

解 説

水素結合性液体のガラス転移過程における
活性化エネルギーの変化

寺島 幸生, 武田 清

鳴門教育大学

(受取日: 2018年3月16日, 受理日: 2018年4月20日)

Variations in Activation Energy during the Glass Transition of
Hydrogen-bonding Liquids

Yukio Terashima and Kiyoshi Takeda

Naruto University of Education

(Received Mar. 16, 2018; Accepted Apr. 20, 2018)

Variations of the effective activation energy (E_a) throughout the glass transition were determined for 1,2-propanediamine (12PDA), 1,2-propanediol (12PDO) and its solutions of LiBF_4 by applying an isoconversional method to differential scanning calorimetry (DSC) data. For 12PDA, E_a is found to markedly decrease from 660 to 188 kJ mol^{-1} throughout the glass transition, whereas 12PDO does not show such drastic change in E_a , which remains at around 145 kJ mol^{-1} . Although the two simple liquids are similar in molecular structure and size, the cooperative dynamics in the glass transition can be quite different because of differences in the strength or stability of hydrogen-bonding structure between them. We also have discovered that the addition of LiBF_4 significantly affects E_a for 12PDO. The glass transition dynamics are affected more by adding LiBF_4 at an early stage of the glass-to-liquid transition rather than at later stages. As the mole fraction x of LiBF_4 increases, the value of E_a initially increases, but it decreases dramatically during the glass transition. The expansion of cooperativity and its fragmentation, which are reflected in the abrupt change in E_a , can be explained in terms of competition between the hydrogen-bond networks of the alcohol solvent and the ionic interactions due to the added salt. The variability of E_a with temperature is found to correlate strongly with the kinetic fragility.

Keywords: glass transition, activation energy, cooperativity, fragility, differential-scanning calorimetry (DSC)

1. はじめに

ガラス状態 (以下, 単にガラスと呼ぶ) は, 結晶のような長距離秩序を持たない非晶質であり, 液体分子の再配置運動が凍結した非平衡状態にある。ガラス転移は, 非平衡状態から平衡状態への緩和現象であり, エンタルピーや体積の温度変化における屈曲点として表れる。示差走査熱量測定 (DSC) では, ガラスと平衡液体の熱容量の差に由来して, 熱流ベースラインのジャンプが観測される。ガラスから過冷却液体へあるいはその逆に変化する温度をガラス転移温度 T_g と呼ぶ。

ガラス転移を説明する微視的なモデルとして, Adam-Gibbs の理論¹⁾ がよく知られている。高温の液体では, 分子やイオンがランダムに運動しているが, 温度が下がるにつれてそれらの間の相互作用により, いくつかの分子やイオンが協同的に運動するようになる。この協同的な分子運動の領域は, 協同的再配置運動領域 Cooperatively Rearranging Region (CRR) と呼ばれている。 T_g 近傍では, より多くの分子が協同運動に関与して CRR の空間スケ-

ルが増大し, 分子の運動性は空間的に不均一な状態となる。この理論は, 低温で分子の緩和運動が急激に遅くなることなどから, 実験的に検証されている。^{2,3)}

低温にある過冷却液体では, 室温付近にある液体に比べて分子相関が強く, そのダイナミクスは分子間相互作用に強く支配される。ガラス転移に関する種々の物性値には, 過冷却液体の局所構造と分子の運動性が反映される。一般に, 分子量が大きい液体ほど粘性率が高い傾向にあり, 類似の分子サイズ, 分子骨格であれば, 分子内に水酸基などの水素結合性置換基の多い物質ほど T_g が高い傾向にある。水溶液やアルコール溶液,⁴⁻⁶⁾ アルコール-アミン系^{7,8)} など, いくつかの水素結合性液体では, 水素結合構造の変化に由来して T_g の組成依存性に異常が現れる。また, 無機塩を加えたアルコール溶液やアミン溶液⁹⁻¹⁴⁾ では, 塩濃度に伴って変化する支配的な分子間相互作用や溶媒と構造を反映して, T_g の濃度変化に変曲点が現れる。

過冷却液体の緩和時間または粘度の温度依存性は, フラジリティという指標を用いて定量化される。Arrhenius 則からのずれの尺度を示すフラジリティ m は, T_g で規格化され

た Arrhenius プロットにおける緩和時間または粘度の T_g での傾きとして定義され、¹⁵⁾ T_g 近傍における分子運動の温度変化を特徴づける。一般に、共有結合のように異方的な分子間相互作用が支配的で 3 次元的なネットワーク構造が形成される系は、 m が比較的小さく strong な液体¹⁶⁾ として分類される。一方、クーロン相互作用やファンデルワールス力などの等方的な相互作用が支配的な系は、比較的大きな m を示し、fragile な液体¹⁶⁾ に分類される。例えば、 $m = 20$ ¹⁵⁾ の SiO_2 は典型的な strong 液体であり、 $m = 81$ ¹⁵⁾ の *o*-terphenyl は代表例な fragile 液体である。

T_g 以上にある液体の緩和挙動は、幅広い温度域で研究されているが、ガラスから過冷却液体に転移する途中の活性化エネルギーの変化に関する研究は比較的少ない。Vyazovkin らは、主なガラス形成物質について、DSC を用いた後述の速度論的解析¹⁹⁾ により、 T_g 近傍のガラス転移領域における構造緩和過程に対する実効的な活性化エネルギー（以下、ガラス転移過程の活性化エネルギー） E_a の挙動を調べた^{17,18)}。その結果、fragile なポリスチレン ($m = 108$) は、strong な B_2O_3 ($m = 32$) と比べて大きな E_a を示すが、この値はガラスから液体に転移する過程で急激に低下することを見出した。¹⁷⁾ この E_a の減少は、ガラス転移の初期段階では、各分子は大きなエネルギー障壁を伴う協同的な運動に巻き込まれているが、温度上昇に伴って各分子が独立的に運動するための自由体積が確保され、エネルギー障壁が低下するためと解釈されている。¹⁷⁾

高分子の多くが fragile な液体に分類されるのに対して、低分子アルコールなどの水素結合性液体は、典型的な fragile, strong 両液体の中間的なフラジリティをもつことが多い。例えば、グリセロールおよび 1,2-プロパンジオール (12PDO) のフラジリティは共に $m = 53$ である。¹³⁾ 一方、1,2-プロパンジアミン (12PDA) では $m = 123$ ¹⁴⁾ であり、12PDO と 12PDA では、分子骨格やサイズが類似しているにも関わらず、フラジリティに大きな差がある。このことから、両者では T_g 近傍での分子の運動性が大きく異なり、ガラス転移過程での活性化エネルギーに顕著な違いが現れると予想される。また、12PDO に LiBF_4 を添加した溶液では、塩添加に伴う溶媒和構造の変化を反映して m の濃度変化に異常が現れる。¹³⁾ この溶液では、分子運動に対する塩添加効果が大いといと推察され、ガラス転移過程での活性化エネルギーにも大きな影響が現れることが予想される。

著者の研究では、12PDA、12PDO および LiBF_4 を添加した 12PDO 溶液の各ガラス転移を DSC で観測し、速度論的解析から、これら水素結合性液体のガラス転移過程における活性化エネルギー E_a の挙動を明らかにしてきた。^{21,22)} 本稿では、その概要を解説しながら、アミンとアルコールの間の E_a の挙動の違いを両液体の水素結合の強さの違いに関連付けて考察する。また、 LiBF_4 を添加した 12PDO 溶液における E_a および m の濃度変化から、協同的再配置運動に対する塩添加効果について議論する。さらに、 E_a の変化率と m の間の相関について検討する。

2. ガラス転移に対する速度論的解析

熱重量測定 TG や DSC などの熱分析を用いた速度論的解析によって、様々な化学反応機構が明らかにされてきた。その解析手法は、対象とする反応過程によるが、一般には反応速度定数 k が Arrhenius 式に従うことを出発点とし、反応の進行度（反応率） α の時間変化 da/dt が、 α と絶対温度 T のみの関数で表されることを仮定した基本の速度式を前提としている。²³⁾ ガラス転移に対する速度論的解析として、Vyazovkin が提唱した Advanced isoconversional method¹⁹⁾ がよく用いられる。本稿では詳細を割愛するが、各反応率 α

での活性化エネルギーは、次式の関数を最小化する E_a を最小二乗法に基づく数値計算によって求めることで得られる。

$$\Phi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_a, T_i(t_a)]}{J[E_a, T_j(t_a)]} \quad (1)$$

ここで、

$$J[E_a, T_i(t_a)] := \int_{t_a - \Delta\alpha}^{t_a} \exp\left[\frac{-E_a}{RT_i(t)}\right] dt \quad (2)$$

である。 i, j はそれぞれ異なる測定プロファイルにおける速度論的データを示し、例えば、異なる 5 種類の昇温速度でガラス転移を観測した場合は $n = 5$ となる。上式において、ある微小な反応率の増分 $\Delta\alpha$ 間では E_a が一定と仮定している。また、得られる E_a は、頻度因子 A を固定しない速度定数 k の Arrhenius プロットにおける接線の傾きに対応する。

DSC で観測されるガラス転移における反応率 α は、規格化された熱容量ジャンプ ΔC_p^N によって以下のように定義される。

$$\Delta C_p^N = \frac{(C_p^g - C_p^s)_T}{(C_p^{\text{liq}} - C_p^s)_T} \equiv \alpha \quad (3)$$

ここで、 C_p^g および C_p^{liq} はそれぞれガラス転移前後のガラスおよび液体の熱容量である。ガラス転移を昇温方向で観測する場合、転移の始点となるガラス状態つまり熱容量ジャンプの起点が $\alpha = 0$ 、転移が完了しすべて液体となった終点が $\alpha = 1$ となる。

3. DSC 測定

上記の解析手法により、DSC を用いて異なる昇温速度でガラス転移を観測すれば、熱容量ジャンプの挙動から、ガラス転移過程の活性化エネルギー E_a を得ることができる。以下の試料に対して DSC 測定を行い、アミンとアルコールにおける E_a の変化の違いについて検討した。

1,2-プロパンジオール $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (12PDO, 分子量 76.10) と 1,2-プロパンジアミン $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ (12PDA, 分子量 74.12) は、それぞれ水酸基 2 つ、アミノ基 2 つを分子内に有する炭素数 3 の低分子の多価アルコール、多価アミンである。両液体とも比較的過冷却しやすく、幅広い冷却および昇温速度でガラス転移を観測することができる。また、これらアルコール、アミンには、 LiBF_4 や NaClO_4 などの無機塩がよく溶けるため、ガラス転移に対する塩添加効果を幅広い濃度範囲で調べることができる。

本実験では、和光純薬工業社製の 12PDA (純度 > 95%)、12PDO (純度 > 99%) を金属 Na で脱水後、真空蒸留により精製したものをを用いた。室温の窒素雰囲気下で試料をアルミニウム製サンプル容器 (0219-0062ALUM., Perkin Elmer, Inc.) に封入した。封入した 12PDA、12PDO 各試料の質量はそれぞれ 3.35、1.03 mg であった。また 12PDO に LiBF_4 (和光純薬工業、純度 > 97%) を室温の窒素雰囲気下で混合、溶解させ、溶解度上限までの各濃度の溶液を調製した。室温における 12PDO に対する LiBF_4 の溶解度は、モル分率 x にして 0.50 であった。

各試料に対して、入力補償型 DSC (DSC8500, PerkinElmer, Inc.) を用いて以下の手順で測定を行った。試料を室温から 323 K まで加熱して 3 分間保持した後、各液体試料を $T_g - 50$ K まで 5、10、20、50 および 100 K min^{-1} の各スキャン速度 β で冷却し、1 分間保持して、試料をガラス化した。ガラス試料を冷却時と同じ β で $T_g + 50$ K まで昇温する過程でガラ

ス転移を観測した。予めシクロヘキサンとインジウムを用いて、各 β に対してDSC装置を校正してから測定を行った。また、同じ試料を同じ条件で複数回測定し、昇降温を繰り返した後にも同様のDSCシグナルが得られるかを確認し、再現性を点検した。

4. アミンとアルコールのガラス転移の違い

4.1 ガラス転移温度と熱容量ジャンプ

Fig.1 は、 10 K min^{-1} の昇温過程で得られた 12PDA および 12PDO のガラス転移領域の DSC 曲線を示す。DSC で直接得られるのは熱流であるが、**Fig.1** では比較のために、サンプル質量および昇温速度で規格化した熱容量 $\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 単位で表示している。12PDA では、ガラス転移後 170 K 付近で結晶化による発熱ピークが観察された。一方、12PDO ではガラス転移以外の熱異常は確認されなかった。12PDO は 12PDA に比べて結晶化しにくく、ガラス形成能がより高い物質と言える。

ガラス転移の補外開始点である T_g は、12PDA では 144.1 K、12PDO では 167.3 K と決定され、²¹⁾ これまでの報告¹⁰⁻¹⁴⁾ とよく一致している。ガラス転移を昇温方向で観測する場合、吸熱方向のベースラインシフトに続いて、エンタルピー回復によるオーバーシュートが見られ、その後、液体のベースラインに戻る。ガラス転移の補外終了温度 T_g^{off} は、12PDA では 149.8 K、12PDO では 175.9 K と決定された。 T_g^{off} と T_g の差 ΔT_g は、 $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ において、12PDA では 5.7 K、12PDO では 8.6 K であり、12PDA の方がより狭い温度範囲でガラス転移が完了している。このガラス転移の温度幅 ΔT_g は、液体のフラジリティを大まかに見積もる指標として用いられてきた。^{24,25)} 一般に、fragile 液体の緩和時間は、 T_g 近傍で温度に対して急激な変化を示すため、わずかな温度変化でガラス転移が急速に進行する、すなわち ΔT_g が小さくなると予想される。12PDA が 12PDO よりも小さな ΔT_g を示すことは、12PDA が 12PDO より fragile であるというこれまでの実験結果¹⁴⁾ を支持している。

ガラス転移での熱容量ジャンプ ΔC_p は、12PDA では $101.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、12PDO では $73.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とそれぞれ決定された。²¹⁾ 12PDA の ΔC_p は 12PDO のそれより、差にして $28.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、比にして 1.38 倍ほど大きい。

一般に、熱容量や融点などに代表される液体の熱力学諸量は物質に強く依存し、異なる物質間で熱容量の大小を単純に比較することは難しい。 ΔC_p の起源は完全には解明されていないが、ガラス状態から平衡液体に転移する際の分

子運動の変化と関係する熱力学的安定性が反映されると考えられる。例えば、ある種の球状のアルコールでは、 ΔC_p の大小は主に液体の熱容量に支配され、分子運動の自由度や分子の会合状態を反映することが報告されている²⁶⁾。緩和時間や粘度測定 of 温度依存性から定量化されるフラジリティ m が動的フラジリティと呼ばれるのに対し、 ΔC_p は熱力学的なフラジリティと見なされることがある。12PDA の ΔC_p が 12PDO のそれより有意に大きいことから、12PDA では 12PDO と比べて、液体に転移する過程で分子の会合状態と運動の自由度がより劇的に変化していることが示唆される。両液体では、水素結合に直接関与する官能基を除いて分子サイズ、骨格が互いに類似していることから、この相違は両者の水素結合の強さや安定性の違いに由来すると予想される。

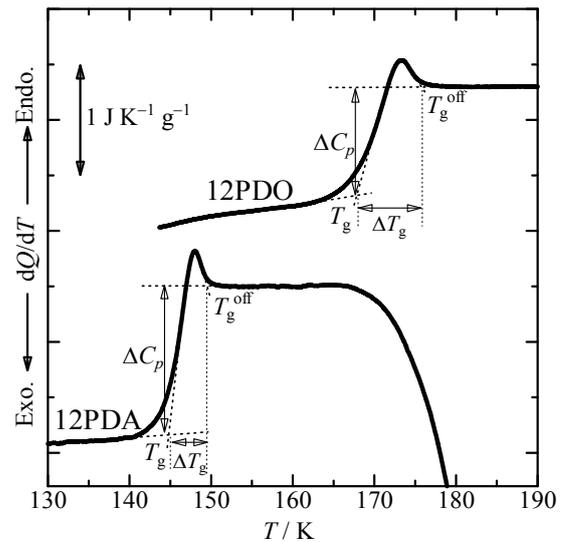


Fig.1 DSC heating curves for glass transitions of 1,2-propanediamine (12PDA) and 1,2-propanediol (12PDO) obtained at a heating rate of 10 K min^{-1} . Each curve is normalized by the sample mass and is vertically offset for clarity.

4.2 ガラス転移過程における活性化エネルギーの変化

ガラス転移の反応率曲線は、式(3)により ΔC_p^N として与えられる。測定した昇温速度における 12PDA と 12PDO の ΔC_p^N を **Fig.2** に示す。両物質とも、昇温速度の増加に伴い、

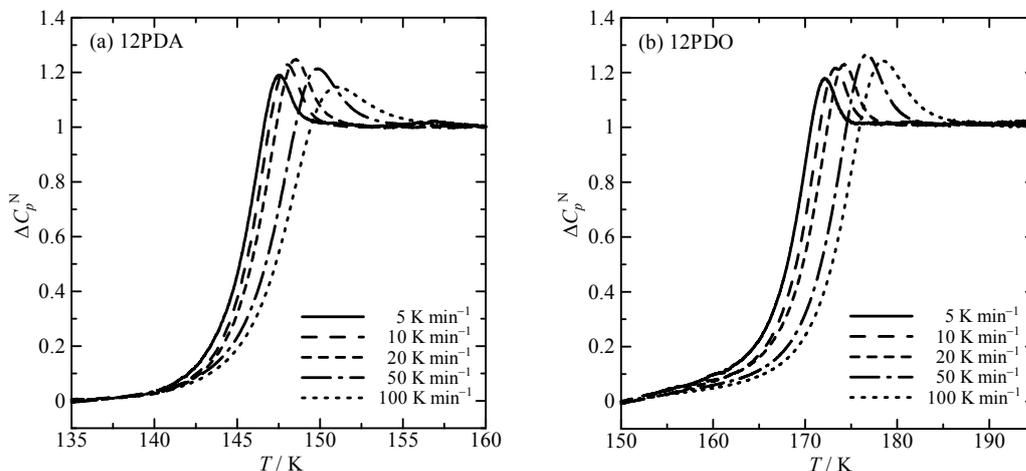


Fig. 2 Normalized heat capacity change for the glass transition of (a) 12PDA and (b) 12PDO at different heating rates.

熱容量ジャンプが徐々に高温側にシフトするが、12PDAでは12PDOに比べてシフトする温度の幅が狭い。例えば、 $\alpha = 0.5$ における5—100 K min⁻¹の範囲でのシフト幅は、12PDAでは2.2 K、12PDOでは4.9 Kである。この高温側にシフトする温度幅は、12PDAでは、 ΔC_p^N が増加する、つまり転移が進むにつれて徐々に広がるが、12PDOでは転移過程を通してほぼ一定である。

速度論的解析から得られたガラス転移過程での活性化エネルギー E_a をFig.3に示す。12PDAと12PDOでは E_a の変化の様子が全く異なり、両液体では、 T_g 近傍での分子のダイナミクスが本質的に異なっている。12PDOの E_a は、誤差の範囲内で145 kJ mol⁻¹前後であり、転移過程でほぼ一定である。12PDAの場合、ガラスから液体になる過程で E_a が660 kJ mol⁻¹から188 kJ mol⁻¹に著しく減少する。12PDOのガラス転移は、一定の E_a を示す単一プロセスで近似できるが、 E_a が大きく変動する12PDAのガラス転移は、多段階の緩和プロセスとして記述されるべきである。両者の差異は、転移の初期段階で特に顕著であり、転移の進行に伴って徐々に小さくなっている。このことは、両液体のダイナミクスが、液体よりもガラス状態において大きく異なっていることを示している。

ガラス転移領域での E_a の温度依存性は、Fig.3の横軸を各 α に対応する温度で置き換えることによって得られる。比較のために T_g で規格化した E_a の温度依存性をFig.4に示す。Fig.3の E_a vs. α プロットと同様、12PDAでは T_g をまたいで E_a が急減するが、12PDOの E_a はほとんど変化しない。

主なガラス形成物質の過冷却液体の緩和挙動は、経験的なWilliams-Landel-Ferry (WLF) 式²⁷⁾で記述され、構造緩和における見かけの活性化エネルギーは、次式で表される。

$$E_a(T) = 2.303R \frac{c_1 c_2 T^2}{(c_2 + T - T_0)^2} \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数、 T_0 は物質ごとに決まる規準温度、 c_1 および c_2 は温度によらないフィッティング定数である。 T_0 を実験的に得られる T_g とする場合、 $c_1 = 17.44$ 、 $c_2 = 51.6$ Kが主なガラス形成物質に対して成り立つ普遍定数として提唱されたが、^{1,27)}近年は物質によって異なる値が報告されている。²⁸⁻³¹⁾

Fig.4の破線は、式(4)から予測される結果である。実験結果に対する最小二乗フィッティングから、12PDAに対しては、 $T_0 = T_g = 144.1$ Kとして、 $c_1 = 7.5$ 、 $c_2 = 10.0$ Kが得ら

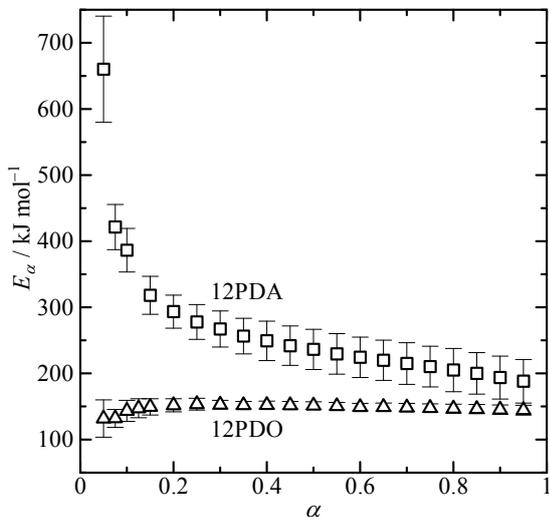


Fig.3 Activation energy of the glass transition of 12PDA (squares) and 12PDO (triangles) as a function of α .

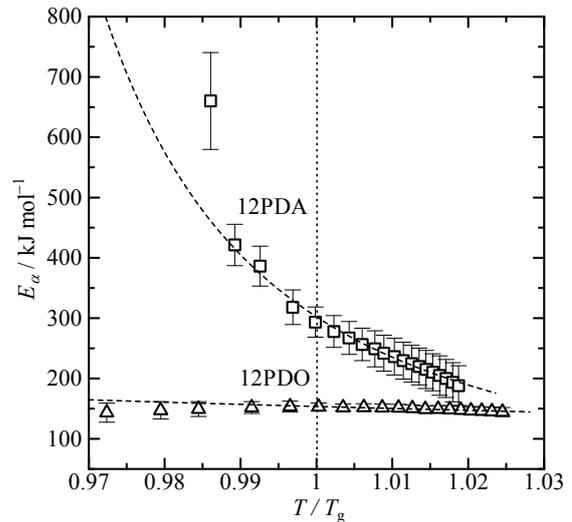


Fig.4 Variations in the activation energy of the glass transition as a function of temperature normalized by T_g . Squares and triangles represent experimental results for 12PDA and 12PDO, respectively. Broken lines represent the results predicted using the WLF equation.

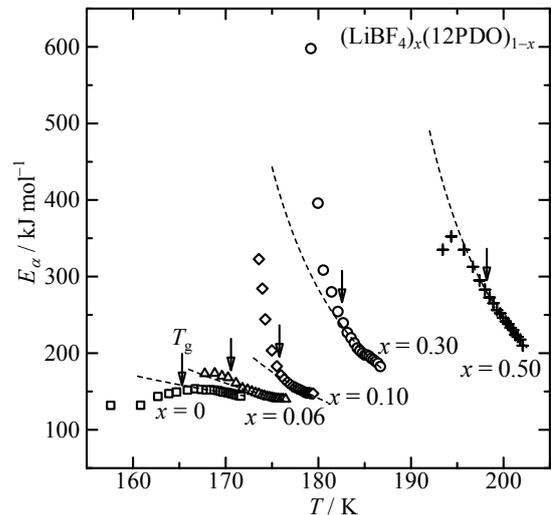


Fig.5 Variations in the activation energy of the glass transition with temperature for $(\text{LiBF}_4)_x(12\text{PDO})_{1-x}$. The squares, triangles, diamonds, circles, and crosses represent the experimental results for $x = 0, 0.06, 0.10, 0.30,$ and 0.50 , respectively. Arrows indicate the respective onset glass-transition temperature, T_g . The broken lines represent the results predicted using the WLF equation.

れ、同様に12PDOでは、 $c_1 = 22.8$ と $c_2 = 79.7$ Kが得られる。²⁾ これら c_1 、 c_2 は、当初提案された普遍定数^{1,27)}とは一致せず、両液体間でも大きく異なっている。

WLFモデルは、ガラス転移の中後期段階($T/T_g \geq 0.99$)では、12PDO、12PDAともに、 E_a の変化を概ね再現しているが、転移の初期段階($T/T_g < 0.99$)では再現性が悪い。特に12PDAでは、実験値を有意に過小評価している。この原因は解明できていないが、異常にfragileな12PDAのガラス状態での分子運動を、本来液体の緩和挙動を記述するWLF式で予測することは難しいと言える。

構造緩和の活性化エネルギーが、温度の上昇に伴って減少することは、自由体積理論からも予測される³²⁾。液体中の自由体積は、温度に比例して増加すると仮定され、自由体積が大きいほど、分子運動のエネルギー障壁が低くなる。

Adam-Gibbs の理論¹⁾では、温度の低下に伴って協同的再配置運動がより顕著となり、分子運動のエネルギー障壁すなわち E_a が増加するが、構造の変化が完全に凍結する理想的なガラス転移点 ($< T_g$) 以下では、 E_a が一定になることが予測される。したがって、この温度以下での E_a の変化を Adam-Gibbs の理論だけで十分に説明することは困難である。DSC などで実測される T_g 直下では、構造の変化が完全には凍結していないと仮定すると、上述の T_g 近傍における E_a の変化に対しては、自由体積理論と併せて、次のような解釈が可能である。

12PDA では、ガラス転移の初期段階すなわち平衡液体に転移する直前のガラス状態において、個々の分子が大きなエネルギー障壁を伴う巨大な協同的再配置運動に強く関与しており、各分子が独立に運動できるほど十分な自由体積が確保されていない。温度上昇によるガラス転移の進行に伴って、巨大な CRR は急激に小さく断片化される。その結果、自由体積が増加して、エネルギー障壁が低下し、各分子がより独立して運動できるようになる。12PDA が示す大きな E_a とその急激な減少は、協同的再配置運動がガラス状態で大きく発達し、平衡液体への転移過程で急激に解消される現象を反映していると考えられる。一方、 E_a がほとんど変化しない 12PDO では、CRR の拡大と転移過程における断片化は、12PDA ほど劇的ではない。両物質では、水素結合に直接関与する官能基を除いて分子サイズや構造が類似することから、この違いは、分子間の水素結合の強さの違いに起因すると考えられる。

一般に、-OH 基間の水素結合は、-NH₂ 間の水素結合よりも強く、アルコールとアミン間の水素結合の強さの差は、各種の物性値の違いとして表れている。例えば、12PDO、12PDA に類似するアルコール、アミンとして、1,2-エタンジオールの沸点 T_b および蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ は、それぞれ 470.5 K および 50.5 kJ mol⁻¹ であり、1,2-エタンジアミンの $T_b = 390.2$ K, $\Delta_{\text{vap}}H = 37.98$ kJ mol⁻¹ に比べて大きい³³⁾。粘度においても、1,2-エタンジオール (16.795 mPa·s, 298.15 K) の方が、1,2-エタンジアミン (1.276 mPa·s, 298.15 K) よりも大きい。³⁴⁾ これらの事実は、アルコールでは類似のアミンと比較して分子間でより強く会合していることを示唆している。また、今回の DSC 測定のように、12PDA は加熱時に結晶化するが、12PDO は結晶化しにくい。12PDO では、分子間の水素結合ネットワークが、12PDA の場合と比べてより強く形成されていると考えられる。

5. アルコールのガラス転移に対する無機塩添加効果

5.1 活性化エネルギーの濃度変化

水素結合性液体に無機塩を添加した溶液では、溶媒分子間、イオン-溶媒間、イオン-イオン間の各相互作用が共存、競合しており、塩の性質や濃度に応じて溶液中の水素結合構造が変化する。³⁵⁾ 例えば、BF₄⁻ や ClO₄⁻ などの比較的高い電荷密度が小さいアニオンは、水やアルコールの水素結合構造を顕著に破壊すること^{36,37)} が知られており、構造破壊イオンと呼ばれる。本研究では、LiBF₄ を添加した 12PDO 溶液 (LiBF₄)_x(12PDO)_{1-x} について、上述と同様の速度論的解析から E_a を算出した²²⁾。以下では、 E_a の挙動からこの溶液の構造と分子の運動性に対する塩添加効果を議論し、フラジリティとの関連について検討する。

いくつかの濃度 (モル分率 x) における E_a の温度変化を Fig.5 に示す。塩の濃度が比較的低い $x < 0.10$ では、純粋な 12PDO と同様に、 E_a は比較的小さく、転移過程での変化も小さい。さらに塩を加えた $x \geq 0.10$ では、 E_a は特に転移の初期段階で大きくなり、転移過程で急激に減少する。WLF モデルによる予測 (破線) は、先述の 12PDA と同様に、 E_a

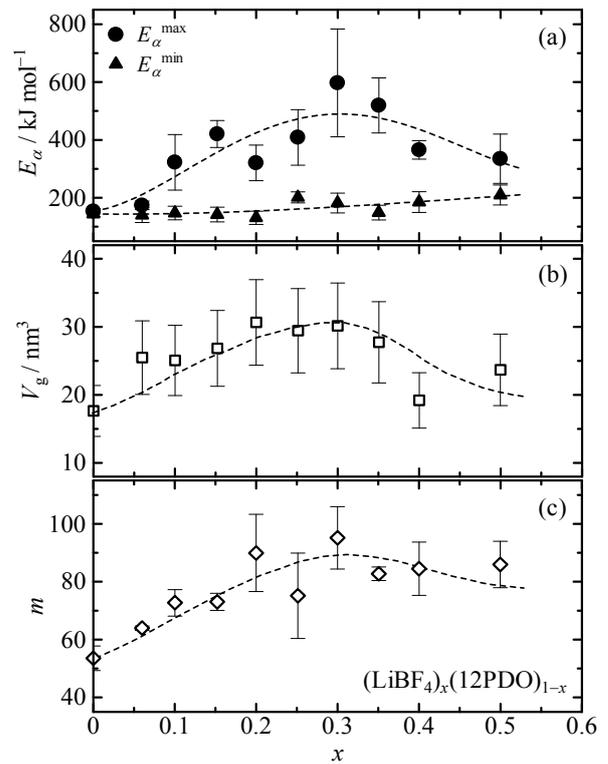


Fig.6 Concentration dependence of (a) the maximum (E_a^{max}) and minimum (E_a^{min}) activation energies of the glass transition, (b) the estimated volume of CRR (V_g) at T_g and (c) fragility m for $(\text{LiBF}_4)_x(12\text{PDO})_{1-x}$. Broken lines are guides for the eye.

の変化が大きい $x \geq 0.10$ の溶液に対しては、転移初期の E_a を過小評価する傾向にあり、実験結果を正確に再現できていない。ガラス状態における緩和挙動は、WLF モデルだけでは単純に記述できず、液体から外挿して予測されるものよりもエネルギー障壁の大きい協同的な運動に支配的されていると予想される。

Fig.6(a)は $(\text{LiBF}_4)_x(12\text{PDO})_{1-x}$ のガラス転移過程における E_a の最大値 E_a^{max} 、最小値 E_a^{min} の各濃度変化²²⁾を示す。 E_a^{max} は塩添加に対して顕著に変化し、 $x < 0.30$ では塩濃度に伴って増加するが、さらに塩を加えた $x > 0.30$ では減少に転じている。一方、 E_a^{min} に対する塩添加効果は比較的小さく、 E_a^{min} の増加はわずかである。 E_a^{max} と E_a^{min} の差すなわち転移過程での E_a の変化量は、 $x = 0.30$ 付近で最大となっている。Fig.5 が示すように、 E_a はガラス転移の開始時および完了時にそれぞれ最大、最小となる傾向がある。 E_a^{max} がガラス状態の、 E_a^{min} が過冷却液体のエネルギー障壁をそれぞれ反映していると仮定すると、ガラスの分子運動性に対する塩添加効果は大きい、液体に対するその効果は比較的小さいと言える。

5.2 協同的再配置運動とフラジリティ

協同的再配置運動領域の空間サイズ V_g は、Donth³⁸⁾ により提案された次式により、ガラス転移に関する熱力学諸量から推算される。

$$V_g = \frac{k_B T_g^2 \Delta(C_v^{-1})}{\rho (\delta T^2)} \quad (5)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 ρ は液体の密度である。ガラスと液体の間における定積熱容量の逆数の差 $\Delta(C_v^{-1})$ に対しては、Hempel ら³⁹⁾ が提案した式

$$\Delta(C_p^{-1}) = (0.74 \pm 0.22)\Delta(C_p^{-1}) \quad (6)$$

によって、定圧熱容量の逆数の差 $\Delta(C_p^{-1}) = 1/C_p^g - 1/C_p^{lig}$ によって近似的に与えられる。また、CRR の平均温度揺らぎ δT は、ガラス転移における熱容量ジャンプの進行度 16 ~ 84 % 間の温度差 ΔT から、近似的に $\delta T = \Delta T/2.5$ と与えられる³⁹⁾。これらの近似を適用し、室温での 12PDO の密度 (1.0361 g cm^{-3})³³⁾ を用いて V_g を推算した。12PDO に対して $V_g = 17.7 \pm 3.7 \text{ nm}^3$ が得られ、既報の熱容量データ⁴⁰⁾ から算出される結果 ($18.4 \pm 3.9 \text{ nm}^3$) と概ね一致した。LiBF₄ を添加した溶液においては、密度や熱容量の絶対値が直接得られていないが、12PDO の文献値^{33,40)} を基準に推算した値から V_g を見積もった。 T_g における CRR サイズの濃度変化を Fig.6(b) に示す。 V_g は塩濃度の上昇とともに増加して $x = 0.30$ 付近で最大となり、 $x > 0.30$ で減少する傾向が確認できる。また、この溶液におけるフラジリティ m の濃度変化¹³⁾ を Fig.6(c) に示す。 E_a^{\max} や V_g と同様、 m も $x = 0.30$ 前後で最大値を示し、この濃度付近で溶液が最も fragile になっていることが分かる。

Fig.6 が示すように、ガラス転移過程での E_a の変化、CRR サイズおよびフラジリティの各濃度依存性が整合している。LiBF₄ の水素結合に対する効果と溶液内のイオン会合を考慮すると、以下のような構造および動的性質の変化が推察される。塩濃度が比較的低い溶液では、BF₄⁻ による水素構造破壊効果が比較的小さく、12PDO 間の水素結合に支配された CRR が保持されている。さらに LiBF₄ を加えると、イオンによるクーロン相互作用の影響が大きくなり、溶媒本来の異方的な水素結合ネットワークが次第に破壊され、溶液は fragile 化する。水素結合に比べて長距離まで作用するクーロン相互作用によって、イオンがその周囲の溶媒分子と比較的大きな溶媒和殻を形成し、低温でこの溶媒和構造を中心とする CRR が拡大して、分子運動のエネルギー障壁が急激に大きくなる。この局所構造は、溶媒本来の分子間水素結合と等方的なクーロン相互作用とが競合した不安定かつ fragile な状態であり、ガラスから液体に転移する過程で CRR が急激に断片化され、分子運動のエネルギー障壁が急減する。塩濃度が比較的高い溶液では、イオン間で直接相互作用した接触イオン対が形成されやすくなり、長距離のクーロン相互作用が遮蔽される。イオンによる水素結合破壊効果は弱体化し、溶液の fragile 化および CRR の拡大が抑制され、分子運動のエネルギー障壁の増大も抑えられると考えられる。

6. 活性化エネルギーの変化とフラジリティの相関

動的フラジリティ m は、その定義から T_g 近傍での構造緩和における見かけの活性化エネルギーに対応する。一般的に、 m が大きいすなわち fragile な液体ほど、大きなエネルギー障壁を伴う協同的再配置運動が T_g 近傍で急激に発達し、逆に strong な液体では、CRR が比較的小さいと考えられる。今回扱ったアミン、アルコールにおいても、fragile な液体ほど E_a の変化が顕著であることから、 E_a の変化量と m の間には強い相関があることが示唆される。Vyazovkin ら¹⁸⁾ は、次式で定義される E_a の変化率 ΔE を導入し、 ΔE と m の相関を議論した。

$$\Delta E = \frac{E_{0.25} - E_{0.75}}{T_{0.25} - T_{0.75}} \quad (7)$$

ここで、 $E_{0.25}$ および $E_{0.75}$ はそれぞれ $\alpha = 0.25$ および 0.75 での E_a であり、 $T_{0.25}$ および $T_{0.75}$ は各 α に対応する温度である。

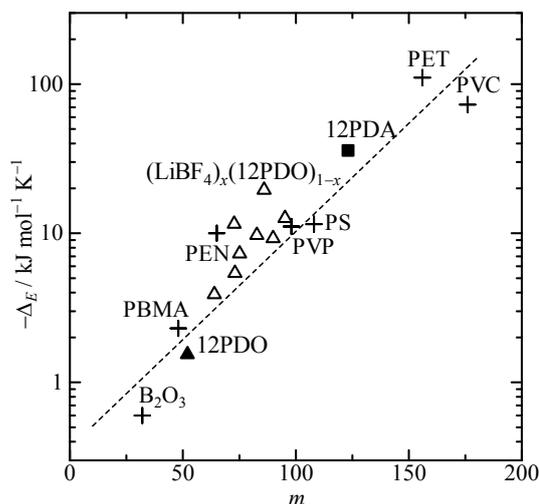


Fig.7 Correlation of the variability of activation energy with fragility. The filled square and triangle represent the data for pure 12PDA and 12PDO, respectively. The open triangles represent the results for (LiBF₄)_x(12PDO)_{1-x} mixtures. The crosses and dashed line represent the data for some typical polymers and B₂O₃ reported in Refs. 18, 41 and 42.

Fig.7 に報告された主なガラス形成物質^{18,39,41)} における ΔE と m の関係を示す。 ΔE は m に対してほぼ指数関数的な変化を示し、両者の関係として次式が提案されている。⁴¹⁾

$$\log(-\Delta E) = -0.438 + 0.0145m \quad (8)$$

今回扱った 12PDA, 12PDO²¹⁾ および LiBF₄ を添加した 12PDO 溶液²²⁾ における結果を Fig.7 に重ねて示す。主な高分子や B₂O₃ だけでなく、今回の水素結合性液体においても ΔE と m の間には強い相関が見られ、式(8)の関係が近似的に成り立っている。この事実は、一般に誘電率や粘度の測定から得られる動的なパラメータ m と、熱分析から得られる ΔE が互いに強く相関していることを示している。^{18,22,41,42)}

7. おわりに

本稿では、12PDA, 12PDO および LiBF₄ を添加した 12PDO 溶液について、DSC を用いた速度論的解析から得られたガラス転移過程の活性化エネルギー E_a の挙動を報告した。結果として、12PDA と 12PDO では、水素結合構造の差異に由来する協同的再配置運動の違いを反映して、 E_a の変化の度合いやフラジリティ m が大きく異なることが分かった。12PDO に LiBF₄ を添加すると、アルコール本来の水素結合構造が次第に破壊されて fragile 化するとともに、ガラス転移初期段階での E_a が急増する。この E_a はガラスから液体への転移過程で急激に減少する。このことは、塩添加効果による協同的再配置運動の発達と、ガラス転移過程での CRR の急激な断片化を示唆している。さらに、温度に対する E_a の変化率 ΔE と m の間には、主なガラス形成物質と共通する相関関係が成り立つ。この関係を前提とすると、既知のフラジリティから E_a の変化率を予測すること、あるいはその逆の予測も可能になり、ガラス転移過程における協同的再配置運動の変化の様子がより明らかになると期待される。

今後は、他の水素結合性液体やその混合物などにおける E_a の挙動を明らかにし、多様な物質において E_a とフラジリティ、CRR サイズとの関係が普遍的に成り立つかどうかを検証することが必要である。

謝 辞

本稿執筆を助めてくださった京都府立大学の織田昌幸教授ならびに 1,2-プロパンジオールの熱容量データを御提供いただいた日本大学の藤森裕基教授に感謝申し上げます。

文 献

- 1) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139-146 (1965).
- 2) M. D. Edigar, C. A. Angell, and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem. B* **100**, 13200-13212 (1996).
- 3) M. D. Edigar, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99-128 (2000).
- 4) M. Nagahama, H. Suga, and O. Andersson, *Thermochim. Acta* **363**, 165-174 (2000).
- 5) H. Kanno and Y. Maeyama, *Chem. Phys. Lett.* **210** 107-110 (1993).
- 6) Y. Yoshimura, N. Khosaka, M. Kuriki, and H. Kanno, *Memoirs of the National Defense Academy, Japan* **36**, 1-5 (1997).
- 7) 越智稔, 松竹由絵, 武田清, 熱測定 **34**(5), 194-201 (2007).
- 8) K. Takeda, K. Murata, and S. Yamashita, *J. Non-Cryst. Solids* **231**, 273-279 (1998).
- 9) Y. Yoshimura, A. Ohnishi, and H. Kanno, *J. Sol. Chem.* **28**, 1127-1136 (1999).
- 10) Y. Terashima, K. Takeda, and M. Honda, *J. Chem. Thermodyn.* **43**(3) 307-310 (2011).
- 11) Y. Terashima, K. Takeda, and M. Honda, *J. Mol. Struct.* **1001**, 83-88 (2011).
- 12) K. Takeda, I. Kubochi, Y. Fukunaka, N. Kinoshita, Y. Terashima, and M. Honda, *AIP Conf. Proc.* **1518**, 280-283 (2013).
- 13) Y. Terashima, M. Mori, N. Sugimoto, and K. Takeda, *Chem. Phys. Lett.* **600**, 46-50 (2014).
- 14) Y. Terashima, M. Mori, and K. Takeda, *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**(3), 1777-1785 (2016).
- 15) R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99**(5), 4201-4209 (1993).
- 16) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids* **13**, 131-133 (1991).
- 17) S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, and I. Dranca, *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 1708-1713 (2004).
- 18) S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, and I. Dranca, *Macromol. Chem. Phys.* **207** 1126-1130 (2006).
- 19) S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* **22**, 178-183 (2001).
- 20) S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1515-1532 (2006).
- 21) Y. Terashima, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 72-75 (2016).
- 22) Y. Terashima, and K. Takeda, *Chem. Phys.* **497**, 17-23 (2017).
- 23) 吉田博久, 古賀信吉, 熱分析 第4版, 講談社サイエンスティフィク (2017).
- 24) C. T. Moynihan, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1081-1087 (1993).
- 25) K. J. Crowley and G. Zografi, *Thermochim. Acta* **380**, 79-93 (2001).
- 26) Y. Yamamura, Y. Suzuki, M. Sumita, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3938-3943 (2012).
- 27) M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701-3707 (1955).
- 28) A. A. Abu-Sehly, M. Abu El-Oyou, and A. A. Elabbar, *Thermochim. Acta* **472**, 25-30 (2008).
- 29) P. A. Sopade, P. Halley, B. Bhandari, B. D'Arcy, C. Doebler, and N. Caffin, *J. Food Eng.* **56**, 67-75 (2003).
- 30) J. Dudowicz, J. F. Douglas, and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* **142**, 014905 (2015).
- 31) F. López-Serrano, J. E. Puig, and E. Mendizábal, *Polymer Eng. & Sci.* **54**, 1900-1908 (2014).
- 32) M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164-1169 (1959).
- 33) W. M. Haynes, D. R. Lide, (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92nd ed.*, CRC Press, Inc., Boca Raton, 6-137 (2011).
- 34) C. Li, J. Zhang, T. Zhang, X. Wei, E. Zhang, N. Yang, N. Zhao, M. Su, and H. Zhou, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4104-4107 (2010).
- 35) 大瀧仁志, 溶液化学—溶質と溶媒の微視的相互作用—, 裳華房 (1985).
- 36) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **52**, 4176-4198 (1970).
- 37) H. Kanno, J. Hiraishi, *Chem. Phys. Lett.* **83** 452-454 (1981).
- 38) E. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer, Berlin, 102 (2001).
- 39) E. Hempel, G. Hempel, A. Hensel, C. Schick, and E. Donth, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2460-2466 (2000).
- 40) H. Fujimori, Y. Adashi, and M. Oguni, *Phys. Rev. B* **46**, 14501-14504 (1992).
- 41) S. Vyazovkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16647-16658 (2016).
- 42) S. Vyazovkin, *Macromol. Rapid Commun.* **38**, 1600615 (2017).



寺島 幸生
Yukio Terashima
E-mail: yterashima@naruto-u.ac.jp



武田 清
Kiyoshi Takeda
E-mail: takeda@naruto-u.ac.jp