

千葉工業大学  
博士学位論文

トップロードイング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発と  
高分子のガラス転移温度以上の配置熱容量に関する研究

2022 年 9 月  
西山 枝里

## 要旨

### トップロードィング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発と 高分子のガラス転移温度以上の配置熱容量に関する研究

西山 枝里

本論文は従来よりも測定準備やサンプルセットを簡便にした、トップロードィング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発および性能評価と、ガラス転移温度以上の熱容量から算出した配置熱容量の特徴について記述したもので、全6章で構成している。

物質の性質をエネルギー的な側面から理解する場合、熱容量は様々な熱力学諸量を求めることができる非常に重要な物理量である。断熱型熱量計はサンプルセル周辺を断熱状態にし、熱容量を測定する測定装置の一種で、特徴として高精度、高確度で熱容量の絶対値を測定することができる。熱容量の絶対値によって物性の理論やモデルの検証ができるため、その重要性は今でも失われていない。また、断熱状態下では微妙な熱の出入りを観測できるため、ガラス転移現象の研究に関してもとても強力な装置である。高分子固体は結晶といってもすべての部分が結晶ではなく、結晶部分とアモルファス部分(ガラス部分)が混在している。そして、高分子化合物の多くは、ガラス転移温度( $T_g$ )を境にして物性が変化するため、高分子物性の理解にはガラス転移を考慮することが不可欠だといえる。

本研究で私は、トップロードィング方式によって、断熱型熱量計のサンプルセットを簡便化し、冷凍機を取り付けることによって、液体窒素や液体ヘリウムのような寒剤の補充が不要なトップロードィング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発した。そして、開発をした断熱型熱量計について性能評価を行った。性能評価したトップロードィング方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて分子量の異なる、アモルファスポリスチレンオリゴマーの熱容量測定を行った。この測定から得られた熱容量と文献で得られた高分子量のポリスチレンの熱容量より、ガラス転移温度以上で観測される熱容量の増加部分、つまり、配置熱容量を算出した。算出した配置熱容量は、いずれも温度の上昇に伴って減少する傾向を示した。この傾向がその他の高分子物質でも示され、一般的な傾向であることを明らかにした。また、配置熱容量の温度依存性を表せる関数を明らかにした。

第1章は序論であり、熱容量や精密測定の重要性、熱容量の解析方法について説明をし、本論文の研究の動機となった背景や本研究の目的について述べている。

第2章では断熱型熱量計の原理や測定方法、開発したトップロードィング方式による冷凍機付断熱型熱量計の構造について述べている。断熱型熱量計は市販されている測定装置ではないため、自作しなければなりません。今回、開発をした断熱型熱量計の製作過程についても述べている。

第 3 章では開発したトップロードイング方式による冷凍機付断熱型熱量計の性能評価について述べている。空セルの熱容量と標準物質である安息香酸の熱容量を、開発した装置で測定した。その結果から開発した装置の精度と確度を評価している。精度は 20～50K で  $\pm 0.8\%$ 、50～130K で  $\pm 0.3\%$ 、130K～300K で  $\pm 0.2\%$  で、従来の断熱型熱量計とほぼ同等であった。確度については、20～100 K で約  $\pm 1.1\%$ 、100～300 K で約  $\pm 0.9\%$  で、従来の断熱型熱量計の確度と比較して、多少、悪い確度となった。原因として、測定確度が総熱容量に占めるサンプルの熱容量の割合に依存していることが考えられる。

第 4 章はポリスチレンおよび、そのオリゴマーの  $T_g$  以上の熱容量についての解析や特徴を述べている。前章で開発し、性能評価をしたトップロードイング方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて、分子量の異なる 3 種類のアモルファスポリスチレンオリゴマー (PS A-300、PS A-500、PS A-1000) の熱容量を測定した。この測定結果と高分子量のポリスチレン(h-PS)、ポリスチレンのモノマーであるエチルベンゼンの熱容量から、分子振動解析を用いて  $T_g$  以下の熱容量を再現した。そして、 $T_g$  以下の振動熱容量を  $T_g$  以上に外挿することにより、 $T_g$  以上で観測される熱容量の増加部分、つまり配置熱容量を算出した。算出した配置熱容量の温度依存性は、今までに知られている単純な分子構造をもつ分子性ガラスと同じ傾向を示した。また、温度が上昇するにつれて、配置熱容量が減少し一定値に近づいていく傾向は妥当であることも考察している。

第 5 章ではポリイソブチレン、イソブチレン、2,2,4-イソメチルペンタンの文献の熱容量値を用いて、前章のポリスチレンと同様の解析から、配置熱容量を算出した。また、算出した配置熱容量の結果より、その特徴を第 4 章のポリスチレンとそのオリゴマーと比較をしている。そして、ポリイソブチレン系、ポリスチレン系の配置熱容量の温度依存性は物質の臨界点近傍の振る舞いを説明する Landau 理論に基づいて、指数と対数の関数で表すことを示している。

第 6 章は第 4 章、第 5 章と同様の手順で 6 種類の直鎖状高分子、8 種類のエステル系高分子、7 種類の酸化物系高分子の合計 21 種類について分子振動解析を行い、配置熱容量を算出した。そして、配置熱容量の温度上昇に伴い減少する傾向が、一般的な性質であることを述べている。第 5 章と同様にして、配置熱容量の温度依存性は指数と対数の関数で表せることを示している。

以上のことより、トップロードイング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発、性能評価を行った。そして、 $T_g$  以上で観測される熱容量の増加部分である配置熱容量を様々な高分子に対して算出し、配置熱容量の温度依存性の傾向が一般的な性質であり、その傾向を関数で表せることを明らかにした。これらの結果は、 $T_g$  以上の物性やガラス転移について理解することにつながり、将来的には新しい物質を作る際の指標になると考えている。

## Abstract

Construction of a top-loading adiabatic calorimeter equipped with a refrigerator and study of the configurational heat capacity of polymer above the glass transition temperature

Eri Nishiyama

This paper describes the development and performance evaluation of a top-loading adiabatic calorimeter with a refrigerator, which simplifies measurement preparation and sample setting. I also described the characteristics of the configurational heat capacity calculated from the heat capacity above the glass transition temperature. This thesis consists of six chapters.

When we understand the properties of materials from an energetic aspect, heat capacity is a very important physical quantity from which various thermodynamic quantities can be obtained. An adiabatic calorimeter is a type of measurement device that measures heat capacity by placing the area around the sample cell in an adiabatic state. This device has the ability to measure absolute values of heat capacity with high accuracy and precision. The absolute value of heat capacity has often been used as the basis for final judgment of the theory of physical properties and the validity of models. Therefore, its importance is still not lost. Moreover, it directly reflects the vibrational state of matter, so a detailed analysis of the heat capacity can reveal vital information about vibrational state of the constituent atoms or molecules in the condensed state.

Polymer solids generally have a mixture of crystalline and amorphous (glassy) parts. The physical properties of many polymer compounds change around the glass transition temperature ( $T_g$ ). Therefore, it is essential to consider the phenomena that occur near the glass transition and the properties above the glass transition temperature ( $T_g$ ) in order to understand the properties of the polymer. In other words, if we can analyze the heat capacity above the glass transition temperature in detail, we can deepen our understanding of polymers.

In this study, I developed a top-loading adiabatic calorimeter with a refrigerator. This adiabatic calorimeter simplifies sample setup for adiabatic calorimetry because of the top-loading system, and its refrigeration unit eliminates the need to replenish refrigerants such as liquid nitrogen or liquid helium. The performance of the developed adiabatic calorimeter was evaluated. I measured the heat capacity of amorphous polystyrene oligomers with different molecular weights using the top-loading adiabatic calorimeter with a refrigerator. From the heat capacity obtained from these measurements and the heat capacity of high molecular weight polystyrene obtained in the literature. The increased partial heat capacity from the glassy state of the heat capacity observed above  $T_g$  was calculated by estimating the heat capacity of the vibrational part. The increased partial heat capacity above  $T_g$  is



called the configurational heat capacity ( $C_{\text{config}}$ ). The calculated configurational heat capacity showed a tendency to decrease with increasing temperature. This property was also shown in 21 amorphous polymers in this thesis and many molecular amorphous solids. This fact suggests that it is a general property to decrease  $C_{\text{config}}$  with increasing temperature. I also found a function that the temperature dependence of  $C_{\text{config}}$  can be expressed by a power function and a logarithmic function.

Chapter 1 is the introduction. This chapter explains the meaning of heat capacity and its feature in physical property, the importance of accurate measurement, and the method of analyzing heat capacity. It also describes the background that motivated the research for this thesis and the purpose of this study.

Chapter 2 describes the principle of adiabatic calorimetry, the measurement method, and the structure of a top-loading adiabatic calorimeter with refrigerator that I developed. The adiabatic calorimeter is not a commercially available measuring device, so it must be made by the researcher. It is also described the manufacturing process of the adiabatic calorimeter developed this time.

Chapter 3 describes the performance evaluation of the developed the top-loading adiabatic calorimeter with a refrigerator. The heat capacity of an empty cell and that of benzoic acid, a reference material, were measured with the developed device. Based on the results, the accuracy and precision of this developed device are evaluated. The heat capacity measurement imprecisions were  $\pm 0.8\%$  at 20-50 K,  $\pm 0.3\%$  at 50-130 K, and  $\pm 0.2\%$  at above 130 K. The values were almost equivalent to those of conventional adiabatic calorimeters. The accuracy of the heat capacity from the benzoic acid measurement results were about  $\pm 1.1\%$  at 20-100 K and about  $\pm 0.9\%$  at 100-300 K. The accuracy was somewhat worse than that of the conventional adiabatic calorimeter. However, as an absolute value of heat capacity, this device can measure the absolute value of heat capacity with sufficient accuracy.

Chapter 4 describes the analysis and characteristics of the heat capacity of polystyrene and styrene oligomers above  $T_g$ . We measured the heat capacity of three amorphous polystyrene oligomers (PS A-300, PS A-500, and PS A-1000) with different molecular weights using the adiabatic calorimeter with a refrigerator. From these measurements and the heat capacities of high molecular weight polystyrene (h-PS) and ethylbenzene, the monomer of polystyrene, I used molecular vibration analysis to reproduce the heat capacity below  $T_g$ . Based on the vibrational heat capacity below  $T_g$  reproduced by molecular vibration analysis, I calculated the configurational heat capacity ( $C_{\text{config}}$ ), which appears only in liquid state, from the absolute value of the heat capacity for polystyrene and styrene oligomers. The evaluated configurational heat capacity as a function of temperature showed the same trend as that of molecular glasses with simple molecular structures known so far. I also

discuss the meaning of the trend of the configurational heat capacity decreasing with increasing temperature.

In Chapter 5, heat capacity values from the literature for 2,2,4-isomethylpentane, isobutylene, and polyisobutylene were used to calculate the configurational heat capacity from the same analysis as for polystyrene in the previous chapter. From the calculated configurational heat capacity results, its characteristics are compared with those of polystyrene and its oligomers. I show that the temperature dependence of the configurational heat capacity for polyisobutylene and polystyrene systems is expressed as a function of exponent and logarithm based on Landau theory.

Chapter 6, the configuration heat capacity was calculated by molecular vibration analysis for many polymers using the same method as in Chapters 4 and 5. It is then stated that the general tendency of the configurational heat capacity to decrease with increasing temperature is a general property of the polymers. As in Chapter 5, I show that the temperature dependence of the configurational heat capacity can be expressed as a function of exponent and logarithm.

Based on the above, I developed and evaluated the performance of an adiabatic calorimeter with a refrigerator using the top-loading method. The configurational heat capacity, which is the portion of the heat capacity increase observed above  $T_g$ , was then calculated for various polymers. I have shown that the trend of the temperature dependence of the configuration heat capacity is a general property and that this trend can be expressed by a function. These results lead to an understanding of physical properties and glass transitions above  $T_g$ .

# 目次

## 第1章 緒言

- 1.1 熱容量
- 1.2 熱量計の種類と特徴
- 1.3 分子振動解析
- 1.4 本論文の目的
- 1.5 参考文献

## 第2章 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発

### 2.1 概要

- 2.1.1 断熱型熱量計とトップローディング方式クライオスタットの特徴
- 2.1.2 断熱制御の原理と熱容量の測定方法
- 2.1.3 断熱型熱量計における熱容量測定とエンタルピー緩和測定
- 2.1.4 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計
- 2.1.5 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発項目

### 2.2 クライオスタット(熱量計本体)

- 2.2.1 ヒーター線の断熱シールドへの固定
- 2.2.2 ヒーター線の接続
- 2.2.3 熱電対の製作
- 2.2.4 断熱シールドの取り付け(クライオスタット)
- 2.2.5 コネクター配線(クライオスタット)
- 2.2.6 熱電対の取り付け(クライオスタット)
- 2.2.7 ターミナルボックス
- 2.2.8 ヒーター線と計測器系のターミナル

### 2.3 センタースティック

- 2.3.1 Block のターミナル作成と熱電対の取り付け
- 2.3.2 Top のターミナル作製
- 2.3.3 センタースティックの先端から熱量計本体外までのリード線の固定
- 2.3.4 コネクター配線(センタースティック)
- 2.3.5 センタースティックへの Block、Top の取り付け

### 2.4 サンプルセル

- 2.4.1 白金抵抗温度計の取り付け
- 2.4.2 ヒーター線、熱電対の取り付け

- 2.4.3 センタースティックへのサンプルセルの取り付け
- 2.5 計測器系
- 2.6 サンプルセット
- 2.7 使用した金属線、接着剤
- 2.8 参考文献

### 第3章 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の精度・確度

- 3.1 空セルの熱容量
- 3.2 安息香酸(標準サンプル)の熱容量
- 3.3 参考文献

### 第4章 ポリスチレンを用いた配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

- 4.1 サンプル
- 4.2 熱容量
- 4.3 分子振動解析
  - 4.3.1  $T_g$  以下の熱容量の算出
  - 4.3.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出
- 4.4 参考文献

### 第5章 ポリイソブチレンを用いた配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を再現する関数

- 5.1 サンプル
- 5.2 分子振動解析
  - 5.2.1 分子振動解析による  $T_g$  以下の熱容量の再現
  - 5.2.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出
  - 5.2.3  $C_{\text{config}}$  を再現する関数
  - 5.2.4  $C_{\text{config}}$  を再現する関数(ポリスチレン)
- 5.3 参考文献

### 第6章 様々な高分子の配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )

- 6.1 サンプル
- 6.2 分子振動解析
  - 6.2.1 分子振動解析による  $T_g$  以下の熱容量の再現
  - 6.2.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

## 6.3 参考文献

総括

謝辞

研究業績

## 第 1 章 緒言

本学位論文では、サンプルセットおよび測定により簡便な精密熱測定装置の開発および性能評価と、ガラス転移温度以上で増加する熱容量要素(配置熱容量)を全熱容量から分離し、その特徴について考察する研究を行った。以下では、その研究の動機となった背景について述べる。

人類の歴史を振り返ると、自然科学や科学技術の発展は、しばしば、それまでとは桁の違う高い精度で測定が可能になることによって、もたらされてきた。例えば、17 世紀初めにガリレオはその当時に開発されたばかりの遠めがねを、拡大率 60 倍の望遠鏡を開発したことで、天体観測の手段を裸眼から望遠鏡へと移行させた。その上で、初めて月の表面を観察し、さらに太陽の黒点や木星の衛星を発見し、最終的には金星の満ち欠けを観測することによって、地動説が正しいことを決定的に証明した。ハッブルは 1920 年代から 1950 年代にかけて、最高性能の望遠鏡を駆使することによって、アンドロメダ星雲が太陽系のある天の川銀河よりも外にある別の銀河であることを示し、宇宙の地平線を天の川銀河の外に広げた。さらに、銀河の赤方偏移を観測することにより、宇宙が膨張していることを明らかにし、ビッグバン宇宙論が確立するきっかけとなる観測事実を初めて示した[1-1]。1912 年にドイツのヴェーゲナーが提唱した大陸移動説の証明は、地磁気の精密な測定ができて初めて可能になった[1-2,1-3]。このように、精密測定による新しい知見は、自然科学の根源的な理解と飛躍的な発展には必要不可欠である。

本研究を論じるにあたって、中心的な役割を担っている熱力学は、18 世紀にヨーロッパ(主に英国)で始まった産業革命をきっかけに理解が進み、学問としての体系を形成していった。蒸気機関の発達とともに、いかに効率よく大きな出力を取り出すかという、現実的、応用的側面の強い問いかけから、熱、エネルギーの理解が進み、クラジウスによってエントロピーという新たな状態量が導入されることになる。さらに、19 世紀から 20 世紀初頭にかけて、熱力学の 3 法則が確立した[1-4]。現在においても、研究対象をエネルギーの側面から検討する場合、熱力学に基づく考察は間違いのない、正しい結論に導くためになくてはならない視点である。一方で 1908 年にフランスのペランによって、実験で分子の存在が証明され[1-5]、分子・原子に基づいた物質の理解が急速に進んだ。本来、熱力学は分子・原子の存在を前提としなくても成立する学問体系であるが、原子・分子論に基づいた統計力学を基礎とする熱力学の理解も進んでいる。そのような、分子・原子論的な立場にたって熱力学を考えた場合、まだ明らかになっていないことも多くある。特にガラス転移温度近傍の熱力学については、なぜガラス転移現象が生じるのか、それに伴ってなぜ熱力学的物理量が変化するのかなど、根源的に明らかになっていない魅惑的なテーマがたくさん残って

いる。その理由はガラス転移現象が本質的に、時間とともに変化する動的な変化であり、しかも、その動的な変化が 10 桁にわたる時間スケールで起こっているのに対して、平衡状態に関する熱力学は基本的に時間を変数にないところにあると考えているからである。また、ガラス転移現象の理解が深まることによって、新たな材料の開発に対しての指針がもたらされ、改善点が明らかになると考えられる。

ガラス転移の問題を解決するために、熱力学的な側面からのアプローチで必要なのは、精密な熱測定と動的な熱測定である。動的な熱測定装置としては、温度変調 DSC が代表的な装置として市販されている。一方で、精密な熱測定ができる装置としては、断熱型熱量計がある。断熱型熱量計はサンプルの熱容量の絶対値を高精度・高確度で測定できるとともに、長時間温度変調熱量計としての側面も持ち合わせており、ガラス転移現象の研究にとって、強力な装置である。しかし、断熱型熱量計はサンプルのセットに熟練が必要で時間がかかること、測定時間が長期にわたるなど、また、一般的な熱測定装置ではないために、市販されておらず、自作する必要がある。

このような背景をもとに、本論文は成り立っている。以下には本論文で重要なキーワードとなる熱容量、熱量計の種類と特徴、熱容量の解析方法、そして、最後に本論文の目的と構成について述べる。

## 1.1 熱容量

一般的に物質に熱エネルギーを加えると、その物質は第 1 近似的には、与えられた熱エネルギーに、比例して温度が上昇する。物質の温度を 1K 上昇させるために必要な熱エネルギーの量は物質によって異なる。ある物質の温度を 1K 上昇させるために必要な熱エネルギー量を、その物質の熱容量という。

熱容量  $C$  は加えられた熱エネルギー  $\Delta E$  と、それによって生じた温度上昇  $\Delta T$  より求めることができ、一般に式(1-1)のようにして求めることができる。

$$C = \Delta E / \Delta T \quad (1-1)$$

物質の性質をエネルギー的な側面から理解する場合、熱容量は非常に重要な物理量である。その理由は、熱容量から内部エネルギー  $U$  やエンタルピー  $H$ 、そしてエントロピー  $S$  など、熱力学の立場から考察する際に必要な熱力学諸量を求めることができるからである。以下に熱容量と、 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、およびヘルムホルツエネルギー  $A$  やギブスエネルギー  $G$  との関係を示す。

$$H = \int C_p dT \quad (1-2)$$

$$U = \int C_V dT \quad (1-3)$$

$$S = \int C_p / T dT \quad (1-4)$$

$$G = H - TS \quad (1-5)$$

$$A = U - TS \quad (1-6)$$

ここで、 $C_p$ は定圧熱容量、 $C_v$ は定積熱容量である。さらに熱容量は、温度やエントロピーと同様に絶対値をとることも、大きな特徴の一つである。絶対値を得られることは、定量的な議論を行うときの確かな礎となる。

「完全結晶のエントロピーは絶対零度で 0 になる。」と表現できる熱力学第 3 法則は、エントロピーが絶対値で表せるということを示しているという意味で重要な表現であるが、完全結晶でない、例えばガラス状態のような構造的な乱れをもったまま凍結している物質については、絶対零度でも残余エントロピーと呼ばれるエントロピーを残している。一方で、温度を絶対零度に向けて低下させていくときの変化を熱容量で考えると、完全結晶であろうがなかろうが、熱容量は必ず 0 に向かって減少していく。つまり、絶対零度に向けて温度降下させるときの性質は、熱容量のほうが統一的な理解ができる。

熱容量を測定する装置の中で断熱型熱量計は高精度、高確度で熱容量の絶対値を測定できるため、実際に熱力学第三法則の検証[1-6]や Giauque によるグリセロールガラスによるガラス状態の熱力学的決定[1-7]、ガラス性結晶の存在の発見[1-8]など、今までにも物性の理論やモデルの検証に有効なデータを与えてきた。



## 1.2 熱量計の種類と特徴

熱測定とは、広い意味では温度変化に伴う物性変化の測定全般をさす。狭義には、始状態と終状態の間に起こる熱量変化の測定である。熱量測定は大きく静的測定法と動的測定法の2つに分けることができる。

静的測定法では始状態・終状態のそれぞれにおいて、試料温度が時間的に変化しないことを目安として熱平衡の達成が確認されるという測定法である。試料とその環境の間の熱的結合の緊密度によって、等温型熱量計、伝導型熱量計、等温壁型熱量計、断熱型熱量計に分類される。これらの熱量計について簡単に説明する。

等温型熱量計は試料内に生じる熱量変化をすべて一定温度の熱溜に散逸させ、熱溜の受け取った熱量として試料の熱量変化を測定する装置である。熱量の変化が一定の温度において測定されるので等温型熱量計と呼ばれる。

伝導型熱量計は等温型熱量計と比べた場合、熱を一定温度の熱溜に散逸させて測定をするという点で同じである。しかし、サーモモジュールやサーモバイル(熱電対列)を通じて熱を散逸させるという点で等温型とは異なっており、これが伝導型熱量計の特徴といえる。

等温壁型熱量計は被測定熱量による試料の温度変化を測定し、温度変化による熱損失量の変化を補正して結果を得る熱量計である。

断熱型熱量計は断熱状態に置かれたサンプルに熱量を与えて、サンプルの温度上昇を測定する装置である。そして、それらの比として熱容量を得ることができる。サンプルとサンプルを囲むシールドを常に同じ温度に保つことにより、熱漏れを可能な限り少なくしているため、熱容量の絶対値が高精度、高確度で得ることができる。また、 $10^2 \sim 10^6$ 秒のとても長い時間領域で生じる遅い熱現象を観測できる特徴がある。しかし、サンプルのセットや測定に時間がかかるという欠点がある。

動的測定法では試料温度を制御しながら、時間的に変化させている。熱量計内の各部分の熱伝導を適切に選ぶことにより試料内部の温度分布が無視できるという状況を実現し、平衡量としての熱量をできるだけ良い近似で測定をする。これらの方法には試料内部の熱伝達に関する時定数と、試料の外界の間の熱交換に関する時定数があり、後者がはるかに大きいという条件のもとに測定が行われる。動的測定法には、示差走査熱量測定(differential scanning calorimetry : DSC)、示差熱分析(differential thermal analysis : DTA)、熱容量スペクトロスコピーなどがある。

一般的な熱量計として示差走査熱量計がある。示差走査熱量計は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら試料と基準物質に対するエネルギー入力差を温度の関数として測定する。試料および基準物質を同時に加熱するとき、同じ速度で昇温するために必要な熱量はそれぞれの熱容量に比例する。加熱電力を時間の関数とし

て測定することにより熱容量が得られる。熱容量の他に、転移温度熱量、融解の相転移や反応などの熱の出入りなどの測定が可能である。示差走査熱量計は操作が簡便で測定しやすいのであるが、外部からの熱の出入りが影響し、確度・精度ともに断熱型熱量計に比べて1桁程度低く、また、再現性が得られにくい場合があるという欠点がある。

### 1.3 分子振動解析

測定で得られる熱容量つまり定圧熱容量  $C_p$  は、固体状態を測定している場合には、系全体に伝わる波をあらわす格子振動と分子内振動由来の熱容量、および定積熱容量  $C_V$  から定圧熱容量への補正項( $C_p - C_V$  補正項)の和で表すことができる。この熱容量を解析する方法は分子振動解析と呼ばれている。

$T_g$  以下では固体状態と考えることができるので、定圧熱容量は  $C_p - C_V$  補正項を除いて、振動の寄与のみが含まれている。これらの振動の寄与は、大きく格子振動熱容量( $C_{V, \text{skeletal}}$ )とグループ振動熱容量( $C_{V, \text{group}}$ )に分けることができる。

よって、 $T_g$  以下の物質の定圧熱容量( $C_p$ )は次のように与えられる。

$$C_p = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} + (C_p - C_V)_{\text{cor}} \quad (1-7)$$

$C_{V, \text{skeletal}}$  は、Debye の式[1-9]または Tarasov 式[1-10]のいずれかを用いて決定した格子振動の寄与の熱容量を表している。 $C_{V, \text{group}}$  は、Einstein 方程式[1-11]を用いて決定したグループ振動寄与の熱容量を表している。 $(C_p - C_V)_{\text{cor}}$  は Nernst-Lindemann 近似を使用して求めた定圧熱容量( $C_p$ )と定積熱容量( $C_V$ )の差を表す補正項である。

全振動数( $3N$  の自由度)は格子振動寄与の自由度( $N_{\text{sk}}$ )とグループ振動寄与の自由度( $N_{\text{gr}}$ )に分けることができる。その関係は、

$$3N = N_{\text{sk}} + N_{\text{gr}} \quad (1-8)$$

となる。 $N$  は繰り返し単位に含まれる原子の総数を表しており、各物質の  $N_{\text{sk}}$  と  $N_{\text{gr}}$  は、官能基の  $N_{\text{sk}}$  と  $N_{\text{gr}}$  の合計と化合物の原子数を用いている。官能基と原子数の自由度( $N_{\text{sk}}$  と  $N_{\text{gr}}$ )は、あらかじめ文献で決められている[1-12]。

$C_{V, \text{skeletal}}$  は、Tarasov 式[1-13, 1-14]で次のように表される。

$$C_{V, \text{skeletal}} = N_{\text{sk}} \left[ D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - \left( \frac{\theta_3}{\theta_1} \right) \left[ D_1 \left( \frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left( \frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (1-9)$$

式(1-9)におけるパラメーターは  $N_{\text{sk}}$ 、1次元デバイ温度( $\theta_1$ )、3次元デバイ温度( $\theta_3$ ) の3つである。1次元デバイ方程式と3次元デバイ方程式 (それぞれ  $D_1$  と  $D_3$  について)は次のように与えられる。

$$D_m \left( \frac{\theta_m}{T} \right) = 3mR \left( \frac{T}{\theta_m} \right)^m \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^{m+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1-10)$$

そして、各グループ振動寄与の熱容量は、式(1-11)で求めることができる。

$$C_{V, \text{group}} = R \frac{(\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2} \quad (1-11)$$

ここで、 $\theta_E$  はアインシュタイン温度である。

式(1-9)～(1-11)で算出される熱容量は、 $C_V$  であり、次のように表すことができる。

$$C_V = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} \quad (1-12)$$

$C_p$  と  $C_V$  の差を表す補正項  $(C_p - C_V)_{\text{cor}}$  は、Nernst-Lindemann 近似 [1-15] によって次のように求められる。

$$(C_p - C_V)_{\text{cor}} = (3R A_0 C_p T) / T_{\text{fus}} \quad (1-13)$$

ここで、 $A_0$  はほぼ普遍的な定数 ( $= 3.9 \times 10^{-3} \text{ mol J}^{-1}$ ) であり、式(1-13)を固体高分子に適用することで決定される[1-16]。 $T_{\text{fus}}$  は推定される平衡融解温度、 $R$  は気体定数である。非晶質高分子の場合、 $T_{\text{fus}}$  は非晶質固体の研究分野でよく知られている近似式  $T_g = (2/3) T_{\text{fus}}$  の関係を用いて計算する[1-17,1-18]。

1960 年代の Wunderlich の研究から始まった熱容量の分子振動解析[1-19]は、結晶状態、非晶質状態に関わらず、40 種類以上の高分子固体の熱容量を再現できることが、Yokota らによって明らかにされた[1-20～1-27]。場合によっては、高分子固体の熱容量を予測することが可能であることも示されている[1-28]。

## 1.4 本論文の目的

本研究の第一の目的は、サンプルセットを簡便化し、測定中に液体窒素や液体ヘリウム  
の補充が不要なトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計を開発することであ  
る。これは、断熱型熱量計の長年にわたっての大きなテーマの1つである「装置の汎用化」  
に向けての取り組みに対して、大きな前進となる。

従来の断熱型熱量計ではサンプルをセットするのに半日から1日かかり、セットに関し  
て熟練が必要である。そして、室温以下で測定をする時は、熱量計の本体を冷やすために  
冷媒タンクに、毎日、寒剤として液体窒素を補給する必要がある。また、液体窒素の沸点  
以下(77K以下)では液体窒素にかわり、液体ヘリウムを導入する必要がある。このように測  
定中、常に寒剤を補充する必要があること、近年、高価になってきた液体ヘリウムを使用  
する必要があることなどに課題がある。一方で、ここ20年くらいの冷凍機技術の進歩によ  
り、振動も少なく最低到達温度が4Kのいわゆる4K冷凍機が、安価に研究室レベルで購入  
できるようになった。

よって、サンプルセットを簡便化するために、トップローディング方式にすること、測  
定中に液体窒素や液体ヘリウムの補充が不要になるよう、冷凍機を取り付けた断熱型熱量  
計を開発する。また性能は落とすことなく、従来の断熱型熱量計と同等の高精度・高確度  
で測定ができる装置を開発する。

冷凍機を取り付けたことによって、寒剤(液体窒素や液体ヘリウム)を定期的に補充する  
必要がなく、液体窒素の沸点(77K)以下の温度を長時間、安定した状態を保つことができ  
るメリットがある。また、最近、価格が高騰している液体ヘリウムを寒剤として使用しない  
ため、コスト面でもメリットがある。

今回、サンプルセットを簡便化し、寒剤の補充が不要になることにより、今までは限ら  
れた人にしか扱うことができなかった断熱型熱量計が、多くの人にとっても測定がしやす  
くなり、汎用化に少し近づいたと言える。

第二の目的はガラス転移温度( $T_g$ )以上で観測される熱容量の増加部分(配置熱容量:  $C_{\text{config}}$ )  
のみを取り出して、その温度依存性を明らかにすることである。多くの高分子化合物は、  
 $T_g$ 以下と $T_g$ 以上では大きく物性が変化するため、高分子を材料として適用する場合には、  
 $T_g$ 以上の物性も重要といえる。しかし、高分子の配置熱容量に関する研究はこれまでほと  
んど行われていない。その理由として、配置熱容量を算出するためのベースラインをどの  
ように設定するかが明確ではなかったためである。先ほどの節で述べたように、熱容量の  
分子振動解析は、結晶状態、非晶質状態にかかわらず、多くの高分子固体の熱容量を再現  
できることが明らかにされた。これは、配置熱容量を算出するためのベースラインが引け  
るようになったことを意味している。

第三の目的は、配置熱容量の温度依存性を再現する関数について検討することである。固体状態の熱容量の温度依存性を表す、デバイモデルやタラソフモデル、そしてアインシュタインモデルのように、再現することのできる関数を見出すことができれば、 $T_g$  以上の物性をより理解することにつながる。また、将来的には  $T_g$  以上の熱容量の予測につなげることができ、新たな物質創成の指標となると考えられる。

第四の目的は、配置熱容量の温度依存性の特徴とそれを表す関数が、一般的な性質関数であることを示すことである。科学の目指すべき方向は、見いだされた性質や特徴の普遍性、統一性、一般性を明らかにすることである。現時点で熱容量が得られる、できるだけ多くの高分子について、配置熱容量を算出して、その性質と温度依存性を表す関数について検討し、一般性を明らかにしていきたいと考えている。

本論文は、全 6 章から構成されている。緒言となる第 1 章に続いて、第 2 章にトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発、第 3 章に開発した断熱型熱量計の性能評価、第 4 章にポリスチレン系の配置熱容量の算出、第 5 章にポリイソブチレン系の配置熱容量の算出と温度依存性を表す関数について述べている。そして、第 6 章に配置熱容量の性質とその温度依存性を表す関数の一般性について述べている。

## 1.5 参考文献

- [1-1] “BIG BANG The Origin of the Universe” Simon Singh, Fourth Estate UK London (2004)
- [1-2] The Dynamic Earth: The Story of Plate Tectonics by W. Jacquelyne Kious and Robert I. Tilling, U.S. Geological Survey, U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1966)  
<https://pubs.usgs.gov/gip/dynamic/dynamic.html>
- [1-3] "Brunhes' Research Revisited: Magnetization of Volcanic Flows and Baked Clays," by Carlo Laj, Catherine Kisel and Hervé Guillou, *Eos* (Transactions of Amer. Geophysical Union), 27 August 2002.
- [1-4] 熱学思想の史的展開 — 熱とエントロピー — 山本義隆 現代数学社 (1987)
- [1-5] M. Jean Perrin, “Movement Brownien et réalité moléculaire ” *Annales de Chimie et de Physique*, 8 (1909) 5-114.
- [1-6] G. N. Lewis, W. F. Gibson, The third law of thermodynamics and the entropy of solutions and of liquids., *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 1529-1533.
- [1-7] G. E. Gibson, W. F. Giauque, The third law of thermodynamics. Evidence from the specific heats of glycerol that the entropy of a glass exceeds that of a crystal at the absolute zero., *J. Am. Chem. Soc.*, 45(1) (1923) 93-104.
- [1-8] H. Suga, S. Seki, Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds., *J. Non-cryst. Solids*, 16(2) (1974) 171-194.
- [1-9] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annale der Physik*, 344 (1912) 789-839.
- [1-10] V. V. Tarasov, G. A. Yunitskii, Theory of heat capacity of chain and layer structures, *Russ J. Phys. Chem.*, 39 (1965) 1109-1111.
- [1-11] A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, *Annale der Physik*, 327 (1907) 180-190.
- [1-12] M. Yokota, I. Tsukushi, Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature., *Polym. J.*, 52 (2020) 1113-1120.
- [1-13] V. V. Tarasov, Heat capacity of anisotropic solids., *Zh Fiz Khimii.*, 24 (1950) 111-128.
- [1-14] V. V. Tarasov, G. A. Yunitskii, Theory of heat capacity of layered chain and structures., *Russ J. Phys. Chem.*, 39 (1965) 1109-1111.
- [1-15] W. Nernst, F. A. Lindemann, Spezifische Wärme und Quantentheorie., *Z. Elektrochem.*, 17 (1911) 817-827.

- [1-16] NIST Chemistry WebBook SRD69. 100 Bureau Drive Gaithersburg, MD 20899, 301-975-2000.1901.  
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>. Accessed 7 Nov 2019.
- [1-17] K. Kauzmann, The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 43 (1948) 219-256.
- [1-18] C. A. Angell, Y. Choi, Crystallization and vitrification in aqueous systems. *J. Microsc.*, 141 (1986) 251-256.
- [1-19] B. Wunderlich, Motion in polyethylene. II. Vibrations in crystalline polyethylene., *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1207-1216.
- [1-20] M. Pyda, M. Bartkowiak, B. Wunderlich, Computation of heat capacities of solids using a general Tarasov equation., *J. Therm. Anal.*, 52 (1998) 631-656.
- [1-21] M. Pyda, E. Nowak-Pyda, J. Mays, B. Wunderlich, Heat capacity of poly (butylene terephthalate)., *J. Polym. Sci.*, 42 (2004) 4401-4411.
- [1-22] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly(oxacyclobutane),  $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$ , between 1.4 and 330°K., *Polym. J.*, 5 (1973) 11-24.
- [1-23] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly(tetrahydrofuran),  $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$ , *Polym. J.*, 5 (1973) 25-32.
- [1-24] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. IV. Poly(octamethylene oxide),  $[-(\text{CH}_2)_8\text{O}-]_n$ , *Polym. J.*, 5 (1973) 33-40.
- [1-25] M. Yokota, E. Nishiyama, J. Fujimura, I. Tsukushi, Excess heat capacity for low-molecular-weight amorphous polystyrene below the glass-transition temperature: influence of end groups, *Polym. J.*, 52 (2020) 575-580.
- [1-26] M. Yokota, K. Sugane, I. Tsukushi, M. Shibata, Evaluation of the heat capacity of amorphous polymers composed of a carbon backbone below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 765-774.
- [1-27] M. Yokota, I. Tsukushi, Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1103-1111.
- [1-28] M. Yokota, I. Tsukushi, Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1113-1120.



## 第2章 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発

### 2.1 概要

#### 2.1.1 断熱型熱量計とトップローディング方式クライオスタットの特徴

断熱型熱量計は、凝集系の物理学を研究する上で使用される、最も有効かつ有用な装置の1つである[2-1~2-8]。装置として確立したのは1950年代であるが、その独自の特徴を活用するために現在でも継続的に開発が進められている[2-9~2-15]。この装置の特徴は、熱容量の絶対値を0.5%以内の確度で温度の関数として、測定できる。熱容量から得られるギブズエネルギーは、化学熱力学において最も重要な量であり、物質の凝縮相における異なる相の相対的な安定性を決定することができる。このような古典的な役割に加え、断熱型熱量計では、サンプルを断熱状態に保ったまま、 $10^2 \sim 10^6$  秒の時間領域で生じる遅い熱現象を観測できることが明らかになっている[2-16~2-18]。また、この測定によって、ガラス転移や結晶化、相分離など、さまざまな不可逆過程の熱力学の研究をすることができる[2-11, 2-12, 2-19~2-24]。

トップローディング式のクライオスタットは、分光、電気、磁気などのさまざまな低温実験で広く使用されている。このクライオスタットの特徴は、比較的簡単な操作でサンプルをセットすることができ、必要に応じて低温にすばやく冷却することができる。この機能は、放射光や中性子散乱施設のように、測定時間が限られている共同利用実験の場合に特に大きな利点となっている。さらに、低温でしか作成できない結晶や、極端な条件下で作成・急冷したガラス状態の物質など、トップローディング式のクライオスタットでしか研究できない興味深い物質も数多く存在する。

トップローディング式の熱量計は Handa が1984年に Tian-Calvet 熱流束熱量計を開発したのが最初である[2-25]。彼は低温高圧下で作成をした、様々な氷や包接水和物の熱容量を測定した[2-10, 2-24, 2-26~2-28]。その後、Tsukushi らは1998年に初めてトップローディング式の断熱型熱量計を開発し、従来の標準的な断熱型熱量計と同等の精度で測定できることを確認した[2-12]。

本研究では、トップローディング方式の断熱型熱量計に冷凍機を取り付けた装置を開発した。冷凍機を搭載した断熱型熱量計は、Hikawa らによって、すでに開発されている[2-11]。しかし、開発当時は冷凍機のヘッド部分の振動が大きく、断熱制御にはかなりの工夫が必要であった。近年、冷凍機開発のめざましい進歩により、少ない振動で低温に冷却が可能な冷凍機を安価に購入できるようになった。冷凍機を断熱型熱量計に取り付ける利点としては大きく以下の2点が挙げられる。

- 1) 液体窒素や液体ヘリウムなどの寒剤を定期的に補充する必要がないこと。
- 2) 液体窒素の沸点(77K)よりも低い温度を長時間安定した状態で保つことができること。

また、特に、冷凍機を取り付けることによって、最近、価格が高騰している液体ヘリウムを寒剤として使用しないため、コストの面でも利点がある。

### 2.1.2 断熱制御の原理と熱容量の測定方法

断熱状態は、系の周囲から熱の出入りがない状態である。この状態を実験で実現するために、サンプルセルの周囲を真空状態にし、断熱シールドの温度をセルと同じ温度に制御している。

断熱制御の構成については、従来の熱量計では、内部断熱シールドの側面部分(Side)の温度をサンプルセルに対して制御し、断熱シールドの他の部分は断熱シールドの側面に対して温度制御をしていた。温度制御には、熱電対と安定した DC パワーアンプを使用して、負のフィードバックメカニズム(負帰還機構)で制御している。サンプルセルと断熱シールドは、熱電対と導線によって、クライオスタットと必然的に熱的に接続されている。

トップローディング方式のクライオスタットでは、構造上、セルの温度に対して Side を制御し、残りの断熱シールドは Side の温度に対して断熱制御をする、制御方法を使うことはできない。そこで、内部断熱シールドの上面部分(Top)の温度を、サンプルセルの温度に対して制御をしている。内部断熱シールド側面部分(Side)と外部断熱シールド上面部分(Block)は、内部断熱シールドの上面部分(Top)に対して温度制御している。また、内部断熱シールドの底面部(Bottom)、外部断熱シールドの側面部、底面部(Outer)は、内部断熱シールド側面部(Side)に対して制御をしている[2-12]。

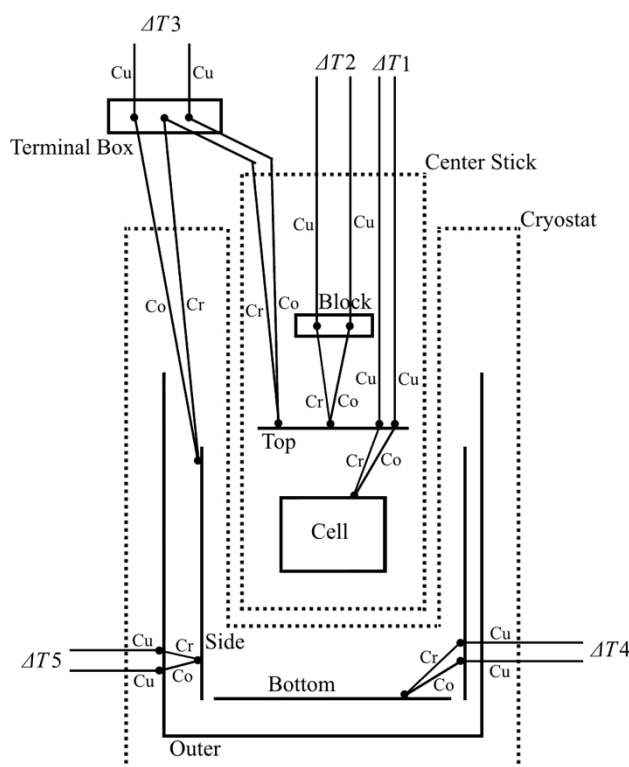


図 2-1 熱電対の配線の模式図

### 2.1.3 断熱型熱量計における熱容量測定とエンタルピー緩和測定

トップロード方式を用いた熱容量の測定は、通常の断熱型熱量計を使用した測定手法と同じである[2-29]。圧力一定の条件下で測定される定圧熱容量  $C_p$  は、 $C_p = \Delta E / \Delta T$  として表すことができる。ここで、 $\Delta E$  は断熱状態でサンプルに加えた電気エネルギーであり、ジュール熱として加えられる。 $\Delta T$  は加えたジュール熱によって変化した温度である。

$\Delta E$  と  $\Delta T$  はそれぞれ、ジュール熱を加える前後のエネルギー差、温度差であり、得られた熱容量は絶対値となる。

断熱法による熱容量の測定は次のように行っている。

- 1) 断熱状態にした上で一定の時間間隔でサンプルセルの温度を測定する。
- 2) 断熱状態を保ったまま、ジュール熱を加えて昇温する。
- 3) 設定した温度に達したら、断熱状態で一定の時間間隔でサンプルセルの温度を測定する。

断熱法では、1)～3) を繰り返して、熱容量を測定している。

図 2-2 は断熱型熱量計での熱容量測定の模式図である。

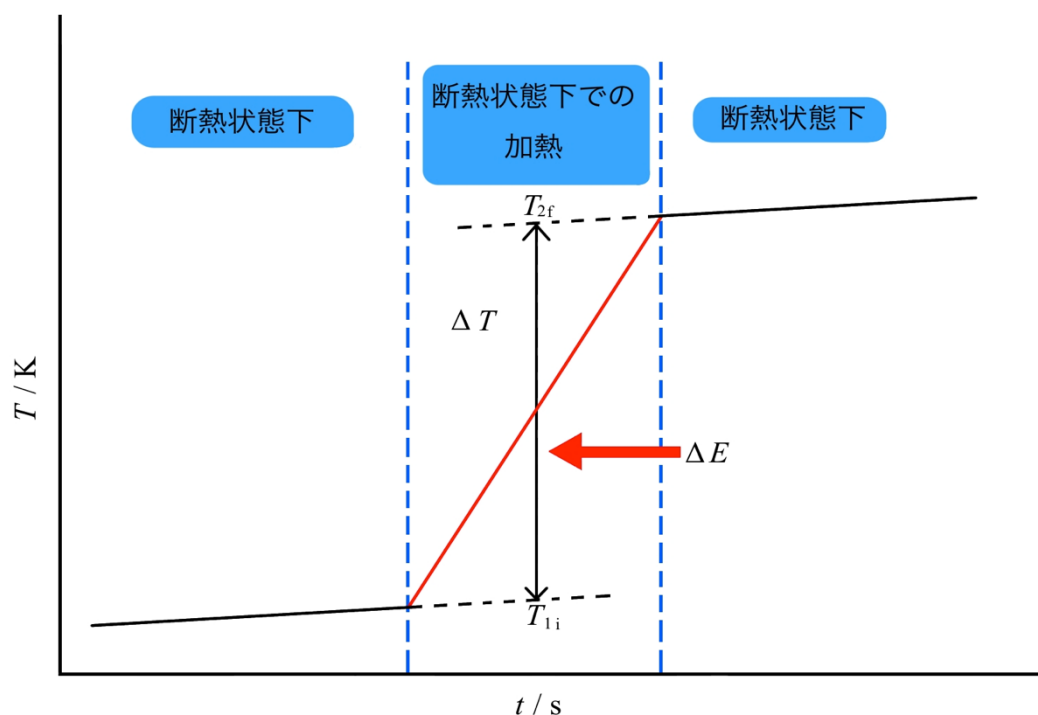


図 2-2 断熱型熱量計での熱容量の測定の模式図

初期温度  $T_i$ 、つまり加熱前の定常温度を測定する。断熱制御が理想的に行われていて、無接触で温度測定が実現できていれば、温度は厳密に一定となる。しかし、現実には抵抗温度計やヒーター線につながっているリード線を通した熱伝導による熱漏れや、真空状態の不完全性のためにセル周りのごく少量の気体を通した熱交換に伴う熱漏れ、および輻射による熱漏れがある。つまり、断熱制御でも制御しきれない熱漏れが存在し、サンプルセルの温度は緩やかに上昇または下降する。このときの断熱制御下における温度の時間変化を温度ドリフトという。

初期温度を測定した後、ジュール熱をサンプルセルのヒーター線に通電して加えている。ヒーター線に加える電流をオフにした後、平衡状態が確認されると最終温度  $T_f$  が決まる。定常状態の温度  $T_i$  および  $T_f$  は、温度ドリフトを観察することにより決定している。断熱制御の不完全で、温度ドリフトの上昇や下降が存在する場合は、追加の修正が必要になる。

ジュール熱  $Q$  は、ヒーター線に印加した平均の電圧  $V$ 、平均の電流  $I$ 、および電力の印加時間  $t$  の積として算出できる。

$$Q = V I t \quad (2-1)$$

これらの値から、平均温度  $(T_i + T_f) / 2$  における、総熱容量は  $Q / (T_f - T_i)$  によって決定される。

この計算は、パソコン上のアプリケーションソフトウェア(LabVIEW™、National Instruments Japan 社製)を使用して行った。

加熱前の温度  $T_i$  を測定し、セルのヒーターに通電してエネルギーを加えると温度が上昇し、サンプルの性状やセルの設計に応じた緩和時間の後にエネルギーを加えた後の温度  $T_f$  付近において準平衡状態となる。エネルギーを加えているときの熱漏れの大きさを正確に見積もる方法はないのだが、エネルギーを加えている時間は比較的短時間であることから、エネルギーの印加が瞬間的に行われたと考えて、エネルギーを加える前後の温度の時間依存性を補外して、その中点における温度  $T_{li}$  と  $T_{2f}$  を使って平均の温度を  $T_m = (T_{li} + T_{2f}) / 2$  としている。

断熱条件下ということは、外界から熱的に孤立した系であるため、加えられたエネルギーはすべてセルの温度上昇に反映される(つまり、 $Q = \Delta E$ )。また、 $T_{li}$  と  $T_{2f}$  より温度上昇  $\Delta T$  は以下の式によって求められる。

$$\Delta T = T_{2f} - T_{li} \quad (2-2)$$

したがって、温度  $T_{li}$  から  $T_{2f}$  までの平均の温度  $T_m$  における平均の熱容量が以下の式により得られる。

$$C(T_m) = \Delta E / \Delta T \quad (2-3)$$

このように断続的にエネルギーを加えて、そのつど、熱力学的平衡状態を実現してその有限の温度幅の間の平均の熱容量値を得るのが断熱法の基本原理である。また、セルおよびサンプルに加えた熱エネルギー  $\Delta E$  は、断熱状態下ではすべてセルおよびサンプルの温度上昇  $\Delta T$  に使われるため、 $\Delta E$ 、 $\Delta T$  を正確に測定することで、得られる熱容量は絶対値となる。また、熱漏れを極力少なくすることによって、高精度、高確度の測定ができる。

断熱法においてサンプルの熱容量を測定する手順は、まず、あらかじめサンプルが入っていない状態のサンプルセルの熱容量を測定し、次にサンプルをサンプルセルに入れて測定をする。サンプル測定時に得られる熱容量はサンプルだけでなくサンプル容器および熱交換ガス(He)の寄与を含んでいる。したがって、セルと熱交換ガスの熱容量を差し引くことによりサンプルのみの熱容量を得ることができる。

現実には断熱制御の不完全さによる熱漏れがあるとはいえ、その大きさは 1mK/h 未満の程度であるため、断熱型熱量計は十分に断熱状態を保っているといえる。そのために断熱型熱量計では、

ガラス転移点近傍で熱力学的に非平衡状態にある物質が平衡状態に緩和する際に、物質から生じる微少で自発的な発熱現象や吸熱現象を温度ドリフトの変化として観測することができる。ガラス点移転近傍の自発的な発熱現象や吸熱現象をエンタルピー緩和とよび、温度と時間に依存するので、 $\Delta H(T, t)$ と表すとする、 $\Delta H(T, t)$ は、温度ドリフトの時間変化率( $dT/dt$ )と熱容量測定で得られた  $C_p$  を用いて、

$$\Delta H(T, t) = \int C_p (dT / dt) dt \quad (2-4)$$

と表すことができる。

#### 2.1.4 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計

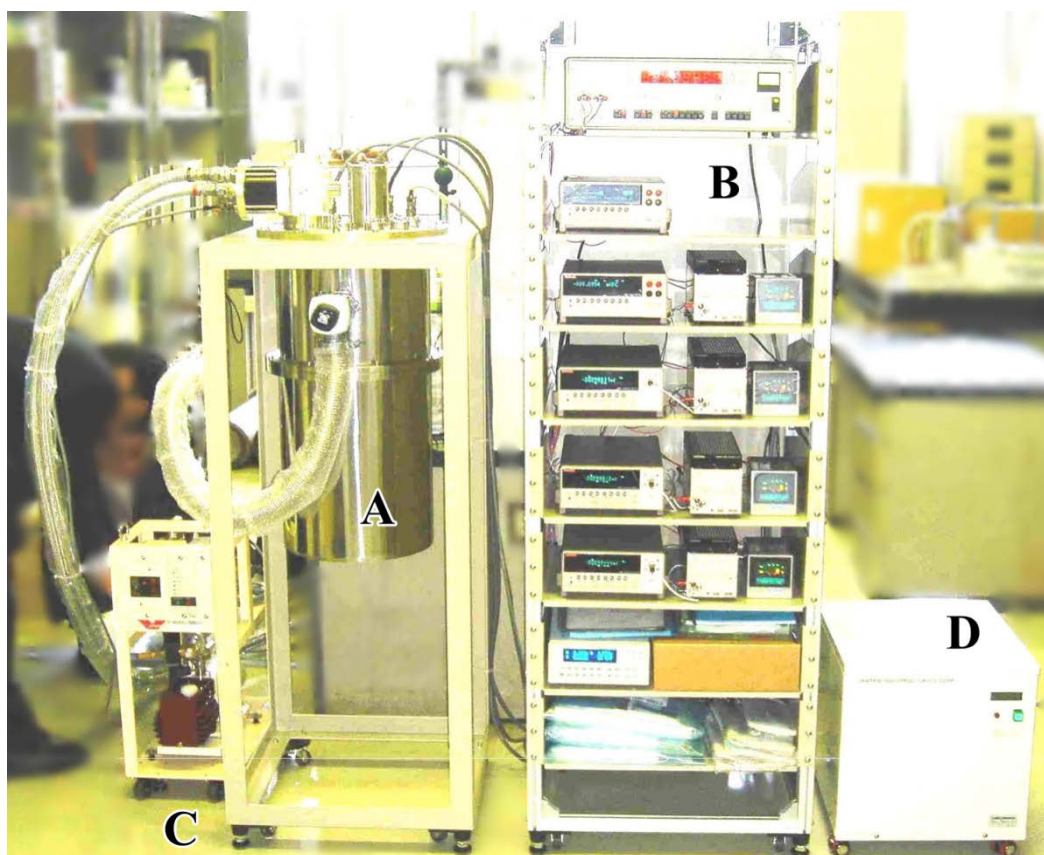


図 2-3 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の全体写真

図 2-3 は、トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の全体写真である。図 2-2 の A は熱量計本体(クライオスタット)、B はサンプルセルの温度やセルへ印加したエネルギーを測定する測定システムである。また、断熱状態を制御するためにも使用されている。C は真空ポンプ(油回転真空ポンプとターボ分子ポンプ)で、D は 4K 冷凍機のコンプレッサーである。熱量計本体の構造については後述する。

冷凍機付トップローディング方式断熱型熱量計の全体の開発については冷凍機の組み込みを含む熱量計本体の製作、熱量計本体内部の製作(センタースティックの製作とサンプルセルの製作)、計測器の自動計測システムの開発の大きく 3 つに分けられる。

### 2.1.5 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発項目

冷凍機付トップローディング方式断熱型熱量計の全体の開発項目は大きく分けて以下の項目に分けられる。

クライオスタット(熱量計本体)

熱量計本体内部の開発項目として、センタースティックとサンプルセル、そして、計測器系の開発である。

2.2 節以降では、それぞれの項目について述べる。

2.2 節では配線も含めた、クライオスタットの開発について述べる。2.3 節はセンタースティックの開発、2.4 節はセンタースティックの先に取り付けるサンプルセルの開発についての説明である。そして、2 章の最後は断熱制御及び、熱容量測定を含んだ計測器系について説明する。

## 2.2 クライオスタット(熱量計本体)

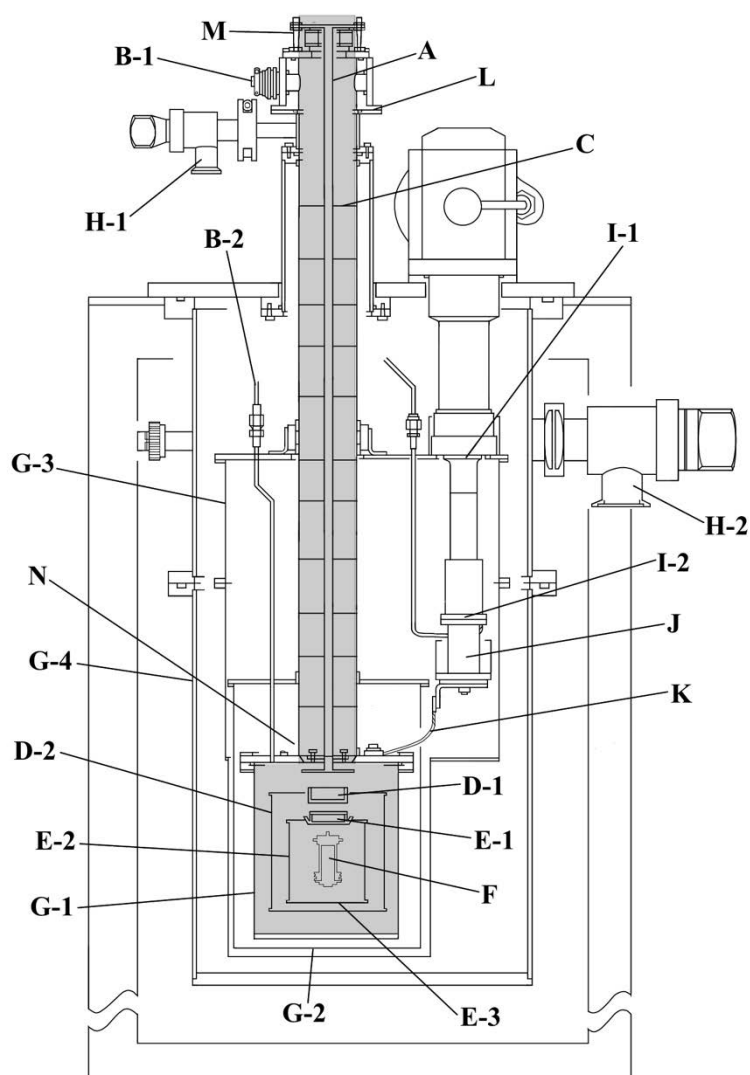


図 2-4 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の断面の模式図

図 2-4 はクライオスタット本体の断面を模式的に表した図である。クライオスタット本体は、灰色で示されているセンタースティックを収納する内筒と、その外側の外筒に分けることができる。内筒と外筒はそれぞれ独立に気密状態を保つことができる。外筒は排気口(H-2)から、内筒は排気口(H-1)から、個別にターボ分子ポンプとオイルロータリー真空ポンプを組み合わせることで約  $10^{-6}$ Pa 程度まで真空に近い減圧状態にできる。

内筒には、センタースティック(A)、サンプルセル(F)、断熱シールド(D-1、D-2、E-1～E-3)がある。

断熱シールドの側面(E-2)、底面(E-3)、および外側(D-2)の部分は、常にテグスで内筒に吊るした状態にある。断熱シールドのブロック(D-1)とトップ(E-1)、および測定するサンプルを入れるサンプルセル(F)は、センタースティックの先に取り付けている。サンプルをセットすると、



サンプルセル全体(F)と断熱シールド(D-1、2、E-1～3)が内筒に取り付けられる。外筒には4枚の輻射シールド(G-1～G-4)がある。機器を稼働するとき、外筒は常に排気されている。サンプルを冷却するときには、ごく少量のヘリウムガスを熱交換ガスとして内筒に導入している。熱容量とエンタルピー緩和の測定を行う際には、断熱状態にするため、内筒も排気をして、できるだけ真空に近い状態にする。

冷凍機本体は内筒の横に取り付けている。コールドヘッドの第1ステージ(I-1)と第2ステージ(I-2)の最低到達温度は、それぞれ40Kと4.2Kである。コールドヘッドの第2ステージ(温度が最も低くなる部分)の端には、熱伝導を制御するための熱伝導ガス導入室(J)と熱伝導でセル周辺を冷却するための銅線(K)の一端が取り付けられている。Kの他端は輻射シールド(G-1)に接続されている。

センタースティック(A)は、機械的強度が高く、熱伝導率が低い円筒形のステンレス鋼棒(直径： $\phi 15\text{mm}$ )でできている。センタースティックの棒の周りには11枚の円盤状の輻射熱シールド(C)があり、各円盤の上にはスーパーインシュレーターを配置した。スーパーインシュレーターとは電磁波の反射率が高い反射シートと熱伝導率の低い断熱シートを多重に重ねた構造をしていて、シールドの効果を高めている。Block、Top、およびサンプルセルからのリード線は全て、センタースティックの先端の熱交換銅ブロック(N)とセンタースティックのステンレス棒の途中で随時、熱交換をさせながら、ハーメチックシール(B-1)を通して外へ配線している。

内筒はフランジ(L)をゴム製のOリングでシールし、排気することで真空状態を保っている。センタースティックの上側にはステンレス製のベローズ(M)が付いている。センタースティックを内筒に挿入し、フランジをネジで固定すると、このベローズは自然長から伸びた状態で固定される。その結果、ベローズが元の状態に戻ろうとする力によって、センタースティックが下向きに押し下げられることになり、熱交換の銅ブロックと輻射シールド(G-1)の間の機械的接触が改善され、サンプルセルに取り付けられた断熱シールドやサンプルセルへの熱伝導が改善される。

断熱シールドはすべて銅製で、防蝕・輻射熱遮蔽の観点から金メッキを施している。また、ヒーター線はシールド全体に均等になるよう、巻いている。TopとBlockのヒーター線は、直径が0.11mmのポリイミド被覆のマンガン線を使用し、Side、Bottom、Outerにはアルメル線を使用した。輻射に伴う熱移動を抑えるため、Outerをスーパーインシュレーターで覆った。さらに、セルとシールド間、またはシールド間の温度差を検出するための熱電対を取り付けた。熱電対は、SideとTopの間の熱電対とヒーター線を除いて、途中で直径0.11mmのポリイミド被覆の銅線に切り替えた。これらの銅線は接着剤(GE 7031)で束ねてリード線として、途中で熱交換をさせながらハーメチックシールに接続した。センタースティックに接続されていない、断熱シールドのSide(E-2)、Bottom(E-3)、およびOuter(D-2)の各部品からのリード線は、同じ真空度を保っているリード線導入管(B-1)を通してハーメチックシールに接続している。SideとTopの間の熱電対は、途中で銅線に切り替えず、内筒の真空度を低下させないように、クライオスタットから出して、クライオスタットの外側で直接、切り替えて接続している。

輻射シールドの材料として、(G-1)と(G-2)には銅、(G-3)にはアルミニウムを使用した。

(G-1)、(G-2)については表面に金メッキを施し、輻射による熱移動による影響を抑えている。(G-1)と(G-3)は、それぞれ冷凍機のコールドヘッドの第1ステージ(I-1)と第2ステージ(I-2)の先にある銅製のワイヤー(K)にそれぞれ接続されており、熱伝導による熱交換器との機能も果たしている。熱伝導の良い銅やアルミニウムが輻射シールドに使用される理由はこのためである。

### 2.2.1 ヒーター線の断熱シールドへの固定

断熱シールドには断熱状態を保つためにヒーター線が巻かれている。用いたヒーター線は  $\phi 0.11$  mm のポリイミド被覆されたマンガン線またはアルメル線である。ヒーター線は断熱制御しやすい発熱量となるように、抵抗値を計算した上で選び、Top、Block にはマンガン線を、Side、Bottom、Outer にはアルメル線を使用した。ヒーター線はあらかじめ、接着剤を用いて 2 本を 1 本にし、部品の溝(幅 0.7mm、深さ 0.35 mm)に、接着剤 GE7031(GENERAL ELECTRIC 社製)と酢酸エチルを混ぜたもの(3:2 の体積混合比)を使用し、固定をした。GE7031 は従来から低温測定で用いる接着剤として良く用いられるものである。一般の接着剤では低温で熱収縮の差によって剥がれてしまうからである。GE7031 は低温でもはがれず、金属によくなじむので今回も用いた。

真空状態で測定をするため、ヒーター線が空中に浮いた状態であると、電流を流した時に、熱の逃げ場がなくなりヒーター線が切れてしまう。したがって、ヒーター線は浮かないよう、また、ねじれてしまわないように注意し、固定をした。

図 2-4 はヒーター線を固定し終わった Block の写真、図 2-5 はヒーター線を固定するために用いた接着剤(GE7031)である。図 2-5 に示している部品の底の部分だけでヒーター線は約 2m の長さを使用している。



図 2-5 ヒーター線を固定し終えた断熱シールド (Block)

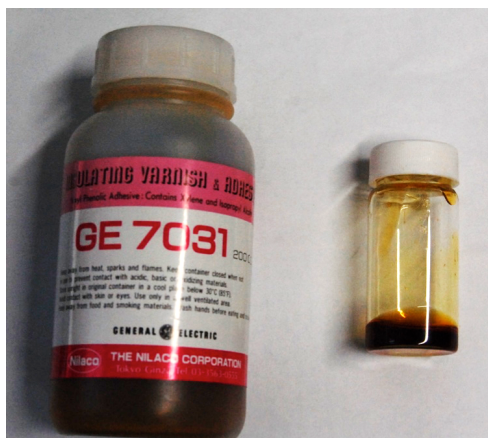


図 2-6 用いた接着剤 (GE7031)

### 2.2.2 ヒーター線の接続

ヒーター線と銅線はポリイミド被覆を、紙やすり(株式会社トップマン社製、目の粗さ: #100)ではがしてから接続をした。用いた銅線は $\phi 0.11\text{ mm}$ である。はんだをなじむように線にはんだ付け用ペースト(大洋電機産業株式会社製)をつけ、はんだ鉛フリーハンダ(HOZAN 社製)を使用している。

ヒーター線から銅線に切り替えた部分には絶縁紙を巻いて固定をした。切り替え部分そのままシールドに固定してしまうと導通部分(切り替え部分)と本体が接触することにより、電流が本体に流れてしまい、ヒーター線に電流が流れなくなるためである。また、絶縁紙は薄くやぶれにくいことより、煙草の巻紙を使用した。ヒーター線は2本を1組であり、接続部分はずらすようにし、ヒーター線の固定の時と同様に接着剤を用いて線が浮いてしまわないようにシールドに固定した。

図 2-7 の白い部分が絶縁紙でヒーター線から銅線に切り替えた部分である。

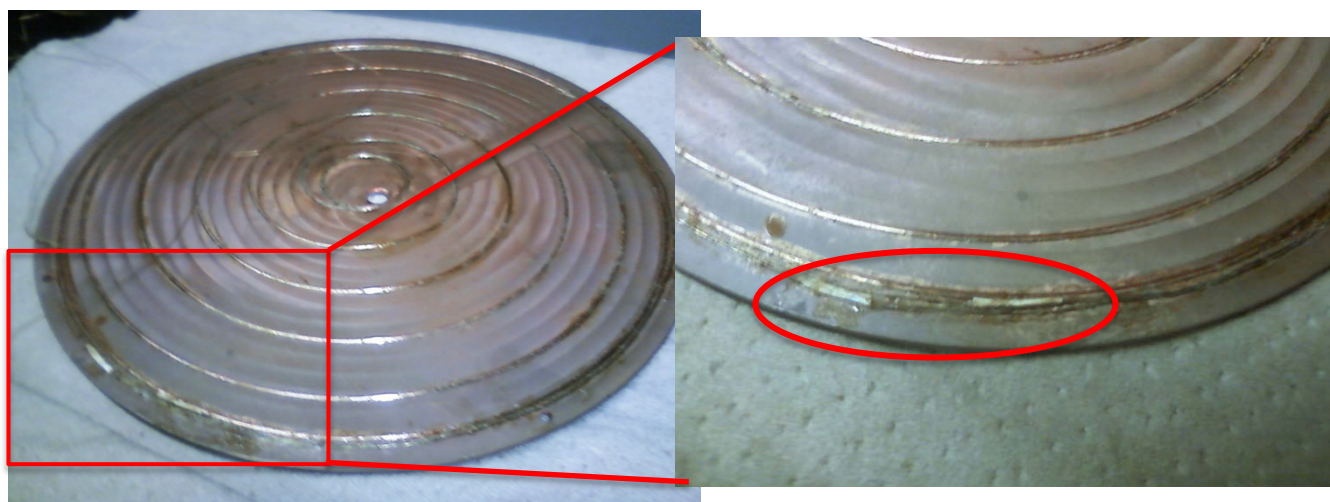


図 2-7 ヒーター線から銅線に切り替え終えた断熱シールド (Outer の底部)

### 2.2.3 熱電対の製作

断熱制御は、セルと断熱シールド間および断熱シールド同士の温度差をモニターしながら、温度差をなくすように、ヒーター線でジュール熱を発生させることによって行なっている。断熱制御をする際、お互いの温度差を検出するのに重要な熱電対を製作した。製作に用いた金属線はクロメル線(Ni 90%、Cr 10%)とコンスタンタン線(Cu 55%、Ni 45%)で、両方ともφ0.125mmを用いた。クロメル線とコンスタンタン線にした理由は、2つの合金の接触部分は温度差が生じたときにゼーベック効果による起電力が高いためである。

クロメル線とコンスタンタン線の両端の被覆をヒーター線、銅線と同様にしてはがし、適切な温度ではんだ付けを行なった。片側はクロメル線とコンスタンタン線をはんだ付けし、もう片側はクロメル線と銅線、コンスタンタン線と銅線をはんだづけした。

接続した線をアテムコボンド 570(AREMCO PRODUCTS.INC 製)をつけて銅管に入れた。アテムコボンド 570 は高耐熱性エポキシ接着剤で一液性であり絶縁性に優れている。銅管の大きさはセルに取り付ける熱電対のみφ0.8mmの銀管を使い、その他はφ1.0mmの銅管を長さは5mm程度にして使用した。

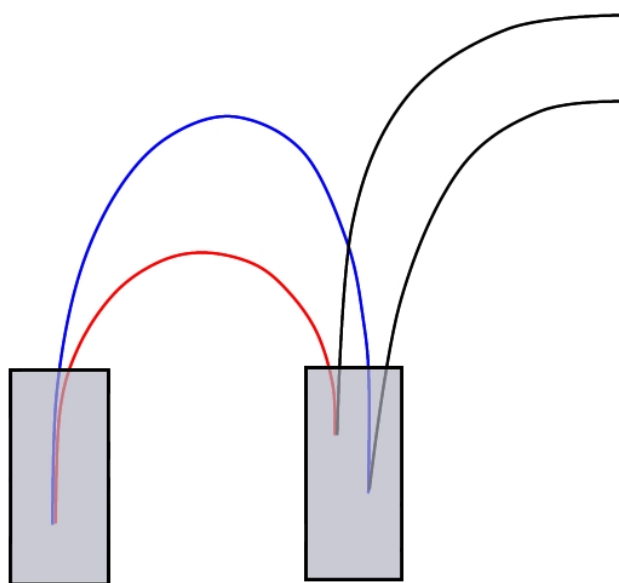


図 2-8 熱電対の模式図

図 2-8 は熱電対の模式図である。赤色の線はクロメル線、青色の線はコンスタンタン線、黒色の線は銅線を示している。また、黒色の四角い部分は銅管、銀管を示しており、灰色で塗られている部分は絶縁(アレムコボンド 570)を示している。

図 2-8 のように接続した熱電対は、焼成炉を用いて 100℃で 60 分、焼成し、焼成後、焼成炉の電源を切りそのままの状態室温まで冷やした。

作製した熱電対はリークチェックをして、クロメル線とコンスタンタン線がつながっていること、その他の線は絶縁が保たれていることを確認した。また、起電力も測定し、両方の銅管が同じ温度の場合は 0.00mV、温度が異なる場合は値が 10℃で約 0.6mV 変化することを確認した。

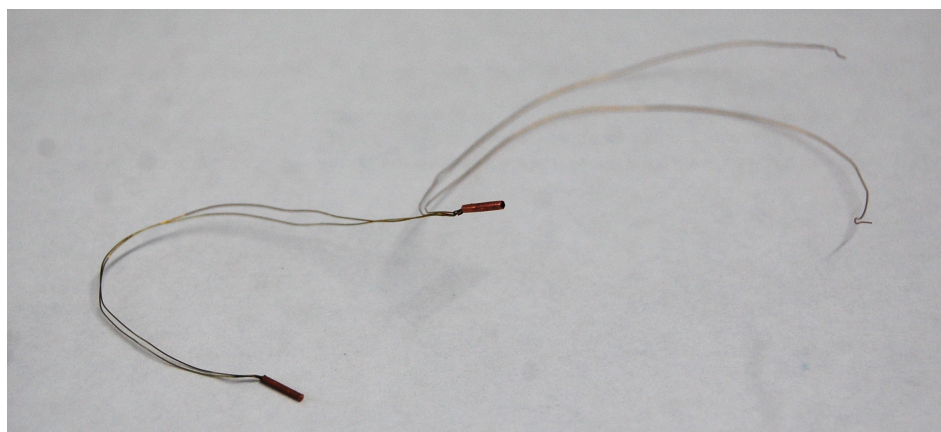


図 2-9 作製した熱電対



#### 2.2.4 断熱シールドの取り付け(クライオスタット)

熱量計本体の断熱シールドの取り付けは、まず、Outer の中に Side をテグスで吊り下げ、Side を取り付け終えた Outer の状態にする。次に、熱量計の本体側にねじを取り付け、そのねじと Outer にあけてある穴にテグスを通して、Outer を本体に取り付けた。Outer の部品の下部には Bottom からのリード線を通すための溝を、やすりで作成した。

それぞれの部品が中央にくるよう、Outer 上部と Side 上部の間は 31 mm で、Outer の上部と熱量計本体との間は 40 mm に保つようにした。熱量計本体に断熱シールドを取り付け終えた写真を図 2-10 に示す。

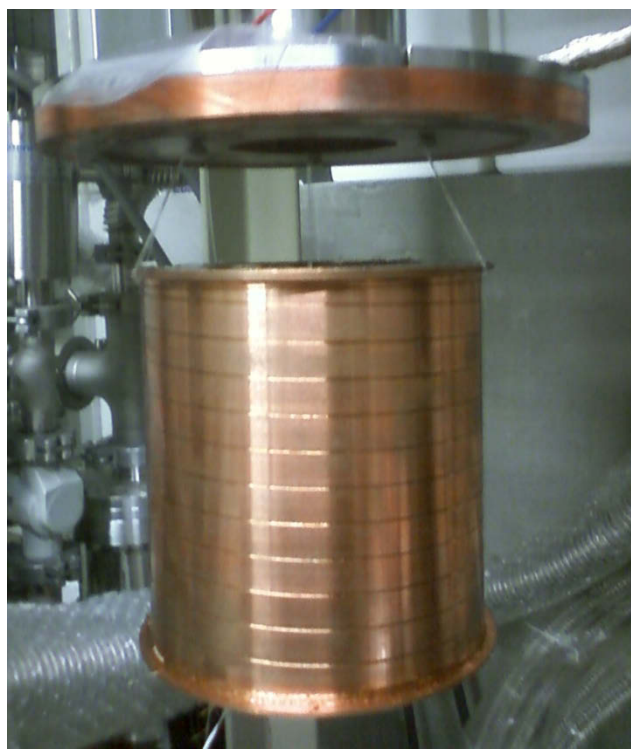


図 2-10 断熱シールドを取り付けた熱量計本体

### 2.2.5 コネクター配線(クライオスタット)

Side-Bottom の熱電対、Side-Outer の熱電対、ヒーター線から切り替えた Bottom と Side と Outer の銅線をそれぞれリード線の一端に接続し、リード線他端はクライオスタット上部のハーメチックシールでできた気密性を保てるコネクターに取り付けた。図 2-11 はコネクターの写真である。図 2-11 の左の写真はコネクターが熱量計本体に取り付けられている状態、図 2-11 の右の写真はコネクターを熱量計本体からはずし、熱電対やヒーター線等につながっているリード線他端を接続する部分である。コネクターは 2 つあり 1 つは熱電対と温度計につながっているリード線を、もう 1 つにはヒーター線につながるリード線を取り付けている。コネクターには 10 本のピンがついており、ピン 1 つに対してリード線を 1 本、はんだを用いて取り付けた。取り付け位置を熱電対と温度計のコネクターは図 2-12 に、ヒーター線のコネクターは図 2-13 に示す。基本的にはリード線は 2 本 1 組なので、同じ種類のヒーター線や熱電対、温度計の線は隣り合うようにした。

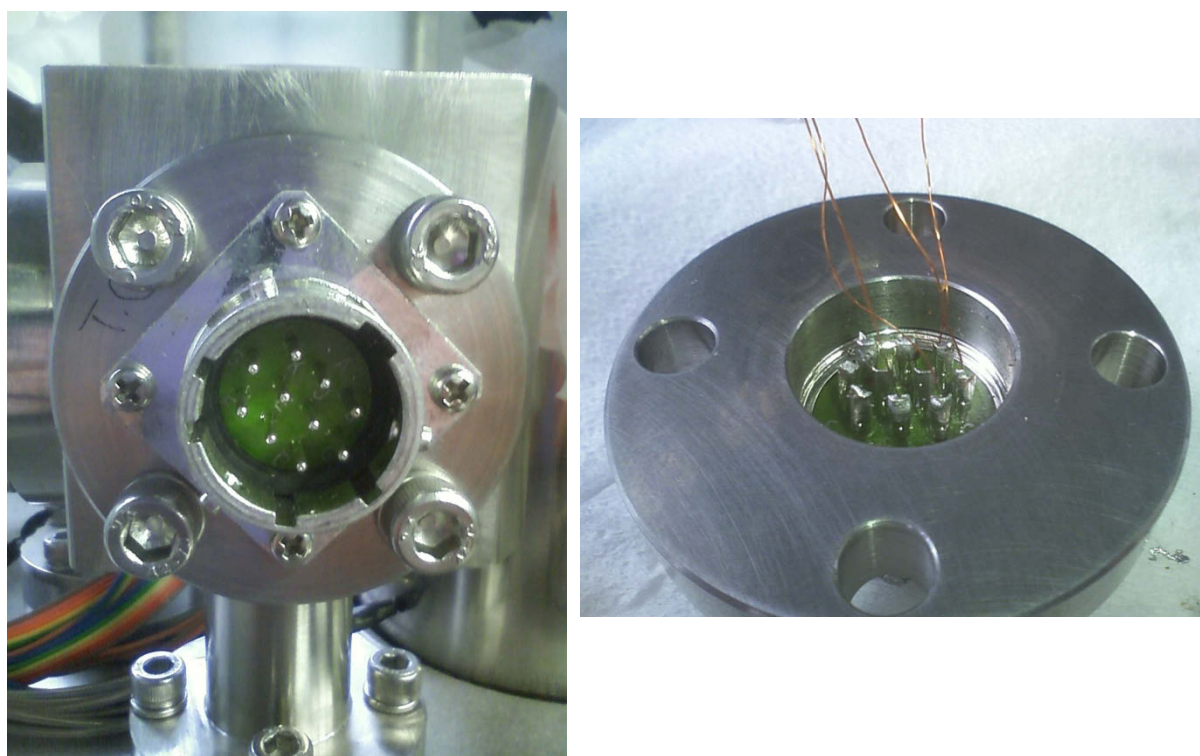


図 2-11 コネクター (熱量計側)



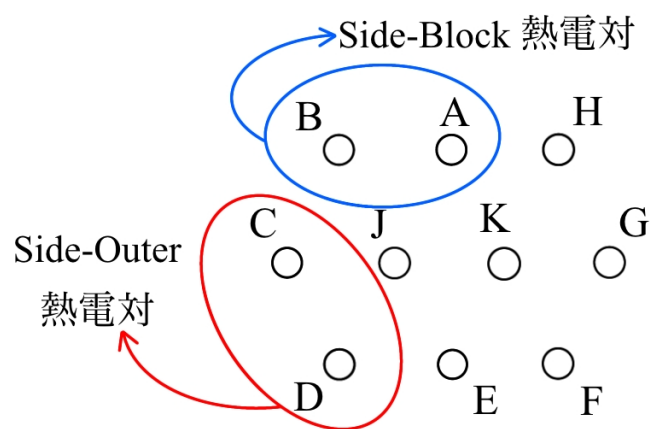


図 2-12 熱量計本体のコネクターの配線図 (熱電対)

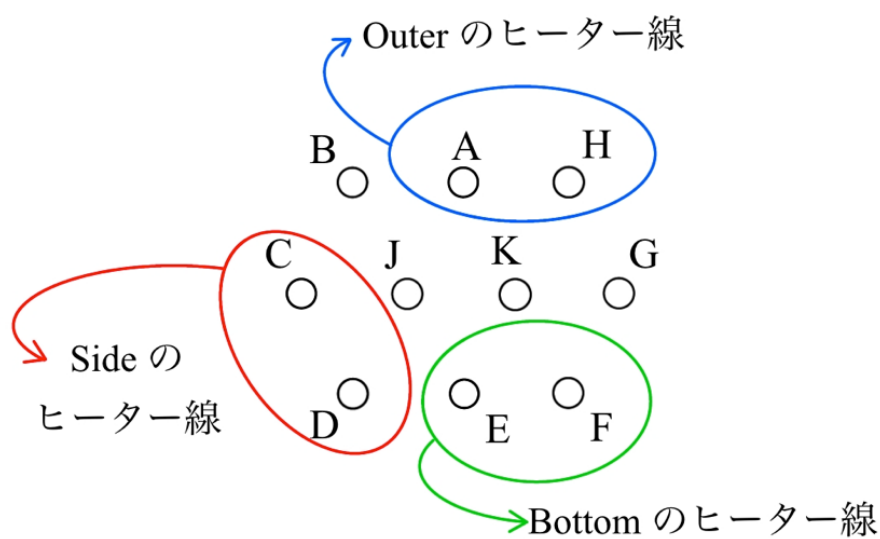


図 2-13 熱量計本体のコネクターの配線図 (ヒーター線)

## 2.2.6 熱電対の取り付け(クライオスタット)

図 2-14 の赤色で示した部分に Side-Bottom、Side-Outer の熱電対、Top-Side の熱電対の Side 側をアラルダイト(昭和高分子株式会社製)を使用して取り付けた。アラルダイトは化学反応系接着剤で主剤(エポキシ樹脂)と硬化剤(ポリアミドアミン)を 1:1 で混ぜて、使用をした。

Top-Side の熱電対の Side 側は線を熱量計の本体の上部まで通し、本体と外部の境界はエポキシ系接着剤のクイックウエルド(株式会社隆盛コミュニティ製)を用いて、本体を真空引きしたときに、真空漏れが起こらないようにしっかりと固定をした。

Outer の外側にステンレス製の輻射シールドを 3 枚、取り付けた。

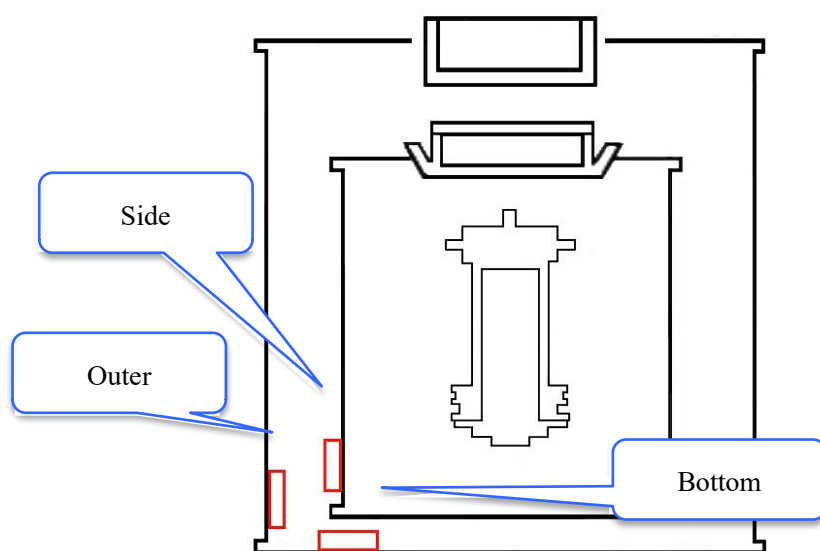


図 2-14 熱電対の取り付け位置 (熱量計本体側)

### 2.2.7 ターミナルボックス

Side の熱電対は熱量計の本体側、Top の熱電対はセンタースティック側に固定している。そのため、Side と Top の温度差を計測するためには、熱量計本体の外側にターミナルを作り接続する必要がある。また、センタースティックはサンプルセットの際に抜き差しするため、ターミナルで取り外し可能にする必要がある。

ターミナルボックスは輻射熱の影響や余計なノイズを防ぐためにステンレス製の箱(縦 115mm、横 75mm、高さ 60mm)に入れ、中には発泡スチロールを取り付けて温度ができるだけ一定に保たれるようにした。ステンレスの箱に熱電対の線を通すため  $\phi 4.2\text{mm}$  のドリルで穴を 3 か所、開けた。



図 2-15 ターミナルボックスの外部写真

Side の熱電対のコンスタンタン線と計測器からのリード線、Top の熱電対のコンスタンタン線と計測器からのリード線、Side の熱電対のクロメル線と Top の熱電対のクロメル線をターミナルボックスの内部で接続した。Top の熱電対の線は取り外しを可能にするため、基盤を用いて作成した。Side の熱電対のコンスタンタン線、計測器からのリード線、計測器からのリード線、Side の熱電対のクロメル線はサンプルセットの際に、取り外しはしないため、基盤自体に固定をした。Side の熱電対のクロメル線は基盤の本体と金属の金具部分に挟んで固定をした。Top の熱電対の線はねじでとめることによって、取り外しを可能にした。また、それぞれの線自体に色をつけて、はずした際に線が区別できるようにした。計測器からの線は取り外さないなので、基盤の裏側にはんだで固定した。

図 2-16 は計測器からの線を基盤の裏側に接続した写真である。

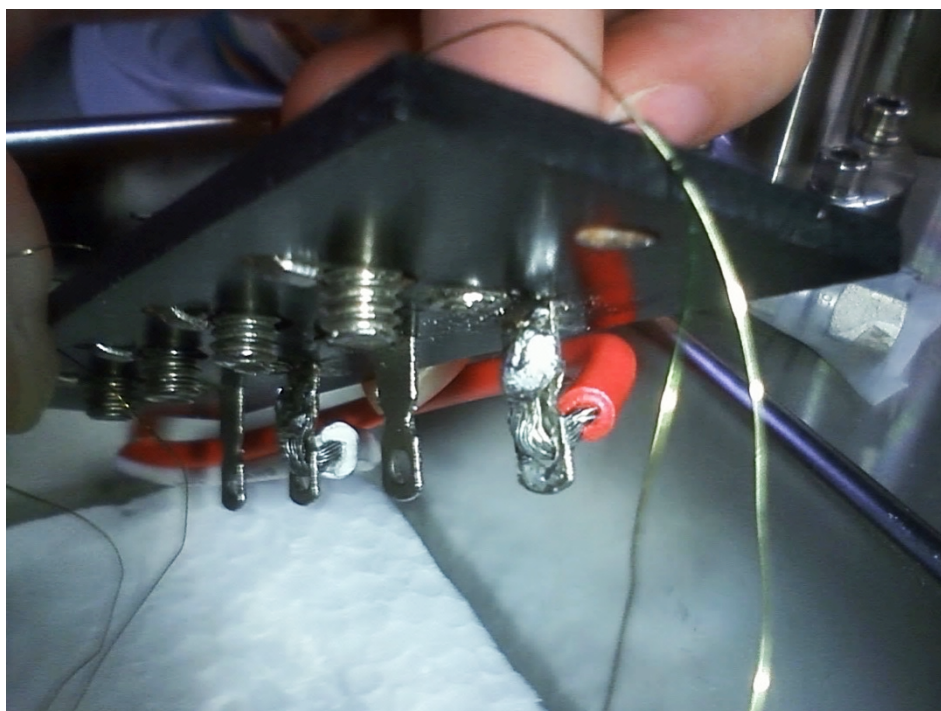


図 2-16 ターミナルボックス内部の基盤 (裏側)

図 2-17 はターミナルボックス内部の基盤の表側で図 2-18 はターミナルボックスの配線図である。図 2-18 の基盤から上に出ている白と赤の線は計測器につながる線、左側から基盤に固定している線は熱量計本体からの熱電対の線、右側から基盤に固定している線はセンタースティックからの熱電対の線を示している。また、熱電対の赤色の線はクロメル線、青色の線はコンスタンタン線を示している。



図 2-17 ターミナルボックス内部の基盤 (表側)

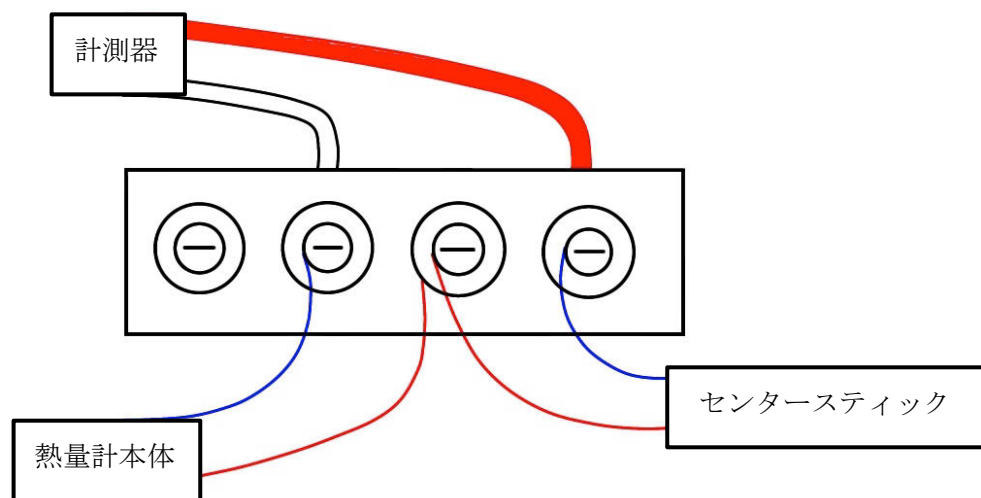


図 2-18 ターミナルボックス内部の基盤の配線図

完成したターミナルボックスは熱量計本体のセンタースティックの挿入口に近くに取り付けた。図 2-19 は熱量計本体の上からの写真で水色部分はセンタースティックの挿入口で、赤色部分にターミナルボックスを取り付けた。

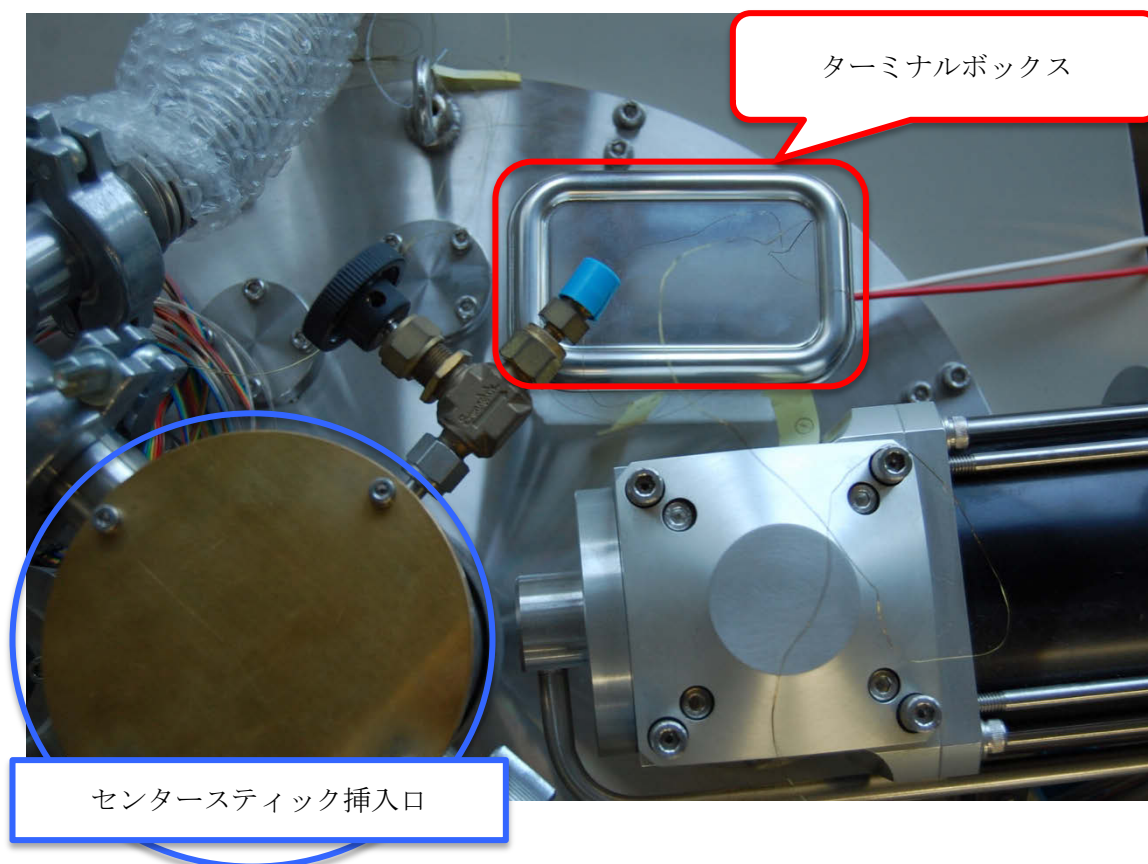


図 2-19 ターミナルボックスの取り付け位置



### 2.2.8 ヒーター線と計測器系のターミナル

クライオスタットの上部のヒーター線をまとめているコネクタに接続するリード線の他端は、直接計測器に接続しないで図 2-20 に示すようなターミナルを介して、計測器に接続している。このターミナルが部品の重みによって断線してしまうことを防ぐために、スポンジテープと両面テープを使い、計測器のラックに取り付けた。

図 2-20 は計測機器を置いているラックの裏側に固定をしたターミナルである。

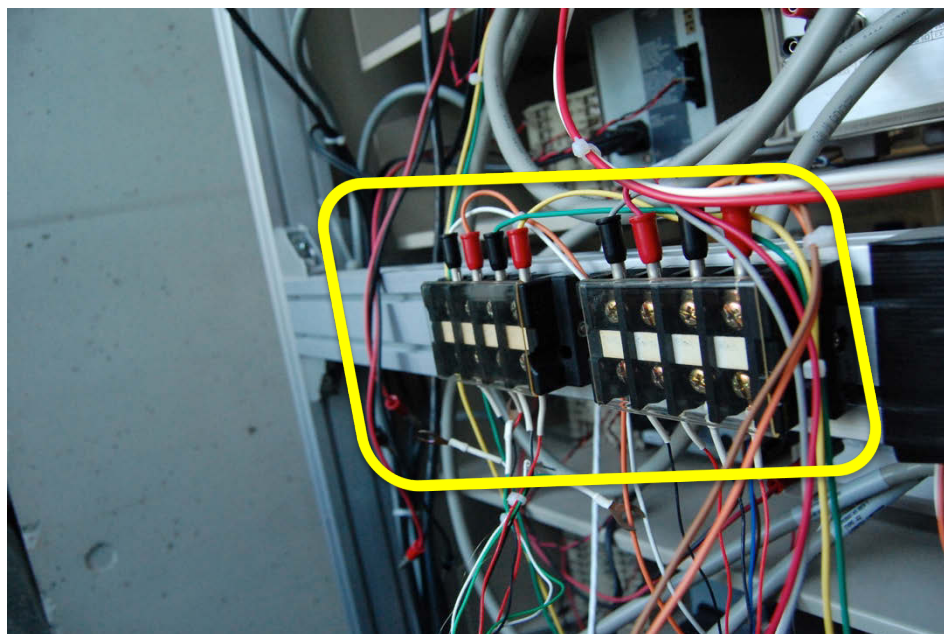


図 2-20 ヒーター線のコネクタからの線と計測器の間のターミナル

## 2.3 センタースティック

### 2.3.1 Block のターミナル作成と熱電対の取り付け

Block のふた部分に Block のリード線のターミナルを作成した。絶縁物質である雲母を縦 3cm、横 2cm に切ったものを 2 つ、接着剤(GE7031)を用いて Block のふたに固定した。雲母の上に銅箔テープ、鉛フリーのはんだを用いて、ターミナルを作製している。

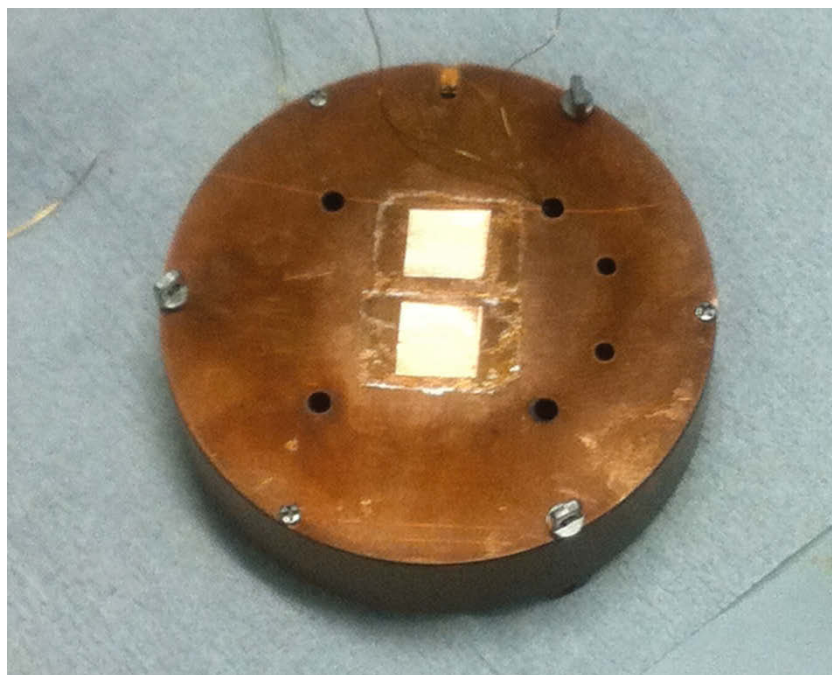


図 2-21 Block のターミナル (配線前)

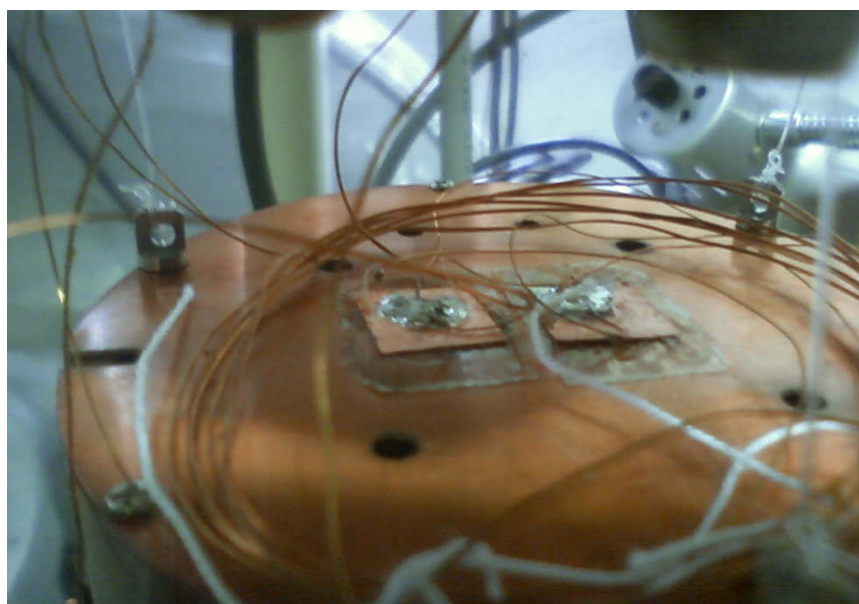


図 2-22 Block のターミナル (配線後)

Block のふたには 6 か所、穴が開いている。3 か所にはセンタースティックに吊り下げるために用いる、突起のついているねじを取り付け、中心近くの穴の 1 つから Block のヒーター線からリード線に切り替えた線を 2 本、出した。そして、それぞれの線を Block のふたのターミナルに固定した。

また、Block のふたのターミナルにはセンタースティックに巻き付けているリード線(2 本 1 組のものを 1 つ)を 1 本ずつに分けてそれぞれ Block のターミナルの銅箔部分にはんだで取り付けた。

Top-Block の熱電対の Block 側は Block の底に銅箔テープを使い取り付けた。

図 2-23 は熱電対を取り付けた後の Block の底である。

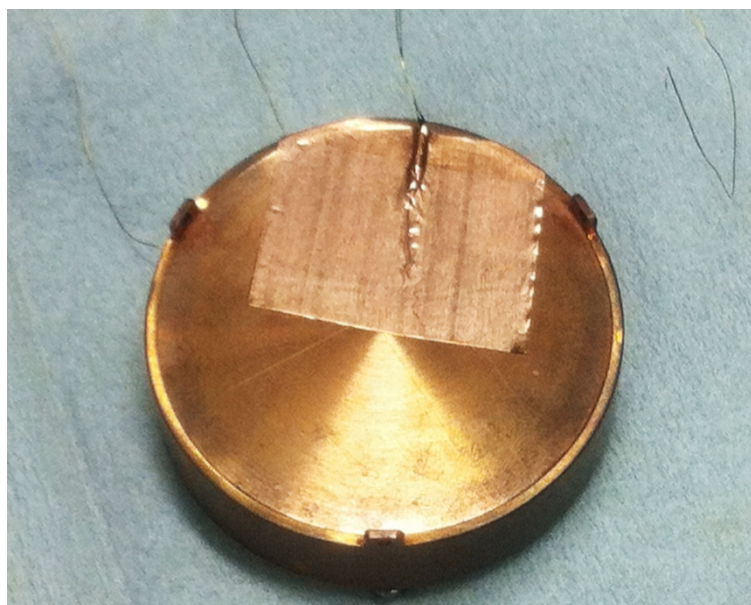


図 2-23 熱電対を取り付けた後の Block の底部



### 2.3.2 Top のターミナル作製

Top の上部につけるリングにターミナルを製作して、取り付けた。ターミナルでは、セルおよび Top、Block の断熱シールドから出ている温度計、ヒーター線、熱電対のリード線をセンタースティックから外部の計測器につながるリード線に切り替えている。サンプルセットの際にはサンプルセルのヒーター線をつけ外しする必要があるため、ターミナルを製作することによって、サンプルセットをより簡便にした。

ターミナルで使用するテフロンシートを縦 3 mm、横 14 mm、厚さ 1mm にカッターで切り取った。また、ターミナルを取り付ける Top の上部のリングは厚さ 3 mm、ねじの間の間隔 13.5 mm であった。切り取ったテフロンシートのねじをつける部分には印をつけ、その部分にドリルで穴をあけるのだが、穴をあける前にキリであらかじめ、少しくぼみをつけた。くぼみを付けた部分に  $\phi 1.2$  mm の大きさにドリルを用いて、穴をあけた。テフロンシートの上部に硬銅線を通す穴をそれぞれ 4 ヶ所、厚さ 1mm の真ん中にドリルを使い、 $\phi 0.3$  mm の穴をあけた。穴にはそれぞれの線をつなぐために硬銅線を通した。硬銅線は取り付けた時に表に出る部分を少し重なるようにしてはんだづけをした。図 2-24 の白い部分がテフロンシートであり、銀色の部分が硬銅線である。また、図 2-25 はターミナルの模式図である。図 2-25 の赤丸で示した部分がはんだづけした部分である。



図 2-24 完成したターミナルの写真

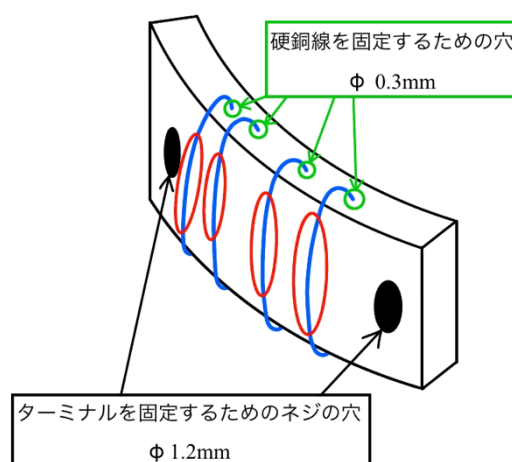


図 2-25 ターミナルの配線図

ターミナルを取り付ける Top の上部のリングには穴は開いていたのだが、ねじの溝はついていなかったため、ハンドタップを使い 6 ヶ所にねじ穴を製作した。(図 2-26)

出来上がったターミナルはねじを使い Top の上部のリングに取り付けた。図 2-27 はターミナルを取り付け終わった Top の上部のリングである。



図 2-26 Top の上部リングにネジ穴を製作している様子



図 2-27 ターミナルを取り付けた Top 上部のリング

Top のリングのターミナルにセンタースティックからのリード線をはんだでつなげた。その際に、リード線の被覆を剥がした部分が Top の金属部分に当たらないように(絶縁を保つように)、注意した。

次に製作しておいた Cell-Top、Top-Block の熱電対をそれぞれ Top 側に取り付けた。紙やすり

で Top 側の銅管を少しずつ削っていき、Top のリングの横にあいている穴に熱接触をよくするために押し込んでぎりぎり入る程の大きさにし、挿入した。

Top のターミナルには図 2-28 で示す位置に熱電対やリード線をつないだ。水色の線は Top リングの横からの穴を示しており、水色で塗りつぶした部分はターミナルを取り付けるために使用した部分である。また、赤色で塗りつぶした部分は熱電対を取り付けたところであり、赤色の×印部分はねじ穴の製作を失敗し、使用できなくなってしまった部分である。

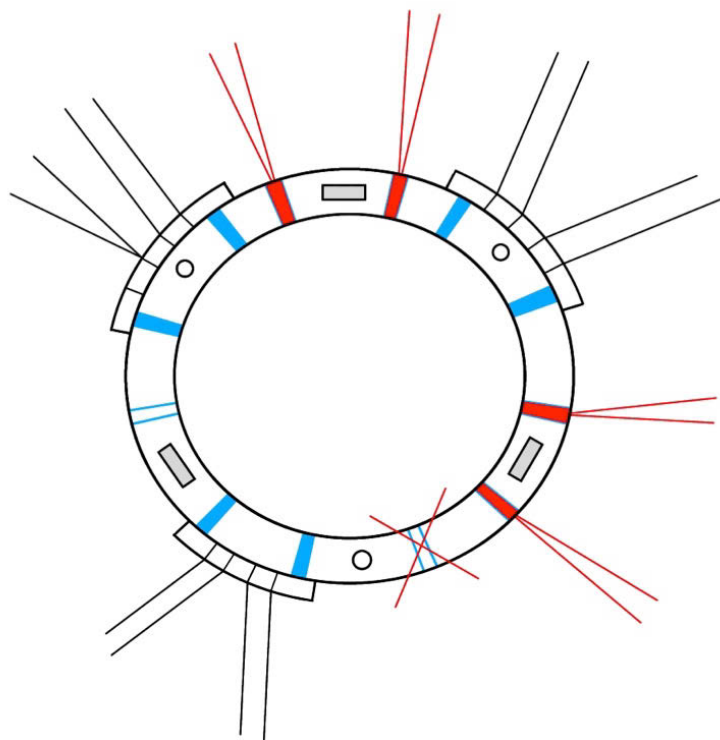


図 2-28 Top のターミナルの上からの模式図

### 2.3.3 センタースティックの先端から熱量計本体外までのリード線の固定

センタースティックに2本を1組にした銅線を2つ、10本を1組にした銅線を3つ、接着剤で固定をした。接着剤としてGE7031と酢酸エチルを3:2の割合で混ぜたものを用い、あらかじめ、2本を1組にした銅線から巻きつけ固定をした。線が重ならないようにして固定していき、それぞれの線を1段目は7周、2～11段目は6周、12段目は8周センタースティックに固定した。これだけ長いリード線を使う理由は、リード線各部位での温度になじませることによって、高温部分からの熱の流入を防ぐためである。

センタースティックのはねに空いた穴を通して、次の段に移るのであるが、金属部分にあたってリード線の被覆が剥がれてしまわないよう、リード線にテフロンテープを巻いてからセンタースティックの穴に通した。

Top-Sideの熱電対のTop側の線をセンタースティックのはねの穴を通して、上部まで配線した。他のリード線とは異なり、センタースティックに巻き付けることはせずに、出来るだけ最短の長さで上部まで通した。リード線の上部はエポキシ系接着剤のクイックウェルドを用いて空気が通らないようにしっかりと固定をした。

図2-29はリード線を巻いたセンタースティックの模式図で、図2-30がリード線を巻き終えたセンタースティックの一部分である。また、図中の青色の線は10本1組の銅線を、緑色の線は10本1組の銅線を、赤色の線はTop-Sideのリード線を示している。

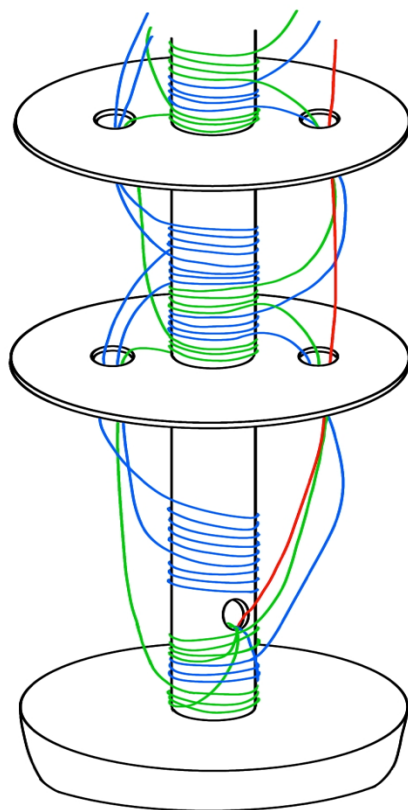


図 2-29 リード線を巻いたセンタースティックの模式図



図 2-30 リード線を固定し終えたセンタースティックの一部分

### 2.3.4 コネクター配線(センタースティック)

センタースティックの先端の熱電対、温度計とヒーター線からのリード線をセンタースティックの上部のコネクターに熱量計本体と同様にして取り付けした。コネクターは2つあり1つは熱電対と温度計の線を、もう1つにはヒーター線を取り付けた。コネクターには10本のピンがついており、それぞれには、表と裏の対応関係がすぐにわかるように、A~H、J、Kの記号がつけてあり、ピン1つに対してリード線を1本、はんだを用いて取り付けした。取り付けした位置を熱電対と温度計のコネクターは図 2-31 に、ヒーター線のコネクターは図 2-32 に示す。A、Bは予備として線は取り付けしなかった。また、この時、Top のヒーター線から切り替えた銅線はセンタースティックのリード線へと、ターミナルで切り替えることなく、空中で接続をした。

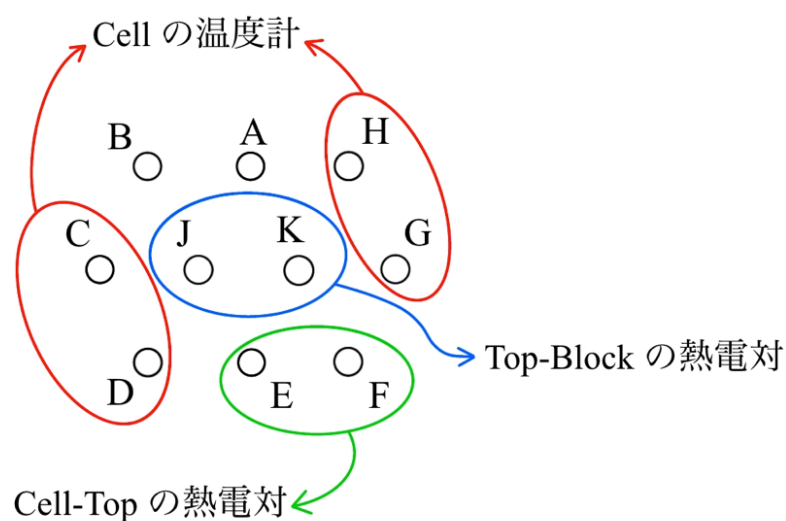


図 2-31 センタースティックのコネクターの配線図 (熱電対、温度計)

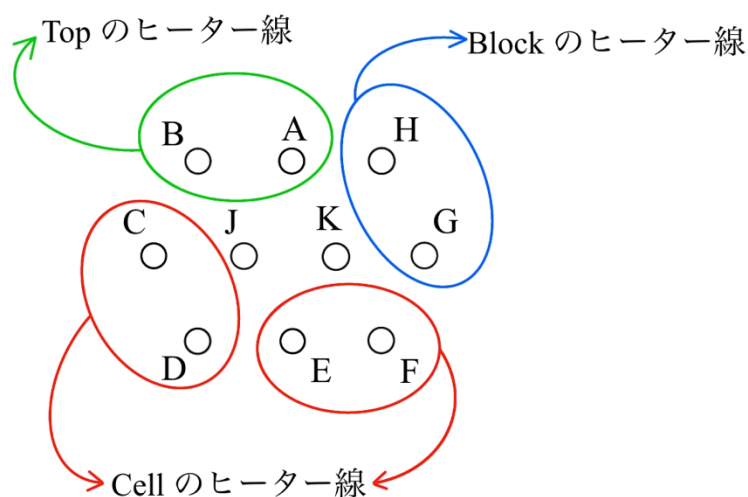


図 2-32 センタースティックのコネクターの配線図 (ヒーター線)



### 2.3.5 センタースティックへの Block、Top の取り付け

配線などが完成した Block をセンタースティックにテグスを用いて吊り下げた。

図 2-33 はセンタースティックを下からみた図である。図 2-33 の赤丸で示した 3 か所にねじを取り付けた。ねじを取り付ける位置は力が一か所に偏らずに均等になるよう配置した。ねじは熱伝導をよくするために、きつく締めた。センタースティック側を取り付ける際、テグスの結び目がセンタースティックの外側に出ないように注意をした。センタースティックから Block までの長さはすべて 21mm に統一し、水平につるした。図 2-34 は Block を取り付け終えたセンタースティックの先端部である。

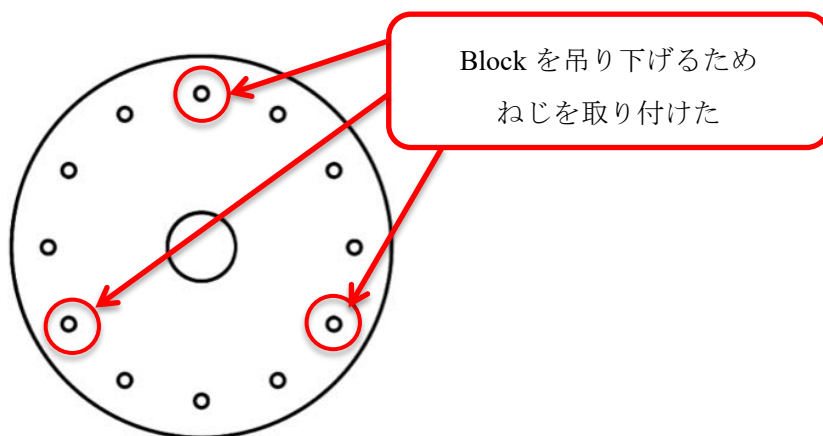


図 2-33 センタースティックを下から見た模式図

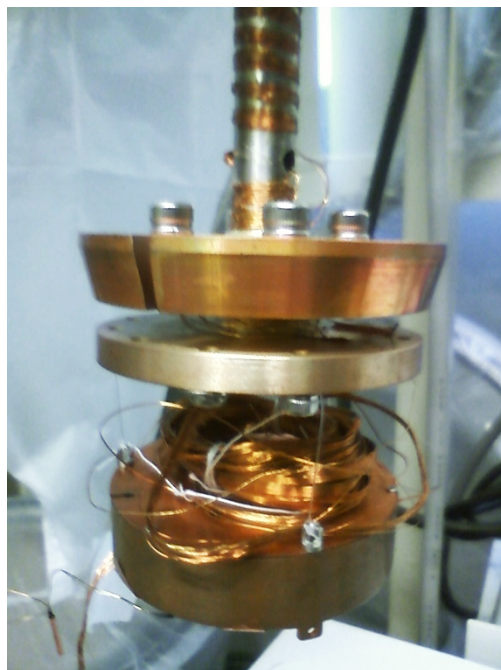


図 2-34 Block を取り付け終えたセンタースティックの先端部

Top も Block と同様にテグスを用いて取り付けた。Top と Block の間は 9mm に統一し、水平に取り付けた。センタースティックと Block の時はテグスの結ぶ目が 2 か所であったが、Top と Block の場合は結び目を 1 か所にして取り付けた。図 2-35 は Block、Top を取り付け終えたセンタースティックの先端部である。



図 2-35 Block と Top を取り付けたセンタースティックの先端部



## 2.4 サンプルセル

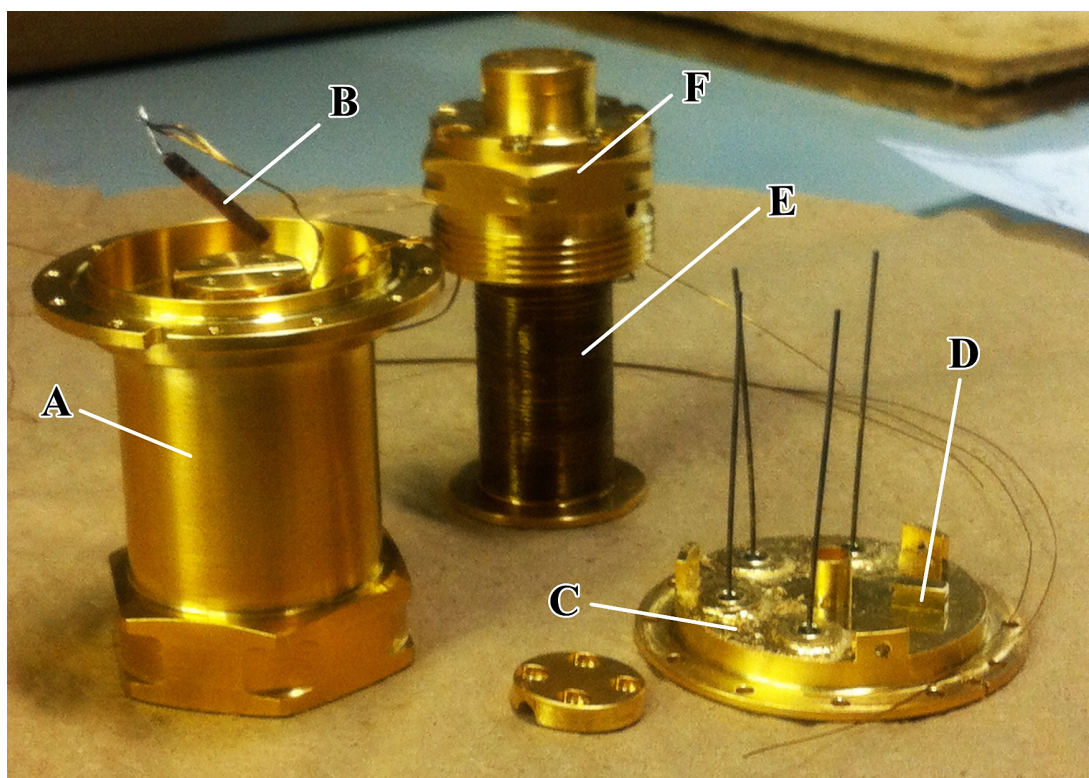


図 2-36 セルカバーとセル本体の写真

図 2-36 は製作途中のサンプルセルの写真である。サンプルセルは、主にこの写真の(A)、(B)、(C)で構成されるセルカバーと、(E)、(F)で構成されるセル本体の 2 つの部分で構成されている。金属部品はすべて銅製で、セルの表面は、輻射による熱の移動を抑えるためと、金属腐食を防ぐために金メッキを施している。サンプルを封入するセル本体の内容積と質量は、それぞれ  $5.30\text{cm}^3$  と  $60.585\text{g}$  であった。

#### 2.4.1 白金抵抗温度計の取り付け

サンプルの温度を測定する温度計である、白金測温抵抗体(B)は、セルカバーの上部にある温度計ホルダーに固定をした。使用した白金抵抗温度計は ITS-90 で温度校正をされた Lake Shore 社製を使用した。白金抵抗温度計は、白金の電気抵抗が温度に伴って増加することを利用した温度計である。安定性が良いので、微小な温度変化などの精密測定に適している。したがって、標準温度計や精密恒温槽の温度制御などに使用されている。熱接触をよくするために、具体的にはアピエゾングリースを薄く塗ったアルミホイルを白金抵抗温度計に、シワにならないように巻きつけることによって、大きさの調整を行い、固定をした。アピエゾングリースはハードタイプのH型を用いた。

図 2-37 は白金抵抗温度計にアルミホイルを巻いている様子である。



図 2-37 セルカバーに温度計を取り付けている様子

ヘリウムガス雰囲気下(温度 293K、圧力 0.1MPa)で、鉛合金の O リングをフランジに巻きつけて、セルカバーの蓋(C)を 12 本のネジで固定し、O リングが均等に潰れるように固定をした。セル-Top の熱電対のセル側は、熱電対ホルダー(D)に熱接触するように、固定をした。セルカバーは、断熱シールドの Top の先にシールドには接触しないよう注意して、テグスで吊るすことにより固定した。

サンプル容器(E)の外の表面に、 $24\Omega/\text{m}$  のアルメル製のヒーター線を巻いた。巻き終えたヒーター線の抵抗値は  $96.7\Omega$  で、ヒーター線の端は銅線に切り替えた。

白金抵抗温度計から直接でている 2 本の線に長さが約 30cm 銅線をそれぞれ 1 本に対して 2 本、計 4 本をはんだで取り付けた。温度計に高い熱が伝わらないようにするために温度計から出ている線の根元をピンセットではさみ、その状態ではんだづけをして接続をした。

はんだ付けをした部分から約1cm先のところから接着剤(GE7031)を用いて3本の銅線を交差しないように注意しながらまとめ、温度計の取り付けの台の下に接着剤を用いて固定した。これは、セルと温度計の温度のなじみを十分良くするためである。

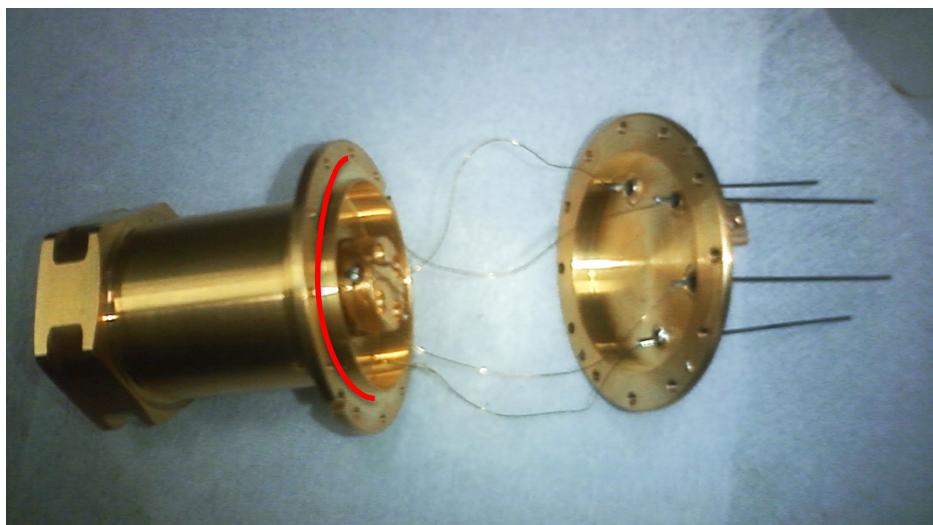


図 2-38 セルカバーの鉛合金を取り付けた部分



図 2-39 白金抵抗温度計を温度計ホルダーに取り付けたセルカバー

サンプル容器のふたを完全に締め終わったら、電流のリークチェックを行った。温度計から出ている銅線とふたから出ている銅線のみをはんだづけをしていること(はんだがふたについていないこと)、温度計と温度計ホルダーの熱接触をよくするために巻いたアルミホイルが、温度計から出ている銅線に触れていないことを確認した。また、白金抵抗温度計の抵抗値が室温では  $100 \sim 150 \Omega$  であることも確認した。これは、白金抵抗温度計がおおむね正しい抵抗値であることを示している。

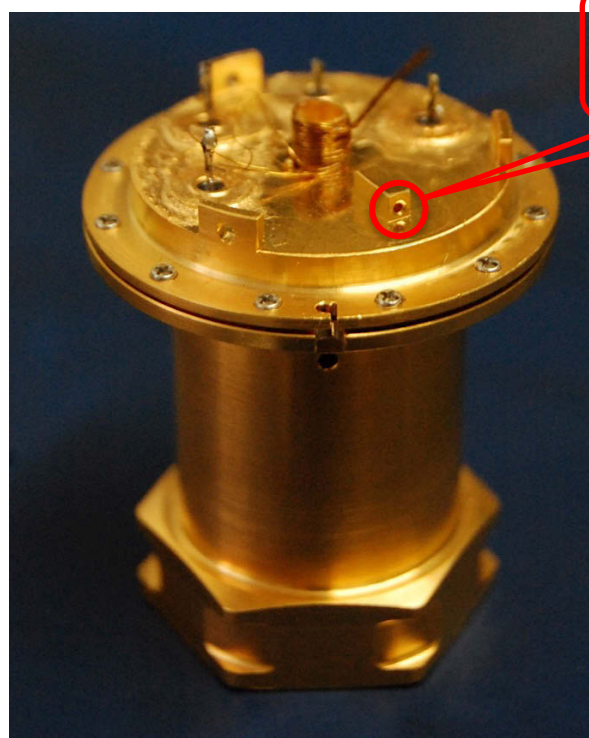


#### 2.4.2 ヒーター線、熱電対の取り付け

セルのヒーター線の銅線を2本のうちの1本を途中で2本に分かれさせて、全部で3本になるようにした。3本に切り替えたヒーター線はTopのターミナルで4本に切り替えた。基本的な測定接続法に2端子法と4端子法がある。2端子法は電圧を測定する配線に電流が流れ、電圧降下のため誤差が生じてしまう。一方、4端子法は電圧を測定する配線に電流が流れないので、配線の手間は増えるが誤差は生じない。これがヒーター線を4本に切り替えた理由である。

セルのヒーターからのリード線はサンプルセットの時に付けはずしをするが、センタースティック側のリード線は基本的に外すことはないので取れないように工夫をした。ターミナルの硬銅線の端に巻き付けるようにしてリード線をはんだで取り付けた。

Cell-Topの熱電対のセル側(銀管φ0.8mmで製作した側)を、紙やすりで大きさをあわせ固定をした。取り付け位置は図2-40の赤丸で示している部分である。銀管は銅管に比べて柔らかいため、曲がらないように注意して取り付けて、その後、計測器をつけて熱電対が接触し、正しい値が出ていることを確認した。



Cell-Topの熱電対の  
セル側を取り付けた

図 2-40 セルの熱電対の取り付け位置

### 2.4.3 センタースティックへのサンプルセルの取り付け

センタースティックの Top の下にサンプルセルを Block、Top と同様にしてテグスを用いて取り付けをした。Top とサンプルセルの間は 16mm に統一し、水平で常に固定した長さであることを確認した。

図 2-41 は完成したセンタースティックの先端である。



図 2-41 完成したセンタースティックの先端部

## 2.5 計測器系

測定系で、温度測定に関しては、ITS-90 で温度校正をされた白金抵抗温度計(Lake Shore 社)を使用し、Tinsley 社製の温度交流ブリッジ(5840D 型)を用いて温度を測定した。サンプルセルに印加する電気エネルギーの電圧と電流の測定は、ソースメーター(2400 型 KEITHLEY 社製)を使用した。ソースメーターは、回路の電圧と電流を測定と電流の印加を同時に行うことができる。測定系からの信号(温度計の抵抗比、セルに印加した電流値と電圧値、断熱シールド間の電位差など)は、GP-IB を介してパソコンに記録、表示される。パソコンでは、National Instruments Japan 社が開発したシステム開発ソフトウェア LabVIEW™を使用して、温度測定や印加エネルギーなど、一連の測定操作を自動化した。



図 2-42 Tinsley 社製の温度交流ブリッジ(5840D 型)



図 2-43 ソースメーター(2400 型 KEITHLEY 社製)

断熱制御システムは、2.1.2 で述べたように、セルと断熱シールド間の温度差を測定するために、熱電対がそれぞれの部分に取り付けている。使用している熱電対は、低温から室温付近までの広い温度範囲(20K から約 300K)で、他の熱電対よりも温度差に対する起電力が比較的大きい、クロメル-コンスタンタン熱電対を用いている。

Cell-Top の間、Top-Side の間、Top-Block の間、Side-Bottom の間、および Side-Outer の間の熱電対からのシグナルは、それぞれに対応するナノボルトメーターを使い、読み取りを行った。ナノボルトメーターは、KEITHLEY 製の 2182 型を使用した。このナノボルトメーターは最大電圧 10 V でアナログ出力ができる。そこで、熱電対の起電力に対応するアナログ出力を、PID 制御を実行できる CHINO 社製のデジタル指示調節計 (DB1130-A30)に接続し、PID 制御を行った。制御された信号を直流電源に接続することにより、断熱シールドに流すヒーター線の電流量を調整している。直流電源は菊水電子工業社製の 35-0.5A 型を使用した。

直流電源を使用して、デジタル指示調節計から出力された電圧に比例した電流を、断熱シールドに巻かれたヒーター線に流すことによって、サンプルを断熱状態に保つようにした。サンプルを断熱状態に保つため、設定を変更できる部分は2つある。1つ目はナノボルトメーターである。ナノボルトメーターの出力電圧は、入力起電力  $V_{in}$  に対するアナログ出力  $V_{out}$  であり、 $V_{out} = a V_{in} + b$  として表すことができる。切片  $b$  と傾き  $a$  は調整することができる。もう 1 つは、デジタル指示調節計の PID 制御パラメーターである。

従来の断熱型熱量計の断熱制御には、主に大倉電機製の精密なアナログ電圧計で行われてきたが、精密アナログ電圧計の生産中止に伴い、デジタル制御を行っている。

図 2-44 は断熱制御を行っている計測器で、左から KEITHLEY 2182、菊水 35-0.5A、チノー DB1130-A30 である。



図 2-44 断熱制御を行う計測器

熱電対は Top-Side は Top 側、Cell-Top は Cell 側、Side-Bottom は Side 側、Top-Block は Top 側、Side-Outer は Side 側の温度が上昇すると、電位差が負の値になり、もう一方の熱電対側に電流が流れるように設定した。断熱シールドにはヒーター線しかないためにシールドは温度を上げる方向にしか調整できない。したがって、断熱制御を行うためには、サンプルの入っているセルの温度に対して周りのシールド類は、少し低い温度にして制御をする必要があるために、上記のようなセッティングとなっている。

それぞれの機器は測定に対応する設定に変更し、調整した。設定は測定の環境に合わせてその時の最適な設定になるよう変更するようにした。

真空排気ポンプは大阪真空機器製作所製の複合分子ポンプ(TG220FCAB)を使用している。排気速度は窒素気体で 220 L/s、到達圧力は  $1 \times 10^{-6}$  Pa 以下である。クライオスタットに設置している冷凍機は、岩谷瓦斯株式会社(現:アルバック・クライオ株式会社)のクライオミニ 4K 冷凍機 HR05 を使用した。冷凍機を室温から動かし、最低温度に達するまで約 1 週間かかった。



## 2.6 サンプルセット

セルの中で熱平衡を早く達成するためのコンダクションガスが必要であり、77K(液体窒素の沸点)以下の低温でも測定するためには、10K 以下でも気体状態であるヘリウムガスをセルに封入する必要がある。そのため、ヘリウムガスを満たした無菌パックの中でサンプルをセットした。

セルのふたの接触する部分にあらかじめインジウムを巻いておき、インジウムを潰すようにしてふたを閉めた。

サンプルセルをセンタースティックのセルに下から取り付けた。センタースティックにあらかじめ取り付けであるセルとサンプルセルの間には、ネジ穴が切っており、回して入れていくようになっている。取り付けの際には、しっかりしめないと熱伝導が悪くなり正確な熱容量が求められないので、注意をして取り付けた。

その後、図 2-45 の赤線のようにしてセルのヒーター線をセルの上部、Top の真ん中の穴を通して、Top のターミナルに接続した。

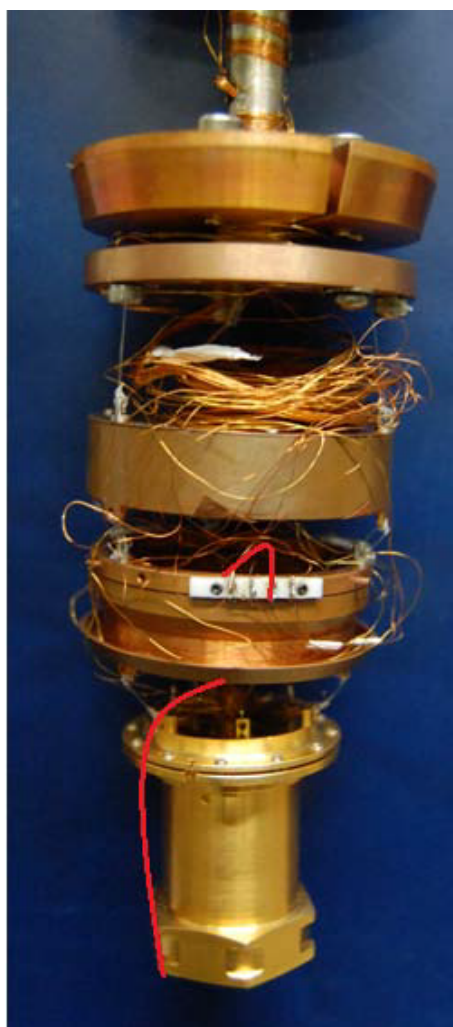


図 2-45 セルのヒーター線の配線図

## 2.7 使用した金属線、接着剤

トップロード方式による冷凍機付断熱型熱量計を作成するために、使用した金属線や接着剤を以下の表 2-1 に示す。

表 2-1 使用した金属線、接着剤

品名	製造社名	詳細
テフロンチューブ (PFA 極細チューブ)	フロン工業株式会社	外径 0.7mm×内径 0.5mm×10m 超極細半透明チューブ 耐熱・対薬品性に優れている
発泡スチロール (すちろーる板 ホワイト)	株式会社石山	厚さ 12mm
テグス (ナイロン系)		約 $\phi$ 0.285mm
はんだ (鉛フリーハンダ)	HOZAN 株式会社	$\phi$ 0.6mm 成分 Sn/3 Ag/0.5 Cu
紙やすり (研磨ペーパーセット)	株式会社トップマン	目の粗さ #60、#100、#180
無菌パック	アズワン株式会社	700mm×700mm 材質 ポリエチレン
アルミホイル (業務用アルミ箔)	日本製箔株式会社	30cm×25m 厚さ 15 $\mu$ m
硬銅線		$\phi$ 0.3mm 機械的強度に優れ変形しにくい
銅箔テープ (導電性銅箔粘着テープ)	株式会社寺岡製作所	25mm×20m 厚さ 0.03mm
銀管	株式会社ニラコ	$\phi$ 0.8mm×0.1mm×100mm (外径×厚さ×長さ)
銅管	株式会社ニラコ	$\phi$ 1.0mm×0.15mm×500mm (外径×厚さ×長さ)
銅線	Good fellow Cambridge Limited	$\phi$ 0.125mm polyimide 被覆 0.01mm

アルメル線	Good fellow Cambridge Limited	Ni 95%、(Al+Mn+Si) 5% φ 0.125mm polyimide 被覆 0.008mm
コンスタantan線	Good fellow Cambridge Limited	Cu 55%、Ni 45% φ 0.125mm polyimide 被覆 0.01mm
クロメル線	Good fellow Cambridge Limited	Ni 90%、Cr 10% φ 0.125mm polyimide 被覆 0.008mm
マンガニン線	Good fellow Cambridge Limited	Cu 86%、Mn 12%、Ni 2% φ 0.125mm polyimide 被覆 0.01mm
アテムコボンド 570 (AREMCO-BOND 570)	AREMUCO PRODUCTS.INC	一液性エポキシ系接着剤 耐水・耐薬品性に優れている
アラルダイト (アラルダイト スタンダード)	昭和高分子株式会社	化学反応系接着剤 成分 主剤:エポキシ樹脂(50%) 硬化材:ポリアミドアミン (50%)
アピエゾングリース (APIEZON H Grease)	日化精工株式会社	使用温度範囲:-15～250℃ 高真空システム用
クイックウェルド	株式会社隆盛コミュニティ	JB ウェルドシリーズ エポキシ系二液混合接着剤
ピカール液	日本磨科工業株式会社	乳化性液状金属磨き (研磨剤入り)

## 2.8 参考文献

- [2-1] G.E. Gibson, W.F. Giauque, The third law of thermodynamics. Evidence from the specific heats of glycerol that the entropy of a glass exceeds that of a crystal at the absolute zero, *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923) 93–104. < <https://doi.org/10.1021/ja01654a014> >
- [2-2] O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, Calorimetric study of the glassy state X. Enthalpy relaxation at the glass-transition temperature of hexagonal ice, *J. Chem. Thermodyn.*, **6** (1974) 815–825. < [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90227-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90227-4) >
- [2-3] Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, Calorimetric study of phase transition in hexagonal ice doped with alkali hydroxides, *J. Phys. Chem. Solids*, **44** (1984) 1135–1144. < [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90008-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90008-8) >
- [2-4] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, T. Matsuo, Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene: thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1605–1609. < <https://doi.org/10.1021/jp973439v> >
- [2-5] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (1982) 1–124. < <https://srdata.nist.gov/JPCRD/jpcrdS2Vol11.pdf> >
- [2-6] E.S.R. Gopal, Specific heats at low temperatures, Springer Science & Business Media, (2012) < <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9081-7> >
- [2-7] B. Wunderlich, Thermal analysis of polymeric materials, Springer, Berlin, Heidelberg, (2005) < <https://doi.org/10.1007/b137476> >
- [2-8] Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials: Thermal Physics, Analysis, Structure and Properties, Editors J. Šesták, J.J. Mareš, P. Hubík. Hot topics in thermal analysis and calorimetry 8. New York, Springer Science & Business Media, (2010) < <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2882-2> >
- [2-9] M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, An adiabatic calorimeter for high-resolution heat capacity measurements in the temperature range from 12 to 300 K, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **48** (1975) 3060–3066. < <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.3060> >
- [2-10] Y. P. Handa, Calorimetric determination of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat-capacities in the range 85 to 270-K for clathrate hydrates of Xenon and Krypton, *J. Chem. Thermodyn.*, **18** (1986) 891–902. < [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90124-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90124-2) >

- [2-11] H. Hikawa, M. Oguni, H. Suga, Construction of an adiabatic calorimeter for a vapor-deposited sample and thermal characterization of amorphous butyronitrile, *J. Non-Cryst. Solids*, 101 (1988) 90–100. < [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90373-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90373-0) >
- [2-12] I. Tsukushi, O. Yamamuro, K. Sadanami, M. Nishizawa, T. Matsuo, K. Takeda, Construction of a top-loading adiabatic calorimeter and enthalpy relaxation of glassy (1,3-propanediol)<sub>0.5</sub>(1,2-propanediamine)<sub>0.5</sub>, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998) 179–184. < <https://doi.org/10.1063/1.1148493> >
- [2-13] Z.-C. Tan, Q. Shi, B.-P. Liu, H.-T. Zhang, A fully automated adiabatic calorimeter for heat capacity measurement between 80 and 400 K, *J. Therm. Anal. and Calorim.*, 92 (2008) 367–374. < [10.1007/s10973-007-8954-2](https://doi.org/10.1007/s10973-007-8954-2) >
- [2-14] H. Abe, H. Kato, T. Baba, Specific heat capacity measurement of single-crystalline silicon as new reference material, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 11RG01. < [10.1143/JJAP.50.11RG01](https://doi.org/10.1143/JJAP.50.11RG01) >
- [2-15] M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol, S.T. Taymasova, N.S. Bekturganov, Measurement of heat capacity by adiabatic calorimetry and calculation on thermodynamic functions of standard substances: Copper, benzoic acid, and heptane (for calibration of an adiabatic calorimeter), *J. Chem. & Eng. Data*, 56 (2011) 195–204. < [10.1021/jc100658y](https://doi.org/10.1021/jc100658y) >
- [2-16] H. Suga, S. Seki, Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds, *J. Non-Cryst. Solids*, 16 (1974) 171–194. < [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(74\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(74)90123-9) >
- [2-17] H. Suga, Thermodynamic aspects of glassy states, *J. Mol. Liq.*, 81 (1999) 25–36. < [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(99\)00029-X](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00029-X) >
- [2-18] H. Suga, Adiabatic calorimeter as an ultra-low frequency spectrometer: interplay between phase and glass transitions in solids, *Thermochim. Acta*, 377 (2001) 35–49. < [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00540-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00540-8) >
- [2-19] M. Hanaya, M. Nakayama, M. Oguni, Remarkable non-exponentiality of the enthalpy relaxation in fast-ion conducting glass (AgI)<sub>(0.5)</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>(0.5)</sub> far from equilibrium, *J. Non-Cryst. Solids*, 172 (1994) 608–614. < [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90496-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90496-0) >
- [2-20] K. Okishiro, O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, S. Nishikiori, T. Iwamoto, Calorimetric and dielectric studies on the water reorientation in the two-dimensional hydrogen-bond system of Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O crystal, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5804–5809. < <https://doi.org/10.1021/jp970743f> >

- [2-21] I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Matsuo, Structural relaxations and thermodynamic properties of molecular amorphous solids by mechanical milling, *Prog. Theo. Phys. Suppl.*, (1997) 89–92.  
< <https://doi.org/10.1143/PTP.126.89> >
- [2-22] I. Tsukushi, O. Yamamuro, H. Suga, Heat capacities and glass transitions of ground amorphous solid and liquid-quenched glass of tri-*O*-methyl-  $\beta$  -cyclodextrin, *J. Non-Cryst. Solids.*, 175 (1994) 187–194. <[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90010-8)>
- [2-23] I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Ohta, T. Matsuo, H. Nakano, Y. Shirota, A calorimetric study on configurational enthalpy and low-energy excitation of ground amorphous solid and liquid-quenched glass of 1, 3, 5-tri-  $\alpha$  -naphthylbenzene, *J. Phys. Condens. Matter*, 8 (1996) 245–255.  
<10.1088/0953-8984/8/3/005>
- [2-24] J. Fujimura, E. Nishiyama, I. Tsukushi, M. Shibata, Enthalpy relaxation of low molecular weight amorphous styrene oligomers measured with an adiabatic calorimeter, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 135 (2019) 2813–2817. <<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7604-1>>
- [2-25] Y. Handa, R. E. Hawkins, J. J. Murray, Calibration and testing of a Tian-Calvet heat-flow calorimeter enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270 K., *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 623–632.
- [2-26] Y. Handa, Compositions, enthalpies of dissociation, and heat-capacities in the range 85-K to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 915–921. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90149-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90149-7)
- [2-27] Y. Handa, D. Klug, E. Whalley, Difference in energy between cubic and hexagonal ice, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 7009–7010. <<https://doi.org/10.1063/1.450622>>
- [2-28] Y. Handa, O. Mishima, E. Whalley, High-density amorphous ice 3. thermal-properties, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 2766–2770. <<https://doi.org/10.1063/1.450301>>
- [2-29] E.F. Westrum Jr., G.T. Furukawa, J.P. McCullough, Adiabatic low-temperature calorimetry., in: J.P. McCullough, D.W. Scott (Eds.) *Experimental Thermodynamics, Vol. I, Calorimetry of Non-reacting Systems*, Butterworths, London, (1968) 133–214.  
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-1327-9.50011-X>

### 第3章 トップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の精度・確度

本章では、2章で製作したトップローディング方式による冷凍機付断熱型熱量計の空セルの熱容量と装置の性能を評価するための安息香酸の熱容量測定について述べる。測定で得られる熱容量はサンプルとサンプルセルを合わせた熱容量である。そのため、サンプルのみの熱容量を得るためには、あらかじめ、空セルの熱容量(サンプルセルの容器内をヘリウムガスで満たした熱容量)を測定する必要がある。

また、安息香酸は低温での熱容量も大きく、300K 付近までは固相相転移もなく安定しているため、熱容量の標準サンプルとしてよく用いられる。

#### 3.1 空セルの熱容量

空セルを測定した温度範囲は 20～300K で、熱容量の測定は昇温方向で測定した。また、セル容器内をヘリウムガス(圧力 0.1MPa、温度 290K)で満たしている。断熱状態でサンプルを加熱する前の温度と断熱状態でサンプルを加熱した後の温度の差  $\Delta T$  は、低温(20K～150K)では  $\Delta T=1\text{K}$  程度、高温(150K～300K)では  $\Delta T=2\sim 3\text{K}$  程度にして測定を行った。

2.1.2 で記述しているように、断熱型熱量計では温度ドリフトをとって、サンプルを加熱し、再び温度ドリフトをとる。これを繰り返し行うことによって、熱容量を算出している。

サンプルセルの温度はセルに取り付けた白金抵抗温度計を用いて測定した。白金抵抗温度計の抵抗値を交流ブリッジで読み取り、読み取った抵抗値から温度を算出している。抵抗値と温度の関係は、関数を多項式で展開して近似する際に生じる最大の誤差が最も小さいことで知られている、チェビシェフ多項式で与えられている。

測定を始める前に、測定する温度での温度ドリフトが安定するように、断熱シールドを制御しているナノボルトメーターの設定を適切な値に変更をした。この設定が適切な値でないと、温度ドリフトの傾きが急激に変わってしまい、それに伴い、熱容量も大きく変化するため、正確な熱容量値を求めることができない。また、いくつかの温度範囲に分けて、制御の設定を変え、測定をしている。

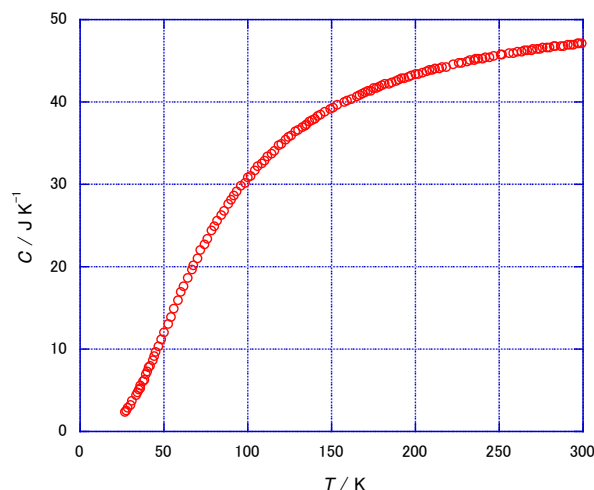


図 3-1 空セルの熱容量の温度変化

空セルの熱容量の温度変化を図 3-1 に示す。縦軸は熱容量、横軸は温度である。サンプルセルの材質はほとんど銅であるため、測定した温度範囲ではサンプルセルの熱容量の温度変化は、温度が高くなるにつれて、熱容量の上昇率は下がり、一定の値に近づくような、銅の熱容量の変化とほぼ同じ変化となった。また、測定した温度範囲では、温度ドリフトの大きな変化は見られなかった。温度ドリフトの変化は、サンプルセルからの自発的な発熱または吸熱を反映していると考えられる。これらのことから、

(1) サンプルの熱容量は、サンプルとサンプルセルとヘリウムガスを含む全体の熱容量 ( $C_{\text{total}}$ ) からサンプルセルの熱容量( $C_{\text{cell}}$ )とヘリウムガスの熱容量( $C_{\text{He}}$ )を単純に差し引くことにより得ることができる。

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{cell}} - C_{\text{He}} \quad (3-1)$$

(2) サンプルをセルに封入して測定したとき、20～300K の温度範囲で観測される、相転移、結晶化、ガラス転移などで観測される自発的な発熱・吸熱現象は、サンプルからのシグナルと考えることができる。

以上、2 つのことが確認できた。

得られた空セルの熱容量より精度を算出した。精度の算出は、はじめに、測定で得られた空セルの熱容量を 4 つの温度範囲に分けて、熱容量の実験値を十分滑らかに再現するように回帰分析を行い、回帰曲線を得た。この回帰曲線はサンプルの熱容量を算出する際にも必要な曲線である。0K～27K は指数関数、27K～350K は 3 次～5 次の多項式を用いた。その結果を以下に示す。

0K～27K での温度範囲で得られた回帰曲線

$$C_{\text{cal}} = 0.00016136 \cdot T^{2.9097} \quad (3-2)$$

27K～350K の温度範囲で得られた回帰曲線

$$C_{\text{cal}} = \sum_{n=0}^5 a_n \cdot T^n \quad (3-3)$$

式(3-3)を回帰分析して、得られた多項式の係数は 27K～100K で、 $a_0 = -3.1981 \times 10^{-1}$ ,  $a_1 = -2.1494 \times 10^{-1}$ ,  $a_2 = 1.5517 \times 10^{-2}$ ,  $a_3 = -1.6379 \times 10^{-4}$ ,  $a_4 = 6.9824 \times 10^{-7}$ ,  $a_5 = -1.0533 \times 10^{-9}$ 、110K～200K で、 $a_0 = -51.629$ ,  $a_1 = 1.869$ ,  $a_2 = -1.7541 \times 10^{-2}$ ,  $a_3 = 9.0693 \times 10^{-5}$ ,  $a_4 = -2.4349 \times 10^{-7}$ ,  $a_5 = 2.6391 \times 10^{-10}$ 、そして、200K～350K の温度範囲で、 $a_0 = 11.318$ ,  $a_1 = 2.7818 \times 10^{-1}$ ,  $a_2 = -8.3193 \times 10^{-4}$ ,  $a_3 = 9.023 \times 10^{-7}$ ,  $a_4 = 0$ ,  $a_5 = 0$  である。

空セルの熱容量の精度(つまり、回帰曲線の精度)は、空セルの測定で求めた熱容量 ( $C_{\text{exp}}$ ) と回帰分析を行い求めた熱容量 ( $C_{\text{cal}}$ ) の差を空セルの測定で求めた熱容量 ( $C_{\text{exp}}$ ) で割ることによって、求めた。

$$(\text{精度}) = ((C_{\text{exp}} - C_{\text{cal}}) / C_{\text{exp}}) \times 100 \quad (3-4)$$



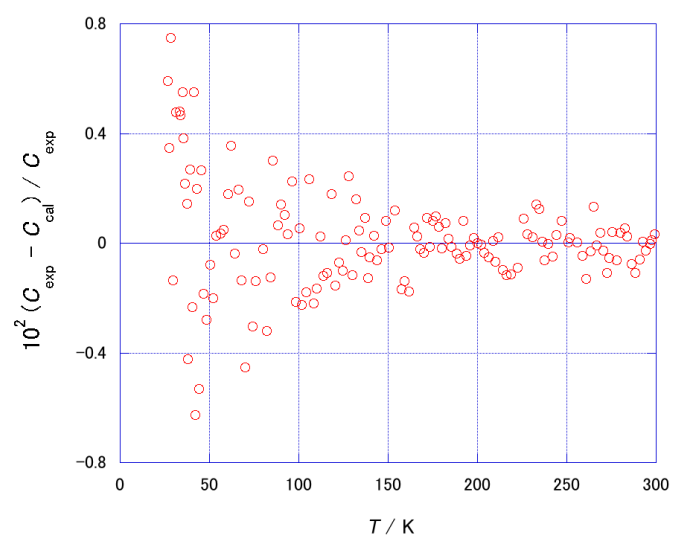


図 3-2 空セルの精度

図 3-2 は、今回の測定で得られた空セルの熱容量の精度のグラフである。図 3-2 より、回帰曲線からの差は、20～50K で±0.8%、50～130K で±0.3%、130K～300K で±0.2%で、従来の断熱型熱量計とほぼ同等の精度であった。

### 3.2 安息香酸(標準サンプル)の熱容量

開発した装置の精度と確度を確認するために、標準サンプルとして用いられる、米国国立標準技術研究所(NIST)が調整した安息香酸を使用して熱容量測定を行った。測定した温度範囲は 20～300K で、熱容量の測定は昇温方向で行った。サンプルセルのサンプルが入っていない部分には、加熱後に熱平衡に到達する時間をできるだけ早くするためにヘリウムガス(圧力 0.1MPa、温度 290K)を充填した。サンプルを充填したことによって必要となる、浮力補正した後のサンプルの質量は 3.6569g である。

サンプルのみの熱容量は全体の熱容量からサンプルセルとヘリウムガスの熱容量を引くことによって、求めた。

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{cell}} - C_{\text{He}} \quad (3-5)$$

実際には次のようにして、浮力補正や、サンプルの質量を算出している。空セルの熱容量は以下の式(3-6)のように表すことができる。

$$C_{\text{empty cell}} = C_{\text{cell}} + C_{\text{He cell full}} \quad (3-6)$$

(3-5)(3-6)式よりサンプルのみの熱容量は

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{empty cell}} + C_{\text{He cell full}} - C_{\text{He cell part}} \quad (3-7)$$

と表すことができる。

この式の  $C_{\text{He cell full}}$ 、 $C_{\text{He cell part}}$  は気体の状態方程式より、値を求め、補正をした。 $C_{\text{empty cell}}$  は 3.1 節での精度を求める際に求めた回帰曲線(式(3-2),(3-3)))を用いて算出をしている。

これらの値より、浮力を補正したサンプルのみの質量が求めることができる。(図 3-3)

The diagram illustrates the derivation of the sample's heat capacity by accounting for buoyancy correction using helium gas. It consists of several equations and two schematic diagrams of the sample cell.

**empty cellの熱容量**

$$C_{\text{empty cell}} = C_{\text{cell}} + C_{\text{He cell full}} \quad (3-6)$$
$$C_{\text{cell}} = C_{\text{empty cell}} - C_{\text{He cell full}} \quad (3-6)'$$

**sampleの熱容量  $C_{\text{sample}}$**

$$C_{\text{total}} = C_{\text{cell}} + C_{\text{sample}} + C_{\text{He cell part}}$$
$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{cell}} - C_{\text{He cell part}}$$

(3-6)' (1)式を代入

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{empty cell}} + C_{\text{He cell full}} - C_{\text{He cell part}} \quad (3-7)$$

The diagrams show two states of the sample cell. The top diagram, labeled 'He cell full', shows a blue box representing the cell filled with helium gas. The bottom diagram, labeled 'He cell part' and 'sample', shows a blue box (He cell part) and a pink box (sample) stacked together, representing the cell containing both the sample and helium gas.

図 3-3 サンプルのヘリウムガスの浮力補正

図 3-4 は安息香酸の熱容量の温度依存性である。3.1 節で記述しているが、測定で得られた熱容量はサンプルとサンプルセルとヘリウムガスを含む熱容量であることから、サンプル以外の熱容量を単純に差し引いて、サンプルのみの熱容量を得た。

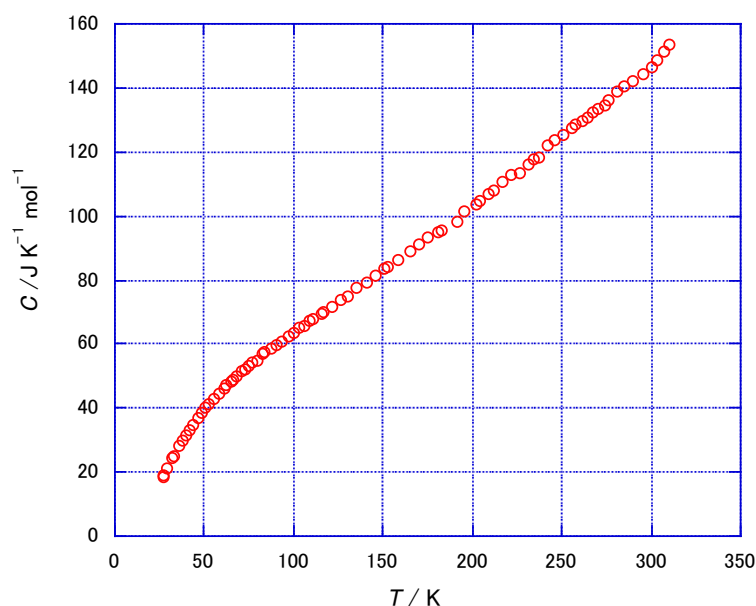


図 3-4 安息香酸の熱容量の温度変化

図 3-5 は US Calorimetry Conference [3-1]が推奨する安息香酸の平滑化された熱容量曲線からの個々のデータポイントの偏差プロットを示している。これらのデータはもともと IPTS-68 に基づいていたが、私たちの測定は新しい温度スケール(ITS-90)に基づいて行った。これらのデータを私たちのデータと比較するために、以前の文献にある手順に従って、ITS-90 に変換をした[3-2～3-4]。

平滑化された曲線からの熱容量データの偏差(確度)は、20～100 K で約±1.1%、100～300 K で約±0.9%であった。従来の断熱型熱量計の確度と比較して、多少、悪い確度となった。ただ、確度の値そのものは DSC など他の熱容量を測定する装置に比べて、1桁ほど小さな値となっており、熱容量の絶対値を高確度で測定できる装置としては、十分な性能をもつと結論できる。

偏差が大きい原因として、測定精度が総熱容量に占めるサンプルの熱容量の割合に依存していることが考えられる。今回の測定で全体の熱容量に占めるセルの熱容量の割合は 80%以上である。

今後、全体の熱容量に占めるセルの熱容量の比率を減らすように、サンプルセルを改良することによって、改善できると考えている。

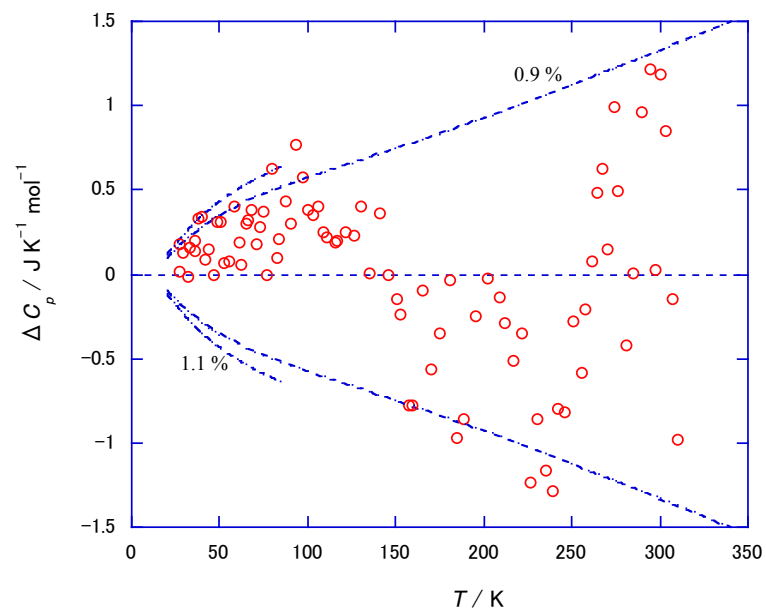


図 3-5 安息香酸の測定より得られた熱量計の確度

### 3.3 参考文献

- [3-1] R.A. Robie, B.S. Hemingway, Calorimeters for heat of solution and low-temperature heat capacity measurements, in Geological Survey Professional Paper, United States Government Printing Office, Washington, 755 (1972) 1–32. <<https://doi.org/10.3133/pp755>>
- [3-2] T.B. Douglas, Conversion of existing calorimetrically determined thermodynamic properties to the basis of the International Practical Temperature Scale of 1968, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 73A (1969) 451–470. <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.073A.035>>
- [3-3] R.N. Goldberg, R.D. Weir, Conversion of temperatures and thermodynamic properties to the basis of the International Temperature Scale of 1990 (Technical Report), *Pure and Appl. Chem.*, 64 (1992) 1545–1562. <<http://dx.doi.org/10.1351/pac199264101545>>
- [3-4] R.L. Rusby, The conversion of thermal reference values to the ITS-90, *J. Chem. Thermodyn.*, 23 (1991) 1153–1161. <[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80148-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80148-X)>

## 第4章 ポリスチレンを用いた配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

本章では、ポリスチレンおよびそのオリゴマーのガラス転移温度( $T_g$ )以上の熱容量について述べる。まず、トップロード方式による冷凍機付断熱型熱量計(第2章、第3章で開発、性能評価を詳述)を用いて、ポリスチレンオリゴマーの熱容量測定を行った。この測定結果と文献で得られた高分子量ポリスチレンの熱容量より、ポリスチレンおよびそのオリゴマーの  $T_g$  以上で観測される熱容量の増加部分つまり配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を算出した。

第1章で述べたように、高分子の  $C_{\text{config}}$  の特徴および分子量依存性についての考察は、これまでほとんど行われていない。本章では、ポリスチレンの分子量依存性も含めた  $C_{\text{config}}$  の特徴について述べる。

### 4.1 サンプル

サンプルは東ソー株式会社の分子量の異なる3種類の低分子量のアモルファスポリスチレン(PS A-300、PS A-500、PS A-1000)を使用した。また、これらのサンプルは結晶化することのないアタクティックを使用した。データ解析には、この他に高分子量のアモルファスポリスチレン(h-PS)[4-1]と、ポリスチレンのモノマーであるエチルベンゼン[4-2]を用いた。図4-1にポリスチレンとエチルベンゼンの構造式を示す。PS A-300とPS A-500は室温では液体状であり、それぞれの分子量はPS A-300は  $M_w = 4.53 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$ 、PS A-500は  $M_w = 5.89 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$  である。また、分子量分布はPS A-300は  $M_w/M_n = 1.17$ 、PS A-500は  $M_w/M_n = 1.14$  で、 $M_w$ は分子量の重量平均で  $M_n$ は分子量の数平均である。浮力補正後の試料のみの質量はそれぞれ、PS A-300は4.20698 g、PS A-500は4.44025 gであった。

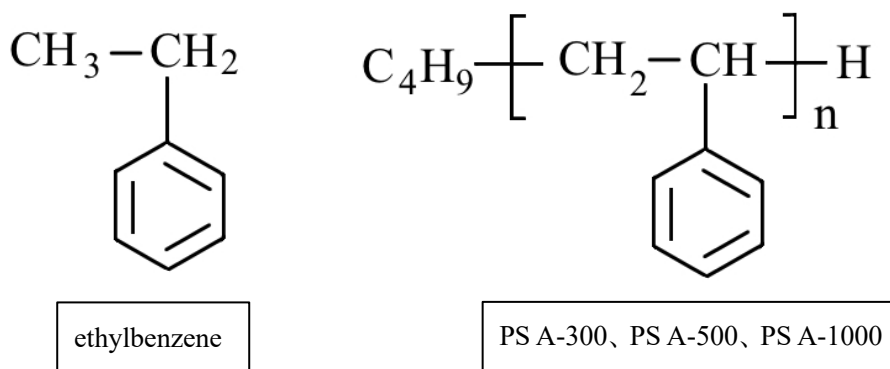


図4-1 エチルベンゼンとポリスチレンの構造式

PS A-1000 は室温で固体状であったため、PS A-1000 を銅製容器に入れ、銅容器ごとサンプルセルに入れてサンプルセットを行い、測定した。銅容器は金属研磨剤とアルコールで洗浄をしてから使用し、銅容器の重さは 4.42386 g で、大きさは図 4-2 に示す。

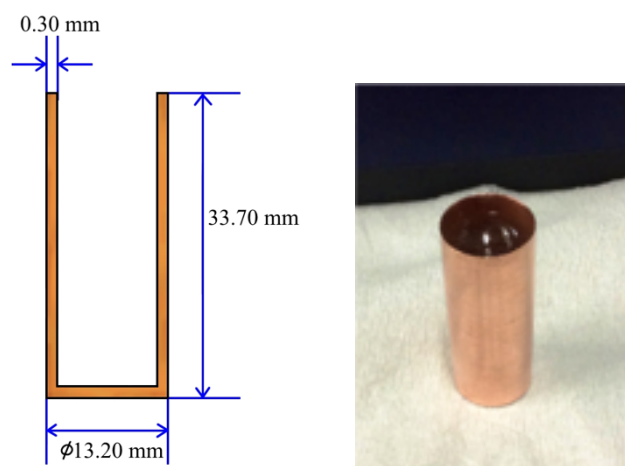


図 4-2 銅容器の寸法(右)と PS A-1000 を入れた銅容器

PS A-1000 のみの熱容量は全体の熱容量からサンプルセルとヘリウムガス、銅容器の熱容量を引くことによって求めた。

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{cell}} - C_{\text{He}} - C_{\text{Cu}} \quad (4-1)$$

実際には次のようにして、浮力補正や、サンプルの質量を算出している。空セルの熱容量は以下の式(4-2)のように表すことができる。

$$C_{\text{empty cell}} = C_{\text{cell}} + C_{\text{He cell full}} \quad (4-2)$$

また、銅容器を使用して測定した際の熱容量は以下の式(4-3)のように表すことができる。

$$C_{\text{total}} = C_{\text{cell}} + C_{\text{sample}} + C_{\text{He cell part}} + C_{\text{Cu}} \quad (4-3)$$

(4-2)、(4-3)式よりサンプルのみの熱容量は

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{empty cell}} - C_{\text{He cell full}} - C_{\text{He cell part}} - C_{\text{Cu}} \quad (4-4)$$

と表すことができる。

この式よりサンプルのみの熱容量を算出するために、求める熱容量としては  $C_{\text{He cell full}}$ 、 $C_{\text{He cell part}}$  である。また、 $C_{\text{Cu}}$  は使用した銅容器の物質量を算出することにより、論文での銅の熱容量の算出式[4-3]を用いて求めることができる。また、ここでサンプルの質量または物質量も求める。

あらかじめ、銅容器の質量(Cu+Air cu full)とセルのみの質量(Cell+Air cell full)とセルに銅容器、サンプル、ヘリウムガスで満たした状態の質量(Cell+Cu+Sample+He cell part)を測定しておく。

銅容器の大きさ、質量と銅の密度を用いて、容器の中空の体積を求める。この容器の中空の体積部分が空気で満たされていた場合の質量を算出し、銅容器のみの質量、そして、銅容器の物質量を求める。求められた物質量から論文で知られている銅の熱容量の算出式に代入して、 $C_{Cu}$  を求めた。

次に、PS A-1000 の質量と密度から体積を算出し、その値を用いて cell part の体積を求めた。気体の状態方程式より、 $C_{He\ cell\ part}$  を求め、補正をした。

$C_{He\ cell\ full}$  に関しては、サンプルセルの内容積をヘリウムガスで満たした場合の熱容量を気体の状態方程式より求めている。これらの値より、浮力を補正したサンプルのみの質量が求められることができる。図 4-3～4-7 に計算の一例を示す。

PS A-1000 の場合、浮力補正後の試料の重量は 3.5528 g であった。

PS A-1000 の分子量  $M_w$  とその分布  $M_w / M_n$  は、それぞれ  $1.01 \times 10^3\ g\ mol^{-1}$  と 1.16 である。データ解析に使用した h-PS の分子量は  $M_w = 3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6\ g\ mol^{-1}$  であった。

### empty cellの熱容量

$$C_{empty\ cell} = C_{cell} + C_{He\ cell\ full} \quad (4-2)$$

He cell full

$$C_{cell} = C_{empty\ cell} - C_{He\ cell\ full} \quad (4-2)'$$

### sampleの熱容量(銅容器を含んだ測定)

$$C_{total} = C_{cell} + C_{sample} + C_{He\ cell\ part} + C_{Cu} \quad (4-3)$$

He cell part  
sample

$$C_{sample} = C_{total} - C_{cell} - C_{He\ cell\ part} - C_{Cu} \quad (4-3)'$$

(4-3)'式に(4-2)'式を代入

$$C_{sample} = C_{total} - C_{empty\ cell} + C_{He\ cell\ full} - C_{He\ cell\ part} - C_{Cu} \quad (4-4)$$

図 4-3 サンプルのみの質量の算出方法 1



ex) PS A-1000

銅容器

---

cell + PS A-1000	+ He cell part
cell	+ Air cell full
$PS\ A-1000 - Air\ cell\ full + He\ cell\ part$ $6.382 \times 10^{-3}\ g$	
$PS\ A-1000 + He\ cell\ part = 3.553\ g$	

PSの密度  
 $1.05\ g\ cm^{-3}$

$$\frac{3.553\ g}{1.05\ g\ cm^{-3}} = 3.384\ cm^3$$

PS A-1000 の体積

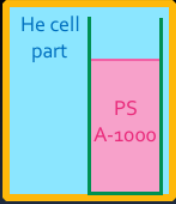



図 4-4 サンプルのみの質量の算出方法 2

銅容器



銅容器の体積

$$\left(\frac{1.320\ cm}{2}\right)^2 \times \pi \times 3.370\ cm = 4.612\ cm^3$$
  

$$\frac{4.42386\ g}{8.96\ g\ cm^{-3}} = 0.4937\ cm^3$$

銅容器の銅の体積

銅容器の質量  
4.42386 g

銅の密度(20°C)  
8.96 g cm<sup>-3</sup>


  

$$4.612\ cm^3 - 0.4937\ cm^3 = 4.118\ cm^3$$

—=

銅容器の中空部分の体積

図 4-5 サンプルのみの質量の算出方法 3



銅容器の質量  
銅容器 + Air cu full = 4.42386 g

Air cu full の質量  
 $0.001205 \text{ g cm}^{-3} \times 4.118 \text{ cm}^3 = 4.962 \times 10^{-3} \text{ g}$

乾燥空気の密度  
(760 mmHg, 1気圧, 20°C)  
0.001205 g cm<sup>-3</sup>

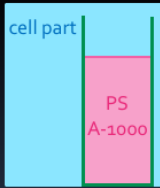
$4.42386 \text{ g} - 4.962 \times 10^{-3} \text{ g} = 4.4189 \text{ g}$

銅の原子量  
63.54 g mol<sup>-1</sup>

$\frac{4.4189 \text{ g}}{63.54 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06955 \text{ mol}$

この値より、論文の算出式を用いてC<sub>Cu</sub>を求める

図 4-6 サンプルのみの質量の算出方法 4



cell part = cell full - 銅容器 - PS A-1000  
 $= 1.418 \text{ cm}^3$  He (cell part)の体積

気体の状態方程式より  
 $PV = nRT$  (2)  
 単原子分子理想気体と考えてよいので  
 $C = \frac{3}{2} nR$  (3)  
 (2),(3)より  $C = \frac{3}{2} \times \frac{PV}{T}$

$C_{\text{He cell part}} = \frac{3}{2} \times \frac{(1.013 \times 10^5) \text{ Pa} \times (1.418 \times 10^{-6}) \text{ m}^3}{293.15 \text{ K}} = 7.352 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1}$

$C_{\text{sample}} = C_{\text{total}} - C_{\text{empty cell}} + C_{\text{He cell full}} - C_{\text{He cell part}} - C_{\text{Cu}}$

$2.745 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1}$      $7.352 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1}$     論文より

図 4-7 サンプルのみの質量の算出方法 5

## 4.2 熱容量

トップロード方式による冷凍機付断熱型熱量計を用いて、分子量の異なる3種類の低分子量のポリスチレン(PS A-300、PS A-500、PS A-1000)の熱容量測定を行った。

試料をセットした後、ガラス転移温度付近で約 2.2K/min の速度で冷却をした。測定温度範囲は 28 K～310 K であった。

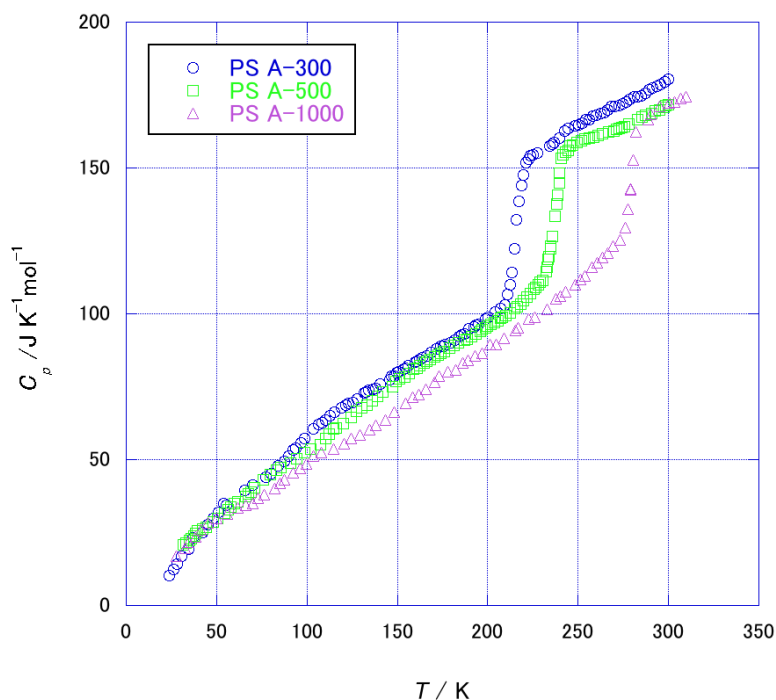


図 4-8 PS A-300、PS A-500、PS A-1000 の熱容量の温度依存性

図 4-8 に断熱型熱量計で測定をした PS A-300、PS A-500、PS A-1000 の熱容量の温度依存性を示す。青色は PS A-300、緑色は PS A-500、紫色は PS A-1000 を示している。また、220K～280K 付近にガラス転移に伴う熱容量の急激な増大が見られ、測定より  $T_g$  は、それぞれ PS A-300 が 219K、PS A-500 が 237K、PS A-1000 が 270K であった。エチルベンゼン、h-PS の  $T_g$  は、文献で報告されている値でエチルベンゼンは 115K[4-2]、h-PS が 373K[4-1]である。

h-PS の熱容量の測定精度は、エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500 の熱容量の測定精度とほぼ同じである。エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、PS A-1000 の  $T_g$  は、ガラス転移温度以下でエンタルピー緩和による自発的な発熱現象が起こる温度から自発的な吸熱現象が起こる温度に切り変わる、発熱も吸熱も起こらない温度としている。

### 4.3 分子振動解析

$T_g$  以上で観測される熱容量の増加部分の配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を抽出するため、分子振動解析で  $T_g$  以下の固体状態の熱容量を再現した。

#### 4.3.1 $T_g$ 以下の熱容量の算出

$T_g$  以下の熱容量を計算するために、分子振動解析を用いた。熱容量の絶対値の分子振動解析は、単体金属から無機化合物、また、Yokota らの研究により、結晶状態および非晶質状態の主鎖型高分子の多くの熱容量を正確に再現できることが明らかにされている[4-4～4-10]。その論文に示されている分子振動解析に基づいて、 $T_g$  以下で再現をしたポリスチレンの熱容量の値を用いた。

分子振動解析の考え方と手法を要約すると以下の通りになる。

$T_g$  以下の定積熱容量( $C_V$ )には、振動運動の寄与のみが含まれている。これらの振動の寄与は、系全体を伝わる振動によって生じる格子振動熱容量 ( $C_{V, \text{skeletal}}$ ) と、モノマーまたは分子内の孤立した振動によって生じるグループ振動熱容量 ( $C_{V, \text{group}}$ ) に分けることができる。

よって、 $T_g$  以下の物質の定圧熱容量( $C_{p, \text{cal}}$ )は、定圧熱容量( $C_p$ )と定積熱容量( $C_V$ )の差を表す補正項で次の式のように与えられる。

$$C_{p, \text{cal}} = C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}} + (C_p - C_V)_{\text{cor}} \quad (4-5)$$

$C_{V, \text{skeletal}}$  は、Debye の式[4-11]または Tarasov 式[4-12]のいずれかを用いて決定される格子振動寄与の熱容量を表している。

$C_{V, \text{group}}$  は、Einstein 方程式[4-13]を用いて決定したグループ振動寄与の熱容量を表す。

$(C_p - C_V)_{\text{cor}}$  は Nernst-Lindemann 近似によって求めた補正項である(式(4-6))。

$$(C_p - C_V)_{\text{cor}} = (3RA_0 C_p T) / T_{\text{fus}} \quad (4-6)$$

$A_0$  は定数( $3.9 \times 10^{-3} \text{ K mol J}^{-1}$ )で、 $R$  は気体定数、 $T_{\text{fus}}$  は融解温度である。

振動モードの数(全振動数)は分子およびモノマー内の原子の数( $N$ )によって、 $3N$  と表すことができる。全振動数( $3N$  の自由度)の格子振動とグループ振動の寄与率は以下のようにして、格子振動( $N_{\text{sk}}$ ) と分子内振動( $N_{\text{gr}}$ )に分けて求めることができる。

$$3N = N_{\text{sk}} + N_{\text{gr}} \quad (4-7)$$

各物質の  $N_{\text{sk}}$  と  $N_{\text{gr}}$  は、これまでの分子振動解析の結果を総合して、あらかじめ文献で決められている[4-14]。今回のポリスチレンの解析の場合、繰り返し単位( $\text{C}_6\text{H}_8$ )には原子が 16 個、含まれているので全振動数  $3N$  は 48 として解析をした。 $N_{\text{gr}} = 42$  と  $N_{\text{sk}} = 6$  を代入して解析を行った。

$T_g$  以下の熱容量データ( $C_p(\text{exp})$ )の測定値を分子振動解析で再現する際には、パラメータと

して  $N_{\text{sk}}$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_3$  を用いる。この 3 つのパラメータは、非線形回帰分析によって決定した。

図 4-9 は PS A-300 の測定から得られた熱容量と分子振動解析より再現した熱容量を比較したものである。図において、赤丸は解析に用いた測定から得られた熱容量( $C_p(\text{exp})$ )で、線は分子振動解析から得られた熱容量を示している。緑色の線は格子振動由来の熱容量( $C_{V, \text{skeletal}}$ )、水色の線はグループ振動由来の熱容量( $C_{V, \text{group}}$ )、橙色の線はグループ振動由来の熱容量と格子振動由来の熱容量を足した定積熱容量( $C_V = C_{V, \text{group}} + C_{V, \text{skeletal}}$ )、そして桃色の線は定積熱容量に( $C_p - C_V$ )補正項を加えて得られた、分子振動解析から算出した定圧熱容量( $C_{p, \text{cal}}$ )を表している。

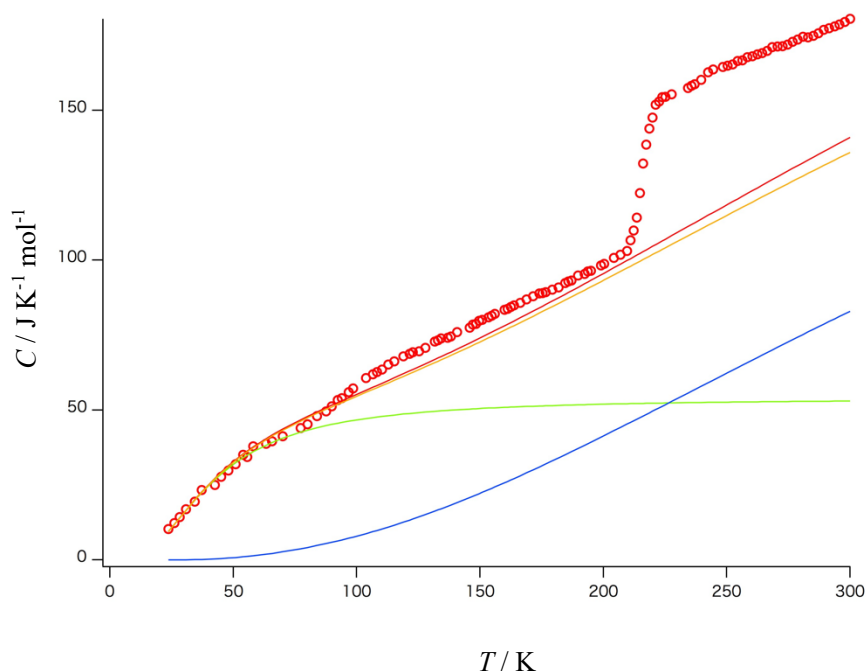


図 4-9 PS A-300 の熱容量の分子振動解析

測定からの熱容量( $C_p(\text{exp})$ )と解析で求めた熱容量( $C_{p,\text{cal}}$ )の誤差を示している。誤差は以下の(4-8)式より算出した。

$$(C_p(\text{exp}) - C_{p,\text{cal}}) / C_p(\text{exp}) \quad (4-8)$$

図 4-10 に(4-8)式より算出した PS A-300 の誤差を示す。 $T_g$  以下のフィッティングの誤差はこれまでに文献で報告されているサンプルと同程度の再現性であった。

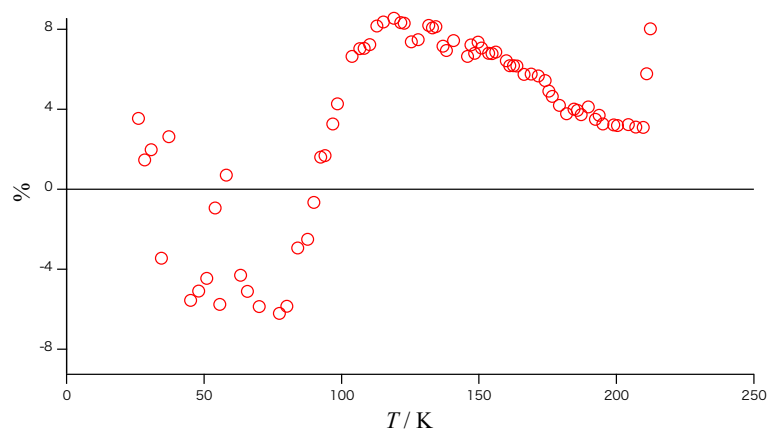


図 4-10 PS A-300 における文献と分子振動解析で算出した熱容量の誤差

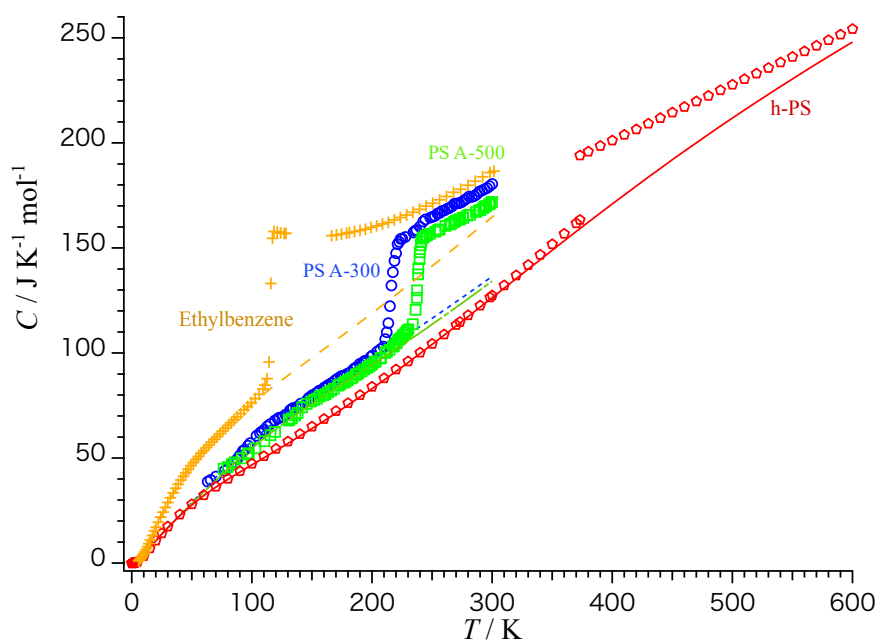


図 4-11 エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の分子振動解析から得られた熱容量( $C_{p,cal}$ )と測定から得られた熱容量( $C_{p(exp)}$ )

図 4-11 はエチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、および h-PS の熱容量をまとめたものである。図 4-11 の橙色はエチルベンゼン、青色は PS A-300、緑色は PS A-500、赤色は h-PS の結果をそれぞれ示している。また、図 4-11 中の線は、 $T_g$  以下での分子振動解析による熱容量の一番再現性のよい結果を示している。図より、どのサンプルでも分子振動解析で  $T_g$  以下の温度範囲において熱容量をよく再現している。



### 4.3.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

$T_g$  以上の熱容量は、式(4-5)に示すように、固体の熱容量( $C_{p,\text{cal}}$ )に配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を加えた値であると仮定する。

$$C_p(\text{exp}) = C_{p,\text{cal}} + C_{\text{config}} = C_{V,\text{skeletal}} + C_{V,\text{group}} + (C_p - C_V)_{\text{cor}} + C_{\text{config}} \quad (4-9)$$

式(4-9)から、 $(C_p - C_V)$ の補正項の値は、 $T_g$  以下でも以上でも使用する式が変わらないという意味では影響はないと考えられる。

$C_{V,\text{group}}$  の項は、厳密に言えば、ガラス転移の影響を受ける。しかし、 $C_{V,\text{group}}$  の項は分子内の孤立した振動を反映しているため、ガラス転移による振動数の変化は比較的小さくなっている[4-15]。実際に、ガラス転移に伴うグループ振動による熱容量( $C_{V,\text{group}}$ )への影響は、波数  $400\text{cm}^{-1}$  の領域で最大となり、ガラス転移の影響で波数  $10\text{cm}^{-1}$  の変化が最大となる。これらを考慮すると、 $T_g$  前後でのグループ振動数が変化することによる熱容量変化の影響は、Einstein 方程式の特徴によって、 $C_{V,\text{group}}$  が最大限変化したとしても配置熱容量への影響は約 1%と見積もることができる。

これらの推定値は、 $T_g$  以下での熱容量の再現性の精度を下回る値であるため、解析の精度には影響しないと判断できる。

ガラス転移の影響を最も受けるのは、格子振動の熱容量( $C_{V,\text{skeletal}}$ )である。物質は  $T_g$  以上の温度では軟化する。つまり、 $T_g$  以上のデバイ温度は  $T_g$  以下の温度よりも低くなると考えられる。デバイ温度は、各温度における  $C_{V,\text{skeletal}}$  を決定するのであるが、デバイ温度が低いほど、同じ温度での  $C_{V,\text{skeletal}}$  は大きくなる。それにもかかわらず、 $T_g$  以上の  $C_{V,\text{skeletal}}$  は、 $T_g$  以下と同じ Debye 式または Tarasov 式で表現できると仮定している。Debye 式や Tarasov 式の性質上、温度が上昇するにつれて  $C_{V,\text{skeletal}}$  は増加していく。ただし、高温極限に近づくにつれて、 $C_{V,\text{skeletal}}$  の増加率は徐々に小さくなり、 $C_{V,\text{skeletal}}$  は高温極限では、一定値(高温極限值)となる。例えば、 $C_{V,\text{skeletal}}$  が高温極限値の 90%の値になった場合、そこから 100K の温度上昇で  $C_{V,\text{skeletal}}$  の増加は 2%である[4-14]。つまり、 $T_g$  以上の  $C_{V,\text{skeletal}}$  を、固体状態の  $C_{V,\text{skeletal}}$  と同じ Debye 温度で表される  $C_{V,\text{skeletal}}$  で近似をしても、 $T_g$  以上の  $C_{p,\text{cal}}$  (式(4-5))は、これまでの分子振動解析で得られた誤差範囲内となる。このように、 $T_g$  以上の  $C_{p,\text{cal}}$  を固体の熱容量を再現するために用いた自由度( $N_{\text{sk}}$ )と Debye 温度( $\theta_1$ ,  $\theta_3$ )で近似して再現しても、 $C_{V,\text{skeletal}}$  は約 2%の誤差範囲で再現できると考えられる。

以上のように、 $T_g$  以上の  $C_{V,\text{skeletal}}$  と  $C_{V,\text{group}}$  の推定値は、 $T_g$  以下での熱容量の再現性の精度を下回る値であるため、解析の精度には影響しないと判断できると考えている。

エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の  $T_g$  における  $C_{V,\text{skeletal}}$  の値は、高温極限値(=1mol あたりの自由度  $R$ ) の 95%以上であることがわかった。したがって、エチルベン

ゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の  $C_{V, \text{skeletal}}$  は、 $T_g$  以上の温度では、 $\sim \leq 1\%$  の誤差範囲で再現ができていると判断して差し支えないと考えている。

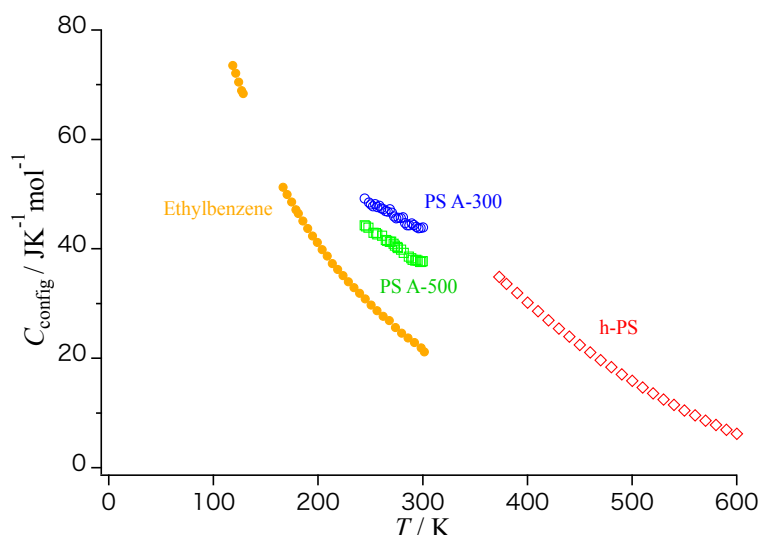


図 4-12 エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量の温度依存性

図 4-12 はエチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の  $T_g$  以上の配置熱容量  $C_{\text{config}}$  の温度依存性を示したものである。図中の橙色はエチルベンゼン、青色は PS A-300、緑色は PS A-500、赤色は h-PS の結果を示している。 $C_{\text{config}}$  は式(4-9)から算出した。図 4-12 に示すように算出した全ての物質において  $C_{\text{config}}$  は温度の上昇とともに減少した。分子振動解析では、振動運動を調和振動として扱っているため、式(4-9)で計算される  $C_{\text{config}}$  には、分子の非調和振動と緩和・拡散運動が含まれていると考えられる。測定結果として、 $C_{\text{config}}$  は、 $T_g$  で急激に増加していることより、主に、原子・分子の緩和・拡散運動によって生じると考えている。 $C_{\text{config}}$  だけでは、具体的なイメージがつかみにくいので、エントロピーの関係を以下に示すことによって、 $C_{\text{config}}$  について考察する。

エントロピー( $S$ )は、一定圧力下での定圧熱容量( $C_p$ )と式(4-10)で表される。

$$dS = \frac{(\delta q_{\text{rev}})_p}{T} = \frac{dH}{T} = C_p d \ln T \quad (4-10)$$

ここで、 $T$  は温度、 $q_{\text{rev}}$  は可逆過程の熱量、 $H$  はエンタルピーである。このエントロピー( $S$ )を配置エントロピー( $S_{\text{config}}$ )に、定圧熱容量( $C_p$ )を配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )に置き換えると、 $C_{\text{config}}$  は次のような関係になる。

$$C_{\text{config}} = \frac{dS_{\text{config}}}{d \ln T} \quad (4-11)$$

$C_{\text{config}}$  は、 $S_{\text{config}}$  を温度の自然対数で微分することで得ることができる。つまり、 $S_{\text{config}}$  は  $C_{\text{config}}$  を温度  $T$  で割り、その値を  $T$  で積分することで得られる。融解温度  $T_{\text{fus}}$  における  $S_{\text{config}}$  は、融解熱( $\Delta_{\text{fus}}H$ )を融解温度  $T_{\text{fus}}$  で割って得られる融解のエントロピー( $\Delta_{\text{fus}}S$ )と等しくなる。 $C_{\text{config}}$  は、 $S_{\text{config}}$  の温度依存性を示す曲線の接線の傾きを表している。したがって、温度上昇に伴う  $C_{\text{config}}$  の減少は、 $S_{\text{config}}$  の曲線の接線の傾きが減少することに対応している。よって、高温極限では、物質中の分子がどのような配置や向きにもなりうるのであるが、その数は体積一定内では自ずと上限が存在すると考えられる。したがって、取りうる配置の数とエントロピーの関係を示したボルツマンの関係式  $S = k_B \ln W$  ( $k_B$  : ボルツマン定数)より、 $S_{\text{config}}$  は一定の値になり、最大値に達する一方、接線の傾きである  $C_{\text{config}}$  はゼロになる。

これらのことより、温度が上昇するにつれて配置熱容量が減少し、一定値に近づくことは妥当であると考えている。

#### 4.4 参考文献

- [4-1] U. Gaur, B. Wunderlich, Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. V. Polystyrene, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) 313-325.
- [4-2] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, T. Matsuo, Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene: thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1605-1609.
- [4-3] G. K. White, J. Collocott, Heat Capacity of Reference Materials : Cu and W, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13 (1984) 1251-1257.
- [4-4] M. Pyda, M. Bartkowiak, B. Wunderlich, Computation of heat capacities of solids using a general Tarasov equation. *J. Therm. Anal.*, 52 (1998) 631–656.  
<<https://doi.org/10.1023/A:1010188110516>>
- [4-5] B. Wunderlich, Motion in polyethylene. II. Vibrations in crystalline polyethylene. *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1207–1216. <<https://doi.org/10.1063/1.1733267>>
- [4-6] M. Pyda, E. Nowak-Pyda, J. Mays, B. Wunderlich, Heat capacity of poly (butylene terephthalate). *J. Polym. Sci.*, 42 (2004) 4401–4411. <<https://doi.org/10.1002/polb.20286>>
- [4-7] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly(oxacyclobutane),  $-\text{[(CH}_2\text{)}_3\text{O-]}_n$ , between 1.4 and 330°K. *Polym. J.*, 5 (1973) 11–24.  
< <https://doi.org/10.1295/polymj.5.11>>
- [4-8] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly(tetrahydrofuran),  $-\text{[(CH}_2\text{)}_4\text{O-]}_n$ . *Polym. J.*, 5 (1973) 25–32.  
<<https://doi.org/10.1295/polymj.5.25>>
- [4-9] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. IV. Poly(octamethylene oxide),  $-\text{[(CH}_2\text{)}_8\text{O-]}_n$ . *Polym. J.*, 5 (1973) 33–40.  
<<https://doi.org/10.1295/polymj.5.33>>
- [4-10] M. Yokota, I. Tsukushi, Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass-transition temperature. *Polym. J.*, (2020).  
<<https://doi.org/10.1038/s41428-020-0364-3>>
- [4-11] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annale der Physik*, 344 (1912) 789-839.
- [4-12] V. V. Tarasov, G. A. Yunitskii, Theory of heat capacity of chain and layer structures, *Russ J. Phys. Chem.*, 39 (1965) 1109-1111.
- [4-13] A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, *Annale der Physik*, 327 (1907) 180-190.

- [4-14] M. Yokota, I. Tsukushi, Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1113-1120.
- [4-15] Y. Miwa, O. Urakawa, S. Nobukawa, S. Kutsumizu, Selective determination of glass transition temperature and vibrational properties at the chain end of polystyrene by Fourier transform infrared measurement in combination with deuterium-labeling, *Polymer*, 59 (2015) 194-199.
- [4-16] K. Tashiro, A. Yoshioka, Molecular mechanism of solvent-induced crystallization of syndiotactic polystyrene glass. 2. detection of enhanced motion of the amorphous chains in the induction period of crystallization, *Macromolecules*, 35 (2002) 410-414.

## 第5章 ポリイソブチレンを用いた配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を再現する関数

前章では、ポリスチレンおよびそのオリゴマーについて、ガラス転移温度以上で観測される熱容量から、振動部分を分子振動解析で再現できると仮定し、( $C_p - C_v$ )補正を加味して、実測の熱容量からの差をとることにより、液体状態に特徴的な熱容量の部分(配置熱容量)を算出した。また、算出した配置熱容量は、温度上昇とともに減少する特徴を示した。この傾向は、配置エントロピーが最大値を持つことを示唆している。本章では、温度が上昇すると配置熱容量が減少する傾向がその他の化合物でも同じ傾向が見られることを示しながら、配置熱容量の温度依存性を表す適切な関数について考察する。

### 5.1 サンプル

データ解析にイソブタン[5-1]、2,2,4-イソメチルペンタン[5-2]、ポリイソブチレン(PIB)[5-3]の論文の熱容量のデータを用いた。イソブタンは PIB のモノマーとして、2,2,4-イソメチルペンタンは PIB のダイマーとしての意味をもつ。これらの論文の熱容量のデータは測定値の定圧熱容量( $C_p(\text{exp})$ )として扱うことができる。文献より、PIB の粘性測定と光散乱測定から求めた PIB の分子量はそれぞれ  $M_v = 1.35 \times 10^6$ 、 $M_w = 1.56 \times 10^6$ であった。図 5-1 にイソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の構造式を示す。

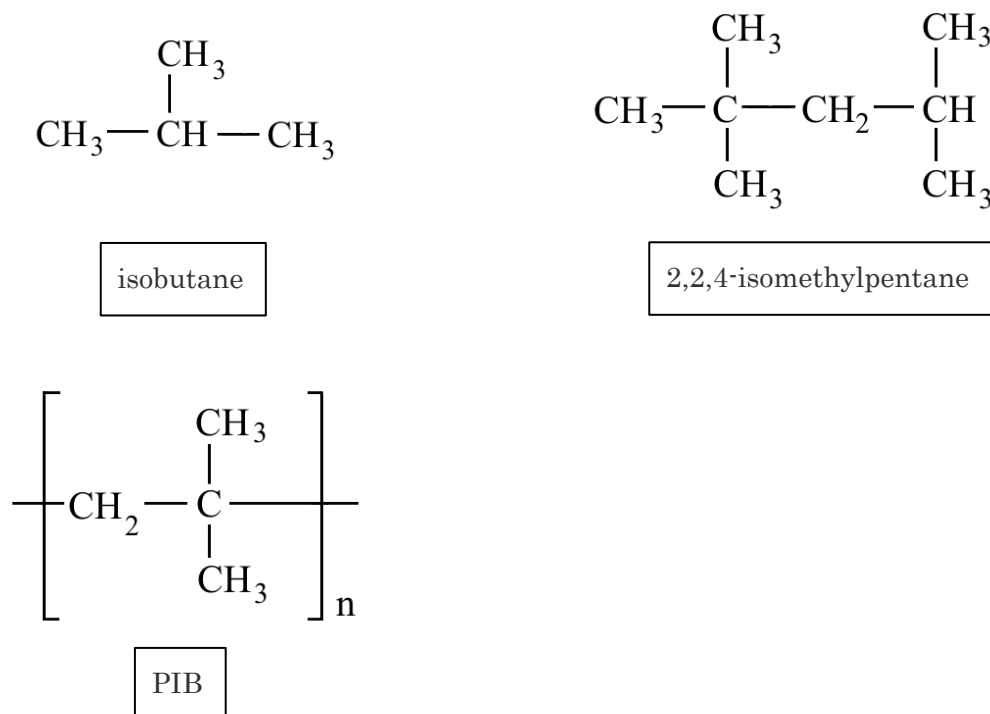


図 5-2 に解析で使用したイソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の熱容量の温度依存性を示す。モノマーあたりの熱容量を明確にして、配置熱容量の比較を容易にするために、2,2,4-イソメチルペンタンの熱容量は、文献[5-2]のモル熱容量を 2 で割ることにより、モノマー単位にしている。

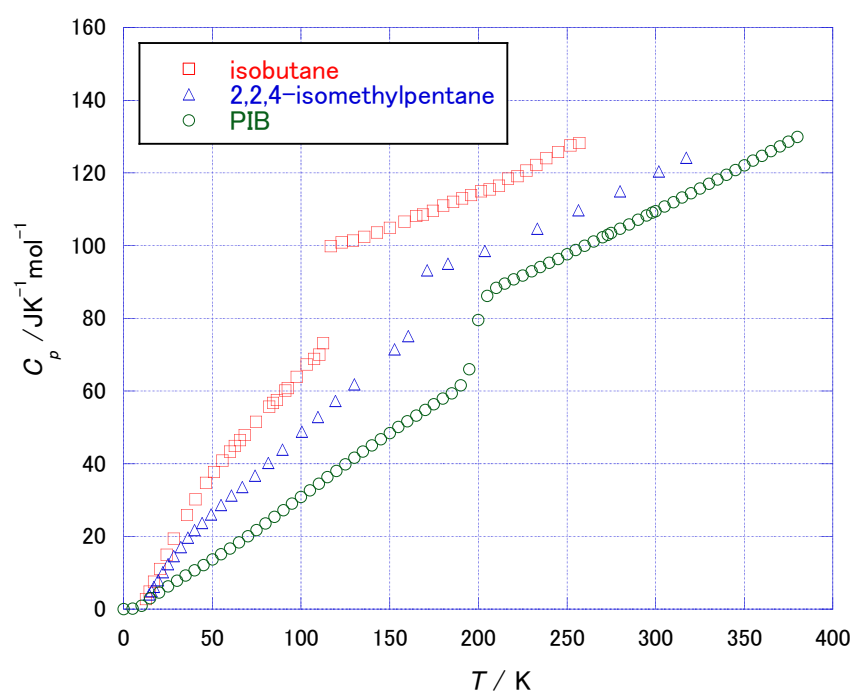


図 5-2 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の熱容量の温度依存性



## 5.2 分子振動解析

### 5.2.1 分子振動解析による $T_g$ 以下の熱容量の再現

イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、および PIB の  $T_g$  以下の熱容量を第4章のポリスチレンと同様の手順、分子振動解析の手法で再現した。

熱容量の測定値( $C_p(\text{exp})$ )は、 $T_g$  以下では次のように表せる。

$$C_p(\text{exp}) = C_{p,\text{cal}} = C_{V,\text{group}} + C_{V,\text{skeletal}} + (C_p - C_V)_{\text{cor}} \quad (5-1)$$

$C_{V,\text{skeletal}}$  は、イソブタンと 2,2,4-イソメチルペンタンについては Debye 式[5-4]を用いて、50K 以下の低温での非線形回帰分析によって得た。PIB についての  $C_{V,\text{skeletal}}$  の値は、従来の高分子の  $C_{V,\text{skeletal}}$  を算出する際に用いられている Tarasov 式[5-5]から求めた。この解析で回帰分析する際に必要なパラメータは、Debye 式では 1 つ(3 次元デバイ温度である  $\theta_3$ )、Tarasov 式では 2 つ(1 次元デバイ温度である  $\theta_1$ 、3 次元デバイ温度である  $\theta_3$ )であった。

$(C_p - C_V)_{\text{cor}}$  は Nernst-Lindemann 近似によって求めた補正項である(式(5-2))。

$$(C_p - C_V)_{\text{cor}} = (3RA_0 C_p T) / T_{\text{fus}} \quad (5-2)$$

PIB の場合、 $(C_p - C_V)$ 補正項である Nernst-Lindemann 近似式を適用する際に必要な  $T_{\text{fus}}$  は以下の近似式を用いて算出した。

$$T_g = (2/3) \cdot T_{\text{fus}} \quad (5-3)$$

この式(5-3)は非晶質固体の研究分野ではよく知られている経験式である[5-6,5-7]。ただし、PIB のように対称的な分子構造を持つ高分子の  $T_g$  と  $T_{\text{fus}}$  は、

$$T_g = (1/2) \cdot T_{\text{fus}} \quad (5-4)$$

の関係にあることが指摘されている[5-8]。この両関係から求めた  $T_{\text{fus}}$  を  $(C_p - C_V)$ 補正の際に代入して、PIB の分子振動解析を行った。

(5-3)式で求めた  $T_{\text{fus}} = 401\text{K}$ 、(5-4)式で求めた  $T_{\text{fus}} = 300\text{K}$  であった。PIB は  $T_{\text{fus}} = 401\text{K}$ 、

$T_{\text{fus}} = 300\text{K}$  の両方の場合でも、熱容量について良好な再現性を示した。

$T_g$  以下の熱容量データの測定値( $C_p(\text{exp})$ )を分子振動解析で再現するには、パラメータ  $N_{\text{sk}}$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_3$  を用いる。この 3 つのパラメータは、非線形の回帰分析によって決定した。

表 5-1 に、3 つの物質の分子振動解析による回帰分析で得られたパラメータ( $N_{sk}$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_3$ )の結果を示す。

表 5-1 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の分子振動解析のパラメーター

	$\theta_1$ / K	$\theta_3$ / K	$N_{sk}$
isobutane	—	133	6
2,2,4-isomethylpentane	—	117	7
polyisobutylene	668	75	7

PIB のデータに関しては、過去に分析されたデータ[5-9]と同じ値を使用している。 $N_{sk}$ について表 5-1 に示した以外の値を使用して解析を行うと、熱容量値のほとんどが格子振動由来の寄与である 100K 以下の温度では熱容量を再現できなくなった。そのため、 $N_{sk}$ は表 5-1 に示した値が妥当であると考えられる。また、イソブタンと 2,2,4-イソメチルペンタンの  $\theta_3$  は、他の分子性固体で得られた値と同じ温度範囲なので、この解析結果は妥当なものと考えている。

図 5-3 はイソブタン、図 5-5 は 2,2,4-イソメチルペンタン、図 5-7 は PIB の熱容量の分子振動解析の詳細を示している。図中の□はイソブタン、△は 2,2,4-イソメチルペンタン、○は PIB の文献の熱容量で、 $C_p(\text{exp})$ に相当する。図 5-3(イソブタン)、図 5-5(2,2,4-イソメチルペンタン)、の緑色の線は Debye 式より、図 5-7(PIB) の緑色の線は Tarasov 式から求めた格子振動による熱容量( $C_V, \text{skeletal}$ )を示している。水色の線は、Einstein 方程式から求めたグループ振動による熱容量( $C_V, \text{group}$ )を示している。橙色の線は、 $C_V = C_V, \text{skeletal} + C_V, \text{group}$  で計算された定積熱容量を表している。桃色の線は、式(5-1)から求めた  $C_V$ に( $C_p - C_V$ )補正を加えた  $T_g$  以下の分子振動解析の計算結果( $C_p, \text{cal}$ )を表している。

図 5-3 のイソブタンの 115K、図 5-5 の 2,2,4-イソメチルペンタンの 165K、図 5-7 の PIB の 200K における熱容量の大きな変化は、ガラス転移によるものである。

図 5-4 はイソブタン、図 5-6 は 2,2,4-イソメチルペンタン、図 5-8 は PIB の文献の熱容量と計算した熱容量の差の比率、 $(C_p(\text{exp}) - C_p, \text{cal}) / C_p(\text{exp})$ から計算した誤差を示している。 $T_g$  以下の回帰分析した値と文献値の誤差は、イソブタンでは±8%以内、2,2,4-イソメチルペンタンでは±5%以内、PIB では±2%以内であった。これらの結果は、これまでに文献で分子振動解析が報告されているサンプルと同じ再現性の範囲内であった[5-9～5-11]。イソブタンの熱容量の再現性は、低温域や  $T_g$  付近では良くなかった。これは、 $T_g$  付近の熱容量が、エンタルピー緩和による自発的な発熱の影響を受けて増加することが原因で、低分子化合物ではよく見られる現象である[5-12]。言い換えると、自発的な発熱量は、昇温方向では  $T_g$  に近

い温度になるほど大きくなるため、 $T_g$ 以下の $T_g$ 付近で観測される熱容量は、振動運動由来のみで得られる熱容量よりも大きくなる。これが、 $T_g$ 付近や $T_g$ 以下で系統的な偏差が生じる理由である。

熱容量の絶対値は低温では非常に小さいため、測定した熱容量と計算から求めた熱容量の差が小さくても、その誤差は大きくなると考えられる。

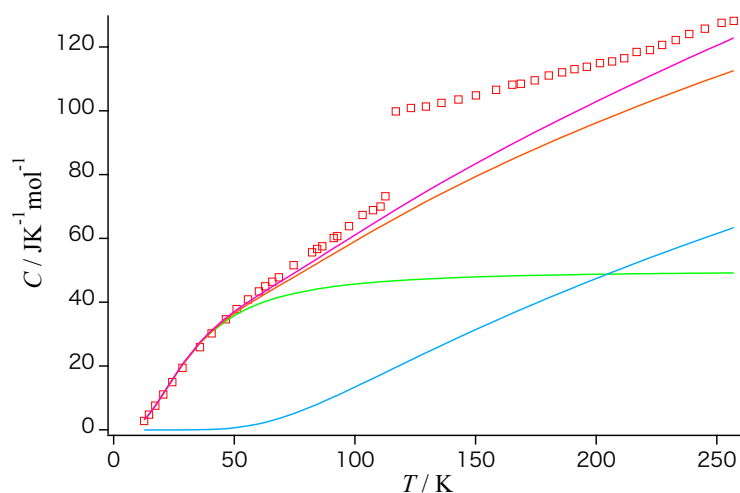


図 5-3 イソブタンの熱容量の分子振動解析

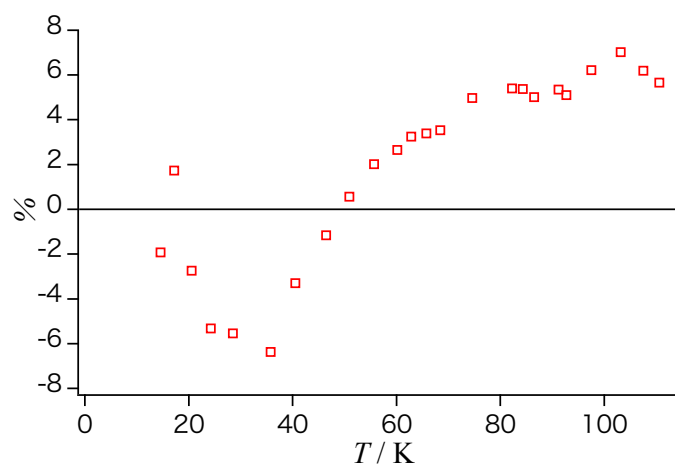


図 5-4 イソブタンにおける文献と分子振動解析で算出した熱容量の誤差

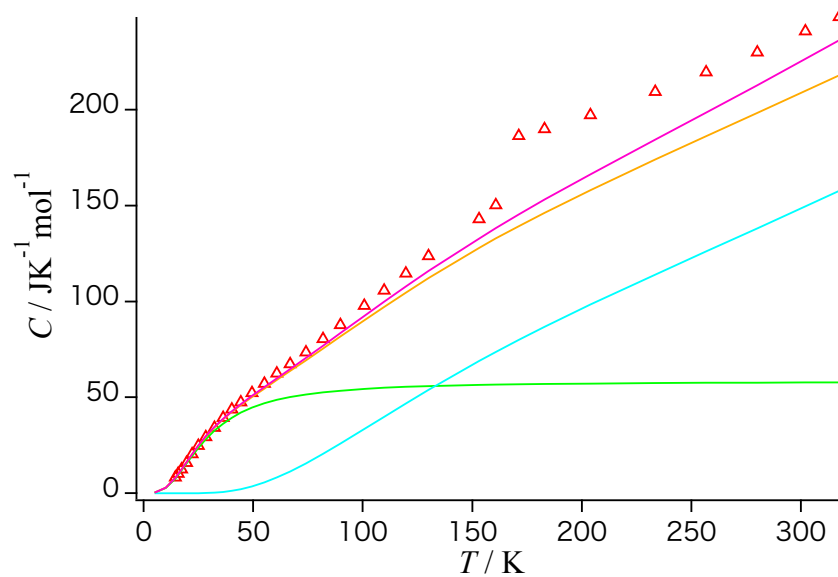


図 5-5 2,2,4-イソメチルペンタンの熱容量の分子振動解析

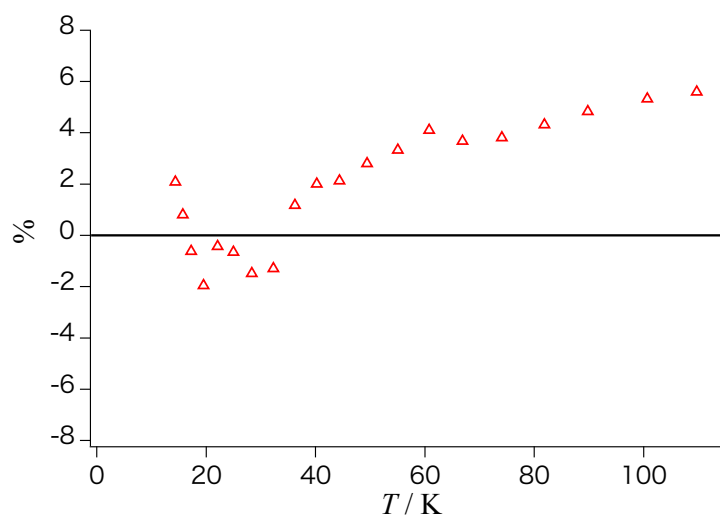


図 5-6 2,2,4-イソメチルペンタンにおける文献と分子振動解析で算出した熱容量の誤差

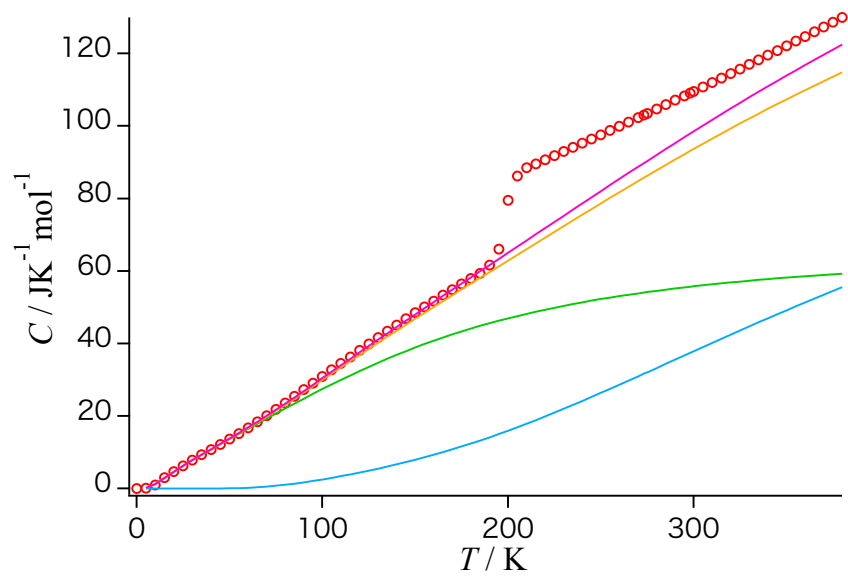


図 5-7 PIB の熱容量の温度依存性

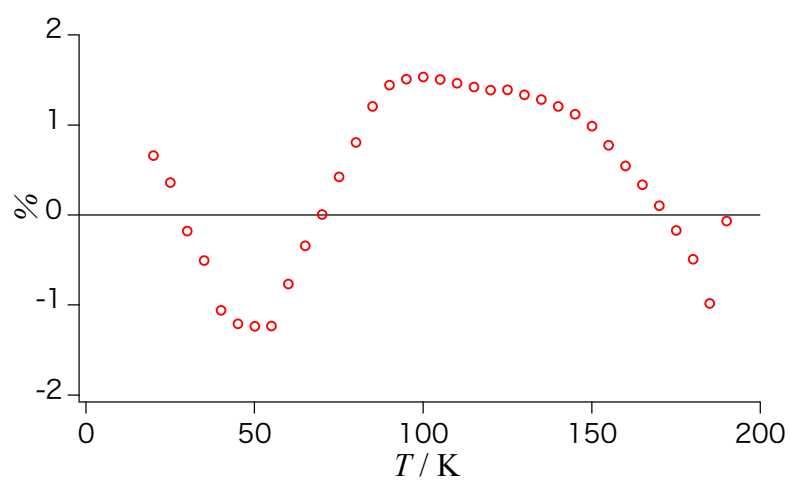


図 5-8 PIB における文献と分子振動解析で算出した熱容量の誤差

### 5.2.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

第4章のポリスチレンおよびそのオリゴマーの場合で議論したように、PIB[5-13]の  $C_{\text{config}}$  を計算する場合でも、最もガラス転移の影響を受けている振動の熱容量は、物質全体に伝わる格子振動の熱容量( $C_{V, \text{skeletal}}$ )である。

イソブタンおよび2,2,4-イソメチルペンタンの  $T_g$  における  $C_{V, \text{skeletal}}$  は、高温極限值(=R per degree of freedom per mol)の90%以上を占めている。これは固体の熱容量を再現するための自由度( $N_{\text{sk}}$ )とデバイ温度( $\theta_1$ ,  $\theta_3$ )をそのまま用いて、 $T_g$  以上の補正項を含めた振動部分の熱容量( $C_{p, \text{cal}}$ )を再現しても、 $C_{p, \text{cal}}$  は約2%の誤差範囲で再現できると考えてよいことを示している。 $T_g$  における PIB の  $C_{V, \text{skeletal}}$  は高温極限値の75%であった。PIB の  $T_g$  以上の測定最高温度での  $C_{V, \text{skeletal}}$  の値は  $T_g$  での  $C_{V, \text{skeletal}}$  に比べて最大でも6%増加する可能性があることを示している。これらの結果より、 $C_{V, \text{skeletal}}$  の変化が最も大きい場合でも、 $T_g$  以上の  $C_{V, \text{skeletal}}$  の変化は概ね2~3%以内であると考えられる。これは分子振動解析による  $T_g$  以下の振動の熱容量の再現値の間の誤差と同程度である。そのため、 $T_g$  以下と  $T_g$  以上では  $C_{V, \text{skeletal}}$  が変化しないと仮定して配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出を行った。

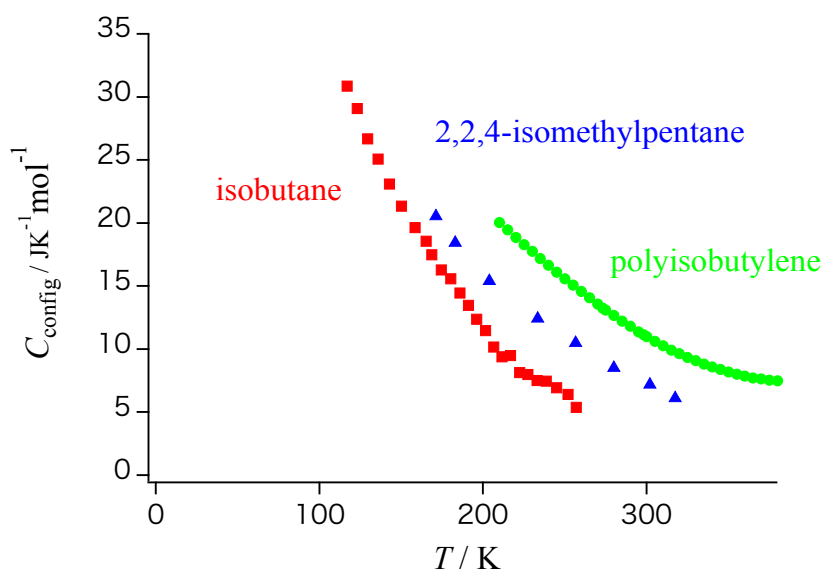


図 5-9 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量の温度依存性

図 5-9 はイソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB について  $T_g$  以上の配置熱容量  $C_{\text{config}}$  の温度依存性を示したものである。 $C_{\text{config}}$  はポリスチレンと同様に、以下の式から算出した。

$$C_p(\text{exp}) = C_{p, \text{cal}} + C_{\text{config}} = C_{V, \text{skeletal}} + C_{V, \text{group}} + (C_p - C_V)_{\text{cor}} + C_{\text{config}} \quad (5-5)$$

図 5-9 に示すように、 $C_{\text{config}}$  は温度が上昇するとともに減少する。これは、単純な分子構造を持つ分子性ガラスやポリスチレンとそのオリゴマーの  $C_{\text{config}}$  で得られた傾向と同様であった。また、ポリスチレンと同様に、物質を構成する分子の配向や配置の数は、温度上昇と共に増えていくが、定められた体積の中での配向や配置なので、いつかは上限に到達すると考えられる。この状態は、高温極限で配置エントロピーが最大値を取ることを意味する、つまり、 $C_{\text{config}}$  は高温極限でゼロに近づく。つまり、温度上昇とともに減少することは妥当であると考えられる。

イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の  $C_{\text{config}}$  は、熱容量の比較が可能な温度範囲では 20%~50% の差があった。また、横軸を各サンプルの  $T_g$  で規格化した  $C_{\text{config}}$  の温度依存性においても、イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB で一致しなかった。これらの結果は、各モノマーユニットの分子構造が同じであっても、分子量が変わると原子間・分子間の相互作用が変化することを示唆している。



### 5.2.3 $C_{\text{config}}$ を再現する関数

本節では  $C_{\text{config}}$  の温度依存性を表す関数を考察する。 $C_{\text{config}}$  の温度依存性を関数で表すことができれば、 $T_g$  を超える温度での熱容量を再現することが可能になり、将来的には  $T_g$  を超える温度での熱容量を予測することができ、精度の高い材料創成へとつなげることができると考えている。

第4章および第5章でも確認できたように、 $C_{\text{config}}$  の特徴は、温度が上昇するとともに減少することである。この温度上昇とともに熱容量が減少する性質を表す関数として知られているのは、ショットキーモデルにより表される熱容量の高温側の式[5-15]と、臨界点近傍を説明する Landau 理論における熱容量の高温側の温度依存性[5-16]を表す2種類の関数の合計3つの関数である。

ショットキーモデルは、電子スピンなどエネルギー準位に上限がある系の振る舞いを説明する際に、よく適用されるモデルである。ショットキーモデルにより表される熱容量は、温度が 0 K では 0 J/K であるが、温度が上昇するにつれて熱容量が増大する。その増大は温度上昇に対して近似的に指数関数的な変化をする。さらに、温度上昇するにつれて、ある温度で熱容量の極大値をとり、その後、温度上昇とともに熱容量が減少していく。その現象は、温度( $T$ )上昇に対して、近似的に  $1/T^2$  に比例する割合で減少する。結論として、 $C_{\text{config}}$  の回帰分析では、ショットキー型熱容量の式を用いても、 $C_{\text{config}}$  の温度依存性を再現することができなかった。

そこで、Landau 理論に基づく熱容量の温度依存性の式を用いた。Landau 理論において、温度( $T$ )は、式(5-6)に示すように、 $\varepsilon$  の形に換算する。

$$\varepsilon = \frac{(T - T_k)}{T_k} \quad (5-6)$$

ここで、 $T_k$  は一定の温度である。熱容量の変化は、温度 ( $T$ ) の変化に対応する  $\varepsilon$  の変化に対して、(5-7)式または(5-8)式を用いて表される。

今回の解析では、配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )に焦点を当てているため、本来の熱容量の項を  $C_{\text{config}}$  置き換えた。 $C_{\text{config}}$  の温度依存性を表す式は以下のようになる。

$$C_{\text{config}} = a\varepsilon^{-\alpha} + b \quad (5-7)$$

$$C_{\text{config}} = A \log \varepsilon^{-1} + B \quad (5-8)$$

ここで、 $a$ 、 $\alpha$ 、 $b$ 、 $A$ 、 $B$  は、定数であり、 $C_{\text{config}}$  の回帰分析におけるフィッティングパラメータである。式(5-7)、(5-8)は、それぞれ  $\varepsilon$  の指数関数と対数関数で表される。パラメータ  $T_k$  を含めると式(5-7)のフィッティングパラメータは4つ、式(5-8)のフィッティングパラメータは3つである。

図 5-10 はイソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量を(5-7)式、つまり指数関数で回帰分析した結果を示している。図中の線は回帰分析における一番、最適なフィッティング( $C_{\text{config,cal}}$ )結果を示している。また、図 5-11 は、 $C_{\text{config}}$  と  $C_{\text{config,cal}}$  の差と  $C_{\text{config}}$  の比(すなわち、 $(C_{\text{config}} - C_{\text{config,cal}})/C_{\text{config}}$ ) である誤差を示している。図 5-10 より  $C_{\text{config}}$  は指数関数(式(5-6))を用いてよく再現されていることがわかる。図 5-11 の誤差は、 $C_{\text{config}}$  が小さい時の温度を除いて、約 $\pm 5\%$ 以内であった。

図 5-12 および図 5-13 はイソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量を対数関数(式(5-8))での回帰分析結果と、 $C_{\text{config}}$  に対しての誤差を示している。(5-8)式で回帰分析した結果は、(5-7)式を用いた場合と同様に、 $C_{\text{config}}$  が小さい時の温度を除いて、約 $\pm 5\%$ 以内であり、よく再現していることがわかる。

また、イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量のパラメーターを表 5-2 に示す。

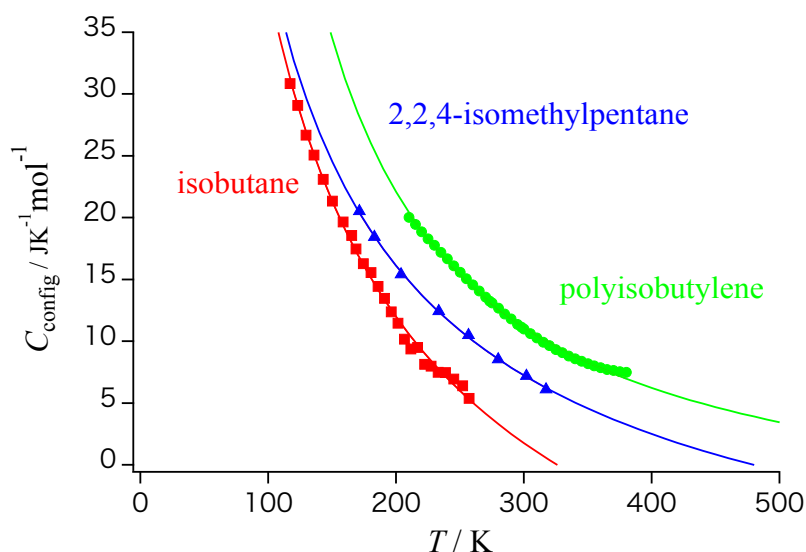


図 5-10 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量の回帰分析結果(式(5-7))

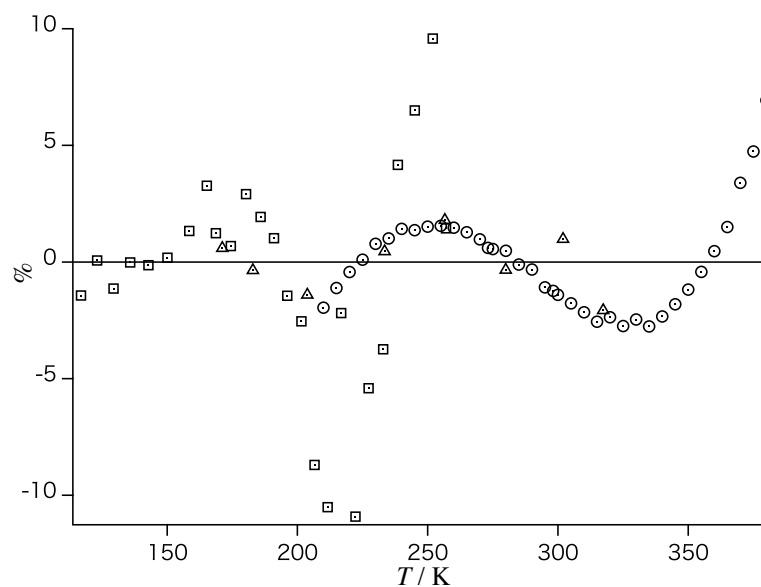


図 5-11 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-7))と測定値の誤差

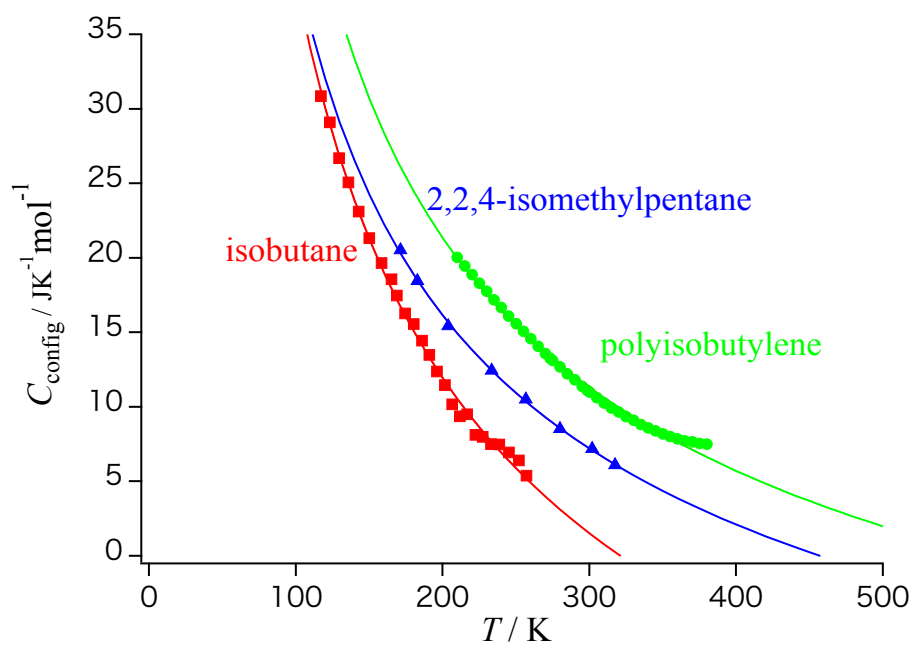


図 5-12 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB 配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-8))

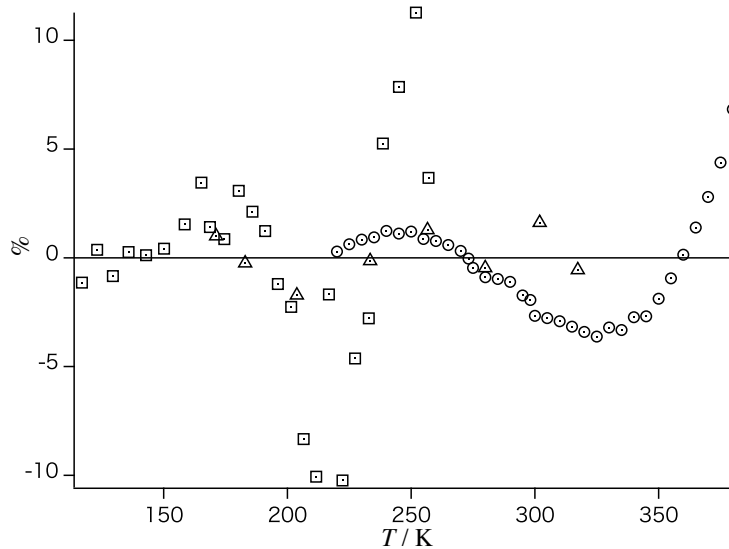


図 5-13 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB の配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-8))と測定値の誤差

表 5-2 イソブタン、2,2,4-イソメチルペンタン、PIB のフィッティングパラメータ

$A \log \varepsilon^{-1} + B$	isobutane	2,2,4-isomethylpentane	PIB
$T_k$	7.568	8.678	10.92
$A$	127.9	100.5	95.90
$B$	-79.09	-58.64	-56.11

$a \varepsilon^{-\alpha} + b$	isobutane	2,2,4-isomethylpentane	PIB
$T_k$	11.88	13.45	22.50
$a$	249.9	222.6	277.7
$\alpha$	0.6374	0.7230	1.113
$b$	-30.98	-17.13	-5.820

### 5.2.4 $C_{\text{config}}$ を再現する関数 (ポリスチレン)

同様に、第4章で算出したエチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量を回帰分析した。図 5-14 および図 5-15 はエチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量を指数関数(式(5-7))での回帰分析結果と、 $C_{\text{config}}$  に対しての誤差を示している。また、図 5-16 および図 5-17 はエチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量を対数関数(式(5-8))での回帰分析結果と、誤差を示している。図 5-14 と図 5-16 中の線は回帰分析における一番、最適なフィッティング( $C_{\text{config,cal}}$ )結果を示している。図 5-15 と図 5-17 より  $C_{\text{config}}$  は指数関数と対数関数のどちらも、よく再現されていることがわかる。600K での h-PS の誤差が大きくなっている理由としては、もともとの  $C_{\text{config}}$  の値が非常に小さいため、少しのズレが誤差として大きくなってしまうためである。

図 5-14 と図 5-16 の回帰分析で得られたパラメータの値を表 5-3 に示す。現時点では他の物性値との相関や、パラメータ値の相関を明らかにすることはできなかった。また、配置熱容量を指数関数と対数関数で回帰分析をして得られた、フィッティングパラメータの物理的な意味については、現状では明確に説明することはできない。配置熱容量から算出する配置エントロピーが最大値を持つと考えれば、高温極限で配置熱容量は 0 になるはずである。しかし、回帰分析を行った結果を高温領域に補外すると、配置熱容量は負の値となった。よって、現時点では 2 つの関数は明確な物理的な意味を持たない、単純に配置熱容量をよく再現するだけの実用的な関数であると言える。

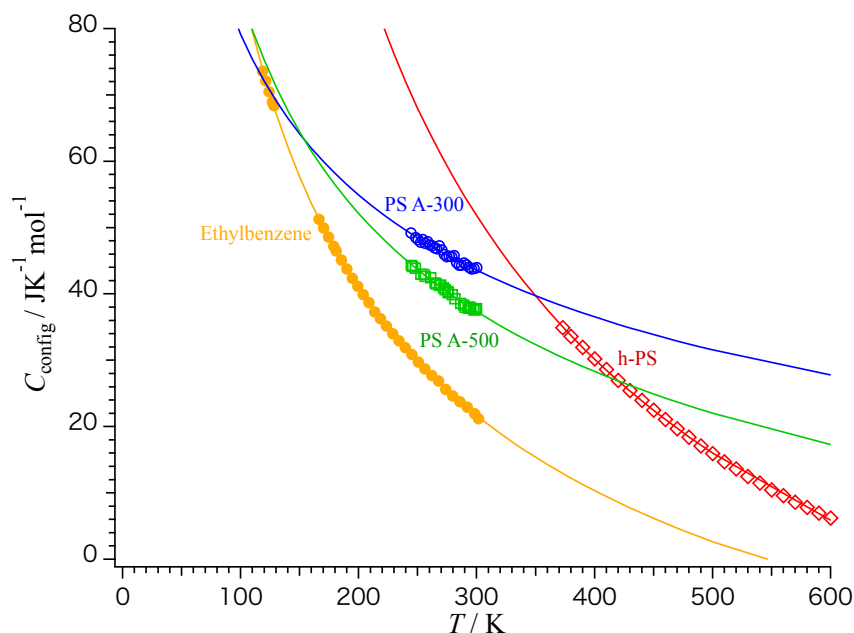


図 5-14 ethylbenzene、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量の回帰分析結果(式(5-7))

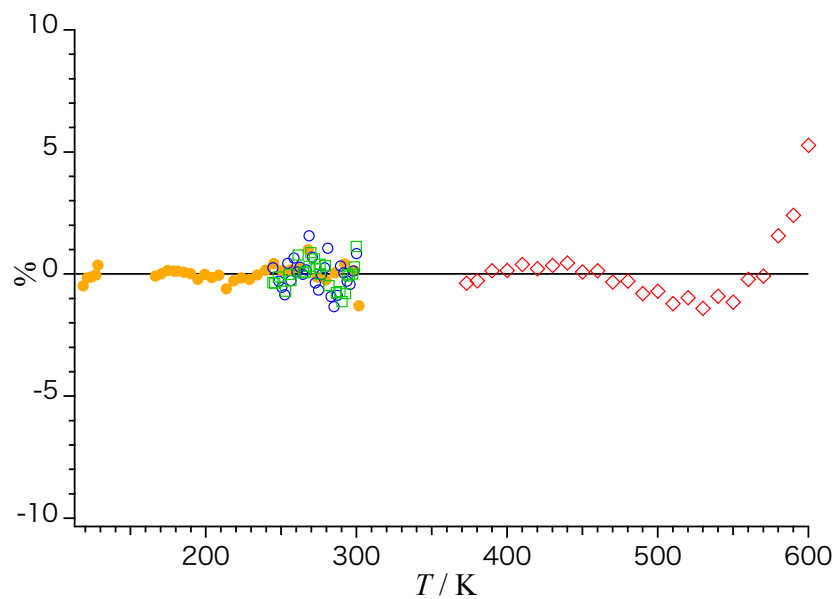


図 5-15 ethylbenzene、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-7))と測定値との誤差

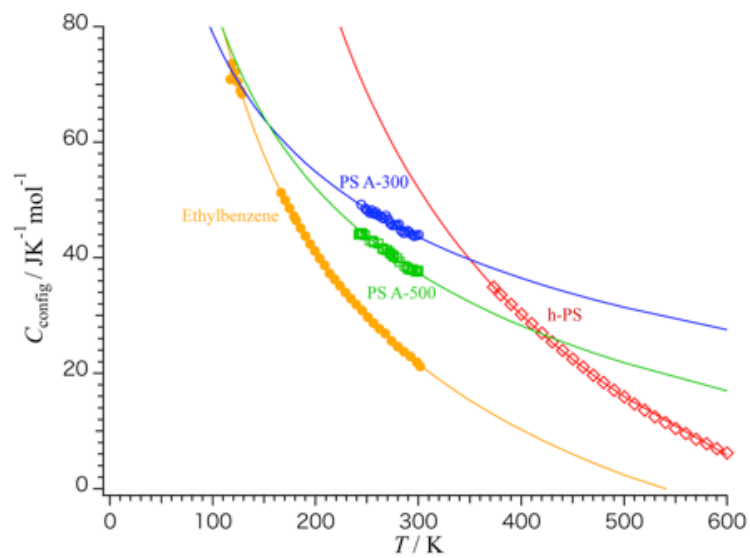


図 5-16 ethylbenzene、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-8))

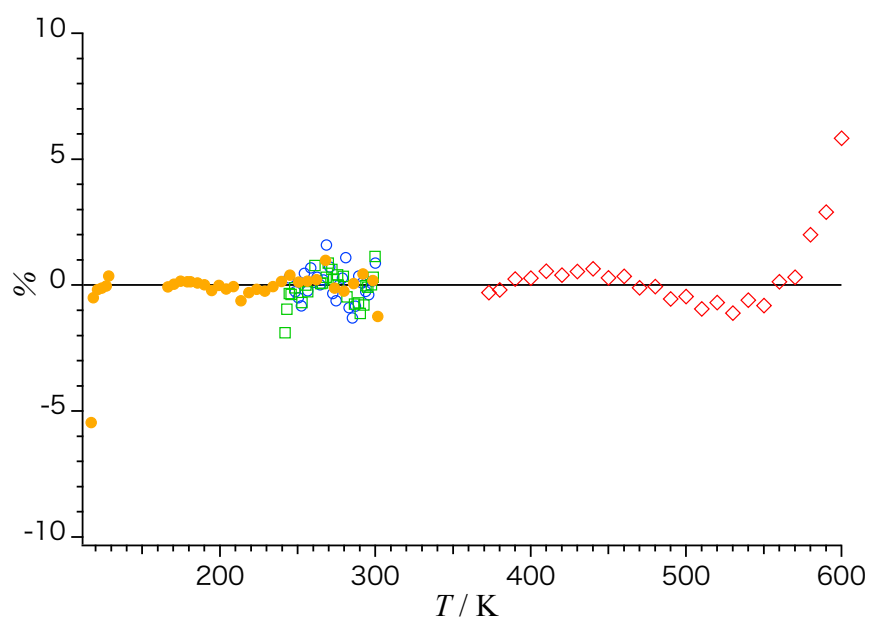


図 5-17 ethylbenzene、PS A-300、PS A-500、h-PS の配置熱容量の  
回帰分析結果(式(5-8))と測定値との誤差

表 5-3 エチルベンゼン、PS A-300、PS A-500、h-PS のフィッティングパラメータ

$a\epsilon^{-a} + b$	ethylbenzene	PS A-300	PS A-500	h-PS
$T_k$	16.65	7.581	11.03	31.53
$a$	319.6	256.8	292.1	437.1
$\alpha$	0.4534	0.3420	0.3795	0.5361
$b$	-66.75	-30.04	-47.26	-86.82

$A \log \epsilon^{-1} + B$	ethylbenzene	PS A-300	PS A-500	h-PS
$T_k$	9.120	0.8956	1.814	16.04
$A$	333.8	378.7	375.7	286.7
$B$	-246.6	-106.5	-132.2	-177.8

### 5.3 参考文献

- [5-1] J. G. Aston, R. M. Kennedy, S. C. Schumann, The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization and the vapor pressure of isobutane, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2059-2063.
- [5-2] K. S. Pitzer, The thermodynamics of n-Heptane and 2, 2, 4-trimethylpentane, including heat capacities, heats of fusion and vaporization and entropies, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1224-1227.
- [5-3] G. T. Furukawa, M. L. Reilly, Heat capacity of polyisobutylene from 0 to 380 K, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 56 (1956) 285-288.
- [5-4] P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, *Annale der Physik*, 344 (1912) 789-839.
- [5-5] V. V. Tarasov, G. A. Yunitskii, Theory of heat capacity of chain and layer structures, *Russ J. Phys. Chem.*, 39 (1965) 1109-1111.
- [5-6] K. Kauzmann, The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures, *Chem. Rev.*, 43 (1948) 219-256.
- [5-7] C. A. Angell, Y. Choi, Crystallization and vitrification in aqueous systems, *J. Microsc.*, 141 (1986) 251-261.
- [5-8] R. F. Boyer, Relationship of First- to Second-Order Transition Temperatures for Crystalline High Polymers, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) 825-829.
- [5-9] M. Yokota, K. Sugane, I. Tsukushi, M. Shibata, Evaluation of the heat capacity of amorphous polymers composed of a carbon backbone below the glass-transition temperature, *Polym J.*, 52 (2020) 765-774.
- [5-10] M. Yokota, E. Nishiyama, J. Fujimura, I. Tsukushi, Excess heat capacity for low-molecular-weight amorphous polystyrene below the glass-transition temperature: influence of end groups, *Polym. J.*, 52 (2020) 575-580.
- [5-11] M. Yokota, I. Tsukushi, Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1103-1111.
- [5-12] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, T. Matsuo, Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene: Thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1605-1609.
- [5-13] E. Nishiyama, M. Yokota, I. Tsukushi, Estimation of the configurational heat capacity of polyisobutylene, isobutane and 2,2,4-isomethylpentane above the glass transition temperature, *Polym. J.*, 53 (2021) 1031-1036.
- [5-14] M. Yokota, I. Tsukushi, Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1113-1120.



- [5-15] W. Schottky, The rotation of atomic axes in solids (with magnetic, thermal and chemical applications). *Physikalische Zeitschrift*, 23 (1922) 448-455.
- [5-16] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciaus, M. Rayl, J. Swift, D. Aspens, J. Kane, Static phenomena near critical point: theory and experiment, *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 395-431.

## 第 6 章 様々な高分子の配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )

第 4 章、第 5 章では、いくつかの高分子とそのオリゴマーのガラス転移温度( $T_g$ )以上で増加する熱容量成分(配置熱容量： $C_{\text{config}}$ )を、振動部分の熱容量の温度依存性は  $T_g$  以下では変化しないと仮定して、算出をした。得られた  $C_{\text{config}}$  は温度の上昇に伴って減少すること、また、 $C_{\text{config}}$  は指数関数や対数関数で表現できることを、明らかにした。

本章ではこれらの特徴が一般的な性質であることを確かめるために、現時点で知られている熱容量の解析が可能な、できるだけ多くの高分子化合物について、 $T_g$  以上の配置熱容量 ( $C_{\text{config}}$ )を算出し、その温度依存性を、指数関数や対数関数で回帰分析を行った。

配置熱容量を求めたサンプルは、以下に示す 21 種類の高分子である。炭素を骨格とする直鎖状高分子では、ポリ 1-ブテン poly(1-butene) (PBE)、ポリアクリル酸メチル poly(methyl acrylate) (PMA)、ポリ 1-ヘキセン poly(1-hexene) (PHE)、ポリイソブレン polyisoprene (PIP)、ポリフッ化ビニル poly(vinyl fluoride) (PVF)、ポリプロピレン polypropylene (PP)の 6 種類。ポリエステル類は、ポリグリコリド poly(glycolide) (PGL)、ポリプロピオラクトン poly(propiolactone) (PPL)、ポリブチロラクトン poly(butyrolactone) (PBL)、ポリバレロラクトン poly(valerolactone) (PVL)、ポリカプロラクトン polycaprolactone (PCL)、ポリウンデカノラクトン polyundecanolactone (PUDL)、ポリトリデカノラクトン polytridecanolactone (PTDL)、ポリペンタデカノラクトン polypentadecanolactone (PPDL)の 8 種類。ポリ酸化物類は、ポリオキシトリメチレン poly(oxytrimethylene) (PO3M)、ポリオキシテトラメチレン poly(oxytetramethylene) (PO4M)、ポリオキシプロピレン poly(oxypropylene) (POP)、ポリオキシメチレン-オキシテトラメチレン poly(oxymethylene-oxytetramethylene) (POMOM)、ポリオキシメチレンオキシエチレン poly(oxymethylene-oxyethylene) (POMOE)、ポリオキシエチレン poly(oxyethylene) (POE)、ポリオキシ 2,6-ジメチル-1,4-フェニレン poly(oxy(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)) (PODIMP)の 7 種類である。

### 6.1 サンプル

配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を算出した 21 種類の高分子の熱容量は、それぞれ以下に示す文献の値 ( $C_p$ )を使用した。炭素を骨格とする 6 種類の直鎖状高分子は、PBE[6-1]、PMA[6-2]、PHE[6-3]、PIP[6-4]、PVF[6-5]、PP[6-1]を、8 種類のポリエステルの類は、PGL[6-6]、PPL[6-7]、PBL [6-7]、PVL [6-7]、PCL [6-7]、PUDL [6-7]、PTDL [6-7]、PPDL [6-7]を使用した。7 種類のポリ酸化物類は、PO3M [6-8]、PO4M [6-9]、POP [6-10]、POMOM [6-11]、POMOE [6-12]、POE [6-10]、PODIMP [6-13]を用いて算出した。これらの高分子の構造式を図 6-1 に示す。

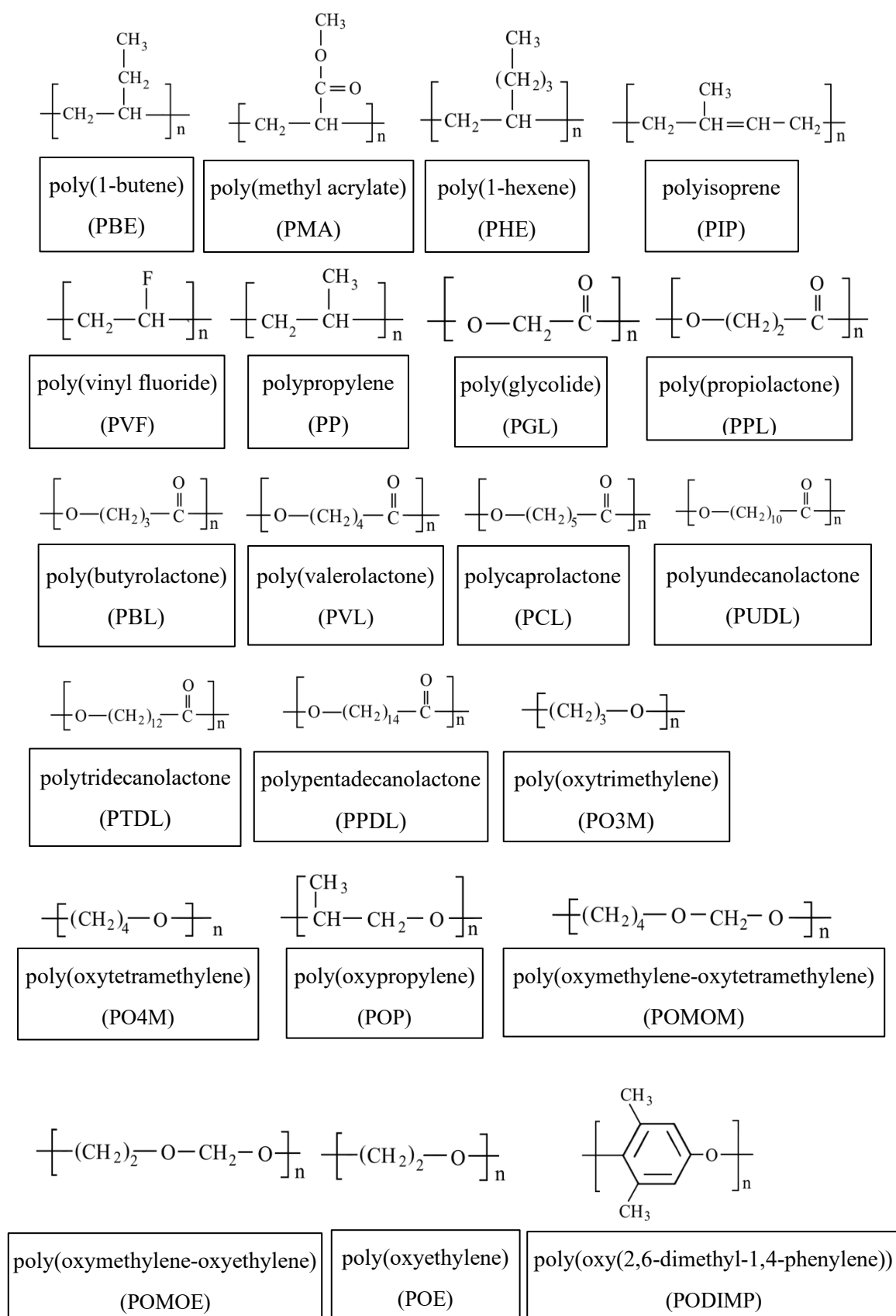


図 6-1 解析に用いた 21 種類の高分子の構造式

## 6.2 分子振動解析

各高分子の  $C_{\text{config}}$  は、すでに分子振動解析によって得られている熱容量( $C_{p,\text{cal}}$ )[6-14,6-15]と、 $T_g$  以上の測定での熱容量( $C_p$ )との差をとることによって算出した。

つまり、 $C_{\text{config}} = C_p - C_{p,\text{cal}}$  と表すことができる。

### 6.2.1 分子振動解析による $T_g$ 以下の熱容量の再現

PO3M[6-8]、PO4M[6-9]、POE[6-10]の3種類の高分子に対しては、初めて分子振動解析を行った。分子振動解析での、各高分子のモノマー中の官能基におけるグループ振動に由来する自由度と熱容量は、文献[6-16]で割り当てられた自由度と熱容量を使用した。格子振動に由来する熱容量は、ポリ酸化物の分子振動解析で得られた一次元 Debye 温度と三次元 Debye 温度の平均値を用いて算出した[6-16]。 $(C_p - C_V)$ 補正項は、これまでの高分子の分子振動解析で用いられた Nernst-Lindemann 近似式を同様に使用した。Nernst-Lindemann 近似式で用いられた  $A_0$  も同じ値( $A_0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ mol J}^{-1}$ )を用いている。分子振動解析で得られた  $T_g$  以下の温度範囲における定圧熱容量の計算値と実測値の誤差( $(C_p(\text{exp}) - C_{p,\text{cal}}) / C_p(\text{exp})$ )は $\pm 2\%$ であった。この誤差は、これまでの高分子の分子振動解析で得られた誤差と同等である。したがって、PO3M、PO4M および、POE の分子振動解析による  $T_g$  以下の熱容量値は、熱容量をよく再現していると言える。

第3章の  $C_{\text{config}}$  の計算[6-17]で述べたように、物質全体に伝播する格子振動の熱容量( $C_{V,\text{skeletal}}$ )は、ガラス転移の影響を最も受ける。本章で分析した21種類の高分子について、モノマーあたりの全自由度( $N_{\text{all}}$ )、格子振動の自由度( $N_{\text{sk}}$ )、格子振動の熱容量の最大値( $C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}} = N_{\text{sk}}R$ )、ガラス転移温度( $T_g$ )、 $T_g$  における格子振動の熱容量( $C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ )、 $C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$  のうち、 $C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ が占める割合、そしてガラス転移温度( $T_g$ )について、炭素を骨格とする6種類の直鎖状高分子は表6-1に、ポリエステル類の8種類は表6-2に、ポリ酸化物類の7種類は表6-3に示す。

高分子は  $T_g$  以上で緩和や拡散運動を始めるので、物質の格子振動の熱容量( $C_{V,\text{skeletal}}$ )を決める  $\theta_1$  と  $\theta_3$  は、 $T_g$  以上では、 $T_g$  以下の値よりも低くなると考えられる。一方、 $C_{V,\text{skeletal}}$  は、物質の格子振動の自由度に対応した最大値を持つ。したがって、 $T_g$  での  $C_{V,\text{skeletal}}$  がすでに最大値に近い値になっていれば、 $T_g$  以上の  $C_{V,\text{skeletal}}$  はほとんど変わらない。これは、分子振動解析の Debye モデルや Tarasov モデルで表される  $C_{V,\text{skeletal}}$  が、最大値の85%を超えると、温度の上昇とともに緩やかに高温極限値に近づいていく特徴があるためである。つまり、この熱容量の性質は、固体の熱容量を  $T_g$  以上に補外しても振動部分の熱容量は、再現できていると保証する根拠となる。高温極限値は、1mol、1自由度あたり気体定数( $=R$ )の値となる。表6-1、6-2、6-3より、本章で解析の対象としている21種類の高分子の  $T_g$  での  $C_{V,\text{skeletal}}$

は高温限界値の 85%を超えている。これは、 $T_g$  以上で約 4%以下の誤差範囲で  $C_{V,\text{skeletal}}$  を再現できるということを意味している。

表 6-1 直鎖状高分子の分子振動解析結果

	$N_{\text{all}}$	$N_{\text{sk}}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$	$T_g$ K	$T_{\text{fus}}$ K
PBE	36	7	52.6	58.2	90%	249	411
PMA	36	10	77.1	83.1	93%	279	473
PHE	54	12	86.4	99.7	87%	223	411
PIP	39	9	63.4	74.8	85%	200	301
PVF	18	4	31.5	33.2	95%	314	473
PP	27	5	38.4	41.6	92%	260	460

表 6-2 ポリエステル類の分子振動解析結果

	$N_{\text{all}}$	$N_{\text{sk}}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$	$T_g$ K	$T_{\text{fus}}$ K
PGL	18	6	46.6	49.9	94%	318	506
PPL	27	8	59.7	66.5	90%	249	366
PBL	36	10	73.5	83.1	88%	214	337
PVL	45	12	86.7	99.7	87%	207	331
PCL	54	14	100.2	116.3	86%	209	342
PUDL	99	24	173.8	199.4	87%	227	465
PTDL	117	28	202.5	232.7	87%	229	368
PPDL	135	32	237.4	265.9	89%	251	370

表 6-3 ポリ酸化物類の分子振動解析結果

	$N_{\text{all}}$	$N_{\text{sk}}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_{V,\text{skeletal}}(T_g)$ $C_{V,\text{skeletal},\text{MAX}}$	$T_g$ K	$T_{\text{fus}}$ K
PO3M	30	7	50.1	58.2	86%	195	308
PO4M	39	9	63.5	74.8	85%	189	330
POP	51	12	83.7	99.7	84%	198	296
POMOM	51	12	83.7	99.7	84%	189	296
POMOE	33	8	57.2	66.5	86%	209	328
POE	21	5	37.5	41.6	90%	232	342
PODIMP	51	14	111.6	116.3	96%	482	535

図 6-2～6-22 に、本章の解析に用いた 21 種類の高分子の熱容量の温度依存性を示す。

図 6-2～6-22 において、赤丸は解析に用いた測定から得られた熱容量( $C_p(\text{exp})$ )で、線は分子振動解析から得られた熱容量を示している。緑色の線は格子振動由来の熱容量( $C_{V,\text{skeletal}}$ )、水色の線はグループ振動由来の熱容量( $C_{V,\text{group}}$ )、橙色の線はグループ振動由来の熱容量と格子振動由来の熱容量を足した定積熱容量( $C_V = C_{V,\text{group}} + C_{V,\text{skeletal}}$ )、そして桃色の線は定積熱容量に( $C_p - C_V$ )補正項を加えて得られた、分子振動解析から算出した定圧熱容量( $C_{p,\text{cal}}$ )を表している。図中の、熱容量が急激な増加はガラス転移に伴うものと考えられる。図より分子振動解析から算出した熱容量は、 $T_g$  よりも低い温度では、実測の熱容量をよく再現していることがわかる。

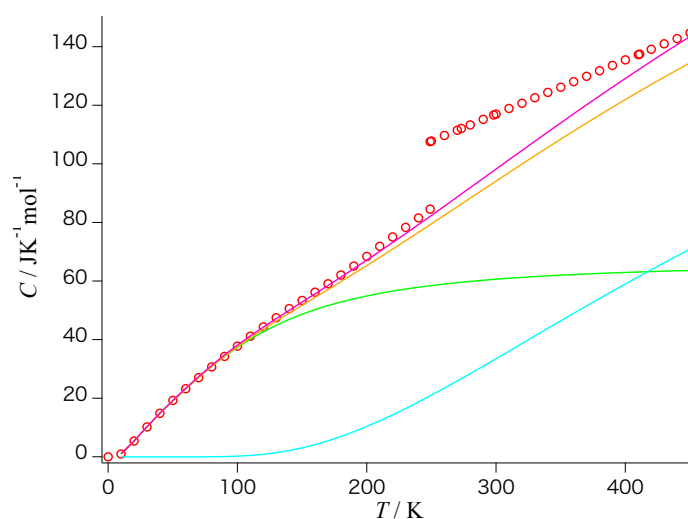


図 6-2 PBE の熱容量の分子振動解析

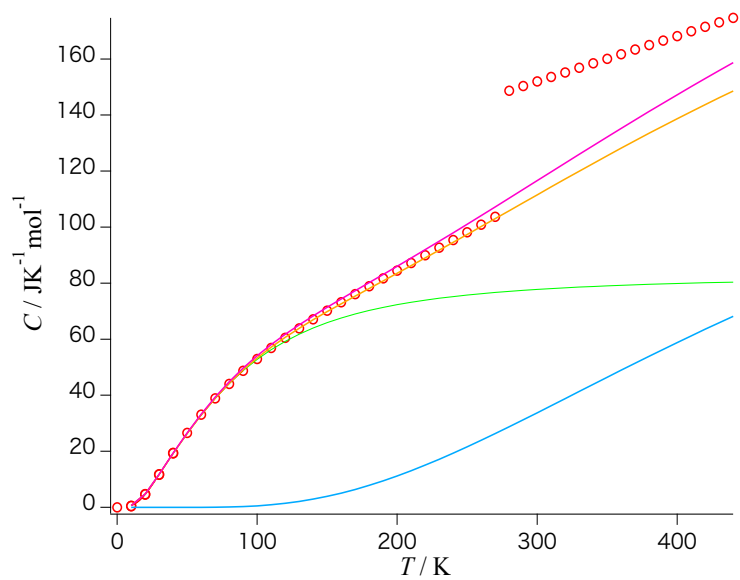


図 6-3 PMA の熱容量の分子振動解析

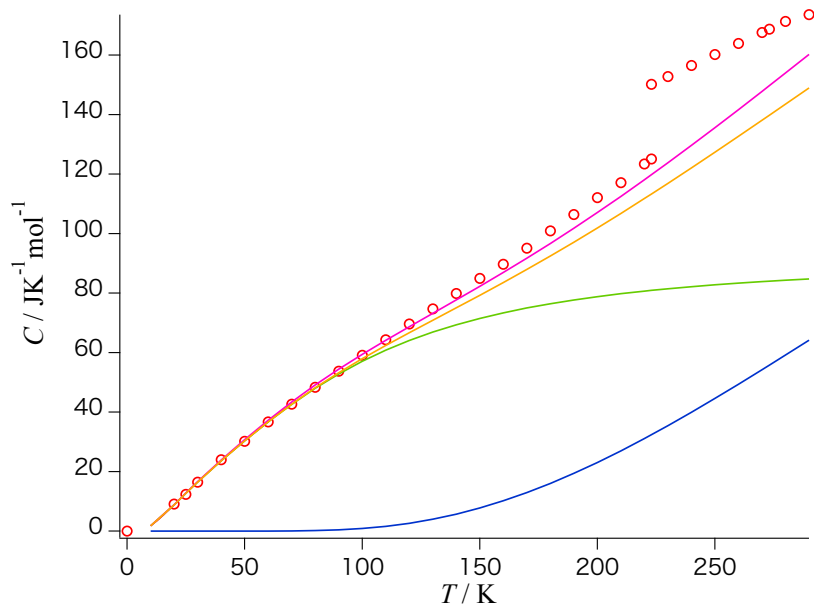


図 6-4 PHE の熱容量の分子振動解析

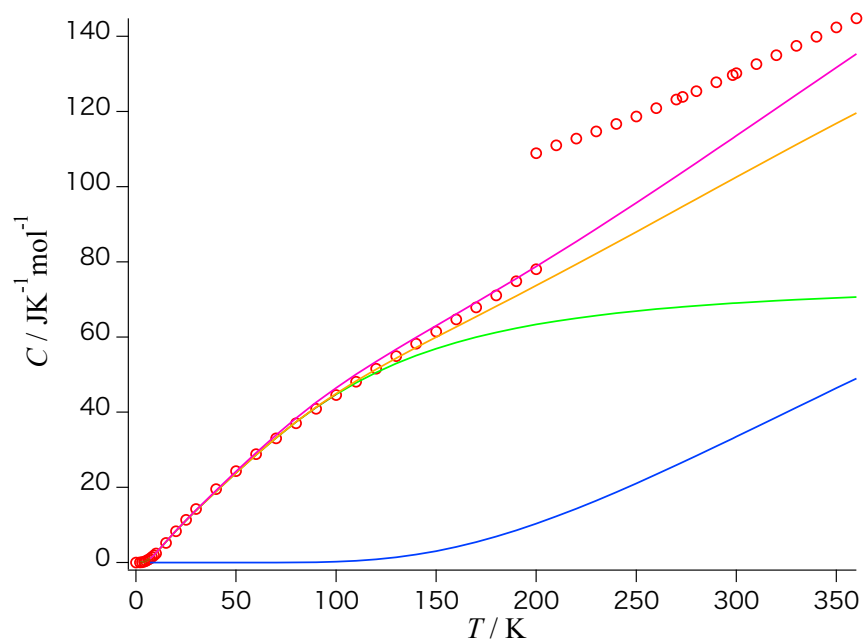


図 6-5 PIP の熱容量の分子振動解析

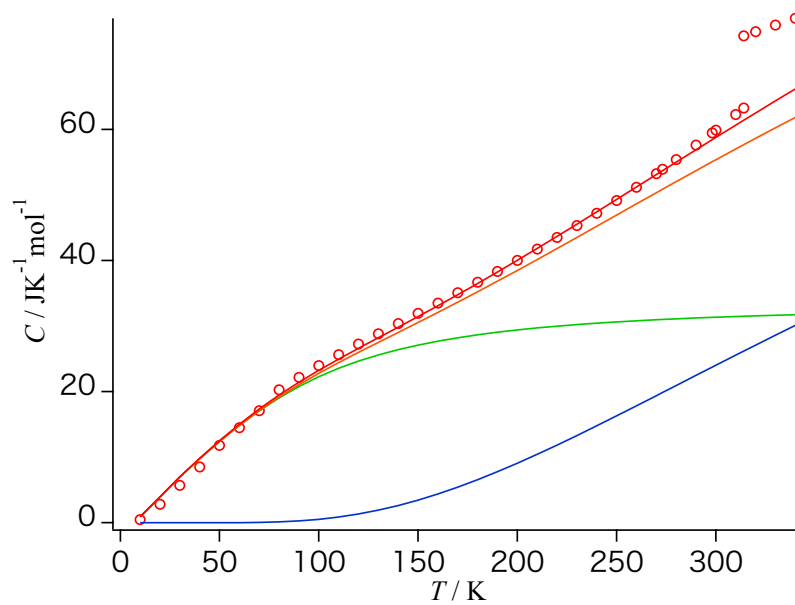


図 6-6 PVF の熱容量の分子振動解析



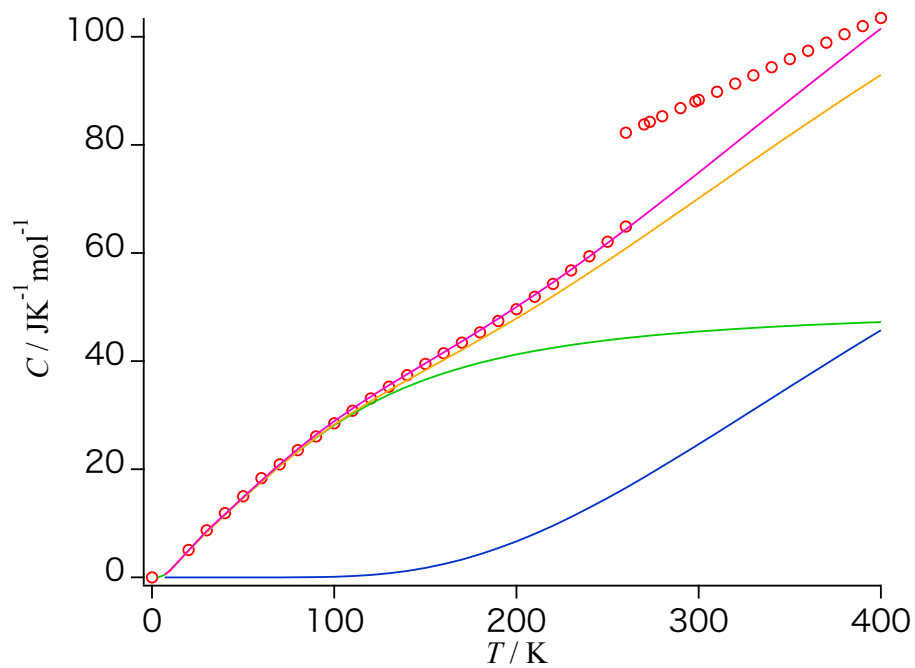


図 6-7 PP の熱容量の分子振動解析

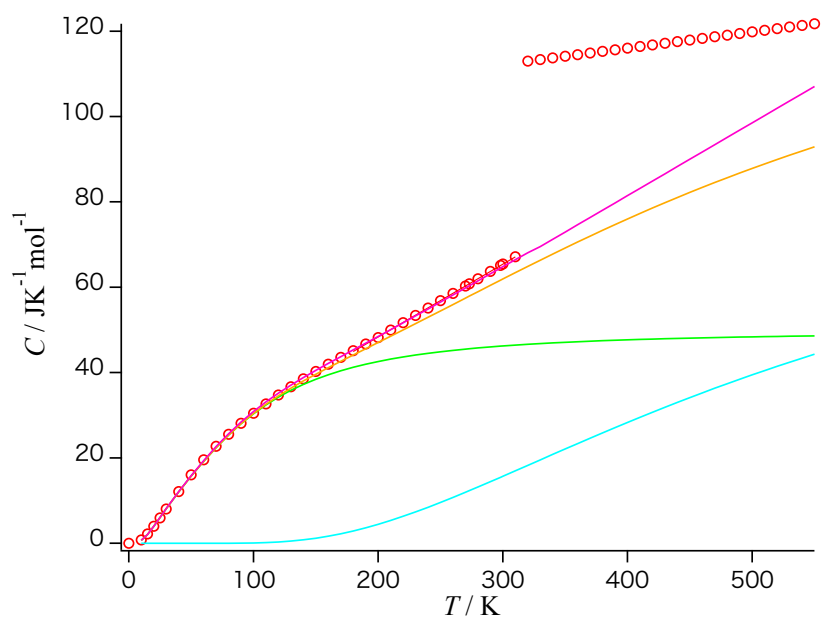


図 6-8 PGL の熱容量の分子振動解析

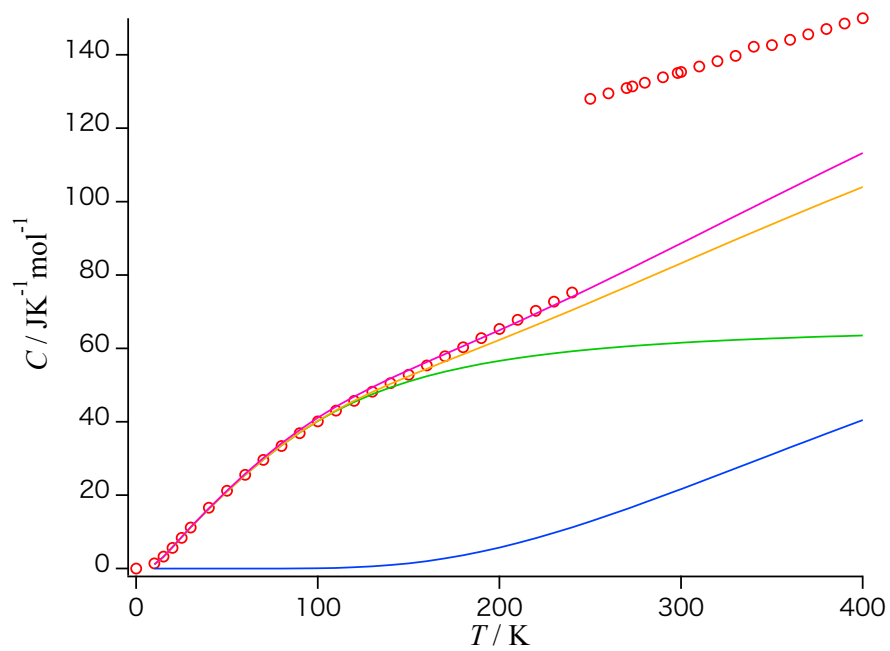


図 6-9 PPL の熱容量の分子振動解析

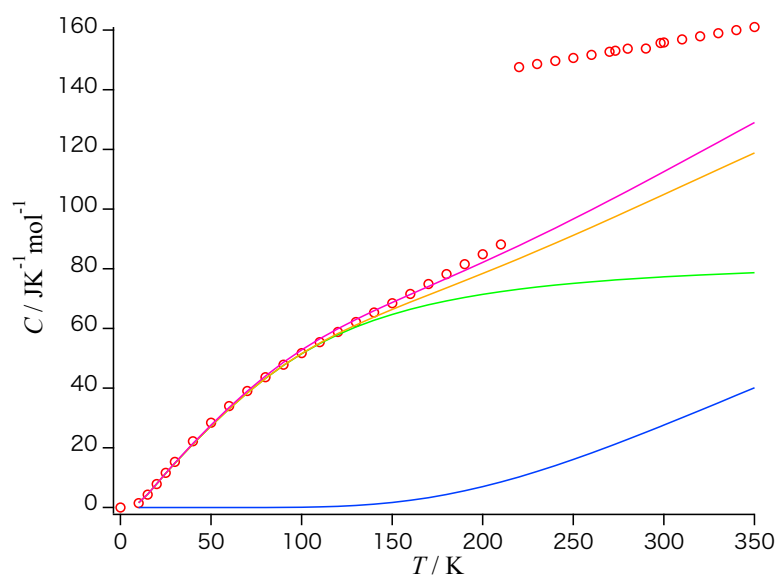


図 6-10 PBL の熱容量の分子振動解析

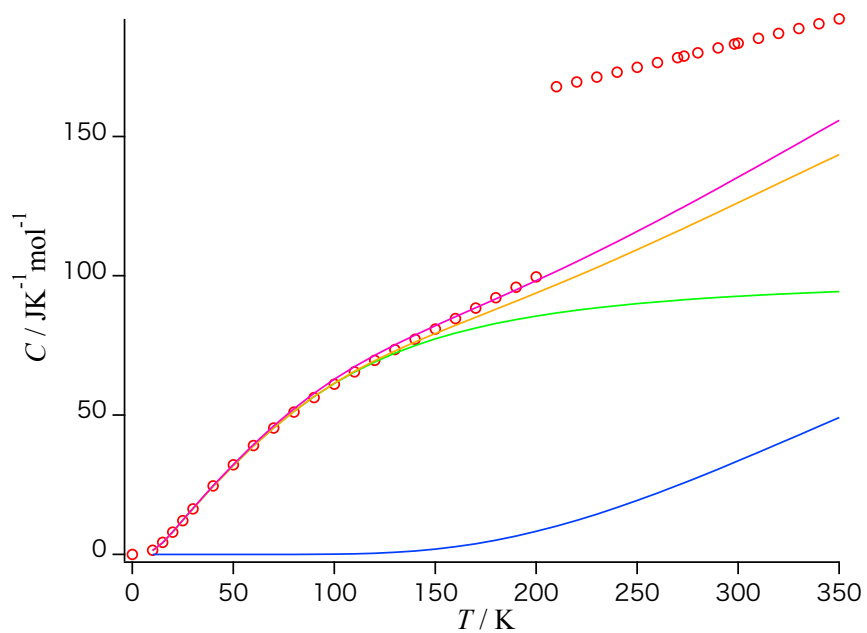


図 6-11 PVL の熱容量の分子振動解析

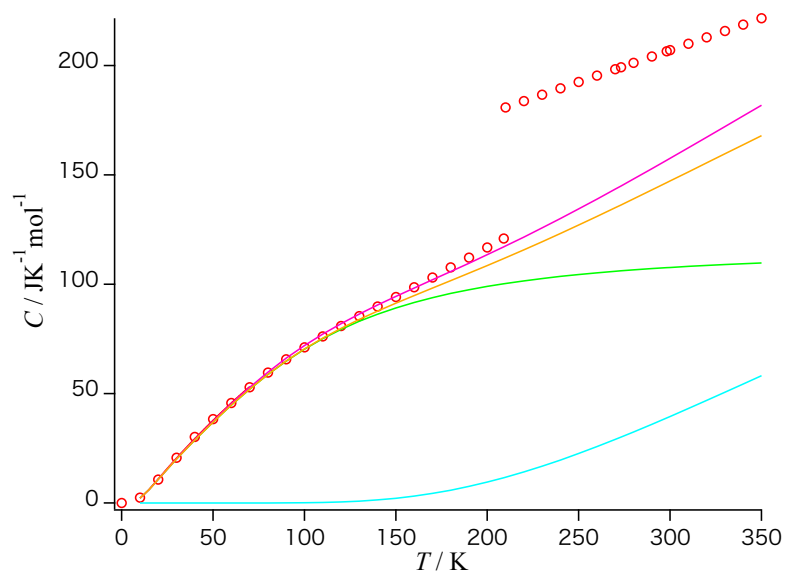


図 6-12 PCL の熱容量の分子振動解析

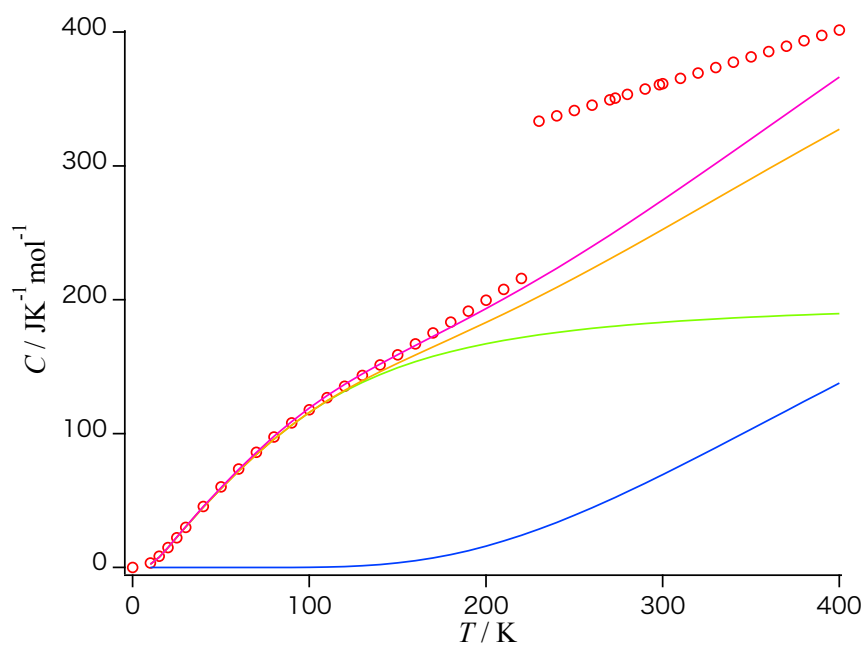


図 6-13 PUDL の熱容量の分子振動解析

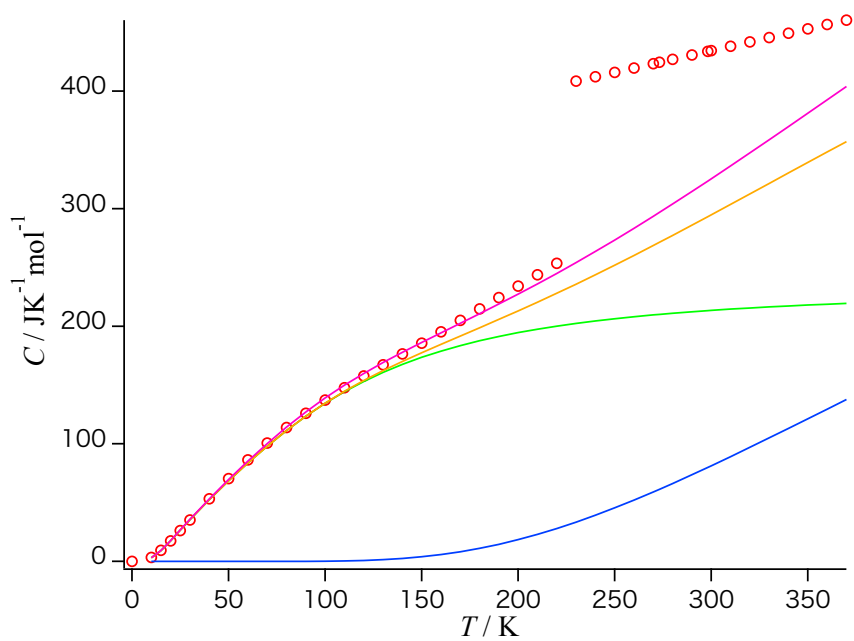


図 6-14 PTDL の熱容量の分子振動解析

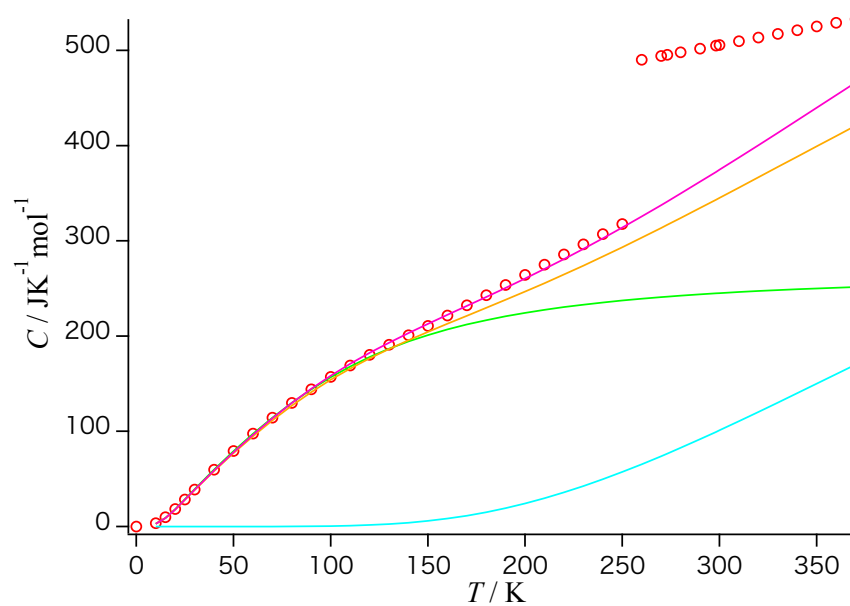


図 6-15 PPDL の熱容量の分子振動解析

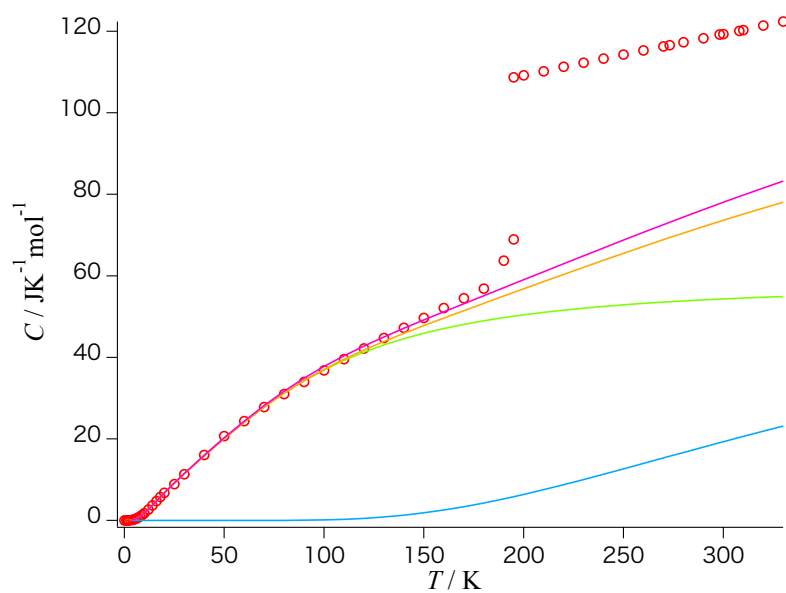


図 6-16 POM3 の熱容量の分子振動解析

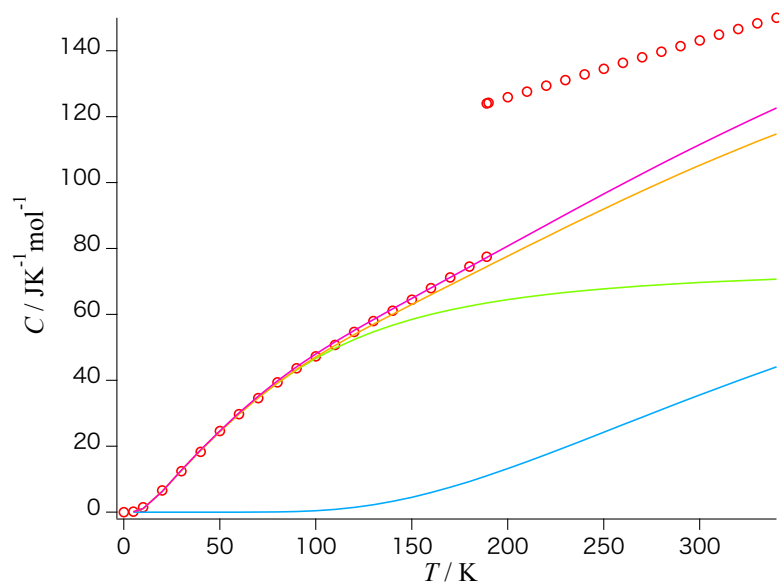


図 6-17 POM4 の熱容量の分子振動解析

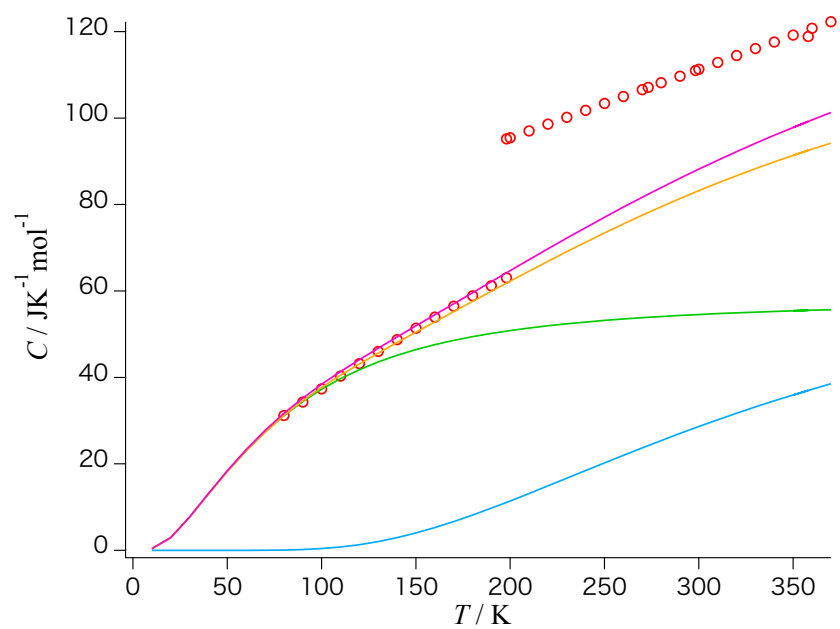


図 6-18 POP の熱容量の分子振動解析

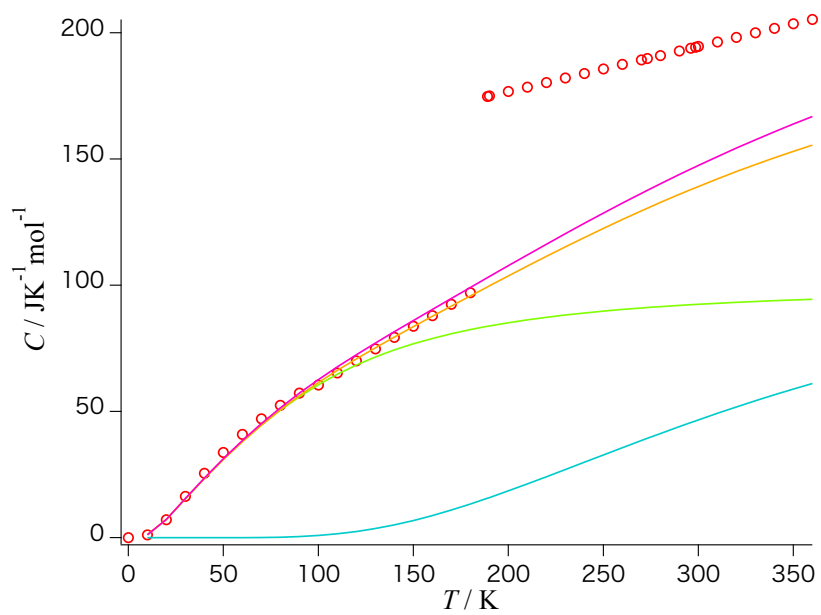


図 6-19 POMOM の熱容量の分子振動解

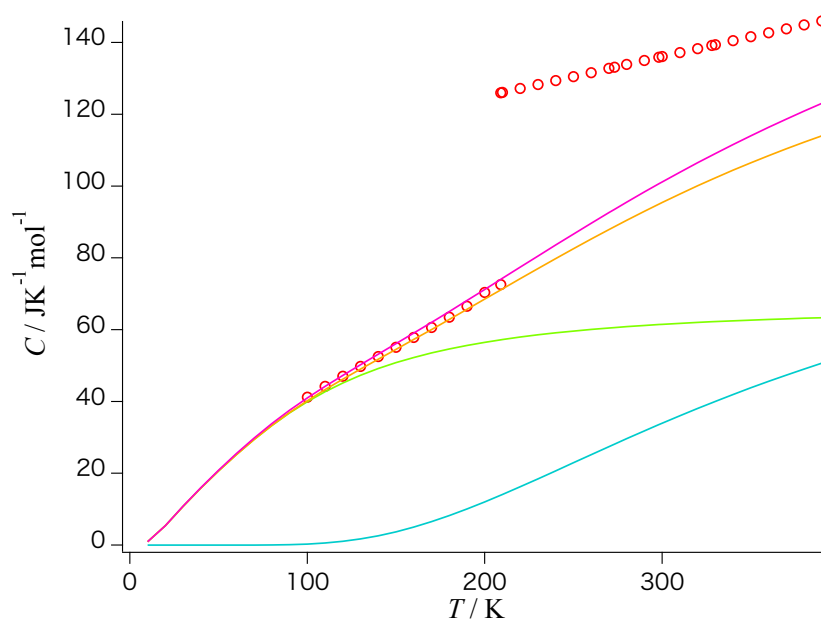


図 6-20 POMOE の熱容量の分子振動解析

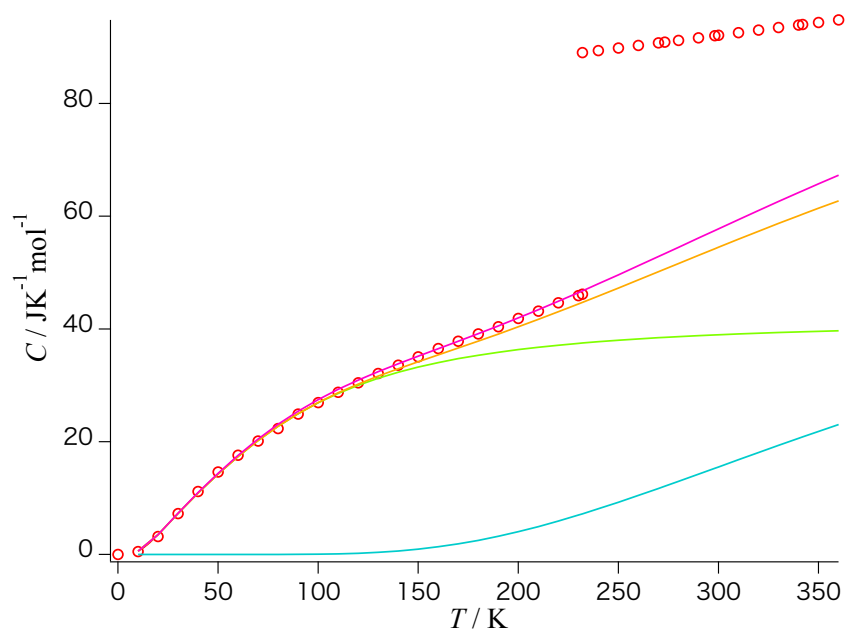


図 6-21 POE の熱容量の分子振動解析

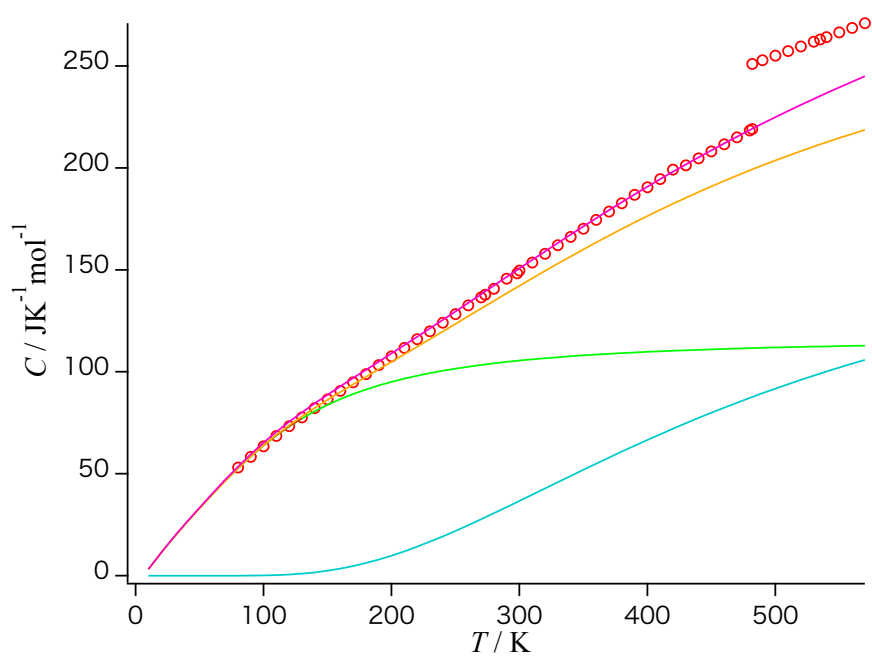


図 6-22 PODIMP の熱容量の分子振動解析



## 6.2.2 配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )の算出

次に、それぞれの高分子の配置熱容量を算出した。各高分子の  $C_{\text{config}}$  は、すでに分子振動解析によって得られている熱容量( $C_{p,\text{cal}}$ )[6-19,6-20]と、 $T_g$  以上の測定の熱容量( $C_p$ )との差をとることによって算出した。つまり、 $C_{\text{config}} = C_p - C_{p,\text{cal}}$  で表すことができる。

図 6-23 は 6 種類の直鎖状高分子(PBE、PMA、PHE、PIP、PVF、PP)について、図 6-24 は 8 種類のポリエステル類(PGL、PPL、PBL、PVL、PCL、PUDL、PTDL、PPDL)について、図 6-25 は 7 種類のポリ酸化物類(PO3M、PO4M、POP、POMOM、POMOE、POE、PODIMP)について、 $C_{\text{config}} = C_p - C_{p,\text{cal}}$  より算出した  $C_{\text{config}}$  の温度依存性を示している。

図 6-23 中のマークは、それぞれ○は PBE、□は PMA、△は PHE、×は PIP、◇は PVF、◇は PP の  $C_{\text{config}}$  を表している。図 6-24 中のマークは、それぞれ○は PGL、□は PPL、△は PBL、×は PVL、◇は PCL、◇は PUDL、◇は PTDL、▽は PPDL の  $C_{\text{config}}$  に対応している。また、図 6-25 中のマークは、それぞれ○は PO3M、□は PO4M、△は POP、×は POMOM、◇は POMOE、◇は POE、◇は PODIMP の  $C_{\text{config}}$  を表している。

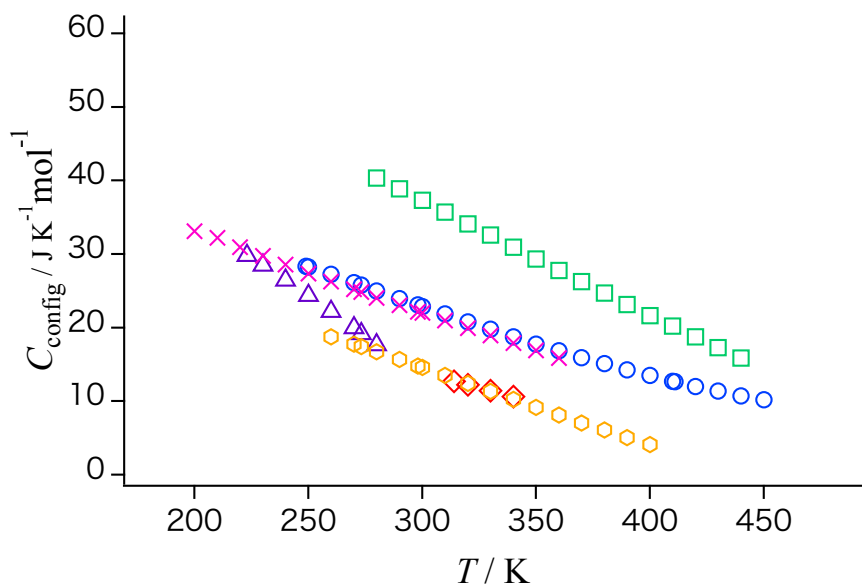


図 6-23 直鎖状高分子の配置熱容量の温度依存性

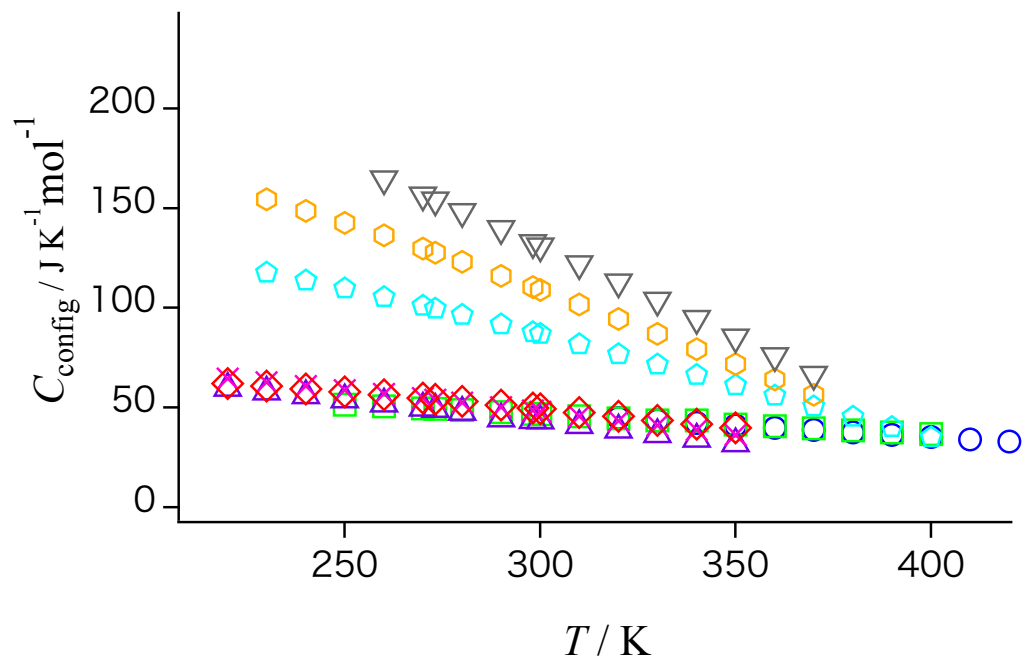


図 6-24 ポリエステル類の配置熱容量の温度依存性

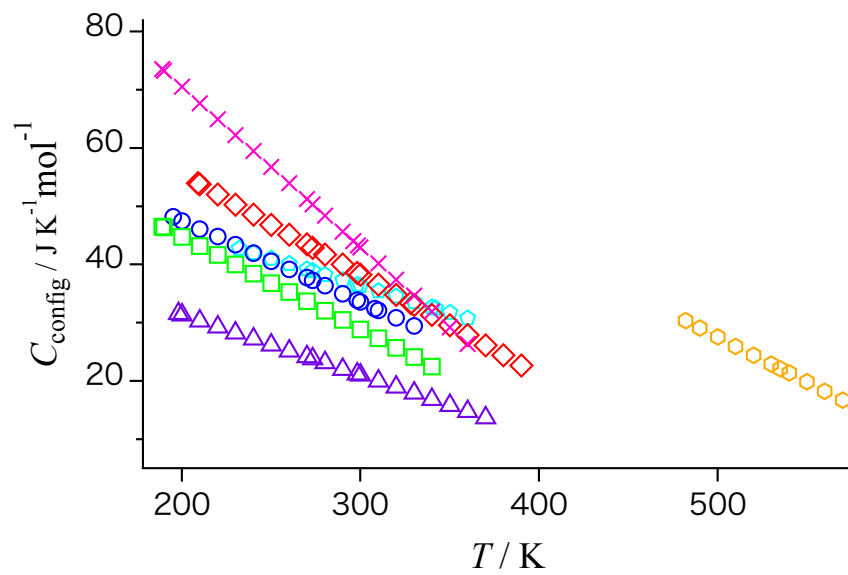


図 6-25 ポリ酸化物の配置熱容量の温度依存性

21 種類の高分子(炭素骨格からなる直鎖状高分子: 6 種類、ポリエステル類 : 8 種類、ポリ酸化物類 : 7 種類)のすべての配置熱容量は、温度の上昇とともに減少した。これは、第 5 章で示したポリイソブチレン、ポリスチレン、およびそのオリゴマー[6-17,6-21]や分子性ガラス[6-22,6-23]と同じ傾向であった。これらの結果から、分子振動解析に基づいて得られた配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )は、一般的に温度の上昇とともに減少することが分かった。

この配置熱容量の一般的な特徴が液体の熱容量の特性であることを考慮し、固体や気体の熱容量と比較して、配置エントロピーとの関係を考察した。固体とは違って液体は、時間とともに配置(分子の重心位置や、向き)を変える緩和運動や拡散運動を行う。平衡熱力学では時間は変数として含まれていないので、この緩和・拡散運動に対応する熱力学的な描像は、配置の数の増加と考える。固体状態では、系に加えられたエネルギーは振動運動に反映される。調和振動子に基づく Debye モデルや Einstein モデルは、固体の熱力学における内部エネルギーを表す基本理論で、この理論に基づいて振動の熱容量やエントロピーを計算することができる。固体状態では、振動している分子・原子の平均的な重心の位置は変わらない。したがって、統計力学におけるエントロピー定義式であるボルツマンの式  $S = k_B \ln W$  ( $k_B$ : ボルツマン定数)の関係において、重心の位置についての配置の数( $W$ )は 1、つまり配置エントロピーは 0 となる。その一方で、気体状態では原子・分子は理想的には自由に動くことができるため、理想気体の近似では配置に関する熱容量は一定になり、配置エントロピーは温度の 2 乗の逆数に比例して増加し、一定値に近づいていく。これら固体と気体の配置エントロピーの特徴を考慮に入れると、配置エントロピーから見た液体状態の特徴は、温度の上昇とともに配置熱容量は減少するので、固体から液体になった時点では温度上昇とともに急激に配置エントロピーが上昇するが、次第に増加率が小さくなって、ある一定値に近づいていくところにある。

分子性ガラスの結果として、文献[6-22]にこのような傾向が現れている。配置熱容量は、配置エントロピーを温度の対数で微分した量で表すことができる。つまり、配置エントロピーの温度対数依存性を表す曲線の接線の傾きを表している。配置エントロピーが高温極限で一定の値つまり、最大値になると、その接線の傾きは、温度が上がるにつれて減少し、0 に近づいていく。

第 5 章で述べたように  $C_{\text{config}}$  の温度依存性を再現する関数として、臨界点近傍を説明する Landau 理論に基づいた指数関数と対数関数を用いた[6-18]。Landau 理論に基づく  $C_{\text{config}}$  の温度依存性の式は以下ようになる。

$$C_{\text{config}} = a\varepsilon^{-\alpha} + b \quad (6-1)$$

$$C_{\text{config}} = A \log \varepsilon^{-1} + B \quad (6-2)$$

ここで、 $a$ 、 $\alpha$ 、 $b$ 、 $A$ 、 $B$  は定数で、 $C_{\text{config}}$  の回帰分析におけるフィッティングパラメータである。式(1)と式(2)は、それぞれ  $\varepsilon$  の指数関数と対数関数で表される。パラメータ  $\varepsilon$  は、式(3)のように温度と関係している。

$$\varepsilon = \frac{(T - T_k)}{T_k} \quad (6-3)$$

ここで、 $T_k$  は定数である。 $C_{\text{config}}$  変化の温度依存性は、 $\varepsilon$  の変化に対して式(6-1)または式(6-2)で表される。フィッティングパラメータの数は、 $T_k$  を含めて式(6-1)では 4 つ、式(6-2)では 3 つである。

また、図 6-26、図 6-27、図 6-28 は、21 種類の高分子の  $C_{\text{config}}$  を指数関数で回帰分析した結果である(式(6-1))。図 6-26、図 6-27、図 6-28 中のそれぞれのプロットは算出した  $C_{\text{config}}$  を示し、実線は回帰分析で最も合った曲線( $C_{\text{config,cal}}$ )を示している。また、図 6-29、6-30、6-31 には、 $C_{\text{config}}$  と  $C_{\text{config,cal}}$  の差の比率である誤差を示している[ $=(C_{\text{config}} - C_{\text{config,cal}})/C_{\text{config}}$ ]。

図 6-26、図 6-27、図 6-28 の各マークで表される物質は、図 6-22、図 6-23、図 6-24 と同じ物質を表している。図 6-26、図 6-27、図 6-28 より、21 種類の高分子の対数関数の誤差範囲は約 $\pm 4\%$ であった。21 種類の高分子に対する式(6-1)の指数関数の誤差範囲も、対数関数と同じ程度であった。つまり、対数関数と指数関数はこれら 21 種類もの高分子の  $T_g$  以上で生じる  $C_{\text{config}}$  をよく再現していた。

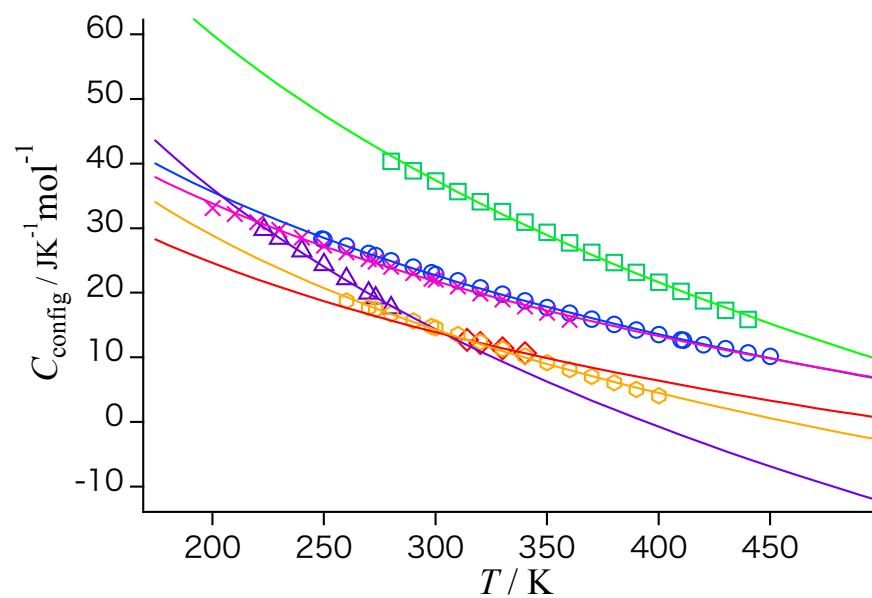


図 6-26 直鎖状高分子の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))

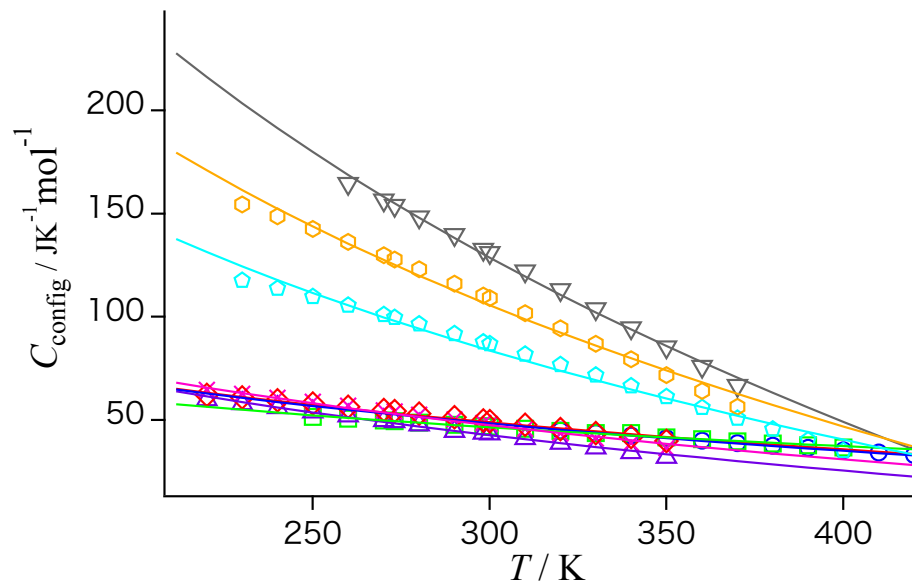


図 6-27 ポリエステル類の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))

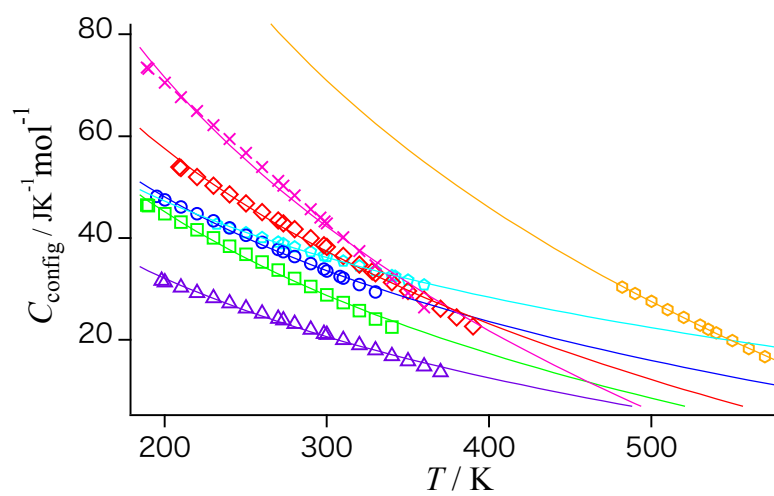


図 6-28 ポリ酸化物の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))

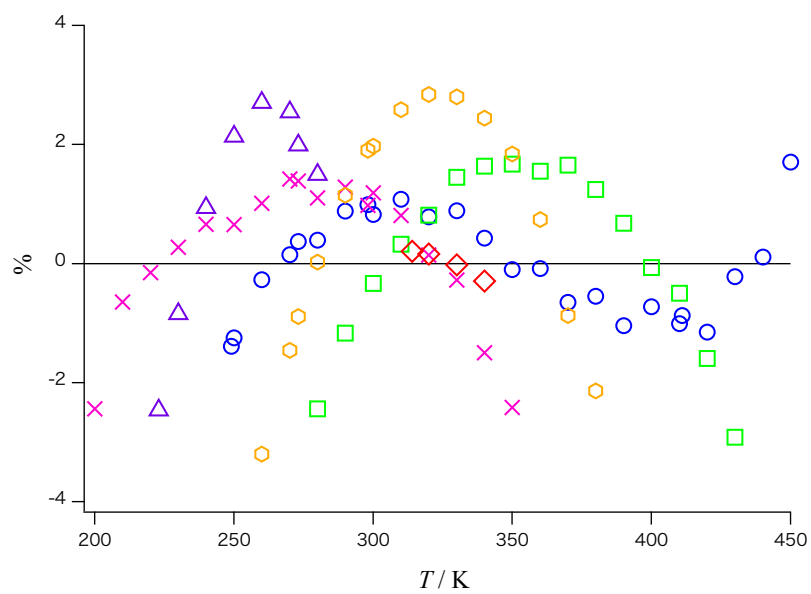


図 6-29 直鎖状高分子の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))と測定値の誤差

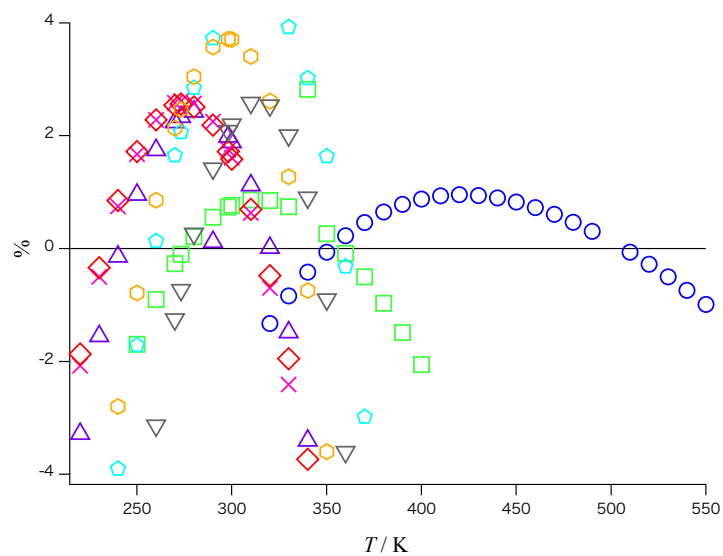


図 6-30 ポリエステルの配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))と測定値の誤差

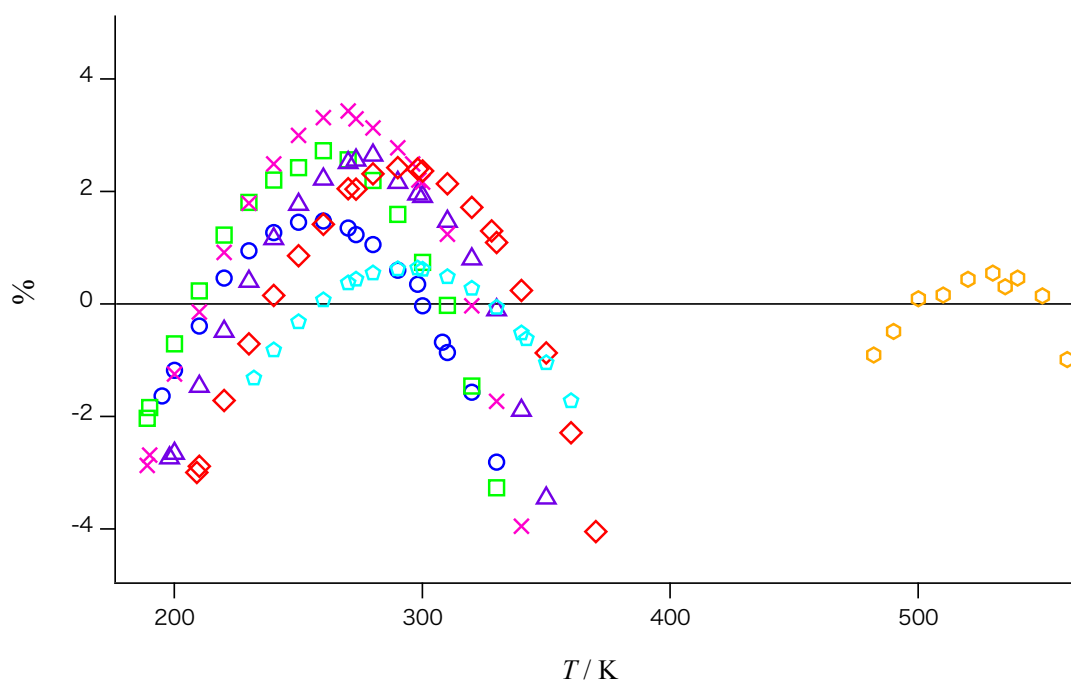


図 6-31 ポリ酸化物の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-1))と測定値の誤差

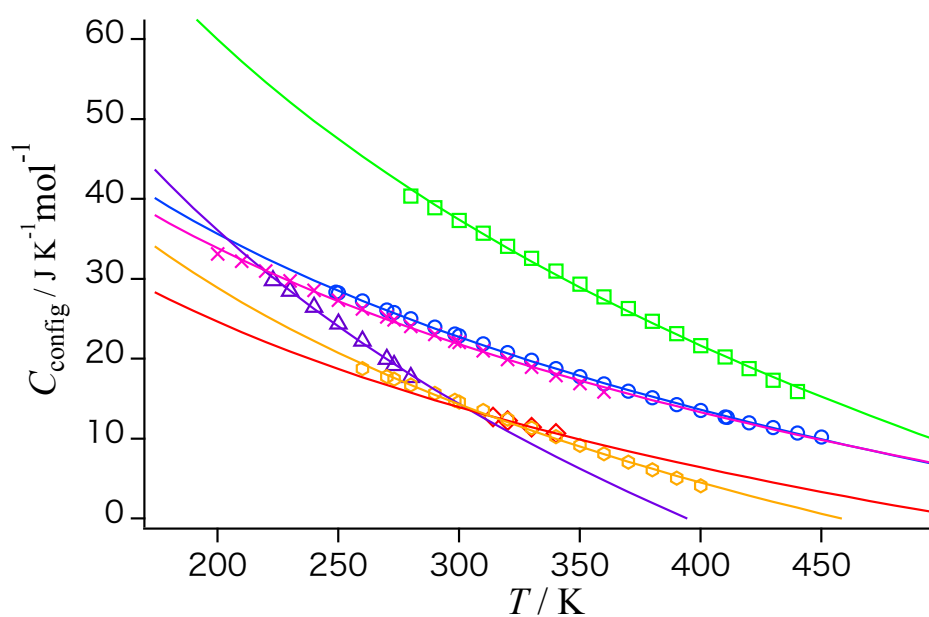


図 6-32 直鎖状高分子の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))

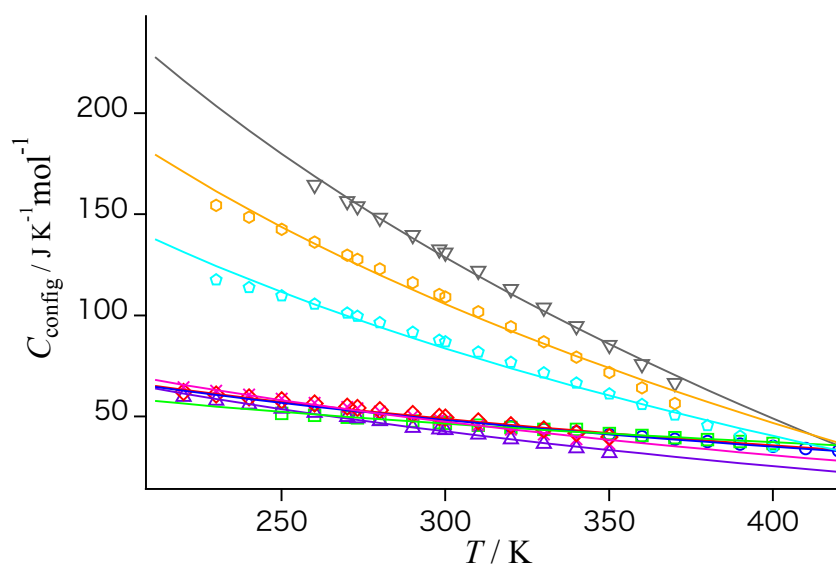


図 6-33 ポリエステルの配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))



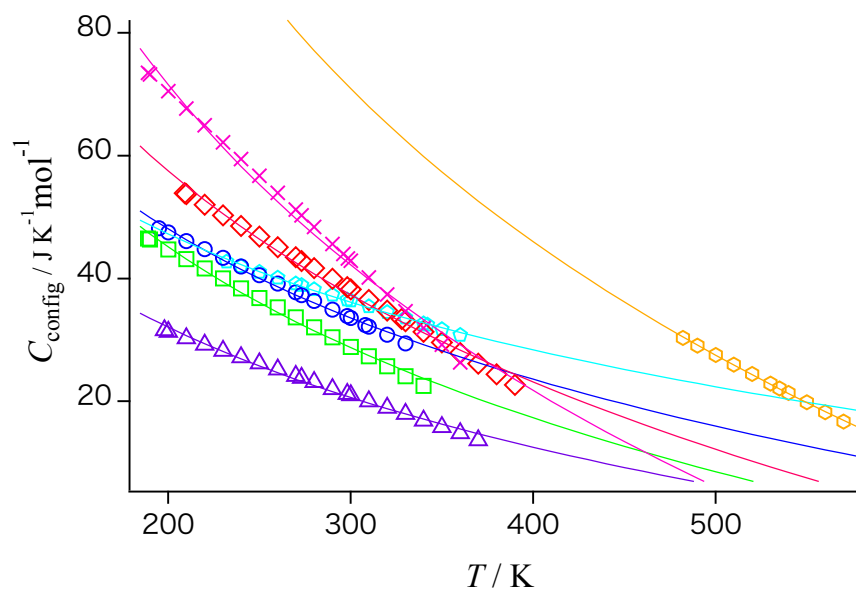


図 6-34 ポリ酸化物の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))

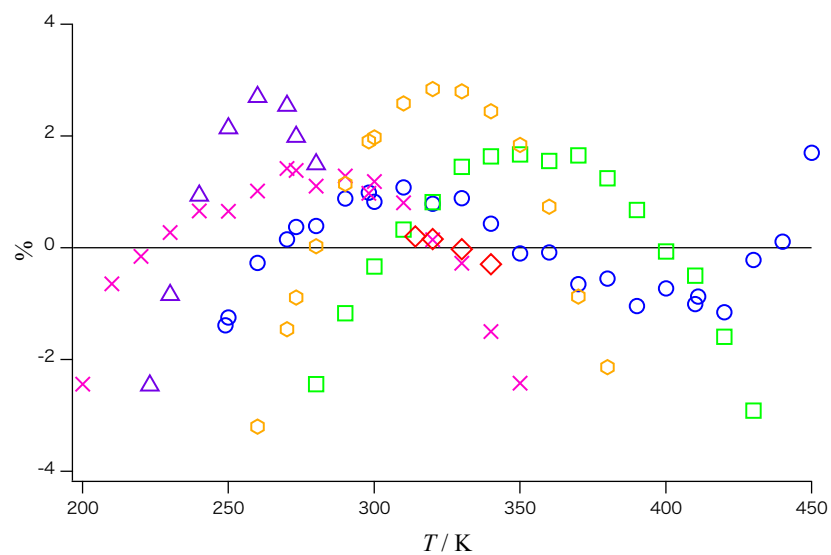


図 6-35 直鎖状高分子の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))と測定値の誤差

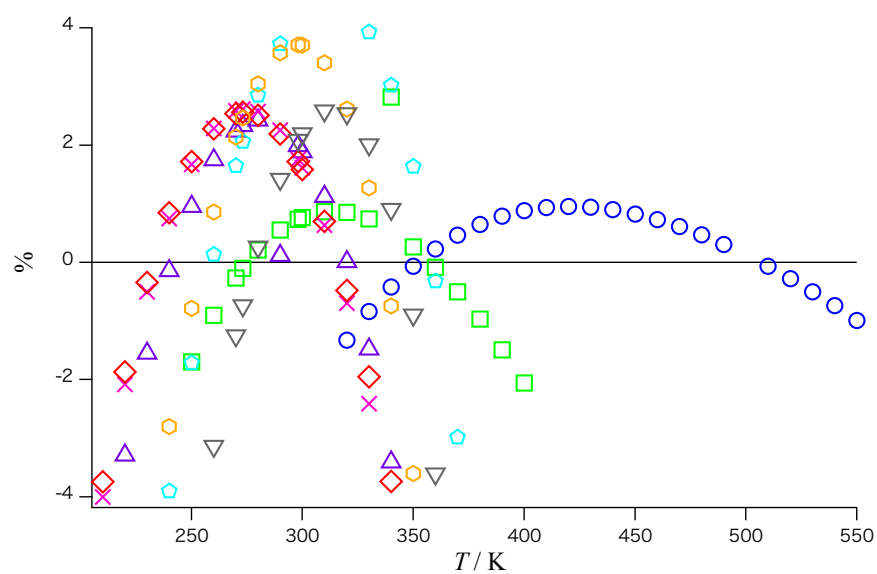


図 6-36 ポリエステルの配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))と測定値の誤差

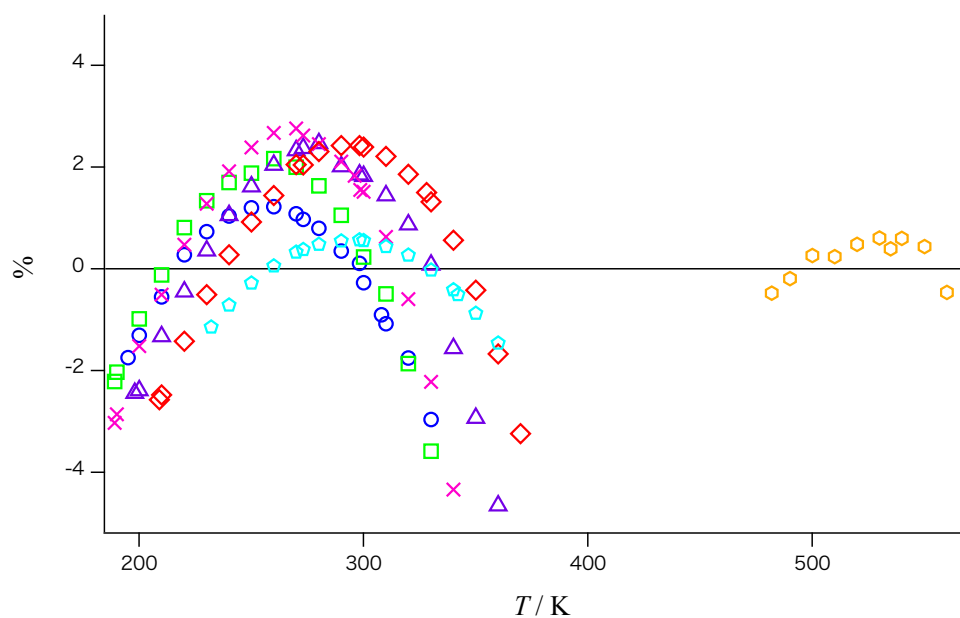


図 6-37 ポリ酸化物の配置熱容量の回帰分析結果(式(6-2))と測定値の誤差

回帰分析より得られたパラメータ値を、6種類の直鎖状高分子については表 6-4 に、ポリエステル類の 8 種類については表 6-5 に、ポリ酸化物類の 7 種類については表 6-6 にまとめた。

表 6-4 直鎖状高分子のフィッティングパラメータ

$a\varepsilon^{-\alpha} + b$	PBE	PMA	PHE	PIP	PVF	PP
$T_k$	4.876	3.888	12.22	2.265	1.861	3.919
$a$	386.6	735.6	409.7	411.8	418.8	453.7
$\alpha$	0.1546	0.1348	0.3274	0.1367	0.1094	0.1369
$b$	-182.4	-372.8	-131.1	-189.6	-226.4	-236.6

$A \log \varepsilon^{-1} + B$	PBE	PMA	PHE	PIP	PVF	PP
$T_k$	6.202	12.41	16.05	1.665	7.255	10.36
$A$	71.50	121.6	115.1	67.76	58.98	76.79
$B$	142.5	203.4	158.0	174.5	108.6	125.4

表 6-5 ポリエステル類のフィッティングパラメータ

$a\varepsilon^{-\alpha} + b$	PGL	PPL	PBL	PVL	PCL	PUDL	PTDL	PPDL
$T_k$	6.014	6.099	4.929	3.944	3.967	3.769	2.159	9.254
$a$	563.7	353.0	691.6	727.4	573.3	1976	3192	2661
$\alpha$	0.1499	0.1771	0.1668	0.1485	0.1488	0.1399	0.1117	0.2131
$b$	-266.1	-131.3	-306.8	-335.8	-253.0	-989.8	-1735	-1148

$A \log \varepsilon^{-1} + B$	PGL	PPL	PBL	PVL	PCL	PUDL	PTDL	PPDL
$T_k$	19.20	9.363	11.26	22.50	22.62	22.12	26.94	17.78
$A$	99.86	71.10	133.0	123.8	97.71	324.0	434.0	604.7
$B$	164.6	152.5	230.1	182.5	155.2	439.8	542.2	854.7

表 6-6 ポリ酸化物類のフィッティングパラメータ

$a\varepsilon^{-\alpha} + b$	PO3M	PO4M	POP	POMOM	POMOE	POE	PODIMP
$T_k$	2.246	2.598	2.456	2.266	2.680	5.403	47.54
$a$	515.0	558.5	404.6	1049	705.3	305.5	460.8
$\alpha$	0.1231	0.1289	0.1224	0.1201	0.1234	0.1741	0.4303
$b$	-251.1	-274.5	-204.3	-541.9	-357.1	-116.1	-147.2

$A \log \varepsilon^{-1} + B$	PO3M	PO4M	POP	POMOM	POMOE	POE	PODIMP
$T_k$	20.51	15.35	4.750	13.68	6.794	10.64	58.11
$A$	75.23	87.37	63.82	157.2	111.4	60.36	165.8
$B$	119.0	139.6	135.1	249.9	219.5	122.8	173.6

### 6.3 参考文献

- [6-1] F. S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, Thermodynamic functions of linear high polymers: part I—polyoxymethylene, *Polymer*, 3 (1962) 263-321.
- [6-2] I. B. Rabinovich, B. V. Lebedev, Thermodynamics of vinyl monomers and polymers. V. Measurement of heat capacity and a calculation of the thermodynamic functions of poly (methyl acrylate), poly-(methyl methacrylate), poly (methacrylamide), poly ( $\alpha$ -methylstyrene) and poly (vinyl alcohol), *Tr. Khim. Tekhnol.*, 2 (1967) 36.
- [6-3] J. Bourdariat, A. Berton, J. Chaussy, R. Isnard, J. Odin, Influence of cooling rate on the heat capacity and thermal transitions of amorphous polyhexene-1, *Polymer*, 14 (1973) 167-170.
- [6-4] S. S. Chang, A. B. Bestul, Heat capacities of cis-1, 4-Polyisoprene from 2 to 360 K, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.*, 75A (1971) 113-120.
- [6-5] W. K. Lee, C. L. Choy, Heat capacity of fluoropolymers, *J. Polym. Sci.*, 13 (1975) 619-635.
- [6-6] B. V. Lebedev, A. A. Evstropov, E. G. Kiparisova, V. I. Belov, Thermodynamics of glycolide, polyglycolide and glycolide polymerization process in temperature-range 0–550 °K, *Vysokomol. Soedin A*, 20 (1978) 29-37.
- [6-7] B. Lebedev, A. Yevstropov, Thermodynamic properties of polylactones, *Makromol. Chem.*, 185 (1984) 1235-1253.
- [6-8] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. II. Heat capacity of poly(oxacyclobutane),  $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$ , between 1.4 and 330°K., *Polym. J.*, 5 (1973) 11-24.
- [6-9] S. Yoshida, H. Suga, S. Seki, Thermodynamic studies of solid polyethers. III. Poly(tetrahydrofuran),  $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$ , *Polym. J.*, 5 (1973) 25-32.
- [6-10] R. H. Beaumont, B. Clegg, G. Gee, J. B. M. Herbert, D. J. Marks, R. C. Roberts, D. Sims, Heat capacities of propylene oxide and of some polymers of ethylene and propylene oxides, *Polymer*, 7 (1966) 401-417.
- [6-11] G. A. Glegg, D. R. Gee, T. P. Melia, Thermal properties of an ethylene/1-butene block copolymer, *Macro. Chem. Phys.*, 132 (1970) 203-207.
- [6-12] G. A. Clegg, T. P. Melia, Thermodynamics of polymerization of heterocyclic compounds part V. The heat capacity, entropy, enthalpy and free energy of 1,3-dioxolan and poly-1,3-dioxolan, *Polymer*, 10 (1969) 912-922.
- [6-13] F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'reilly, Thermodynamic properties of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.*, 6 (1968) 1141-1148.

- [6-14] M. Yokota, K. Sugane, I. Tsukushi, M. Shibata, Evaluation of the heat capacity of amorphous polymers composed of a carbon backbone below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 765-774.
- [6-15] M. Yokota, I. Tsukushi, Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1103-1111.
- [6-16] M. Yokota, I. Tsukushi, Prediction of the heat capacity of main-chain-type polymers below the glass transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1113-1120.
- [6-17] E. Nishiyama, M. Yokota, I. Tsukushi, Estimation of the configurational heat capacity of polyisobutylene, isobutane and 2,2,4-isomethylpentane above the glass transition temperature, *Polym. J.*, 53 (2021) 1031-1036.
- [6-18] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. S. Lewis, V. V. Palciaus, M. Rayl, J. Swift, D. Aspens, J. Kane, Static phenomena near critical point: theory and experiment, *Rev. Mod. Phys.*, 39 (1967) 395-431.
- [6-19] M. Yokota, K. Sugane, I. Tsukushi, M. Shibata, Evaluation of the heat capacity of amorphous polymers composed of a carbon backbone below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 765-774.
- [6-20] M. Yokota, I. Tsukushi, Heat capacities of polymer solids composed of polyesters and poly(oxide)s, evaluated below the glass-transition temperature, *Polym. J.*, 52 (2020) 1103-1111.
- [6-21] E. Nishiyama, M. Yokota, I. Tsukushi, Analysis of the configurational heat capacity of polystyrene and its monomer and oligomer above the glass transition temperature, *Polym. J.*, 54 (2021) 33-39.
- [6-22] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, T. Matsuo, Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene: thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1605-1609.
- [6-23] S. Tatsumi, S. Aso, O. Yamamuro, Thermodynamic study of simple molecular glasses: universal features in their heat capacity and the size of the cooperatively rearranging regions, *Phys. Rev. Lett.*, 109 (2012) 045701.

## 総括

本論文はトップロード方式により、測定準備やサンプルのセットを簡便にし、冷凍機を取り付けることによって、液体窒素や液体ヘリウムのような寒剤の補充が不要な、トップロード方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発を行った。また、冷凍機を取り付けたことによって、液体窒素の沸点(77K)以下の温度を長時間、安定した状態を保つことができ、最近、価格が高騰している液体ヘリウムを寒剤として使用しないため、コスト面でもメリットがある。そして、サンプルセットを簡便化し、寒剤の補充が不要であることにより、今までは限られた人でしか扱うことができなかったが、多くの人に断熱型熱量計での測定がしやすくなり、装置の汎用化に少し近づいた。

そして、開発をした断熱型熱量計で、空セルと標準サンプルとして用いられる安息香酸の熱量測定をし、性能評価を行った。精度は 20～50K で±0.8%、50～130K で±0.3%、130K～300K で±0.2%であり、従来の断熱型熱量計とほぼ同等の精度であった。熱容量データの偏差(確度)は、20～100 K で約±1.1%、100～300 K で約±0.9%であり、従来の断熱型熱量計の確度と比較して、多少、悪い確度となった。しかし、熱容量の絶対値を測定できる熱量計としては確度で、一般的に使用されている DSC と比較すると 1 桁ほど小さな値であった。

開発した断熱型熱量計を用いて、分子量の異なるアモルファスポリスチレンの熱容量測定をした。この測定結果と高分子量のポリスチレン(h-PS)、ポリスチレンのモノマーであるエチルベンゼンの熱容量から、分子振動解析を用いてガラス転移温度( $T_g$ )以下の熱容量を再現した。そして、 $T_g$  以上で観測される熱容量の増加部分、つまり、配置熱容量( $C_{\text{config}}$ )を算出した。算出した  $C_{\text{config}}$  は、いずれも温度の上昇に伴って減少する傾向を示した。この傾向は今までに知られている、単純な分子構造をもつ分子性ガラスと同じ傾向であった。配置エントロピー( $S_{\text{config}}$ )と  $C_{\text{config}}$  の関係より、高温極限では、物質中の分子の配向が体積一定の中では、最大になるため、温度が上昇するにつれて配置熱容量が減少し、一定値に近づくことは妥当であると考えられる。

ポリスチレン類と同様の解析方法で、ポリイソブチレン類(ポリイソブチレン、イソブチレン、2,2,4-イソメチルペンタン)、6 種類の直鎖状高分子、8 種類のエステル類高分子、7 種類の酸化物類高分子の文献の熱容量より、 $C_{\text{config}}$  を算出した。そして、 $C_{\text{config}}$  が温度上昇に伴い減少する傾向が、一般的な性質であることを明らかにした。本論文で解析を行った、ポリスチレン系、ポリイソブチレン系、6 種類の直鎖状高分子、8 種類のエステル類高分子、7 種類の酸化物類高分子の  $C_{\text{config}}$  の温度依存性は Landau 理論に基づいて、指数と対数の関数で表せることを示した。温度の上昇とともに配置熱容量は減少し、次第に減少率が小さくなり、ある一定値に近づいていく傾向が見られた。しかし、現段階で各パラメータの物

理的な意味はわかっていない。本論文で回帰分析した指数関数と対数関数は、ただ単に  $C_{\text{config}}$  を再現することができる実用的な関数であるという段階にとどまっている。 $C_{\text{config}}$  を再現する関数やパラメーターに物理的な意味を与えること、そして、 $C_{\text{config}}$  を明確に物理的な意味で再現する新しい関数を提案することが今後の課題であると考えている。これらの結果は、 $T_g$  以上の物性やガラス転移について理解することにつながり、将来的には新しい物質を作る際の指標になると考えている。また、パラメーターの物理的な意味や再現する関数を見いだすことができれば、液体状態の物性を理解することにつながる。多くの高分子化合物では、ガラス転移温度を境にして物性が大きく変化するため、液体の熱容量や配置熱容量を知ることによって、 $T_g$  以上の物性の制御が可能になり、成型時の温度設定や熱容量の予測、液体状態の分子設計、より精度の高い材料創成の指標になると考えられる。



## 謝辞

本研究を円滑に行うにあたって筑紫格教授の適切なご指導、ご鞭撻によるものです。厚く御礼申し上げます。丁寧なご指導を賜り、非常に感謝しております。また、論文提出期限が迫り、心配と不安な時期に励ましのお言葉をいただき、勇気付け、論文執筆に前向きに取り組むことができるよう心強く支えてくださいました。

本論文の審査にあたり有益な助言をいただきました、柴田充弘教授、松澤秀則教授、寺本直純教授、柴田裕史教授に深く感謝いたします。

そして、本研究に携わった皆様、ご協力いただいた諸氏、諸兄の方々にもこの場を借りて、感謝の意を表すとともに厚く御礼申し上げます。

## 研究業績

[学位論文を構成する有審査論文 (4 報)]

[1] Eri Nishiyama, Itaru Tsukushi, Jun Fujimura, Marika Yokota

“Construction of a top-loading adiabatic calorimeter equipped with a refrigerator”,

*Thermochimica Acta*, 692, (2020.10) 178751-1 – 178751-8

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178751> [8pages]

First Online : 15 August 2020 (2020.8.15)

(Impact factor : 3.115)

[2] Eri Nishiyama, Marika Yokota, Itaru Tsukushi

“Estimation of the Configurational Heat Capacity of Polyisobutylene, Isobutane and 2,2,4-Isomethylpentane above the Glass Transition Temperature”

*Polymer Journal*, 53 (9), (2021.9.5) 1031-1036

<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00503-0> [6pages]

First Online : 7 June 2021 (2021.6.7)

(Impact factor : 3.080)

[3] Eri Nishiyama, Marika Yokota, Itaru Tsukushi

“Analysis of the configurational heat capacity of polystyrene and its monomer and oligomer above the glass transition temperature”

*Polymer Journal*, 54 (1), (2021.1.5) 33-39

<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00554-3> [6pages]

First Online : 22 September 2021 (2021.9.22)

(Impact factor : 3.080)

[4] Eri Nishiyama, Marika Yokota, Itaru Tsukushi

“Configurational Heat Capacity of Various Polymers above the Glass Transition Temperature”

*Polymer Journal*, 54 (3), (2022.3.5) 259-267

<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00582-z> [9pages]

First Online : 25 November 2021 (2021.11.25)

(Impact factor : 3.080)

[副論文(3報)]

[1] Jun Fujimura, Eri Nishiyama, Itaru Tsukushi, Mitsuhiro Shibata

“Enthalpy relaxation of low-molecular-weight amorphous styrene oligomers measured with an adiabatic calorimeter”

*The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(5), (2019.3) 2813-2817

<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7604-1> [5pages]

First Online : 13 August 2018 (2018.8.13)

[2] Jun Fujimura, Minato Sugisaki, Eri Nishiyama, Masanobu Takatsuka, Kaito Sasaki, Naoki Shinyashiki, Itaru Tsukushi

“Evaluation of the relaxation time for the amorphous styrene oligomer PS A-500 obtained from various measurement methods near the glass-transition temperature”

*Thermochimica Acta*, 672, (2019.2) 101-106

<https://doi.org/10.1006/j.tca.2018.12.017> [6pages]

First Online : 21 December 2018 (2018.12.21)

[3] Marika Yokota, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi

“Excess heat capacity for low-molecular-weight amorphous polystyrene below the glass-transition temperature : influence of end groups”

*Polymer Journal*, 52 (6), (2020.6) 575-580

<https://doi.org/10.1038/s41428-020-0310-4> [6pages]

First Online : 10 February 2020 (2020.2.10)

[学術雑誌などまたは商業誌における解説、総説(1 件)]

[1]筑紫格, 西山枝里, 藤村順, 横田麻莉佳, “冷凍機付トップローディング式断熱型熱量計の開発”, *Netsu Sokutei*, 42 (4), (2015.10) 130-134

[国際会議発表(9 件)]

[1] Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Marika Yokota, Itaru Tsukushi,

“Evaluation of thermodynamic fragility from heat capacity”

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA (2015.12).

[2] Jun Fujimura, Eri Nishiyama, Itaru Tsukushi,

“Direct observation of enthalpy relaxation at around glass transition temperature”

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA (2015.12).

[3] Marika Yokota, Jun Fujimura, Eri Nishiyama, Itaru Tsukushi,

“Analysis of amorphous styrene oligomer using an adiabatic calorimeter as an ultralow frequency spectrometer”

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA (2015.12).

[4] Jun. Fujimura, Eri. Nishiyama, Shotaro. Kimura, Itaru. Tsukushi,

“Enthalpy relaxation of amorphous polystyrene and polyisobutylene”

The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, JAPAN (2016.12).

[5] Marika Yokota, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi,

“Heat capacity analysis of amorphous polyisobutylene based on molecular vibrations”

The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, JAPAN (2016.12).

[6] Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Marika Yokota, Itaru Tsukushi,  
“Molecular weight dependence of thermodynamic fragility for amorphous styrene oligomer”  
2016 International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry Congress (ICTAC 2016),  
Orlando, Florida, USA (2016.8).

[7] Jun Fujimura, Minato Sugisaki, Marika Yokota, Eri Nishiyama, Itaru Tsukushi,  
“Relaxation Phenomenon of Amorphous Styrene Oligomers by TMDSC at Around Glass Transition  
Temperature”  
The 8th International and 10<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimeter and Thermal Analysis  
(CAT-2017), Fukuoka University, Fukuoka, JAPAN (2017.11).

[8] Marika Yokota, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Itaru Tsukushi,  
“Influence of Molecular Structure of Amorphous Polymers on Heat Capacity Below Glass  
Transition Temperature”  
The 8th International and 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimeter and Thermal Analysis  
(CAT-2017), Fukuoka University, Fukuoka, JAPAN (2017.11).

[9] Eri Nishiyama  
“Construction of a Top-loading adiabatic calorimeter equipped with a refrigerator”  
International Symposium on Thermal and Entropic Science for Young Thermodynamics  
(ISTES-YT-2021), Online (2021.6)

国内学会発表(32 件)

[1]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、熱測定から評価したアモルファスポリスチレンの熱力学的フラジリティー、第62回高分子討論会、金沢大学、石川 (2013.9)

[2]西山枝里、佐藤陽子、筑紫格、トップロード方式による冷凍機付断熱型熱量計の開発、第49回熱測定討論会、千葉工業大学、千葉 (2013.11)

[3]藤村順、西山枝里、横田麻莉佳、筑紫格、断熱型熱量計によるアモルファスポリスチレンのエンタルピー緩和測定(Ⅰ)、第63回高分子討論会、長崎大学、長崎 (2014.9)

[4]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、ポリスチレン熱容量の分子振動による解析(Ⅰ)、第63回高分子討論会、長崎大学、長崎 (2014.9)

[5]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファスポリスチレンの熱力学的フラジリティーの分子量依存Ⅰ、第50回記念熱測定討論会、大阪大学、大阪 (2014.9)

[6]西山枝里、小野亮介、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファスポリスチレンにおけるフラジリティーの分子量依存性Ⅰ、第64回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、北海道 (2015.5)

[7]藤村順、西山枝里、筑紫格、断熱型熱量計を用いたアモルファスポリスチレンのエンタルピー緩和測定における分子量依存性、第64回高分子学会年次大会、札幌コンベンションセンター、北海道 (2015.5)

[8]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマーにおける熱力学的フラジリティーの分子量依存、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2015.7)

[9]藤村順、西山枝里、筑紫格、断熱型熱量計によるアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2015.7)

[10]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマー熱容量の低温における分子振動解析、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2015.7)

[11]藤村順、西山枝里、筑紫格、断熱型熱量計を用いたアモルファスポリスチレンのエンタルピー緩和測定における分子量依存性(Ⅱ)、第64回高分子討論会、東北大学、宮城 (2015.9)

[12]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマーの低温熱容量の解析、第64回高分子討論会、東北大学、宮城 (2015.9)

[13]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファスポリスチレンの熱力学的フラジリティーの分子量依存、第51回熱測定討論会、東京電機大学、埼玉 (2015.10)

[14]藤村順、西山枝里、筑紫格、断熱型熱量計を用いたアモルファスポリスチレンのエンタルピー緩和測定における分子量依存性、第51回熱測定討論会、東京電機大学、埼玉 (2015.10)

[15]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファススチレンオリゴマー熱容量のガラス転移温度以下における分子振動解析、第51回熱測定討論会、東京電機大学、埼玉 (2015.10)

[16]西山枝里、木村翔太郎、藤村順、筑紫格、アモルファスポリイソブチレンにおける熱力学的フラジリティー、第65回高分子学会年次大会、神戸国際展示場、兵庫 (2016.5)

[17]藤村順、木村翔太郎、西山枝里、筑紫格、断熱型熱量計を用いたアモルファスポリイソブチレンのエンタルピー緩和、第65回高分子学会年次大会、神戸国際展示場、兵庫 (2016.5)

[18]横田麻莉佳、木村翔太郎、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファスポリイソブチレン熱容量の分子振動解析、第65回高分子学会年次大会、神戸国際展示場、兵庫 (2016.5)

[19]西山枝里、木村翔太郎、藤村順、筑紫格、ガラス転移点近傍の熱容量測定より評価したアモルファスポリイソブチレンの熱力学的フラジリティー、第52回熱測定討論会、徳島大学、徳島 (2016.9)

[20]藤村順、木村翔太郎、西山枝里、筑紫格、アモルファス高分子(ポリスチレンおよびポリイソブチレン)のエンタルピー緩和の比較、第52回熱測定討論会、徳島大学、徳島 (2016.9)

[21]横田麻莉佳、木村翔太朗、西山枝里、藤村順、筑紫格、アモルファス状態にある鎖状高分子(ポリイソブチレン)熱容量の分子振動解析、第52回熱測定討論会、徳島大学、徳島 (2016.9)

[22]西山枝里、横田麻莉佳、牧野春花、藤村順、筑紫格、アモルファスポリスチレンの協同的再配向領域(CRR)の分子量依存、第66回高分子討論会、愛媛大学、愛媛 (2017.9)

[23]藤村順、杉寄南斗、横田麻莉佳、西山枝里、筑紫格、ガラス転移近傍での種々の測定法によるアモルファススチレンオリゴマーの緩和現象、第66回高分子討論会、愛媛大学、愛媛 (2017.9)

[24]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、異なる側鎖が与えるアモルファス高分子熱容量への影響、第66回高分子討論会、愛媛大学、愛媛 (2017.9)

[25]西山枝里、横田麻莉佳、増田俊幸、牧野春花、藤村順、筑紫格、アモルファスポリイソブチレンの協同的再配向領域(CRR)の評価およびフラジリティーとの関係、第53回熱測定討論会、福岡大学、福岡 (2017.11)

[26]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファス高分子における熱力学的フラジリティーと協同的再配向領域、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2018.5)

[27]藤村順、横田麻莉佳、杉寄南斗、西山枝里、筑紫格、種々の測定で観測したアモルファススチレンオリゴマーの緩和現象、東京大学物性研究所短期研究会、東京大学、千葉 (2018.5)

[28]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、アモルファスポリスチレンとアモルファスポリイソブチレンにおける熱力学的フラジリティーと協同的再配向領域(CRR)との関係、第67回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)

[29]藤村順、杉寄南斗、横田麻莉佳、西山枝里、筑紫格、種々の測定法によるアモルファススチレンオリゴマーのガラス転移近傍でのダイナミクス、第67回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)



[30]西山枝里、藤村順、横田麻莉佳、筑紫格、ガラス転移点近傍の熱容量より評価した分子量の異なるアモルファス高分子の熱力学的フラジリティーと協同的再配向領域(CRR)との関係、第54回熱測定討論会、東京工業大学、神奈川 (2018.10)

[31]藤村順、杉寄南斗、横田麻莉佳、西山枝里、筑紫格、様々な測定で観測した低分子量アモルファススチレンオリゴマーのガラス転移近傍の緩和現象、第54回熱測定討論会、東京工業大学、神奈川 (2018.10)

[32]横田麻莉佳、西山枝里、藤村順、筑紫格、分子量が異なるアモルファススチレンオリゴマーにおけるガラス転移温度以下の熱容量の振動解析、第68回高分子討論会、福井大学、福井 (2019.9)