説 解

異なる測定法を用いた 低分子量アモルファスポリスチレンの緩和過程

藤村 順

大阪大学 大学院理学研究科附属熱・エントロピー科学研究センター

(受取日:2020年7月21日,受理日:2020年8月25日)

Relaxation Process of Low Molecular Weight Amorphous Polystyrene Using Different Measurement Methods

Jun Fujimura

Research Center for Thermal and Entropic Science Graduate School of Science Osaka University

(Received July 21, 2020; Accepted Aug. 25, 2020)

We have investigated the relaxation process in the low molecular weight amorphous polystyrene around the glass-transition temperature (T_g) using adiabatic calorimetry, Temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC), dynamic light scattering (DLS) measurements, dielectric relaxation and viscosity measurements. With the exception of the relaxation times determined from DLS measurements and adiabatic colorimetric measurements below T_g , the relaxation evaluated from each measurement Time showed the same temperature dependence on a time scale of 10^{-6} to 10^2 s. The relaxation phenomena above T_g observed in adiabatic calorimetry, TMDSC, and dielectric relaxation measurements are consistent with the viscosity measurements of associated with the results, and these relaxation processes are due to the α -process directly related to the glass transition. The relaxation phenomena obtained using DLS correspond to processes based on simple diffusion motion. The relaxation observed in the adiabatic calorimetry below T_g is also due to the α -process observations.

142

Keywords: Glass state, Relaxation time, amorphous polystyrene, α-process

1. はじめに

液体状態にある試料を結晶化しないスピードで,急速に 冷却すると過冷却液体状態になる。この状態にある試料を さらに冷却していくと,ガラス転移温度 Tg で液体状態の構 造を保ったまま流動性を失い,固化してしまった状態であ るガラス状態に至る。ガラス状態はアモルファス状態とも 呼ばれる。これは,冷却による温度低下とともに平衡状態 に到達するまでの時間(緩和時間)が,日常のタイムス ケールより大幅に長くなることにより,液体が流動してい ない(つまり凍結している)ように見えるためである。

ガラス状態の特徴は熱力学的に非平衡状態にあることで あり、緩和や拡散的な運動が凍結した状態であるとも言え る。また、ガラス転移近傍では、凍結していた緩和や拡散的 な運動が測定のタイムスケールに入ってくる。この運動は、 熱力学的に非平衡状態にあるアモルファスな固体が平衡状 態に向かって緩和することに伴うものであり、原理的には、 試料の自発的な発熱および吸熱が起こる。このガラス転移 近傍では、さまざまな運動が起こっていることが報告され ており、ガラス転移近傍の緩和現象は、現在でも固体物理学 および化学の分野で重要なトピックの一つである。¹⁻³⁾ガ ラス転移現象は、動的な変化にその本質があり、物理量に よっては大きな変化がないため、ガラス転移現象の詳細な メカニズムを理解するには、転移に伴って変化する物理量 を今までに用いられてきた測定手段ばかりでなく、広い空 間領域と時間領域にわたって検討する必要がある。熱量測 定以外の緩和現象の測定方法としては、誘電緩和や粘弾性 および中性子散乱などがある。 411 これらの測定方法の結 果では、12桁以上の緩和時間の範囲に、ピコ秒領域の速い緩 和、それに続く α 緩和、低温で分岐するJohari-Goldstein緩和 (遅い β 緩和)などが緩和マップ(緩和時間の温度依存性の グラフ)として、表されることがよくある。 $^{7-11}$ 特に α 緩和 は非アレニウス的な温度依存性を示し、多くのガラス形成 物質で観測される一般的な緩和過程として指摘されている。 また、 α 緩和では緩和時間が有限温度で発散することが知 られている。

本記事では、著者が最近行ってきた低分子量のアモル ファスポリスチレンのガラス転移近傍における緩和現象に ついて、断熱型熱量計、温度変調 DSC (TMDSC)、動的光散 乱 (DLS)、誘電緩和および粘弾性の異なる測定手法を紹介 するとともに、その結果から得られる緩和時間と温度の関 係について解説する。

2. 試料および実験手法

本研究で測定に用いた試料は TOSOH 社製のポリスチ レン $M_w = 5.89 \times 10^2$ (PSA-500),分子量分布 $M_w/M_n = 1.14$, ガラス転移温度 $T_g = 237$ K である。今回使用しているポリ スチレンは立体規則性がないアタクチックな試料を使用し ており、100%ガラス状態になるものを使用した。実験手法 として、前述でも記載したように、断熱型熱量計,温度変 調 DSC (TMDSC),動的光散乱 (DLS),誘電緩和,粘弾性 測定の5つの手法を用いて、ガラス転移点近傍における低 分子量のアモルファスポリスチレンの緩和現象を測定し, 緩和時間 rを求めた。各測定法により得られたガラス転移 近傍における rから,緩和マップを作成し、異なる測定から 得られた緩和過程の比較を行った。

3. 断熱型熱量計

断熱型熱量計は、試料周辺を高真空にし、かつ試料セル を同じ温度に制御した断熱シールドで取り囲むことで断熱 状態にし、極低温から400 K 程度の広い温度範囲で測定が できる装置である。その特徴としては、高精度、高確度で 熱容量の測定ができ、また10⁴ s 以上の非常に長い緩和時間 を持つ現象をエンタルピー緩和として観測することができ る。

Fig.1 に PSA-500 のガラス転移温度 T_g 付近でのエンタル ピー緩和速度の温度依存性を示す。エンタルピー緩和速度 $-dH_o/dt$ は、自発的な温度ドリフト速度 dT/dt に試料および セルの熱容量を乗じて評価した。Fig.1 に示すように、 PSA-500 は 190 K~250 K の温度領域で発熱のエンタル ピー緩和に続いて吸熱のエンタルピー緩和を示している。 これは試料の自発的な変化に対応しており、このような異 常がガラス転移の特徴となっている。温度ドリフトが発熱 のドリフトから吸熱のドリフトに変化する温度から、PSA-500 の T_g は 237 K であることを決定した。

このときの配置エンタルピーの緩和量 $H_{c}(T, t)$ を次式で 実験的に決定した。

$$H_{\rm c}(T,t) = \sum (\mathrm{d}H_{\rm c}/\mathrm{d}t)\,\Delta t \tag{1}$$



Fig.1 Temperature dependence of enthalpy relaxation rate of PSA-500.

Fig.2 は、ガラス転移近傍での PSA-500 の配置エンタル ピーの温度依存性の結果である。図中の左下から右上に示 す青色の曲線は平衡液体における配置エンタルピーの温度 変化を示しており、これが過冷却液体の平衡曲線である。 *T*gでのエンタルピーを配置エンタルピー緩和量が0になる 値にとっている。階段状の曲線は、横線がヒーターによる昇



Fig.2 Temperature dependence of the configurational enthalpy of PSA-500.

温,縦線が各温度における配置エンタルピー緩和量に対応 している。平衡線より左側は試料の自発的な発熱に,右側 は試料の自発的な吸熱にそれぞれ対応している。

Fig.1 および **Fig.2** の結果を用いて以下の式より緩和時間 を求めた。¹²⁾

$$\frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{c}}\left(T,t\right)}{\mathrm{d}t} = -\frac{H_{\mathrm{c}}\left(T,t\right)}{\tau} \tag{2}$$

ここで、 $H_{c}(T, \tau)$ は温度 T,時間 τ における平衡値に対 する配置エンタルピーであり、 τ は緩和時間である。 $H_{c}(T, \tau)$ は式(1)で与えられ、平衡液体の配置エンタルピー である。**Fig.1** および **Fig.2** に示す結果を用いて、温度の関 数としての配置エンタルピーの緩和時間 τ を算出した。

4. 温度変調 DSC

温度変調 DSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimeter: TMDSC) は動的な過程であるガラス転移現象 を理解する上で有効な測定法である。TMDSC は温度に周 期的な変調を加え,熱流に現れる周期的な応答から有益な 情報を得ようとする DSC の一手法である。¹³⁾ 周期的変調 法により決定される熱容量は一般に動的熱容量と呼ばれる。 振幅の変化だけでなく,試料の熱物性の応答の遅れにとも なう入力の温度変調と応答の熱流量変化では位相のズレも 生じるため,動的熱容量は大きさと位相をもつ複素量とな り,従来の DSC 測定でも得ることのできる熱容量のような 静的な物理量だけでなく,熱物性の緩和時間などの動的振 る舞いの特徴を反映する情報も得られる。

本実験における温度変調 DSC (TMDSC)の測定は, NETZSCH 社製の装置 DSC 3500-CK 25 Sirius を用いて行っ た。試料 (PSA-500)の質量は 4.63±0.01 mg であった。 TMDSC の測定では,測定温度の平均値を一定に保ち,193-293 K の温度範囲で 10 K ごとに測定した。測定を行う前に, その温度で 10 分間試料を保持した。ガラス転移近傍で試料 を長時間保持することによって生じる物理的エージングが 測定結果に及ぼす影響を避けるために,温度変調測定の前 に,試料を物理的エージングの影響が完全にないと判断で きる 323 K まで昇温し,その後,同じ速度で測定温度まで 冷却した。各温度で測定を行う前に,このプロセスを繰り 返した。温度変調の振幅は 0.2 K であり,変調周期 P は 30 s, 100 s, 200 s, 300 s で測定した。

TMDSC 測定では、複素熱容量を $\Delta Ce^{i\alpha} = \Delta C' - i\Delta C''$ の関係 を用いて、熱容量の実部($\Delta C'$)と虚部($\Delta C''$)を変調周期

の変化および温度変化に対して決定した。各周期(30 s, 100 s, 200 s, 300 s)の複素熱容量の温度依存性を Fig.3 に示 す。 ΔC の値は熱異常がない場合一定であり、温度上昇と ともに熱容量が大きくなり、ガラス転移近傍では、動的な 熱異常が生じるため、熱容量の飛びが観測された。 ΔC "の 温度依存性は、温度上昇にともなってガラス転移近傍の熱 異常が生じる温度で、ピークの存在が観測された。緩和時 間は、 ΔC "のピーク温度に対応する変調周期を緩和時間と して決定した。



Fig.3 Temperatures of complex heat capacity of PSA-500 for periods P = 30 s, 100 s, 200 s and 300 s dependence.

5. 動的光散乱

動的光散乱法では試料から散乱された光を一定の角度で 測定し,散乱光強度の時間変化を調べる測定法である。⁽⁴⁾ 散乱光強度の時間変化の測定からは試料中の局所的な濃度 の動的な揺らぎを評価でき,そこから緩和時間を測定する ことができる。一般的に粒子が大きいと運動が遅いため散 乱光強度の揺らぐ速さは遅く,緩和時間は長くなる。

動的光散乱 (DLS) の測定は, ALV 社製の ALV-5000 を 用いて行った。JPSUniphase 社製モデル 1145P の He-Ne レーザー (λ = 632.8nm) からの入射ビームは, 散乱面に対 して垂直に偏光した光である。2 θ =90°の散乱角で測定し た。対応する散乱ベクトルの大きさ q=(4 π n/ λ)sin θ は, 0.022 nm⁻¹であった。光子計数システムを用いて散乱光の強度を 測定し, デジタル相関器 (コリレーター) (ALV-5000, Langen, FRG)を用いて散乱光の自己相関関数を得た。DLS 測定は, (278 K, 283 K, 293 K, 298 K, 308 K, 318 K) の 6 つ の温度で行った。ここで自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ とは式(3)で表 される。

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t+t_0)I(t_0)\rangle_{t_0}}{\langle I(t_0)\rangle_{t_0}^2}$$
(3)

任意時間 t_0 における散乱光強度 I(t)を基準とし、t 秒後の 散乱光強度 I(t)について相関をとる。自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ は 分子が 2 乗の平均値、分母が平均値を 2 乗した値であるた め、必ず 1 よりも大きな値になる。また t を無限大に近づ けると、 $I(t_0)$ と $I(t_0+t)$ との間には相関がなくなり、独立に 平均できるようになるため、 $g^{(2)}(t)$ の値は 1 に近づく。本解 説記事では、自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ の時間変化に対するグラ フにおいて、より分かりやすくするため、 $g^{(2)}(t)$ ー1 の値を使 用した。

散乱角 90°で測定された PSA-500 の各温度の自己相関関数 g⁽²⁾(t)の PSA-500 を Fig.4 に示す。各温度で異なる時間領

域であるが, 0.1 ms~10⁶ ms の範囲で g⁽²⁾(t)の単一の減衰を 観測した。減衰時間は,温度が上昇するにつれて短い時間と なった。減衰曲線は次式の単一の指数関数の式(4)でよく記 述できた。

$$g^{(2)}(t) - 1 = A_{c} \exp(-t / \tau) \leftarrow$$
⁽⁴⁾

ここで A。は減衰成分の振幅, t は時間, t は減衰曲線の緩 和時間を表している。自己相関関数の減衰曲線に対して(4) 式を用いることで,緩和時間 t を算出することができた。 また単一の指数関数で表せることから,単一運動の可能性 を示唆している。



Fig.4 Temperature dependence of the autocorrelation function of PSA-500.

6. 誘電緩和

永久電気双極子モーメントを持つ試料に電場を印加する と, 永久電気双極子モーメントが電場の方向に揃おうとす るために分子の回転運動を誘発する。単位体積あたりの電 気双極子モーメントを電気分極と呼ぶ。物質の誘電率は電 場と電気変位の関係として測定することにより得ることが できる。15) 永久電気双極子モーメントを持つ試料に交流 電場を印加し、それに対して応答する電気変位の振幅と電 場と電気変位の位相差を測定することにより、複素誘電率 を得ることができる。誘電緩和とは,誘電率が周波数に依 存し、それに伴って変化する現象のことである。複素誘電 率の周波数依存性のことを誘電分散と呼ぶ。誘電緩和の特 徴は周波数の増加に伴って内部の電気分極が電場の変化に 追随できなくなるため、誘電率の実部 ε' が低下し、誘電率 の虚部 ε" がピークを示す。これらの現象が誘電緩和であ る。 ϵ "のピークトップを与える周波数から $\tau = 1/(2\pi f_m)$ の関 係を用いて電気双極子モーメントの配向時間に相当する緩 和時間τが求められる。

本実験の誘電緩和測定は、Alpha A-Analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany)を用いて、10mHz \sim 10MHz の周波数範 囲で行った。これらの測定のために、内径 24 mm の外導体 と内径 19 mm の内部導体とを有する同軸円筒形セル型電 極を使用した。温度制御は、Quatro Cryosystem (Novocontrol) を用いて 5 K±0.01 K のステップで 223~298 K の範囲であ る。Fig.5 は 223~298 K の温度における PSA-500 の複素誘 電率の $\varepsilon' \varepsilon$ ε "の周波数依存性を示している。

298 K では,緩和のピークトップが誘電率の ε'の 300 kHz で見られる。248 K まで,このピークは温度が低下するに

つれてより低い周波数にシフトしていく様子が観測された。 この緩和はガラス形成物質に特有の緩和として知られている α 緩和である。 ϵ "のピークが観測された温度における周 波数の逆数をその温度における緩和時間 τ として,緩和 マップの結果に用いた。



Fig.5 Frequency dependence of the complex permittivity of PSA-500.

7. 粘弾性

粘弾性測定は、試料に時間によって変化(振動)する歪 みや応力を与えて、それによって発生する応力または歪み を測定することにより、試料の力学的な性質を測定する方 法である。¹⁶⁾高分子物質は単純な固体あるいは液体と考 えることが難しい。固体には決まった形があって、力を加 えると力に応じた別の形になり、生じていた力がなくなる と、元の形に戻る。液体には決まった形がなく、力を加える と力に応じた変形速度で変形し、力がなくなると変形が止 まり、その時の形になる。粘弾性測定としては、一定応力 下での変形のほかに動的粘弾性、応力緩和、一定ずり速度 の流動による測定など、いろいろな測定が可能である。本 記事では温度を変化させながら、一定応力下で測定する方 法を行っている。

測定手法として、主に液体用の回転レオメーターと固体 用の伸長変形する方法がある。本記事の測定ではオリゴ マーである液体に近い試料を使用しているため回転レオメ ーターでの測定を行った。試料(PSA-500)の動的粘弾性測 定は,東京大学物性研究所のレオメーター (Bohlin Gemini II Rheometer; Malvern Co.) を使用して行った。測定には平行 板(直径=20mm)を使用して、試料を平行板の間にはさ み(間隔 0.5 mm)板の上側と下側をお互いに逆方向に平行 を保ったまま回転させて,平行板を捻るような運動をさせ ることによって生じる粘性抵抗力を検知し、測定値として 粘性率を得た。装置の振動周波数は1 Hz に保たれ,244~ 303 K の間の 3 K の温度間隔で測定を行った。Angell に よって指摘されているように粘性率の結果は他の測定で観 測される緩和時間と比較することができる。ガラス形成液 体についてよく議論が行われている Angell プロット(緩和 時間もしくは粘度を Tg で規格化した温度の逆数に対して プロットしたグラフ)と同様にスケールを調整した。これ は緩和時間 $\tau = 10^2$ s, 粘性率 $\eta = 10^{12}$ Pa·s になる温度を通常 T_g としており、 τ に対して η を調整し、緩和マップ(緩和時 間の温度依存性のグラフ)の結果で議論を行った。17,18)

8. 異なる測定法による緩和時間の温度依存性

Fig.6 は断熱法による熱測定, TMDSC, DLS および誘電緩 和測定を用いて得られた緩和時間 τ の対数を温度の逆数に 対して, プロットしたものである。PSA-500 の粘性率 η の 対数のデータも比較のためにプロットした。 τ および η の スケールは, ガラス形成液体について議論されている Angell プロットの場合に倣って調整した。^{17,18)}



Fig.6 PSA-500 relaxation maps for various measurements.

誘電緩和から得られる PSA-500 の運動に対する緩和時間 τ の温度依存性は粘性率 η のデータと一致した。粘弾性測 定の結果はガラス転移に直接関連する α 緩和をあらわして いる。^{17,18)} 一方,ガラス転移近傍の誘電緩和現象も α 緩和 を捉えている。PSA-500 の η の温度依存性と誘電緩和から 得られた τ の温度依存性の一致は PSA-500 についても,他 のガラス形成液体と同じような運動が観測されていること を示唆している。さらに PSA-500 が今まで報告されてきた ガラス形成液体の α 緩和と同様に τ の温度の逆数に対する 依存性がアレニウス的な(直線的な)依存ではなく,非アレ ニウス的な温度依存性を示すことを確認した。¹⁹⁻²²⁾ また明 らかに τ の温度依存性は、アレニウスプロットにおける線 形関係を満たしていないのでアレニウスの式ではなく、 Vogel-Fulcher-Tanmann (VFT)型の式(5)を用いて, α 緩和の 温度依存性を回帰分析した。

$$\log \tau = \log \tau_{\infty} + \frac{B}{T - T_0}$$
⁽⁵⁾

ここで T_0 は Vogel 温度と呼ばれ,緩和時間が発散する温度である。B は定数である。 $^{23-25}$ Fig.6 の黒い曲線は VFT型の式(5)を用いてフィッティングした結果を示している。

断熱型熱量計を用いて観測された T_g 以上の吸熱のエン タルピー緩和における τ および TMDSC から得られた緩和 時間 τ は、同様の温度依存性を示した。これは、断熱型熱量 計の吸熱の緩和時間および温度変調 DSC で得られた緩和 時間が同じ緩和現象を起源としていることを示している。 断熱型熱量計における吸熱の緩和および TMDSC の二つの 熱測定によって得られた τ の温度依存性は、誘電緩和の τ の 温度変化と η の VFT 式により適合した曲線に従った。この 結果は α 緩和が、 T_g 以上の断熱型熱量計で観測される吸熱 の緩和および温度変調 DSC で観測される緩和の要因であ ることを示している。DLS 測定から得られた τ は、同じ温 度範囲にわたる誘電緩和から得られた τ よりも 6~7 桁長 かった。つまりこの緩和プロセスは α 緩和の温度依存性と ー致しなかった。この緩和の原因を考える上で、緩和測定を 行った各温度における緩和時間を 30°から 90°までの散 乱角の関数として決定した。Fig.7 は、DLS 測定から得られ た τ の散乱ベクトル q 依存性の結果である。横軸の散乱ベ クトル qは 2 乗して逆数をとった。



Fig.7 Relationship between scattering vector and relaxation time.

Fig.7 からわかるように緩和時間 τ は q^2 の逆数に比例しており,式(6)を満たす²⁶⁾。

$$\tau^{-1} \propto q^2 \tag{6}$$

これは DLS 測定で,観測される緩和現象が単純拡散運動 で表されることを示している。DLS では密度変化に伴う緩 和現象を 10 桁近くにわたる広い時間領域で測定すること ができるので,単純拡散運動以外の現象も測定可能であり, a 緩和も測定できる可能性もあったが,実験結果として, 異なる緩和過程を捉えたとも考えている。具体的には並進 拡散運動である。この運動の過程は集団の重心が時間とと もに移動していく運動である。PSA-500 の DLS の結果にお いて単純拡散だと示唆されたことからもこの過程が推定さ れる。

すでに述べたように、断熱型熱量計を用いて得られた Tg 以上の温度における吸熱のエンタルピー緩和から評価され た緩和時間 τの温度依存性は, Fig.6 の VFT 式で表された α緩和を表す曲線に沿った温度変化を示した。その一方で, 断熱型熱量計を用いて観察される Tg 以下の発熱のエンタ ルピー緩和から評価した τの温度依存性は VFT 式から表さ れた Fig.6 曲線から逸脱する。Tg 以下の発熱のエンタル ピー緩和が VFT 曲線に乗らないのは,物質に特有の現象で はないと考えている。しかし、こうした議論をしている報 告例がなく、全く新しい運動であると主張できる状況では ない。そのため、本解説記事では、Tg以下の発熱で観測さ れたエンタルピー緩和は、その緩和時間がTg以上のVFT式 で表された曲線から逸脱しているにもかかわらず, α 緩和 によるものであると考えている。その理由は、現時点ではα 緩和以外に Tg以下の 20 K~30 K にわたる温度範囲で 104 s 程度の緩和時間を有する緩和プロセスは報告されていない ためである。ガラス転移温度以下のα過程に起因する緩和 時間は VFT 式からの予測によると 10⁶ s から 10¹⁰ s 程度と 急激に変化するが、断熱型熱量計を用いて観察できる緩和 時間は104s程度までである。つまり、熱力学的平衡条件下 で Tg以下のα過程を観察するためには,10⁶ s から 10¹⁰ s よ り長い時間スケールで測定を実施しなければならない。言 い換えれば、これは緩和時間の測定限界が104s程度である 断熱型熱量計を用いて Tg 以下エンタルピー緩和を測定し

た場合,熱力学的非平衡条件下でエンタルピー緩和を観測 していることを示しているため, T_g 以下のエンタルピー緩 和を τ で評価したときに, τ の温度依存が α 緩和の曲線か ら逸脱する理由であると考えられる。また,断熱型熱量計 で, τ が約 10⁴ s のエンタルピー緩和が, T_g 以下で観測され たこの実験結果は α 過程が広い緩和時間分布を有すること を示していると考えられる。

α 緩和の緩和時間の分布を評価するには、断熱型熱量計 での温度ドリフト測定を T_g 以下で長時間測定することに よって可能であると考えている。温度ドリフトを長時間測 定することによって観測されるエンタルピー緩和は分子性 ガラスにおいて、指数関数的な緩和ではなく、非指数関数 的な緩和が観測されている。このような非指数関数的緩和 は KWW 関数 ($\tau = \tau_0 \exp(-t/t)^{\beta}$) で評価できることが知ら れており、解析で得られた β の値から緩和時間の分布を評 価することができる。したがって、PSA-500 のエンタル ピー緩和時間の分子量分布に対する影響の評価も同じよう に長時間ドリフト測定をすることによって、発熱の緩和時 間の分布を観測できる可能性があると考えている。

今回, PSA-500のT_g以下で観測されるエンタルピー緩和 の緩和時間の温度依存性を評価した。T_g以下でエンタル ピー緩和より評価された緩和時間での温度依存性が,粘性 率や誘電緩和の緩和時間の温度依存性をあらわすVFT式と は異なる依存性を示すのは,非平衡下での観測であるから と考えている。非平衡領域の研究として,今回の結果は観 測事実であり,今後,様々な系および物質を用いて,その 結果を様々なモデルで検討し,理論の構築を考えている。 また本研究は今後の非平衡熱力学の発展につながると考え ている。

9. まとめ

本記事では低分子量アモルファスポリスチレン (PSA-500) について, 種々の測定法用いて, ガラス転移温度 (T_g) 近傍で緩和過程を測定した。その結果から, 各物理量の緩 和時間を求め評価を行った。

断熱型熱量計, TMDSC, DLS, 誘電緩和および粘弾性に よる測定を用いて、Tg 近傍の PSA-500 の緩和現象を観測し た。各測定から評価された緩和時間は DLS から決定された 緩和時間 r および Tg以下の断熱法による熱量測定から得ら れた緩和時間 τ を除いて、広範囲の時間スケール(10-6 s~ 10² s) にわたる VFT 型の温度依存性を示した。つまり, Tg 以上の断熱型熱量計で観測された τと TMDSC で観測され た τ の温度依存性が誘電緩和の τ, 粘弾性測定で観測され る粘性率ηの温度依存性と同一の VFT 式で表された。Tg以 上の断熱型熱量計で観測した吸熱のエンタルピー緩和と TMDSC で評価されたエンタルピー緩和に伴う緩和が、誘 電緩和,粘弾性による測定とともに VFT 曲線で表せること から, α 緩和と同じ緩和であることを強く示唆している。 また α 緩和の緩和時間が 10² s になる温度がガラス転移温 度と言われており、ガラス転移に直接関連する α 緩和に起 因することを示している。一方で、DLS で観察される緩和 現象は単純拡散運動であった。

 T_g 以下の断熱型熱量計を用いて観測された発熱のエンタ ルピー緩和は、 α 緩和を観察しながらも、他の測定法で得 られた緩和時間 ϵ を VFT 式で回帰分析した α 緩和の結果と は異なる温度依存性を示した。これは、 T_g 以下で観測され た緩和現象は熱力学的に非平衡状態下で観測されたことに 起因する。また断熱型熱量計を使用した T_g 以下で観測され るエンタルピー緩和は、PSA-500 の α 緩和に伴う緩和時間 が広い分布を有することを示した結果であると現時点では 考えている。

謝 辞

本研究に関して,終始ご指導を頂きました筑紫格教授(千 葉工大)に心より感謝致します。また粘弾性測定について, 山室修教授(東大物性研),古府麻衣子博士(原研),誘電 緩和測定について,新屋敷直木教授(東海大),高塚将伸氏 (東海大),佐々木海渡博士(物材機構)にご指導いただき, この場をお借りして感謝申し上げます。

文 献

- 1) M. D. Ediger and P. Harrowell, J. Chem. Phys. 137, 080901 (2012).
- 2) M. D. Ediger, J. Chem. Phys. 147, 210901 (2017).
- C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martn, J. Appl. Phys. 88, 3113-3157 (2000).
- J. Colmenero, A. Alegria, P. G. Santangelo, K L. Ngai, and C. M. Roland, *Macromolecules* 27, 407-410 (1994).
- N. Menon, S. R. Nagel, and D. C. Venerus, *Reply, Phys. Rev.* Lett. 76, 1554-1554 (1996).
- C. M. Roland and K. L. Ngai, J. Che Phys. 106, 1187-1190 (1997).
- R. Casalini, K. L. Ngai, and C. M. Roland, *Phys. Rev. B* 68, 014201 (2003).
- 8) T. Kanaya and K.Kaji, Adv. Polym. Sci. 154, 87-14 (2001).
- 9) F. Mallamace, C. Corsaro, N. Leone, V. Villari, N. Micali, and S-H. Chen, *Sci. Rep.* **4**, 3747 (2014).
- E. Rössler, U. Warschewske, P. Eiermann, A. P. Sokolov, and D. Quitmann, J. Non-Cryst. Solids 172 (1994) 113-125.
- O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, J. Chem. Phys. 135, 054508 (2011).
- 12) T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Seki, and F. N. Johan, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **47**(1), 57-66 (1974).
- 13) 吉田博久, 古賀信吉, 熱分析 第4版, 講談社 (2017)
- 14) 野瀬卓平,堀江一之,金谷利治,若手研究者のための 有機・高分子測定ラボガイド,講談社サイエンティ フィック (2008)
- 15) 熊谷仁, 電気物性と誘電緩和, 日本食品工学会誌 9, 123-134 (2008)
- 16) 小野木重治, 化学者のためのレオロジー, 化学同人 (1985)
- 17) C. A. Angell, J. Phys. Chem. Solids 49, 863-871 (1988).
- 18) C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 131, 13–31 (1991).
- 19) K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. B 120, 6882–6889 (2016).
- 20) N. Shinyashiki, D. Imoto, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. B 111, 2181–2187 (2007).
- N. Shinyashiki, R. J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. A 110, 4953–4957 (2006).
- 22) S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Kitsuki, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. A 106, 458–464 (2002).
- 23) G. S. Fulcher, J. Amer. Ceram. Soc. 75, 1043-1059 (1992).
- 24) D. H. Vogel, Physik. Z. 22, 645 (1921).
- 25) G. Tamman, et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 156, 245-257 (1926).
- 26) K. Elamin and J. Swenson, *Physical Review E* 91, 032306 (2015).



藤村 順 Jun Fujimura E-mail: fuji110162@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Netsu Sokutei 47 (4) 2020