329.3 K で固相転移して 330.1 K で融解した。Alc17 では DSC 曲線で観測されたように固相転移と融解のピークが分離し、 $\alpha$  晶のピークである  $720\text{ cm}^{-1}$  の存在をはっきりと確認できた。Alc18 では  $720\text{ cm}^{-1}$  のピークが狭い温度範囲で存在していたが、固相転移を確認することができた。



**Fig.5-2** DSC curve (a) and absorbance changes (b) on heating for Alc17

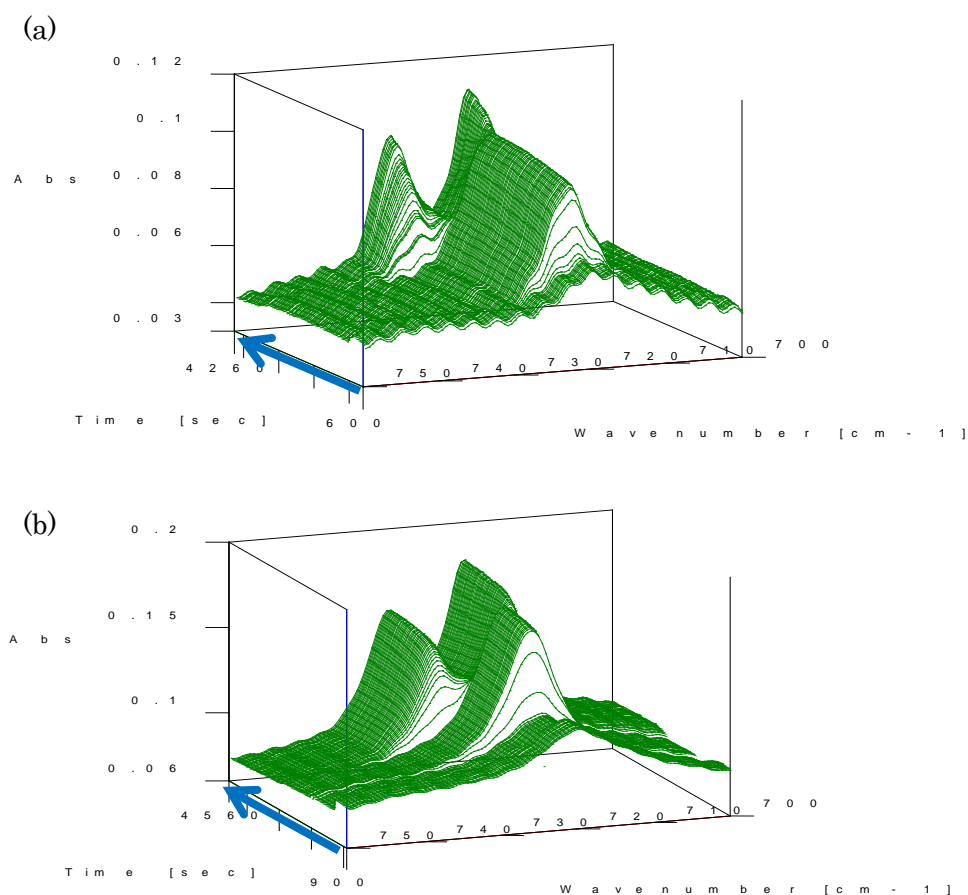


**Fig.5-3** DSC curve (a) and absorbance changes (b) on heating for Alc18

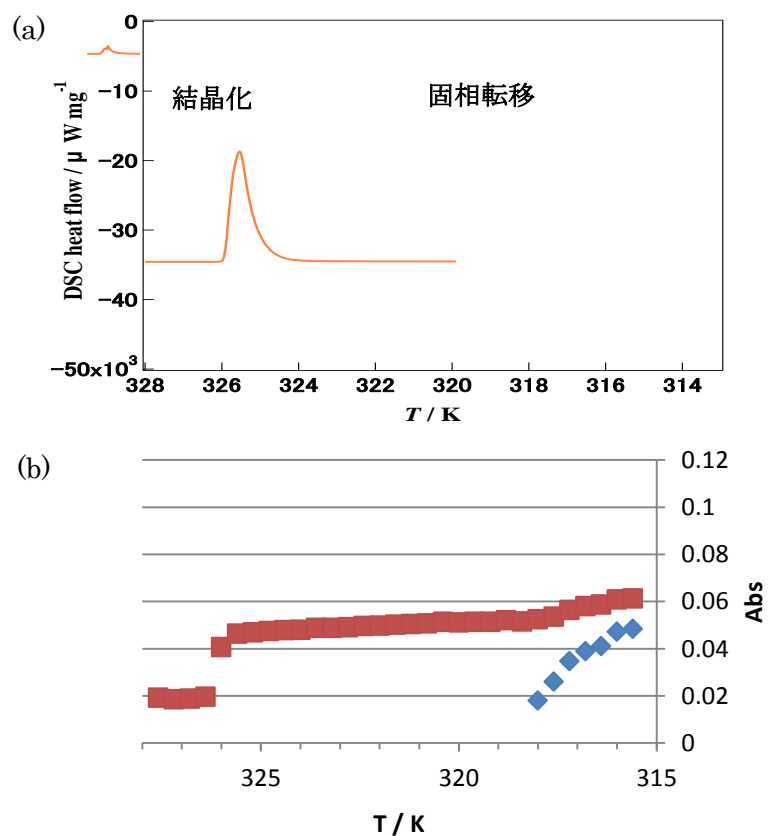
### 5.3.2 冷却過程

Alc17, Alc18 の冷却過程の三次元スペクトル変化を Fig.5-4 に示す。CH<sub>2</sub> 横揺れ振動のピークが、冷却に伴いピークが立ち上がりシングレットからダブルットに変化した。これは等方性液体から  $\alpha$  晶へ結晶化して、 $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移していることを表す。5.3.1 で述べたように回転相である  $\alpha$  晶では、CH<sub>2</sub> 横揺れ振動の遷移モーメントはアルキル鎖の分子軸に対して円筒対称であるためシングレットとして観察され、 $\gamma$  晶と  $\beta$  晶は分子内回転の自由度を持たないため a 軸と b 軸にベクトルが分解されてダブルットとして観察された。

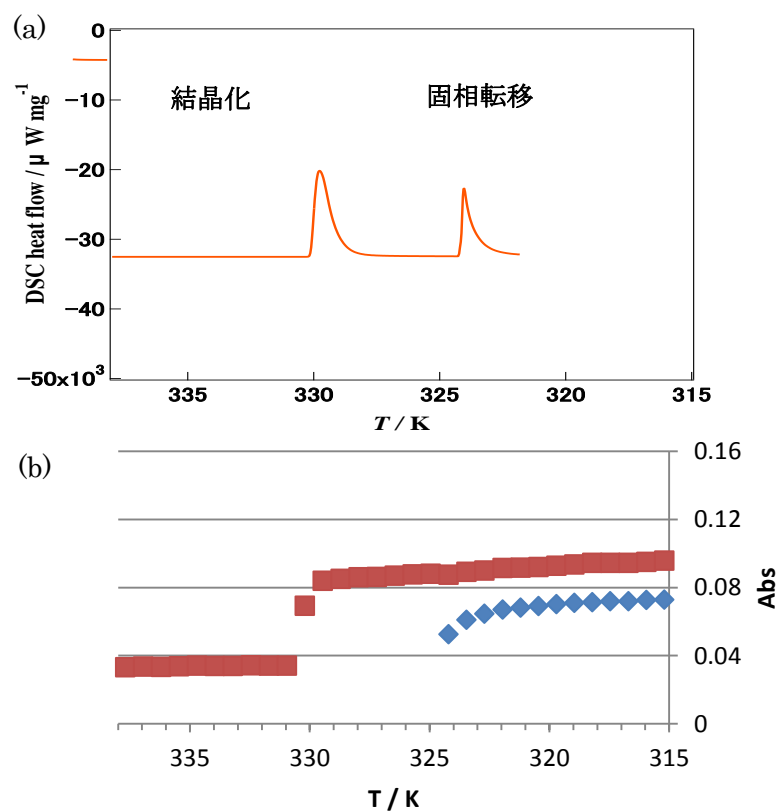
次に Alc17, Alc18 の冷却過程の DSC 曲線と波数の吸光度を温度に対してプロットした結果をそれぞれ Fig.5-5、Fig.5-6 に示す。波数の吸光度変化は DSC 曲線と対応して、Alc17 では 325.5 K で結晶化して 317.3 K で固相転移し、Alc18 では 329.8 K で結晶化して 323.4 K で固相転移した。Alc17 と Alc18 の吸光度変化を比較すると、固相転移後のピークの立ち上がり方が異なり、また DSC 曲線を見ると Alc17 では固相転移はきれいなシングルピークではないことがわかった。つまり、Alc17 において固相転移する際に 2 つ以上の現象を含むような Alc18 とは異なる挙動が起きていることが考えられる。



**Fig.5-4** 3D images of absorption band of methylene rocking vibration change on heating Alc17(a), Alc18(b)



**Fig.5-5** DSC curve (a) and absorbance changes (b) on cooling for Alc17



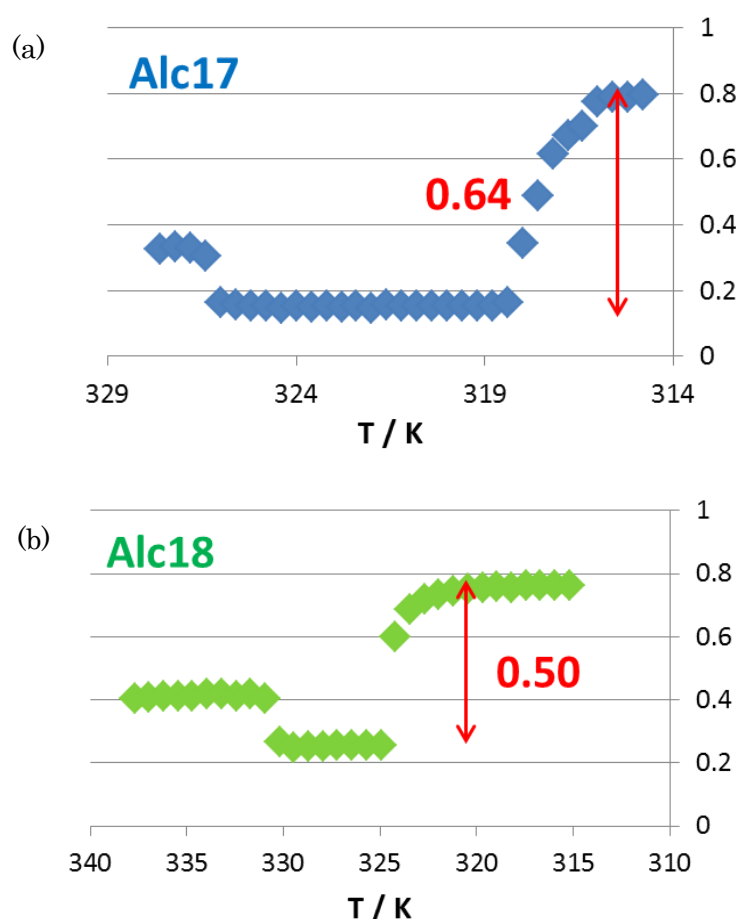
**Fig.5-6** DSC curve (a) and absorbance changes (b) on cooling for Alc18



### 5.3.3 730 $\text{cm}^{-1}$ と 720 $\text{cm}^{-1}$ の吸光度比

730  $\text{cm}^{-1}$  と 720  $\text{cm}^{-1}$  のピークは $\gamma$ 晶と $\beta$ 晶で観察され、720  $\text{cm}^{-1}$  のピークは回転相である $\alpha$  晶で観察される。つまり、730  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は分子内回転の自由度を持たない場合に見られるピークである。

冷却過程において Alc17、Alc18 での 730  $\text{cm}^{-1}$  と 720  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度比(730/720 比)を温度に対してプロットした結果を Fig.5-7 に示す。その結果、 $\alpha$  晶から $\beta$ 晶または $\gamma$ 晶へ固相転移した際の 730/720 比の値は、Alc18 より Alc17 の方が大きかった。これは優位な差であり、分子内回転の自由度を持たない 730  $\text{cm}^{-1}$  のピーク割合が Alc17 の方が多いことを示している。つまり Fig.5-8 に示すように Alc17 では $\alpha$  晶から $\beta$ 晶への固相転移が起きているが、Alc18 では $\alpha$  晶から $\gamma$ 晶へ固相転移している結晶としていない結晶が存在していることが示唆された。DSC 測定、GISAXS 測定で明らかになったように偶数アルコールでは冷却過程で $\alpha$  晶から $\gamma$ 晶へ固相転移していない結晶が存在し、 $\alpha$  晶と $\gamma$ 晶が共存することを DSC-FTIR 測定からも確認することが出来た。



**Fig.5-7** Temperature change of 730  $\text{cm}^{-1}$  / 720  $\text{cm}^{-1}$  absorbance ratio on cooling Alc17(a) and Alc18(b)

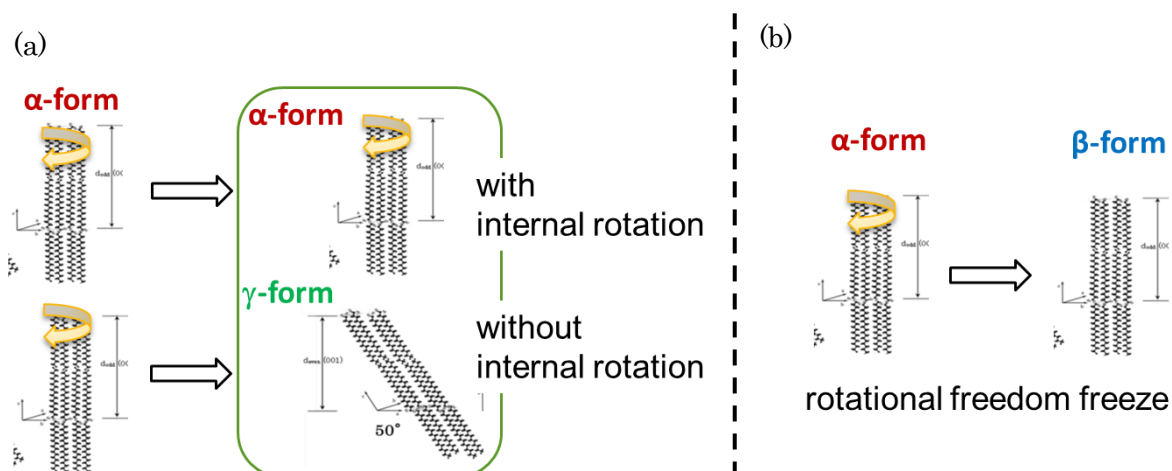


Fig.5-8 Solid phase transition mechanism of Alc17(a) and Alc18(b) on cooling

#### 5.4 OH 伸縮振動のスペクトル

室温での Alc17 と Alc18 の OH 伸縮振動のスペクトルを Fig.5-9 に示す。両者で異なるスペクトル形状が観察され、Alc17 では高波数側のピーク強度が、Alc18 では低波数側のピーク強度が大きいことがわかった。また Alc16 は Alc18 と、Alc19 は Alc17 と同じ形状とピーク強度であった。つまり、奇数アルコールと偶数アルコールで水素結合に違いがあり、偶数アルコールの方が低波数側の水素結合の数が多く、水素結合の強さもより強固であると考えられる。

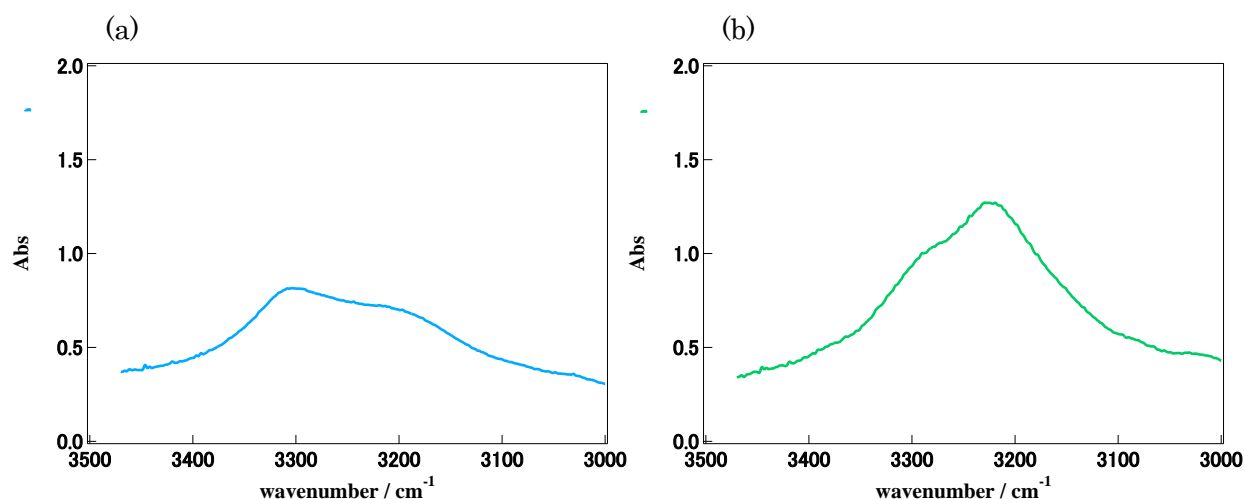


Fig.5-9 OH stretching vibration spectrum at room temperature of Alc17(a) and Alc18(b) on cooling

長鎖一級アルコールは偶奇で異なる結晶構造を持ち、Alc17は $\beta$ 晶をAlc18は $\gamma$ 晶を形成する。また両者の結晶では異なる水素結合の配向を持つことが報告され、Fig.5-10のような水素結合様式が示されている<sup>(2)</sup>。炭素-酸素(C-O)結合は $\beta$ 晶ではトランスコンホメーションとゴーシュコンホメーションが半分の割合で存在するが、 $\gamma$ 晶ではすべてトランスコンホメーションをとっている。水素結合は、 $\beta$ 晶では面外方向と面内方向の2種類があり、それらが交互に配列していると考えられる。一方、 $\gamma$ 晶ではすべて面外方向で、それらが等しい距離にあることから水素結合は等価であると考えられる。

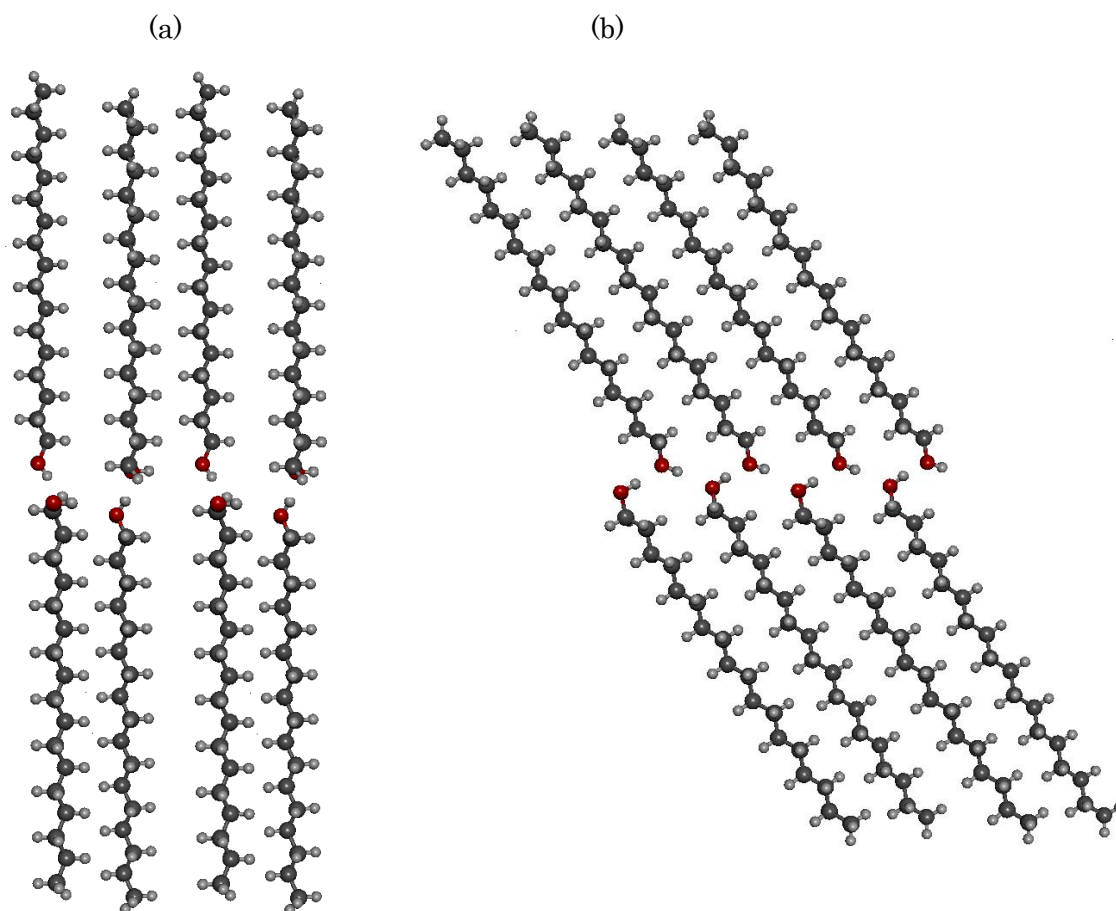


Fig.5-10 Molecular model of  $\beta$ -form(a) and  $\gamma$ -form(b)

## 5.5 まとめ

本章では、DSC-FTIR 同時測定により炭素数 17 と 18 の長鎖一級アルコールの結晶構造変化および室温での結晶構造を検討した。

昇温・冷却過程における長鎖アルキル基のメチレン( $\text{CH}_2$ )横揺れ振動の温度変化から、固相転移や融解、結晶化での構造変化を観察することが出来た。Alc18 では狭い温度範囲で $\gamma$ 晶から  $\alpha$  晶へ固相転移し、その後すぐに融解している様子が観察された。また、冷却過程において Alc17、Alc18 での温度に対する  $730\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  の吸光度比 ( $730/720$  比)を評価した。 $\alpha$  晶から $\beta$ 晶または $\gamma$ 晶へ固相転移した際の  $730/720$  比の値は、Alc18 より Alc17 の方が大きく、分子内回転の自由度を持たない  $730\text{ cm}^{-1}$  のピーク割合が Alc17 の方が多いことがわかった。つまり、Alc17 では  $\alpha$  晶から $\beta$ 晶への固相転移が起きているが、Alc18 では  $\alpha$  晶から $\gamma$ 晶へ固相転移している結晶としていない結晶が存在していることが示唆され、これは DSC 測定や GISAXS 測定の結果と一致した。

室温での Alc17 と Alc18 の OH 伸縮振動のスペクトルは、両者で異なる形状やピーク強度が観察され、Alc18 の方が低波数側の水素結合の数が多く、水素結合の強さもより強固であることが明らかになった。また分子モデルから、水素結合は Alc17 の $\beta$ 晶は面外方向と面内方向の 2 種類があり、 $\gamma$ 晶ではすべて面外方向であると推察した。

#### 参考文献

- 1) S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 25, 549 (1956)
- 2) M.Soutzidou, V-A. Glezakau, and K. Viras, J. Phys. Chem. B 106, 4405 (2002)
- 3) 平成 26 年度卒業論文 奥倉夏実

## 6 章 DSC-XRD 同時測定による相転移の解析

### 6.1 はじめに

これまでに、長鎖一級アルコールはバルク試料・薄膜試料ともにアルキル鎖炭素数の偶奇により結晶構造や相転移挙動が異なることが明らかになった。しかし、数℃の狭い範囲で起こる固相転移や融解、結晶化におけるアルコール結晶の構造変化を観察した例は少ない。

偶数・奇数アルコールの冷却過程の DSC 微分曲線の解析から、Fig.6-1 に示すようにシングルに見えていた固相転移のピークが奇数でのみダブルピークで構成されていることがわかり、2 つ以上の現象が含まれていることが示唆された。偶数ではシングルピークであるため、これは奇数に特有の現象が起きていると考えられる。

そこで本章では X 線回折と DSC 測定を組み合わせた熱分析同時測定により、アルコールバルク試料と薄膜試料の相転移・構造変化の詳細を検討した。

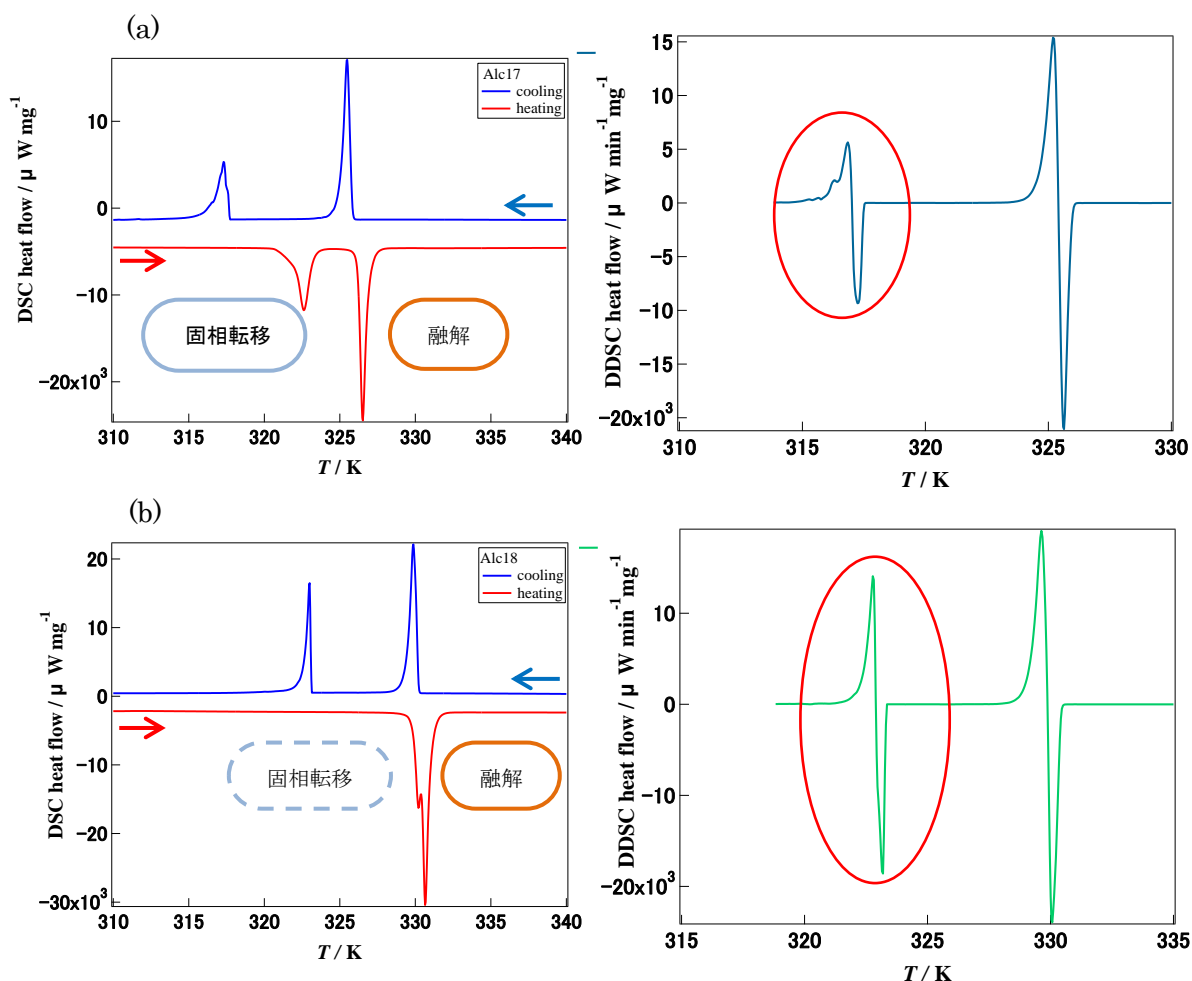


Fig.6-1 DSC curves(left) and DSC cooling differential curves(right) even alcohol(a), odd alcohol(b)

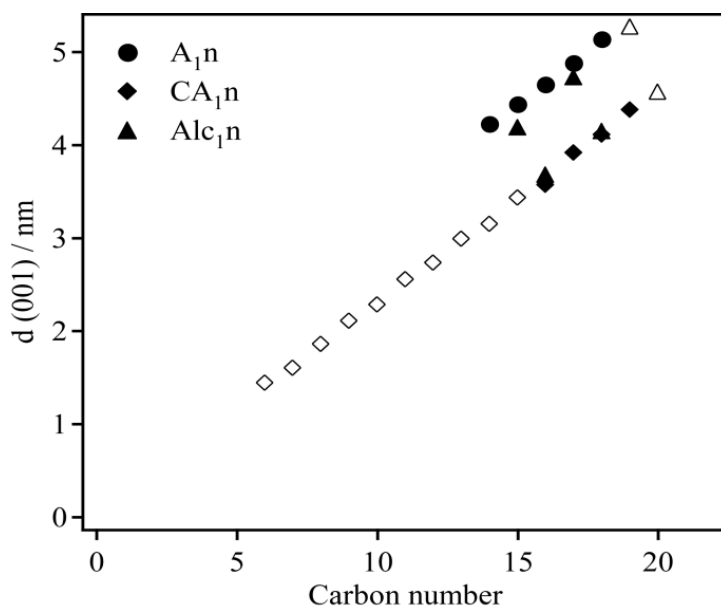
## 6.2 実験

### 6.2.1 試料・測定

炭素数 16～19 の長鎖一級アルコール(Alc16～19)を n-ヘキサンで 3 回再結晶したものを用いた。薄膜は 1～2 wt% のヘキサン溶液をマイクロピペットで約 10  $\mu$ L、測定基板にキャストして作成し、バルクは粉末試料を測定した。測定基板には 7 mm 角・深さ 0.2 mm のアルミニウム製容器を用いた。

DSC-XRD 同時測定には、リガク社製 RINT TTR-III 試料水平型 X 線回折装置に同時測定アタッチメントを付けた装置を用いた。試料質量 0.1～0.5 mg、走査速度 0.5 K/min、温度範囲 30～70℃で複数回測定した。X 線スキャン速度 100° /min で 4～16° /2 $\theta$  の範囲を繰り返しスキャンした。

得られた XRD ピークは Fig.6-2 に示した d(001)の値を参考にし、この値から結晶ピークの帰属を行った。



**Fig.6-2** Relationship between d (001) and carbon number for primary amines (circle), carboxylic acids (diamond shape) and primary alcohols (triangle):ref<sup>(1)</sup>

## 6.3 相転移の動的観察

### 6.3.1 Alc18 の結晶構造変化

DSC-XRD 同時測定により得られた冷却過程における Alc18 薄膜の XRD プロファイルの温度変化を Fig.6-3 に示す。下から上に温度は低温になる。a が等方性液体状態で、冷却に伴い b の範囲で  $\alpha$  晶が結晶化し、c の範囲で  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へと固相転移し、構造変化を観察することができた。Fig.6-4 に示した DSC 曲線から固相転移の発熱ピークがダブルピークになったが、ピークの谷間の部分で回折パターンの顕著な差はないため、試料のかたよりによる影響であると考えられる。冷却に伴う各結晶ピークの強度変化を Fig.6-5 に示す。57°C 付近で  $\alpha$  晶が結晶化し温度低下とともにピーク強度は減少した。固相転移温度付近で  $\alpha$  晶のピーク強度が減少すると同時に  $\gamma$  晶のピークが立ち上がり、数°C の範囲では  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶が共存していた。そして  $\alpha$  晶のピーク強度減少に伴い  $\gamma$  晶のピーク強度が増加し、最終的に  $\alpha$  晶のピークは消失した。

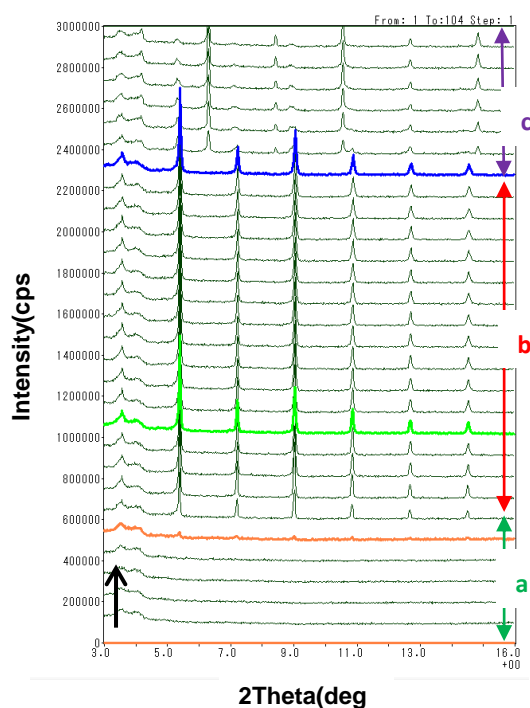


Fig.6-3 XRD profile change on cooling

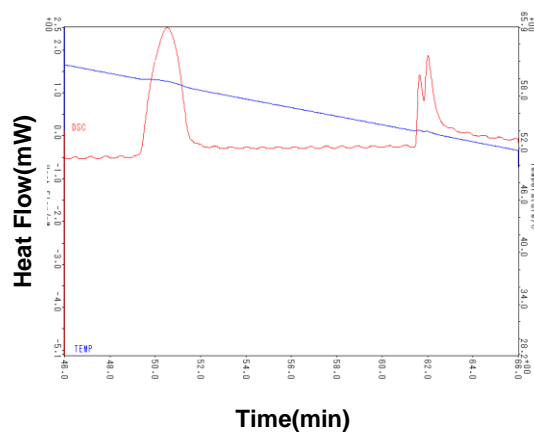


Fig.6-4 DSC curve on cooling

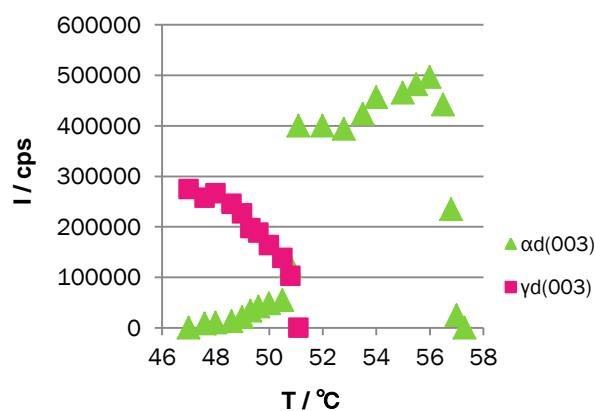


Fig.6-5 Temperature dependence of peak intensity on cooling



昇温過程における Alc18 薄膜の XRD プロファイルの温度変化を Fig.6-6 に示す。 $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶への固相転移と、 $\alpha$  晶の融解が確認できた。a から b の変化で  $\alpha$  晶のピークが立ち上がり、c の融液状態では結晶ピークは完全に消失した。Fig.6-7 に示した DSC 曲線を見ると、固相転移と融解は連続的に起きているが、固相転移と融解における構造変化を確認することができた。Fig.6-8 に示した各結晶ピークの強度変化から  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移後、 $0.5^{\circ}\text{C}$  以内と狭い温度範囲内で  $\alpha$  晶はすぐに融解した。

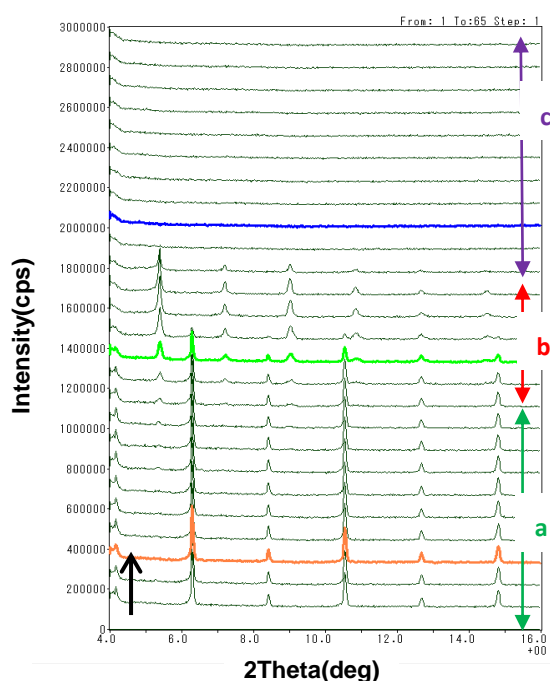


Fig.6-6 XRD profile change on heating

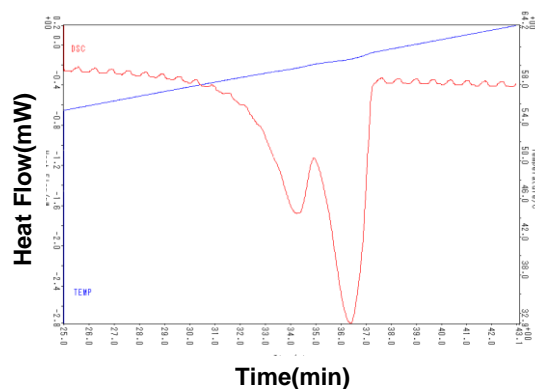


Fig.6-7 DSC curve on heating

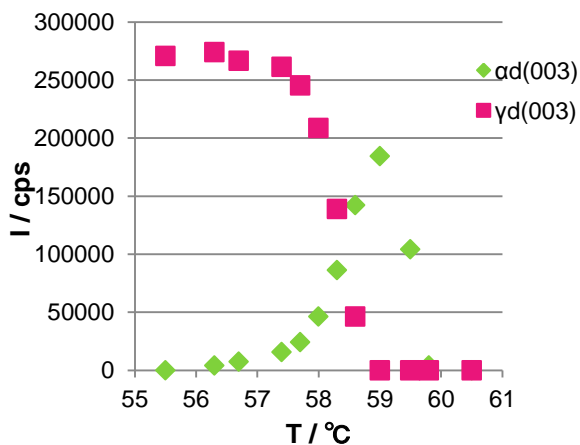


Fig.6-8 Temperature dependence of peak intensity on heating

### 6-3-2. Alc17 の結晶構造変化

冷却過程における Alc17 薄膜の XRD プロファイルの温度変化と DSC 曲線をそれぞれ Fig.6-9、Fig.6-10 に示す。53℃付近で  $\alpha$  晶が結晶化し、46℃付近で  $\alpha$  晶から固相転移すると、 $\beta$  晶のピークと同時に  $\alpha$  晶にも  $\beta$  晶にも帰属できない新規のピークが現れた。Fig.6-11 に示した各結晶ピークの強度変化を見ると、初め  $\beta$  晶と新規の 2 つのピーク強度はほぼ同じであったが、温度降下に伴い  $\beta$  晶のピーク強度が増加するのに対し、新規のピークは徐々に弱くなり  $\beta$  晶のピーク強度が一定になったところで消失した。

この結果より、 $\alpha$  晶から  $\beta$  晶に固相転移する際に  $\beta$  晶とは異なる新規の結晶相が存在することが示唆された。またこの新規結晶相はサイズが小さい微結晶で、高次ピークまで見えていることからある程度積層した構造であると考えられる。

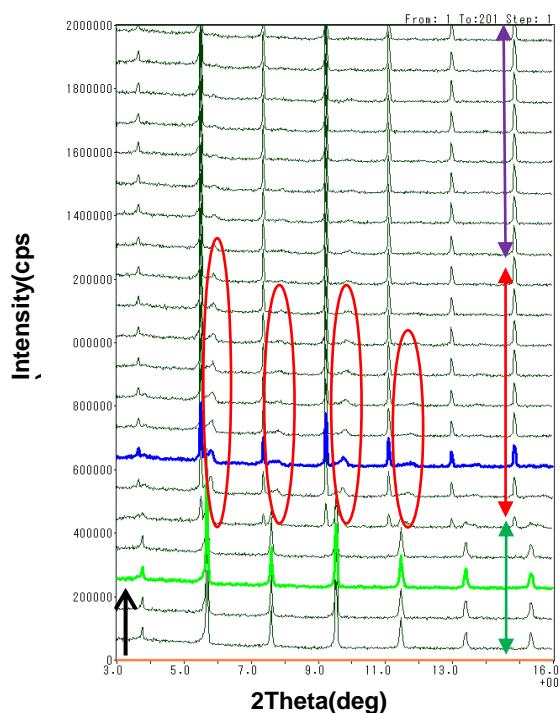


Fig.6-9 XRD profile change on cooling

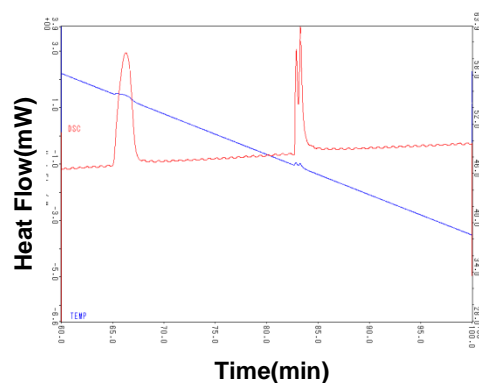


Fig.6-10 DSC curve on cooling

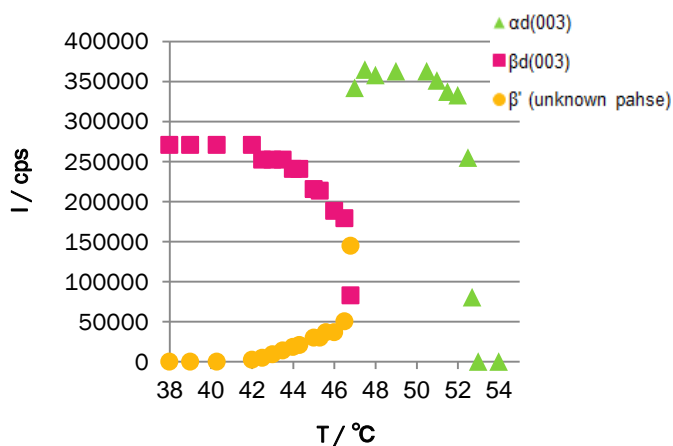


Fig.6-11 Temperature dependence of peak intensity on cooling

昇温過程における Alc17 薄膜の XRD プロファイルの温度変化を Fig.6-12 に示す。β 晶から α 晶への固相転移と α 晶の融解に伴う結晶構造変化が観察された。DSC 曲線 (Fig.6-13) では Alc18 薄膜とは異なり 2 つのピークが分離し、固相転移と融解の 2 つの吸熱ピークが明瞭に観察された。また Fig.6-14 に示した各結晶ピークの強度変化から α 晶の強度減少に伴う β 晶の強度の増加を確認し、数℃の狭い範囲で固相転移・融解ともに進行していることがわかった。

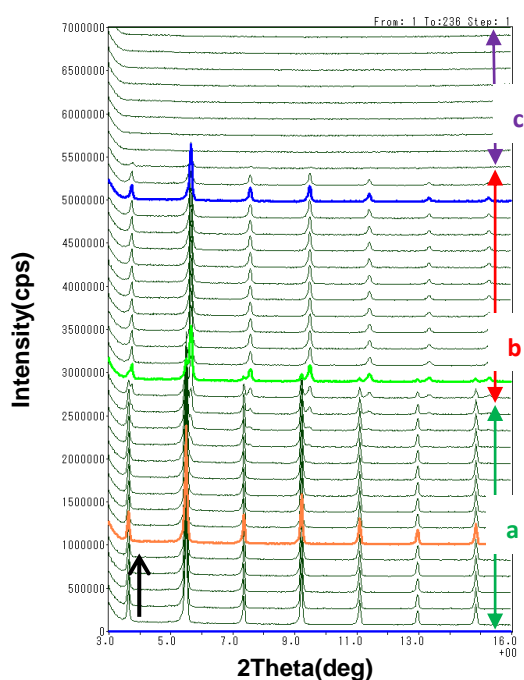


Fig.6-12 XRD profile change on heating

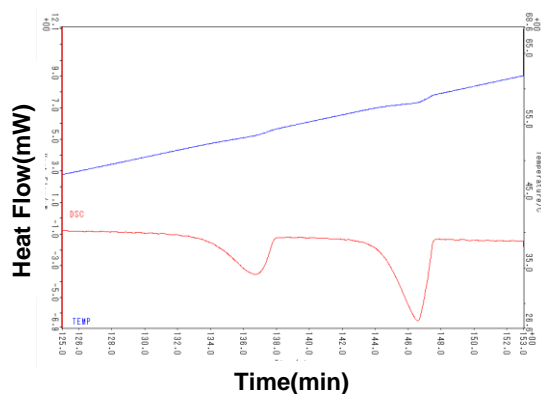


Fig.6-13 DSC curve on heating

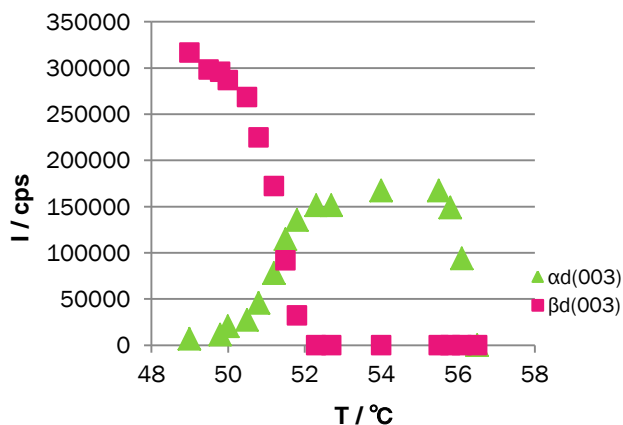


Fig.6-14 Temperature dependence of peak intensity on heating

冷却過程における Al<sub>6</sub>Co<sub>17</sub> バルク試料の XRD プロファイルの温度変化、DSC 曲線をそれぞれ Fig.6-15、Fig.6-16 に示す。薄膜試料と同様に固相転移や結晶化に伴う結晶構造変化を観察し、また  $\alpha$  晶にも  $\beta$  晶にも帰属できない新規のピークの存在を確認した。つまり、薄膜試料・固体試料に関わらず新規結晶相が存在することがわかった。各結晶ピークの強度変化(Fig.6-17)からは、薄膜試料と同様に新規結晶相が  $\beta$  晶のピークと同時に立ち上がり、 $\beta$  晶のピーク強度が一定になったところで消失することを確認した。

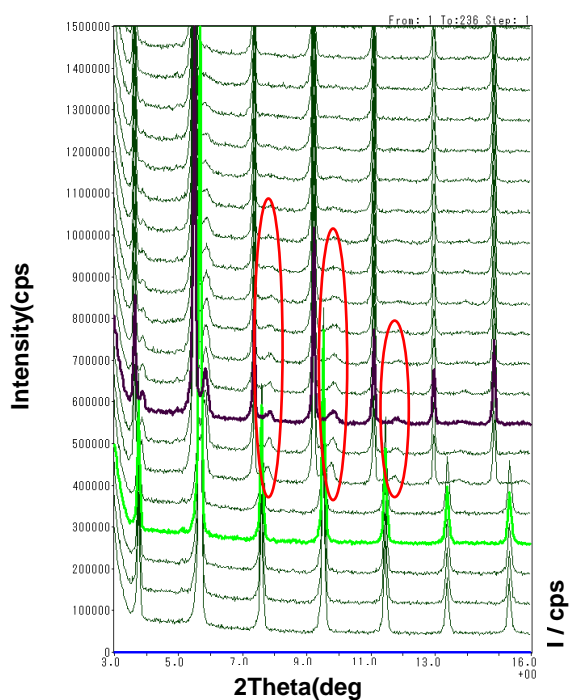


Fig.6-15 XRD profile change on cooling

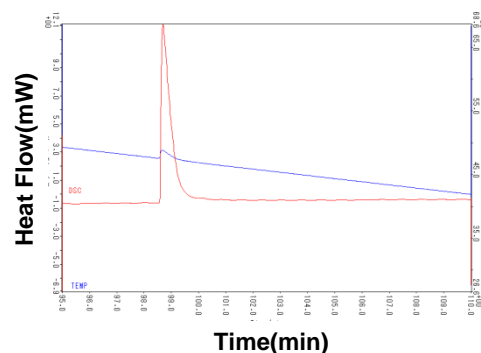


Fig.6-16 DSC curve on cooling

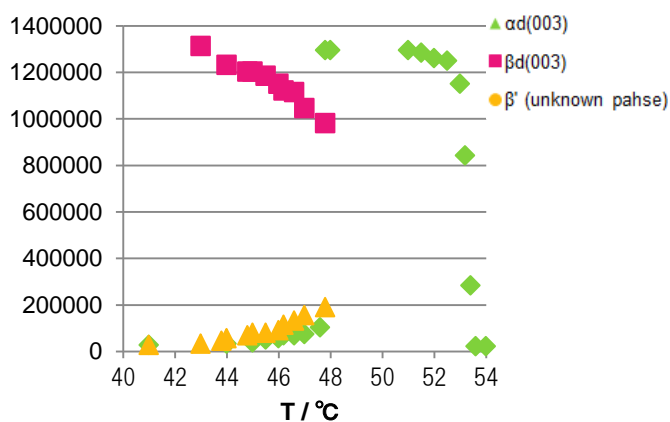


Fig.6-17 Temperature dependence of peak intensity on cooling

### 6-3-3. Alc16 の結晶構造変化

冷却過程における Alc16 バルク試料の XRD プロファイルの温度変化、DSC 曲線をそれぞれ Fig.6-18、Fig.6-19 に示す。 $\alpha$  晶の結晶化と  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移をそれぞれ観察した。また Fig.6-20 に示すように Alc16 ではすべての  $\alpha$  晶が  $\gamma$  晶へは固相転移せず、2 つの結晶形が共存していることがわかった。 $\alpha$  晶のピーク強度が減少し始めたと同時に  $\gamma$  晶のピークが立ち上がり、そのまま温度を下げ続けても  $\alpha$  晶のピークは消失することなく一定の強度を保った。

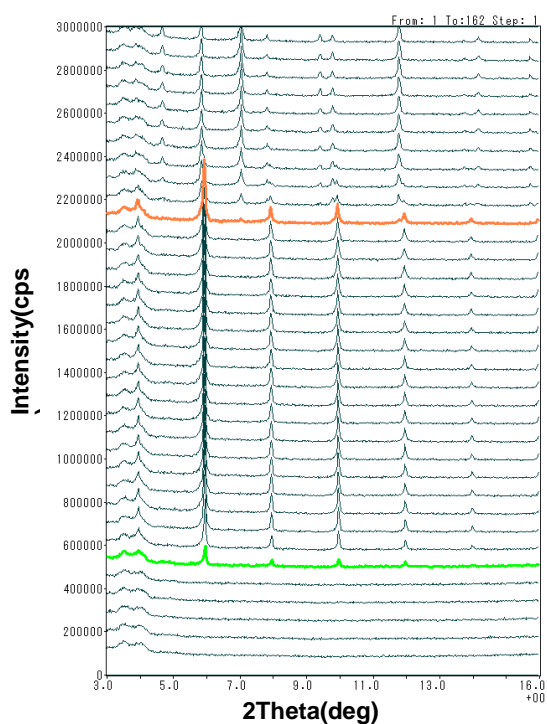


Fig.6-18 XRD profile change on cooling

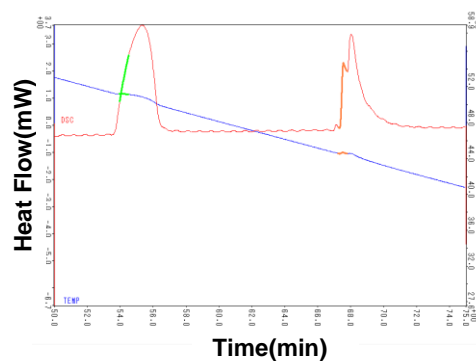


Fig.6-19 DSC curve on cooling

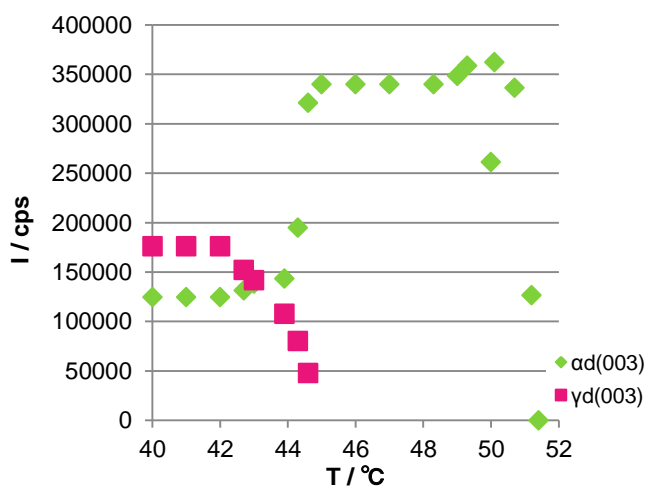


Fig.6-20 Temperature dependence of peak intensity on cooling

#### 6-3-4. Alc19 の結晶構造変化

冷却過程における Alc19 バルク試料の XRD プロファイルの温度変化を Fig.6-21 に示す。Alc17 と同様に、冷却に伴い  $\alpha$  晶から固相転移する際に  $\beta$  晶と同時に新規のピークが現れた。Fig.6-23 に示した各結晶ピークの強度変化からもわかるように、 $\beta$  晶と新規結晶相ピークは同時に立ち上がり、温度降下に伴い  $\beta$  晶のピーク強度が増加するのに対して、新規結晶相ピークは徐々に減少し消失した。また DSC 曲線(Fig.6-22)からも固相転移のピークがダブルットになっており 2 つ以上の現象を含むことが示唆された。この新規結晶相のピークは、偶数アルコールでは観察されず奇数アルコールのみで観察されたため、奇数試料に特有の結晶相であることが明らかとなった。

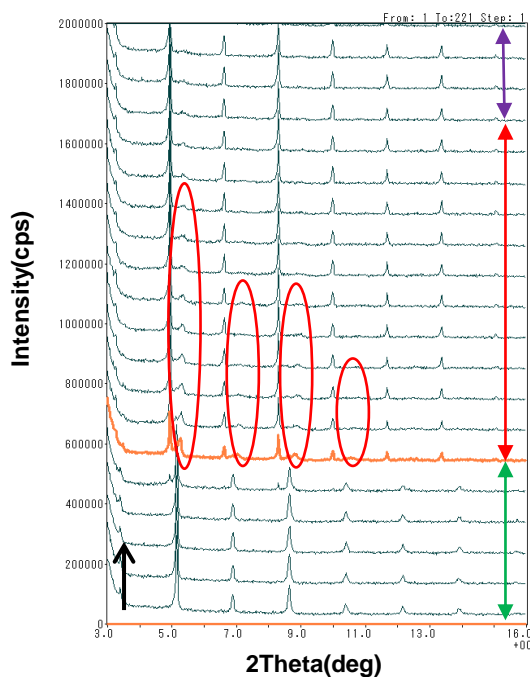


Fig.6-21 XRD profile change on cooling

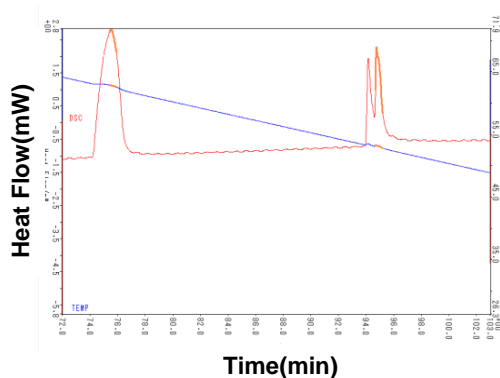


Fig.6-22 DSC curve on cooling

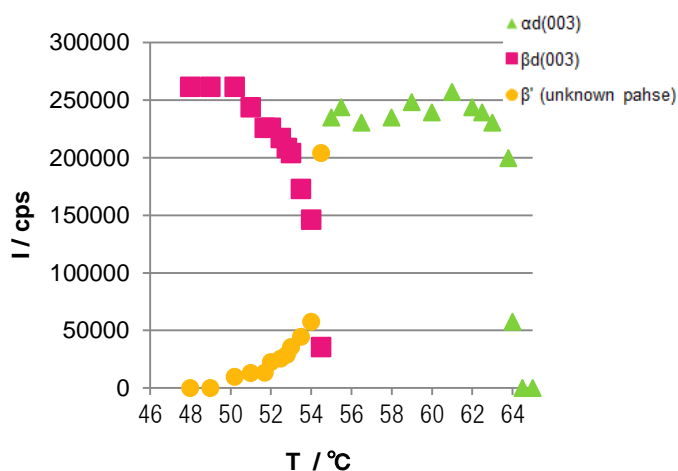


Fig.6-23 Temperature dependence of peak intensity on cooling

#### 6-4. まとめ

本章では DSC-XRD 同時測定により長鎖アルコール薄膜、バルク試料の相転移における結晶構造変化を観察した。偶数、奇数試料ともに昇温・冷却に伴う狭い温度範囲内の結晶構造変化を観察することが出来た。昇温過程では、偶数アルコールは  $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶へ固相転移し等方性液体へと融解、奇数アルコールは  $\beta$  晶から  $\alpha$  晶へ固相転移し等方性液体へと融解することを確認した。冷却過程では、奇数アルコールにおいて  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶へ固相転移する際に  $\alpha$  晶にも  $\beta$  晶にも帰属できない新規結晶相のピークが観察された。新規ピークは  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶へ固相転移したと同時に出現し、 $\beta$  晶のピーク強度増加と共に減少しながら消失した。この新規結晶相はサイズが小さい微結晶で、高次ピークまで見えていることからある程度積層した構造であると考えられる。また偶数アルコールでは観察されず、奇数アルコール特有の結晶相であることが明らかになった。今後、この結晶構造の詳細を明らかにするために解析を進めていく必要がある。

## 7 章 総括

物質は薄膜や微小になると体積に対する表面や界面の割合が大きくなり、バルクとは異なる物性が発現する。表面・界面近傍のエネルギー状態や化学・物理的な相互作用が薄膜全体に与える影響が大きいため、構造や物性に対する表面や界面の影響を考えることが重要となる。本研究では、薄膜試料を用いてアルキル鎖炭素数の偶奇性を評価するとともに、相転移に対する結晶形態の影響および相転移に対する表面(空気界面)・界面(基板界面)の影響を検討した。測定対象には相転移や構造が熱履歴に影響されにくい低分子として炭素数 16~19 の長鎖一級アルコール(Alc16~19)を用いた。各章で得られた結果を以下にまとめた。

2 章では、AFM 観察により薄膜の相転移に対する結晶形態の影響を検討した。試料質量と相転移温度の関係から、融点と固相転移温度が低下したグループ①、固相転移温度のみ低下したグループ②、バルクと同様の相転移温度を示したグループ③に分類して評価した。Alc17 は多結晶構造、Alc18 は単結晶構造を形成していて、偶奇で異なるモルフォロジーを示すことが明らかになった。またグループ①では多角結晶が観察され、グループ②・③では曲線状や球状の結晶が観察された。多角結晶は基板界面の影響を受けた低温安定型の結晶成長、曲線状や球状の結晶は回転相からの結晶化であると推察した。各グループで結晶厚みも大きく異なり、厚さ 500 nm 以下の結晶は薄膜の挙動を、1  $\mu\text{m}$  以上の結晶はバルクの挙動を示すことが示唆された。そして核形成頻度と結晶成長速度の評価から、Alc17 の方が核形成頻度は多く結晶成長速度も速いことがわかり、偶奇で観察されたモルフォロジーの違いは、異なる結晶化メカニズムに由来すると考えられる。

3 章では、薄膜の相転移に対する基板界面の影響および長鎖アルコール分子と基板との相互作用を検討した。DSC 測定から、融解や結晶化の過程では基板の影響はほとんど受けないが、固相転移は試料質量や基板の影響を強く受けることがわかり、疎水性基板では固相転移温度が大きく低温側へシフトした。これは親水性基板、疎水性基板に対するアルコール分子の向きがそれぞれ異なることに起因していると考えられる。また微量質量の薄膜測定から、試料質量が減少(膜厚が薄くなる)と冷却過程で結晶化・固相転移ピークが観察されず、基板界面が結晶化を阻害することが示唆された。親水性基板であるアルミニウムとマイカの 2 種類の基板に薄膜を作成して TG-DTA 測定を行った結果、マイカの方が蒸発終了温度は高いことがわかった。つまり、アルコール分子との相互作用が強いことが示唆され、接触角測定からもマイカの方が水との親水性が高いことを確認した。

4 章では、薄膜の相転移に対する空気界面の影響および薄膜の結晶形の確認を行った。融点や結晶化温度と比較して固相転移温度は試料質量の影響を受けて大きく低温側へ



シフトしたが、空気界面の影響は観察されなかった。また冷却過程において試料質量(膜厚)に対する固相転移エンタルピーと結晶化エンタルピーの比( $\Delta H$  比)を評価した。奇数アルコール薄膜では、空気界面の有無に関わらず  $\Delta H$  比は一定で全結晶が固相転移していることを確認した。一方、偶数アルコール薄膜では空気界面がない場合は全  $\alpha$  晶が  $\gamma$  晶へ固相転移していることがわかったが、空気界面がある場合は質量 0.01 mg 以下で  $\Delta H$  比が大きく低下し、およそ半分の結晶が固相転移しないことが示唆された。分子運動が活発な空気界面がある場合には、回転相である  $\alpha$  晶の回転が止まらず、 $\gamma$  晶への固相転移が起こりにくくなったと考えられる。これを確認するために薄膜の GISAXS 測定を行ったところ、偶数アルコール薄膜では  $\alpha$  晶と  $\gamma$  晶の 2 種類の結晶形が共存していることが明らかになり、DSC 測定の結果と一致した。したがって、空気界面は偶数アルコールにのみ強く影響を及ぼし、 $\alpha$ - $\gamma$  固相転移を阻害することが明らかになった。これは偶奇で異なる結晶構造へ固相転移することや基板上での結晶形態の違いが起因していると考えられる。

5 章では、相転移に伴う結晶構造変化および室温での結晶構造を DSC-FTIR 同時測定により検討した。長鎖アルキル基のメチレン横揺れ振動に帰属される  $720\sim 730\text{ cm}^{-1}$  の吸光度の温度変化から、固相転移や融解・結晶化での構造変化を観察することが出来た。 $730\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\gamma$  晶と  $\beta$  晶で観察され、 $720\text{ cm}^{-1}$  のピークは  $\alpha$  晶で観察された。温度に対する  $730\text{ cm}^{-1}$  と  $720\text{ cm}^{-1}$  の吸光度比( $730/720$  比)を評価したところ、 $\alpha$  晶から  $\beta$  晶または  $\gamma$  晶へ固相転移した際の  $730/720$  比の値は、Alc18 より Alc17 の方が大きかった。つまり、Alc17 では  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶への固相転移が起きているが、Alc18 では  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶へ固相転移している結晶としていない結晶が存在していることが示唆された。室温での Alc17 と Alc18 の OH 伸縮振動のスペクトルは、両者で異なる形状やピーク強度が観察され、Alc18 の方が低波数側の水素結合の数が多く、水素結合もより強固であることがわかった。また分子モデルから、水素結合は  $\beta$  晶では面外方向と面内方向の 2 種類があり、 $\gamma$  晶ではすべて面外方向であると推察した。

6 章では、狭い温度範囲における薄膜・バルク試料の相転移に伴う結晶構造変化を DSC-XRD 同時測定により検討した。昇温過程では、偶数アルコールは  $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶へ固相転移し等方性液体へと融解、奇数アルコールは  $\beta$  晶から  $\alpha$  晶へ固相転移し等方性液体へと融解することを確認した。一方冷却過程では、奇数アルコールにおいて  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶へ固相転移する際に  $\alpha$  晶にも  $\beta$  晶にも帰属できない新規結晶相のピークが観察された。新規ピークは  $\alpha$  晶から  $\beta$  晶へ固相転移したと同時に出現し、 $\beta$  晶のピーク強度増加と共に減少しながら消失した。この新規結晶相はサイズが小さい微結晶で、高次ピークまで見えていることからある程度積層した構造であると考えられる。また偶数アルコールでは観察されず、奇数アルコール特有の結晶相であることが明らかになった。

## 研究成果

### <学会発表>

#### ①親水基の異なる両親媒性分子薄膜の相転移

江本 奏、○柿木 詩織、吉田 博久、岩佐 真行

第 62 回高分子学会年次会、2013/5/29~31 (京都)

#### ②ヒフ角質層微細構造の重水拡散過程ならびに AFM による解析

○柿木 詩織、江本 奏、新井 志緒、吉田 博久

第 62 回高分子討論会、2013/9/11~13 (金沢)

#### ③長鎖アルコール薄膜の固相転移

○柿木 詩織、江本 奏、吉田 博久、岩佐 真行

第 49 回熱測定討論会、2013/10/31~11/2 (千葉)

#### ④長鎖アルコールの相転移に対する空気界面と基板界面の影響

○柿木 詩織、吉田 博久、岩佐 真行

第 63 回高分子学会年次会、2014/5/28~30 (名古屋)

#### ⑤同時熱分析で見る長鎖アルコール薄膜の相転移

○柿木 詩織、奥倉 夏実、吉田 博久、岸 證、岩佐 真行

第 63 回高分子討論会、2014/9/24~26 (長崎)

#### ⑥長鎖アルコール薄膜の相転移に対する空気ならびに基板界面の効果

○柿木 詩織、江本 奏、吉田 博久、岩佐 真行

第 50 回熱測定討論会、2014/9/28~30 (大阪)

### <国際会議>

#### ⑦Effect of Interface on Phase Transitions of 1-Octadecanol Thin Film

○Shiori Kakinoki, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida

The Fifth International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials、2013/10/27~29 (Yokohama)

#### ⑧Orientation and Distribution of Intercellular Lipid Domains in Pig Stratum Corneum

○Shiori Kakinoki, Shio Arai, Hirohisa Yoshida

Synchrotron Radiation in Nano-medicine and Advanced Health Care、2014/1/9~10

⑨Effect of air surface and substrate interface on transitions of normal alcohols

○Shiori Kakinoki, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida

The 15<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies - International conference in Asia (IUMRS-ICA 2014)、2014/8/24~30 (Fukuoka)

⑩Phase Transitions of n-Alcohol Micro Crystals Investigated by Simultaneous Thermal Analysis

○Shiori Kakinoki, Natsumi Okukura, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida

The 7th International and the 9th China-Japan Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS 2014)、2014/10/19~22 (China)

⑪Effect of Air Surface and Substrate Interface on Phase Transitions of n-Alcohol Micro Crystals

○Shiori Kakinoki, Natsumi Okukura, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida

The 7th International and the 9th China-Japan Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS 2014)、2014/10/19~22 (China)

<論文>

長鎖アルコールの相転移に及ぼす結晶厚みの効果

岩佐 真行、柿木 詩織、江本 奏、吉田 博久、熱測定 41 (3), 93-98 (2014)

Effect of Interfaces and Surface on Phase Transitions of n-Alcohol Micro Crystals

Shiori KAKINOKI, Masayuki IWASA, Kana EMOTO, Hirohisa YOSHIDA, J. Therm. Anal. Calorim (2015) 投稿中

Morphology and Phase Transitions of n-Alkyl Alcohol Micro Crystals

Masayuki Iwasa, Shiori Kakinoki, Kana Emoto, Hirohisa Yoshida, J. Therm. Anal. Calorim (2015) 投稿中

## 謝辞

本研究を進めるにあたりご指導いただいた吉田先生、山登先生、武井先生に心より感謝いたします。

吉田先生には指導教官として多くのことを教えていただき、たくさんのディスカッションを通して研究の理解を深めることが出来ました。山登先生、武井先生にはゼミを通して多くのアドバイスをいただきました。また日立ハイテクの岩佐さん、リガクの岸さんには測定や解析検討にご協力いただいたことに深く感謝いたします。

3年間大変なこともありましたが、たくさんの楽しい思い出も出来ました。同期のみなさんや先輩後輩の方々とは、研究以外でもお世話になり、仲良くしていただけたことを感謝しています。ありがとうございました。