

## *n*-アルカンマイクロ分散系の相転移

山口大院理工 ○大森 啓政・野崎 浩二・山本 隆

**[諸言]** エマルジョン中のマイクロドロップレットなど、著しく小さなサイズに閉じ込められた物質の物性は、バルク系と異なることがある。このようなマイクロの領域に閉じ込められた系の物理は興味深い。バルク *n*-アルカンの相転移挙動はよく知られている一方で、マイクロドロップレット状態での相転移挙動へのサイズ効果についての明確な知見は得られていない。

本研究ではバルク *n*-アルカンと水、スルホン酸塩型界面活性剤を原料に作製したエマルジョンを用い、*n*-アルカンのバルク系とマイクロドロップレット系(平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ )の相転移挙動を示差走査熱量分析(DSC)と X 線回折法(XRD)で調べた。得られた結果を比較し、系のサイズと相転移挙動の関係を明らかにし、その起源の基礎的理解を目指す。

**[実験]** *n*-アルカン(*n*-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>:C24: 日本精蠟社製)をスルホン酸塩型界面活性剤により、水中油滴(O/W)型エマルジョン化した試料( $\phi = 0.2 \mu\text{m} : e-02$ )を用いた。各試料の相転移挙動を示差走査熱量分析(DSC)装置(TA instruments: DSC 2920)により 1.0°C/min で測定した。室温での XRD プロファイルは、X 線回折装置(リガク: Ultima-IV)を用いて測定した。XRD プロファイルの温度変化は、試料を銅製の試料ホルダに詰め、高温吹き付け装置を用いて温度を制御しながら、X 線回折装置(ブルカーエイエックス: DIP220)を用いて測定した。

### [結果と考察]

バルク C24 の DSC 曲線を Fig. 1 に、XRD プロファイルの温度変化を Fig. 2 に示す。DSC 昇温曲線では、46.0°C と 48.8°C に 2 つの吸熱ピークが見られる。XRD プロファイルの温度変化と比較すると、それぞれ低温側から低温相(LO)→回転相(R)相転移(46.0°C)、融解(48.8°C)の吸熱ピークであることがわかる。ここで観測された LO 相は三斜晶系相 (T) である。DSC 降温曲線では、49.0°C と 42.0°C に発熱ピークが見られる。XRD プロファイルの温度変化と比較すると、高温側から結晶化(49.0°C)、R→T(42.0°C)の相転移

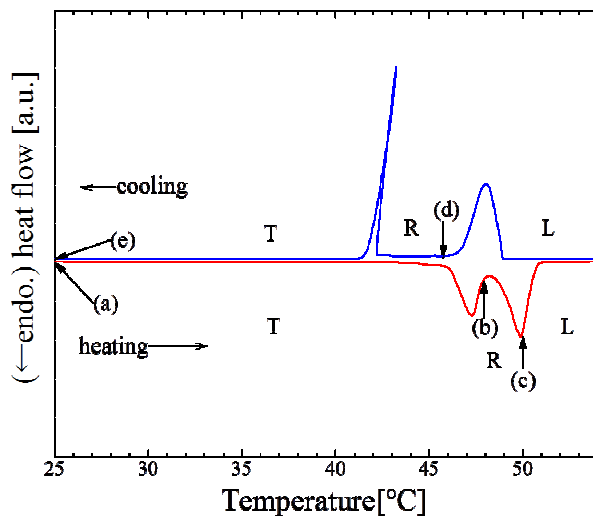


Fig. 1 DSC thermograms of C24 upon heating and cooling.

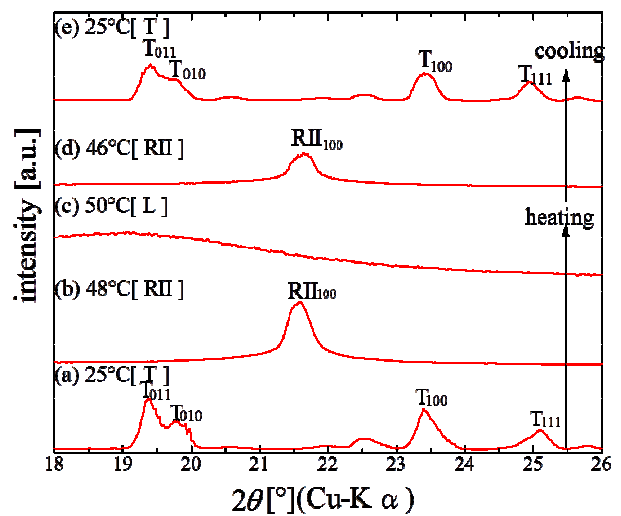


Fig. 2 XRD profiles of C24 at various temperatures on heating and cooling.

に伴う発熱ピークであることがわかる。以上の相転移挙動は、これまでに報告されているC24の相転移挙動と基本的に同じである。

Fig. 3に室温でのe-02のXRDプロファイルを示す。バルクC24のLO相であるT相のBragg反射と共に、斜方晶系相 (O相) や単斜晶系相 (M相) のBragg反射も観測され、室温で3つの結晶相が混在している。3つの結晶相の出現は、結晶サイズの低下によって各LO相の自由エネルギーが変化したためと予想される。実験結果から最安定相はT相であると考えている。

Fig. 4にe-02のDSC曲線を、Fig. 5にe-02のXRDの温度変化を示す。Fig. 4の(a)-(f)の温度でのXRDプロファイルが、Figure 5の(a)-(f)にそれぞれ対応している。DSC昇温曲線では、41.8°C, 45.0°C, 46.2°C, 48.9°C に4つの吸熱ピークが観測される。XRDの温度変化の結果と比較すると、DSC昇温曲線の4つの吸熱ピークは、低温側からそれぞれO→R相転移、M→R相転移、T→R相転移、融解に相当することがわかる。

DSC降温曲線では、35.5°Cに1つの発熱ピークのみが観測される。このピークは、結晶化によるピークである。結晶化後のXRDプロファイル (Figure 5(f)) ではO相, T相, M相の3つの相のBragg反射が観測され、3相が共存していることがわかる。e-02は、C24バルクとは異なり、融液相が大きく過冷却した後、LO相に直接結晶化することが明らかになった。これは、ドロップレットサイズの低下に伴って、1次核形成が不均一核形成から均一核形成へと変化したためと考えられる。

1

1. Koji Nozaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **40** 6918-6926 (2001).

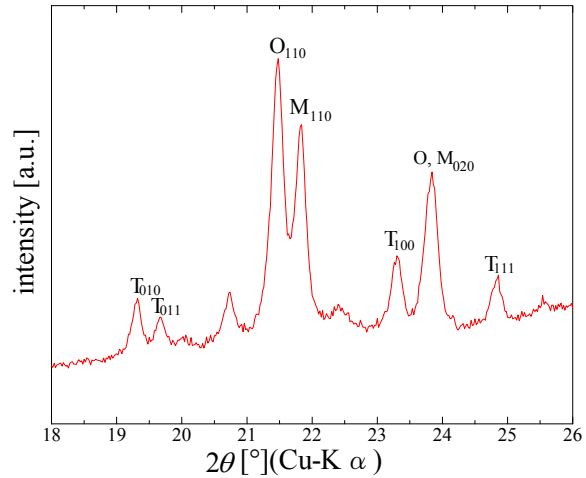


Fig. 3 XRD profile of e-02 at room temperature.

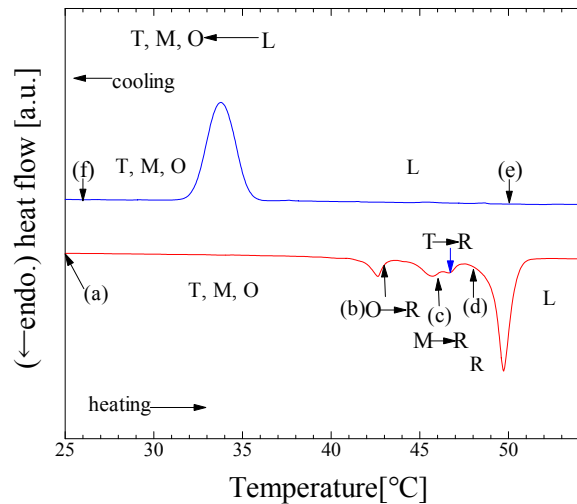


Fig. 4 DSC thermograms of e-02 upon heating and cooling.

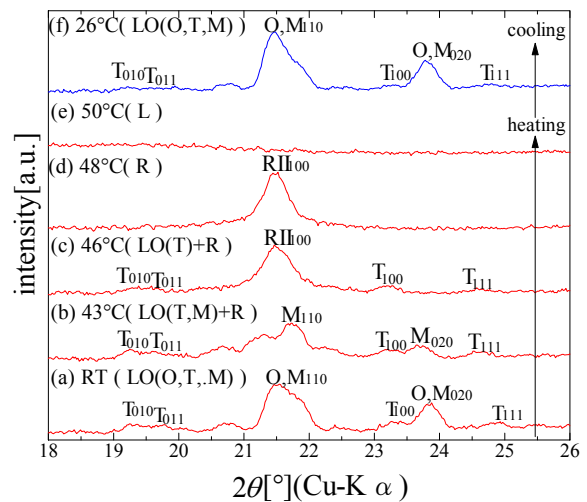


Fig. 5 XRD profiles of e-02 at various temperatures on heating and cooling.