

1, 4—シクロヘキサジオン結晶の熱刺戟脱分極

北 沢 千 和*

1 緒 言

1, 4—シクロヘキサジオンの結晶は、78.5°Cに融点をもち、融解までに48°Cと69°Cとに転移を示す固相で3つの相の存在が確認されている物質である¹⁾。48°C以下の相Ⅲでは、分子は相対する2つのカルボニル基のなす角度が約155°である“ねじれ舟形”の構造をとっており²⁾、しかも電磁場の影響を受けにくい状態にある。48°Cから69°Cまでの相Ⅱでは、48°Cの転移によって分子容が2.7%増加するにもかかわらず誘電率は急激に増加を示し、また広幅核磁気共鳴吸収の測定では2次モーメントが急に減少を示す。この結果から、分子は転移によって、2つのカルボニル基のなす角度を大きく変化させてゆるやかに運動ができる“flexibility”を獲得して電磁場に容易に追随することが可能となるものと考えられ^{1,3)}、69°Cから融点までの相Ⅰでは、誘電率がさらに増加を示すことから、その特異なバタフライ運動が一層活発となるものと考えられている^{3,4)}。

さて、最近、高分子物質の分極—脱分極過程や相転移を研究する方法として熱刺戟脱分極電流 (Thermally Stimulated Depolarization current, 以下TSD電流) を測定することが行われている⁵⁾。この方法は、i) 電極に挟んだ試料にある温度で一定時間直流高電場を印加して分極させ、ii) 電場を印加した儘、冷却して分極を凍結させた後、iii) 電場を取り去り、両極を短絡して逆に一定の昇温速度で加熱していくとき脱分極と共に回路に流れる電流を測定する一種の熱分析である^{6,7)}。

著者らは、特異な運動が考えられている1, 4—シクロヘキサジオン試料を、“flexible”な相Ⅱで分極させ“rigid”な相Ⅲに冷却した後、逆に昇温するとき分子の運動性獲得とともに、何らかの電流変化が測定できるのではないかと考え、1, 4—シクロヘキサジオンのTSD電流の測定を試みた。さらに脱分極と転移との関連、高電場における分子の挙動について考察を加えた。

2 実 験

2.1 試 料

1, 4—シクロヘキサジオン (以下ジオン) は Vincent ら⁸⁾の方法にしたがって合成し、エタノールから再結晶したのち、減圧蒸留および帯域溶融法により精製した。mp 78.5°C。

TSD電流測定には、精製試料を減圧下、荷重 955kg/cm² で加圧成型して直径 20mm、

* 信州大学医療技術短期大学部一般教育

厚さ 1.20mm の円板状にしたものを用いた。

2. 2 測 定

ジオンの成型試料は、あらかじめ 45°C の恒温槽中で焼なましを行なってから測定に用いた。TSD 電流測定は、a) 直流電場を印加する温度 (以下分極温度) T_p を相Ⅲの 34° 、相Ⅱの 54°C に選び、電場印加時間 $t(T_p)=1h$ とし、電場強度を $E_p=2, 4, 6, 8, 10\text{kv/cm}$ に変えた場合と、b) $E_p=8\text{kv/cm}$, $t(T_p)=1h$ とし、 $T_p=27^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{C}$ に変えて測定した。昇温速度は 0.55°C/min であった。電極は真鍮製、円板状の直径 18mm の主極と、20mm の対極からなり、試料温度は対極に挿入した熱電対により測定した。電流測定には振動容量形エレクトロメーターを*1、直流電源には積層乾電池を用いた。

3 結果と考察

ジオンの TSD 電流 i_d を $17^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定した。その変化をピークの測定された範囲に限定して温度の関数として図 1 に、時間の関数として図 2 に示した。 i_d が極大となる温度 T_m が 52°C である鋭い変化 1 と、 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 遅れてややゆるやかな変化 2 (以下ピーク 1, ピーク 2 と呼ぶ) が測定された。

高分子物質の TSD 電流測定では、分極温度と冷却してから昇温を開始する温度との差を 100°C 位とってある場合が多く、その i_d はいくつかの温度域において極大を示す。ピークの形状は複雑であり、中には電流の極性が反転するものもある⁷⁾。

それに比べ、ジオンで得られた i_d のもつ特長は、1) 分極温度から僅か $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ の冷却中にある室温から昇温したにもかかわらず観測されたこと、2) ピーク自身の温度巾は数度の狭い範囲にあって鋭い形状をしており、しかもベースラインからの移動が少ない。またポリ弗化ビニリデンやポリエチレンなどで T_m が T_p より高く測定されたピーク^{*2}

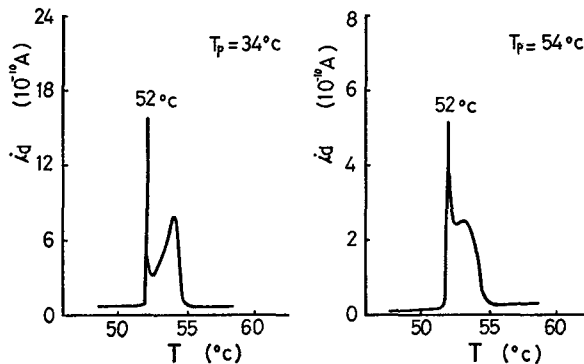


図1. 1, 4-シクロヘキサンジオン結晶の TSD 電流の温度変化
 $E_p=10\text{ kv/cm}$, $t(T_p)=1h$.

*1 タケダ理研製 TR-84M.

*2 相Ⅲで分極して測定した場合に相当する。

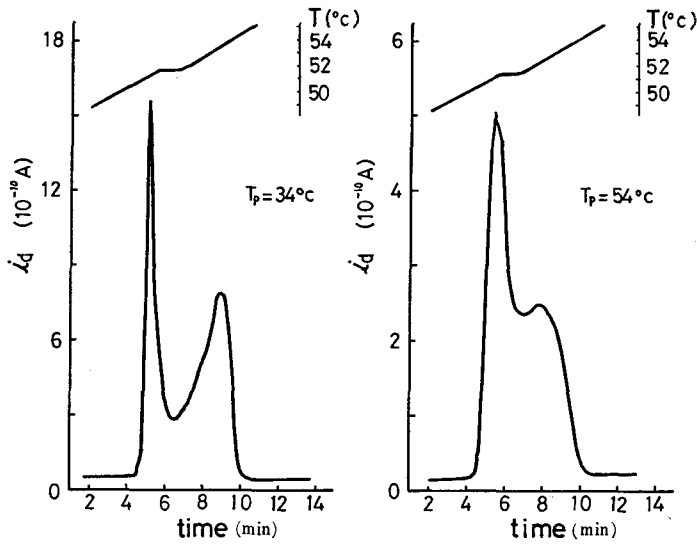


図 2 1, 4-シクロヘキサジオン結晶の TSD 電流の時間変化
 $E_p=10$ kv/cm, $t(T_p)=1k$.

には、 T_p に比例して高温側へ移動するものが報告されているが⁷⁾、ジオンのピークはこのような傾向を示さなかった。

また、ピークの T_m は電場強度および印加時間を変えた同様な測定において E_p , $t(T_p)$ に関係なく一定であった。さらにピーク 1 と 2 の T_m の差 ΔT_m は、相 III と相 II で分極温度を変え場合、相 III では約 2°C 、相 II ではピークが僅かに接近して、その差は約 1°C であった。

さてピーク 1 は、図 1, 2 に示したように試料温度一定の状態では測定され、ピーク 2 は、試料温度の上昇と共に測定された。すなわち、ピーク 1 は潜熱の吸収を伴って測定されたことを示しており、示差熱解析で見出された 48°C の転移点に対応するものと考えられる(図 3 も参照)。

なお、電場を印加しない試料で同様な測定を行なった場合、ピーク 1 と 2 に対応する温度位置に正負の符号を逆転した一対の鋸歯状の電流変化が観測された。その電流値は小さく、各々 1×10^{-11} A 以下であった。さらに第一のピークは潜熱の吸収を伴って観測された。しかし、電場を印加した効果は、 i_d が 10 倍以上に増加することから明らかであるので、ジオンにおいて分

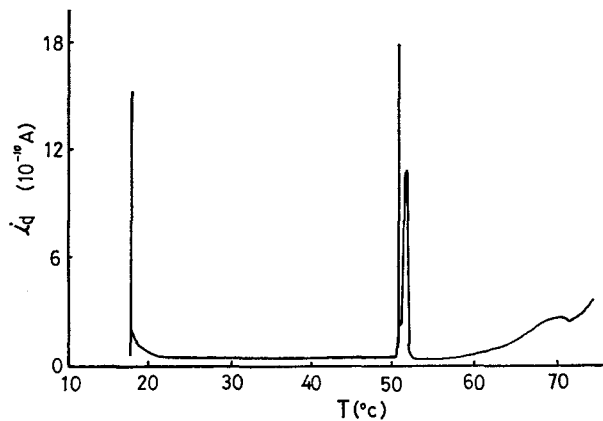


図 3 1, 4-シクロヘキサジオン結晶の TSD 電流
 $E_p=10$ kv/cm $T_p=34^\circ\text{C}$ $t(T_p)=1k$.

極に寄与する何らかの状態変化が起っていることを示唆する。

ところでこの分極しないで測定した場合は無極性分子のビフェニルやヘキサクロルエタン、ヘキサメチルベンゼンに対応させて考えることができる。すなわち、転移を示さないビフェニルについて電場を印加した場合*3と、印加しない場合について電流感度 1×10^{-13} Aで測定したところ、いずれの場合にも TSD 電流は観測されなかった。

一方、無極性分子で転移が認められているヘキサクロルエタン (T_r 45°, 71.2°C)¹³⁾ では、47°Cと73°Cの付近に約 5×10^{-13} Aの i_d *4を、ヘキサメチルベンゼン (T_r -165°, 110°C)¹³⁾ の室温以上の測定では、110°C付近に約 5×10^{-13} Aの i_d *5が観測された。これら三つの i_d は、それぞれ転移点に対応した変化であると考えられる。いずれも正負一对の鋸歯状の変化よりなり、注意すべきことは、正負一对の電流変化のうち最初の変化に際して、ジオンの場合と同様に試料温度の変らない区間が認められたことである。

すなわち、転移点をもつ物質は、無極性であっても、転移に際しいくらかの TSD 電流を与え、それらの変化は電場の影響を受けないことが分った。これに対し、ジオンの i_d の値は無極性物質の i_d に比べ、 $E_p=0$ の場合で約10倍、 $E_p>0$ では、さらに増加して100倍以上に達する。これはジオン分子が運動性の大きな分子であって、かつ、電場の影響を受け易い特殊性を持つという重要な証拠であると考えられる。

さて、上記無極性物質は転移点で結晶系を変えるので、観測された i_d のピーク1は、分子運動の活発化に対応し、第2のピークは結晶破壊の結果誘発された二次的な原因によるものと考えられる。ジオン結晶において、その加熱過程を偏光顕微鏡を用いて観察するとき48°Cにおいて消光と共に結晶の破壊が認められ、この転移は一次の相転移と思われる。

以上の結果から、ジオンにおいて52°Cに観測された TSD 電流のうち、初めのピーク1は、分子運動が活発となる転移によって、あるいは転移と共に観測された電流であり、ピーク2は、恐らく転移で起った結晶破壊によって新たに生じた結晶粒界面に誘起もしくは移動した電荷が温度上昇と共に消滅していく過程に対応して観測された電流であると考えられる。

つぎに図3は、測定範囲を75°Cまで広げたとき得られた結果の1例である。70°C付近の巾の広い電流変化は、示差熱解析で得られた69°Cの転移に対応するものと思われる。この転移については今後検討する予定である。

さて、ピーク面積 A_d は、昇温過程における物質の状態変化に伴って起った脱分極によって放出された電荷の量 Q_d に比例すると考えられる^{7,9,10)}。従って、

$$A_d = f \cdot Q_d = f \cdot \int_{t_A}^{t_B} i_d dt.$$

*3 $E_p=6\text{kv/cm}$ 10kv/cm , $T_p=45^\circ, 50^\circ\text{C}$, $t(T_p)=2.5\text{h}$

*4 $E_p=10\text{kv/cm}$ $T_p=60^\circ\text{C}$ $t(T_p)=2.5\text{h}$.

*5 $E_p=10\text{kv/cm}$ $T_p=92^\circ\text{C}$, 119°C $t(T_p)=1\text{h}$.

表1. 1, 4-シクロヘキサジオンの脱分極放出電荷量

電極面積 2.54cm^2 , $t(T_p)=1h$

$E_p(\text{kv/cm})$	$T_p=34^\circ\pm 1^\circ\text{C}$		$T_p=54^\circ\pm 1^\circ\text{C}$	
	$A_d(10^{-8}\text{C})$	$A_1(10^{-8}\text{C})$	$A_d(10^{-8}\text{C})$	$A_1(10^{-8}\text{C})$
2	1.1	0.5	3.7	1.5
4	2.6	1.1	4.7	2.0
6	5.0	1.7	6.2	2.8
8	8.5	3.7	7.5	3.7
- 10	16.1	6.1	9.4	7.4

ただし、 f は比例定数、 Q_d は時間 t_A から t_B の間に i_d が流れて放出された電荷量である。 $f \sim 1$ とおいて、図形積分により分極温度 34° , 54°C におけるピーク 1, 2 を合わせた脱分極の全放出電荷量 A_d と、ピーク 1 の放出電荷量 A_1 を各電場強度について求め、表 1 に挙げた。ここで A_1 は、ピーク 1, 2 が互いに接近してすそが重なっていたのでピーク 1 の高温側の直線部分を延長しベースラインと交わってできた図形の面積に相当するものとして求めた。

上の考えに沿って求めた値は、図 4 a に示したように、いずれの相で分極しても A_d は E_p に比例して増加する傾向がみられ、相 II では、 A_d と E_p に直線関係^{*5}が成立ち、相 III では、 A_d は E_p の累乗に比例するという分極温度の設定の違いによる差を示した。さらに図 4 b は、ピーク 1 の面積 A_1 と E_p の関係を示したもので、 A_1 は各温度において E_p の累乗に比例して増加し、 A_1 の差は約 $1 \times 10^{-8}\text{C}$ (電極面積 2.54cm^2) であった。

図 5 a には、 $E_p=8\text{kv/cm}$, $t(T_p)=1h$ とし、 T_p を変えた測定から求めた全放出電荷量 A_d の変化の様子を、また図 5 b に A_d に占める A_1 の割合を T_p に対し示した。図中の点線は示差熱解析、誘電測定など^{1,3)} で確かめられた転移温度の位置である。

A_d は、相 III で T_p に比例して増加し、 48°C を境いに一旦減少し、相 II で再び増加する。しかし、b 図で見られるように、 A_1/A_d は、相 III ではほぼ変わらず、相 II で増加する傾向が見られる。

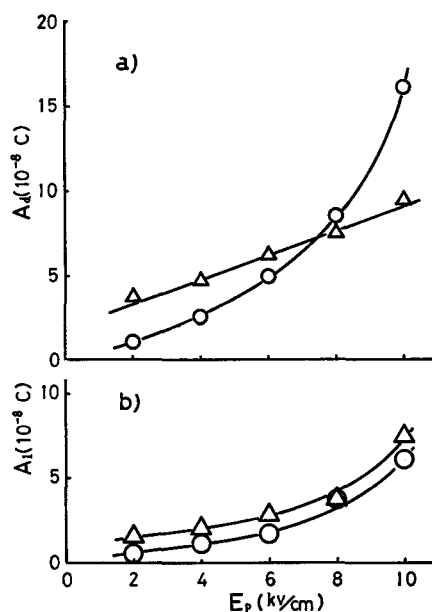


図4. TSD 電流のピーク面積 A_d と電場強度 E_p との関係
 $T_p=34^\circ\text{C}\cdots\bigcirc$, $54^\circ\text{C}\cdots\triangle$
 $t(T_p)=1h$.

*6 例えば Debye の双極子理論より分極の最大値は $P=N\mu_{eff}^2 E_p/3kT_p$. ただし N は 1cm^3 中の双極子の数、 μ_{eff} は有効双極子モーメント、 k はボルツマン定数。

X線結晶構造解析²⁾によると、ジオン分子の結晶におけるコンホメーションは、2つのカルボニル基のなす角が $\sim 155^\circ$ である“ねじれ舟形”をとっている。従って分子は本質的に $\sim 1.08D^{*7)}$ の極性をもち、この分子からなる結晶は自発分極を持つことになる。ところが、ジオン結晶には自発分極は見出されない、これは自発分極領域が反平行に配列し反極性結晶 (antipolar crystal) を形成しているためと考えられる。「反極性結晶のうち、あるものでは融点以下の温度において誘電的に破壊することなく“外部電場によって自発分極の方向を変える”ことができる。」¹²⁾といわれている。

図4 b, 5 bで A_1 および A_1/A_d の値が相IIで相IIIと比較して大きく得られたのは、分子の運動性に基ずいた分極の寄与が相IIIに比べ大きいことを表わしている。すなわち、相IIで電場を印加したことは、“flexible”な分子が外部電場によってコンホメーションを変え、上述の反極性結晶に云われるように自発分極の方向を変えた結果ピーク1の面積すなわち脱分極の放出電荷量を大きく与えたものと考えられる。

A_d については、相IIで分極した場合より相IIIの場合の方が、その値が大きい (図5 a)。これは相IIの分極が冷却過程で転移を経ることによりピーク2に対応する一部が脱分極して電荷を失うため、転移を経ない相IIIでの分極は、分極時と同じ放出電荷量を保持するため、 A_d の値としては大きく測定されるものと思われる。また、相IIIで A_1/A_d の T_p による変化が見られないのは、分極の生成機構として結晶粒界面に捕捉された電荷によるところが大きいと考えられる。

結 語

1, 4-シクロヘキサジオン結晶の熱刺激脱分極が、結晶の転移に対応して起ることを見出した。脱分極の機構を、分子が運動性を獲得するのに従って生成するピーク1と、その結果起った結晶破壊に伴って観測されるピーク2とに分けて考察した。相IIにおいて分子の“flexibility”に基ずく分極を見出した。70°C付近の電流変化を69°Cの転移に対応するとしたが、今後さらに研究を進め、将来その成果を報告したい。

終りに本研究を進めるにあたり、終始御指導頂いた電気通信大学、藍原教授に厚くお礼申し上げるとともに、有益な助言をいただいた同大学、岩崎助教授に感謝申し上げます。

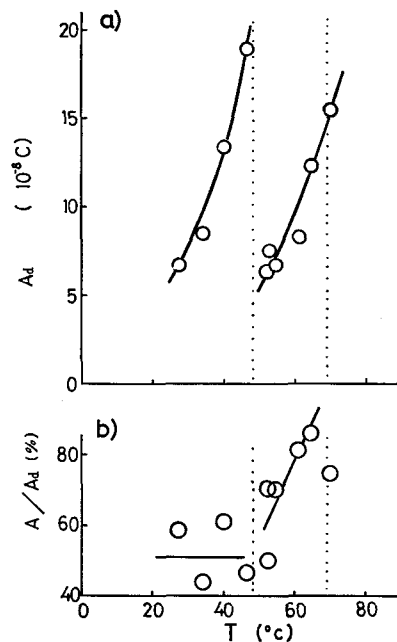


図5. TSD 電流のピーク面積 A_d , および A_1/A_d と分極温度 T_p との関係

$$E_p = 8 \text{ kv/cm}, t(T_p) = 1 \text{ h.}$$

*7 $\mu = 2\mu_{c=0} \times \cos(155^\circ/2)$ により $\mu_{c=0} = 2.50D$ として求めた。

この研究の一部は、電気通信大学在職中に行なったものである。

参 考 文 献

- 1) 藍原有敬, 千葉雄彦, 河野通郎; 日化 86, 708(1965).
- 2) A. Mossel, C. Romers; Acta Cryst., 17, 1217(1964).
- 3) 北沢千和, 藍原有敬; 日化, 90, 365. (1965)
- 4) A. Aihara, C. Kitazawa. ; Bull. Chem. Soc. Jpn.,. 44, 99 (1971).
- 5) J. van Turnhout; "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets" Elsevier Amsterdam, (1975).
- 6) 深田栄一, 高松俊昭; 物性, 513(1971).
- 7) 高松俊昭, 深田栄一; 理研報告, 45, 1(1969), 45, 49(1969); 45, 73(1969); 46, 47(1970); 46, 131(1970); 46, 139(1970).
- 8) J. R. Vincent et al; J Org. Chem., 3, 605(1935).
- 9) 北沢千和, 岩崎不二子, 藍原有敬; 分子構造総合討論会要旨, 5D14(1972).
- 10) 北沢千和, 藍原有敬; 熱測定討論会要旨, 2103A(1973).
- 11) 田中泉, 岩崎不二子, 藍原有敬; 電気通信大学学報, 22, 61(1971).
- 12) 沢田正三; 誘電現象, 物性物理学講座 "磁気共鳴吸収・物質の電氣的性質" 第3章, 359頁, 共立 (昭38年) p.359.
- 13) 日本化学会編, "化学便覧(基礎編)", 改訂2版, 丸善 (1975) p.916.