

千葉工業大学

博士学位論文

アモルファススチレンオリゴマーの
エンタルピー緩和現象の研究

令和元年 9 月

藤村 順

要 旨

アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和現象の研究

学位論文の要旨

本論文は、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の温度依存性および種々の測定法より観測した緩和現象の結果からエンタルピー緩和現象の特徴について記述したものであり4章で構成される。

断熱型熱量計を用いたアモルファス試料のエンタルピー緩和は、今まで分子性ガラスのような分子構造の単純な物質については、研究されてきた。しかし、断熱型熱量計を用いて、アモルファス高分子のエンタルピー緩和を直接測定した例はない。そこで、我々は高分子性を意識しながらアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和を測定することによって、アモルファス（ガラス）状態の緩和現象の普遍的な特徴およびアモルファス高分子に固有な特徴を明らかにすることを目指した。さらに、アモルファス（ガラス）状態や過冷却液体のダイナミクスについての定量的な知見を得たいと考えた。これまで、アモルファス（ガラス）状態は、ガラス転移近傍で緩和・拡散的な運動を起こすことが知られており、その運動が測定のタイムスケールに入ってくることにより緩和現象が観測できる。この緩和現象は主に誘電緩和や粘弾性測定などによって観測されてきた。ガラス転移現象は、動的な変化にその本質があり、しかも物理量によっては相転移現象ほど大きな値の変化がない。そのために、ガラス転移現象のメカニズムを理解するには、転移に伴って変化する物理量を今まで主に用いられてきた測定手段ばかりでなく、広い空間領域と時間スケールにわたって検討する必要がある。本論文では、第1章でガラス状態の概要について説明し、第2章ではガラス転移近傍における緩和現象の種々の測定方法について述べた。第3章で、断熱型熱量計を用いて分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマーのガラス転移点近傍におけるエンタルピー緩和を直接測定し、ガラス転移温度(T_g)での分子量に依存した緩和について評価および考察を行った。第4章では、アモルファススチレンオリゴマーのガラス転移近傍における緩和現象について、温度変調DSC(TMDSC)および動的光散乱(DLS)などの種々の測定より得られる緩和時間から、断熱型熱量計で測定したエンタルピー緩和との関連性について評価および考察を行った。

第1章は序論であり、ガラス転移現象における研究について総括し、その結果をもとに、アモルファススチレンオリゴマーの緩和現象の研究における経緯および本研究の目的について述べている。

第2章では、ガラス転移近傍で観測される緩和現象を測定する際に、本研究で用いた

装置である断熱型熱量計、温度変調 DSC(TMDSC)、動的光散乱(DLS)、粘弾性測定装置、誘電緩和測定装置の原理および測定方法について述べた。また各測定手法から得られるガラス転移近傍の緩和現象がどのように観測されるのかを示した。

第 3 章では、分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマー(PSA-300, PSA-500, PSA-1000)について、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度(T_g)近傍で断熱条件下における試料温度の時間変化(温度ドリフト速度)の測定を行い、その結果から、エンタルピー緩和速度および配置エンタルピー緩和量の算出を行った。温度ドリフト速度の温度依存性は PSA-300 について、ガラス転移温度(T_g)近傍で急冷および徐冷試料で測定を行った。急冷試料でのエンタルピー緩和速度は、それぞれの 3 つの試料で発熱およびそれに続く吸熱を観測した。また徐冷試料ではガラス転移温度(T_g)近傍で最大の吸熱を観測した。測定結果より算出したアモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量は PSA-300, PSA-500, PSA-1000 について、それぞれ 0.77kJ mol^{-1} 、 3.5kJ mol^{-1} および 1.6kJ mol^{-1} であり、従来の研究より得られている分子性ガラスに比べて、大きな配置エンタルピー緩和量であることが明らかになった。また今回得られた結果から、分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマーの配置エンタルピー緩和量は、単純な分子量依存性を示さないことが明らかになった。

第 4 章では、アモルファススチレンオリゴマーの PSA-500 について、断熱型熱量計、TMDSC、DLS、粘弾性測定および誘電緩和を用いて、ガラス転移温度(T_g)近傍での緩和現象を観測した結果について述べた。DLS より観測された緩和時間および T_g 以下の断熱型熱量計で得られた緩和時間を除いて、各測定から評価された緩和時間は、広い時間スケール($10^{-6}\sim 10^2\text{s}$)にわたって同じ温度依存性を示した。このことより、断熱型熱量計、TMDSC で観測された T_g 以上のエンタルピー緩和は、粘弾率および誘電緩和の原因であるといわれていて、ガラス転移に直接関連する α 緩和過程に起因することを明らかにした。DLS を用いて観測された緩和現象は、緩和時間の散乱ベクトル依存性から単純拡散であることが示された。 T_g 未満の断熱型熱量計を用いて観察されたエンタルピー緩和現象は、 α 緩和過程に起因するが、熱力学的非平衡状態で測定されたため、他の α 緩和過程とは異なる温度依存性を示すことを明らかにした。

以上、アモルファススチレンオリゴマーの断熱型熱量計を用いたエンタルピー緩和の分子量依存性を評価し、そのエンタルピー緩和の起源を、種々の測定との比較により明らかにした。これらの結果はアモルファス物質の制御や長時間経過におけるアモルファス高分子の物理的な劣化の対策への応用が期待される。

S u m m a r y

The study of enthalpy relaxation for amorphous styrene oligomers

This thesis describes the observation of the enthalpy relaxation phenomenon for amorphous styrene oligomer by an adiabatic calorimeter and the result of the temperature dependence of enthalpy relaxation times for styrene oligomer at around glass transition temperature (T_g) observed from various measurement methods. It consists of 4 chapters.

Enthalpy relaxation of amorphous samples using the adiabatic calorimeter has been studied for simple molecular structures like molecular glasses. However, there is no example directly measuring enthalpy relaxation of oligomer and polymer in amorphous state by using the adiabatic calorimeter. Therefore, I aim to clarify the universal characteristics of relaxation phenomenon of amorphous state and the characteristic feature of amorphous polymer through measuring the enthalpy relaxation of amorphous styrene oligomer and polystyrene. It is known that molecules and/or clusters constituting the amorphous state cause a relaxation and diffusion motion near T_g . In order to understand the relaxed and diffusive motion in the amorphous state, it is necessary to know the physical properties of the glass transition across a wide space and a wide time scale, because there is little information available in the amorphous state.

In this thesis, the outline of the amorphous(glassy) state was explained in chapter 1. In chapter 2, it was described for various measurement methods which are effective tool for investigating the relaxation phenomenon near the glass transition region. In chapter 3, enthalpy relaxation near T_g of amorphous styrene oligomers with different molecular weights was directly measured using an adiabatic calorimeter, and the amount of enthalpy relaxation depending on the molecular weight at the glass transition temperature (T_g) was evaluated. In chapter 4, the relaxation phenomenon near the glass transition of amorphous styrene oligomer was measured from various measurements such as adiabatic calorimetry, temperature-modulated DSC (TMDSC), dynamic light scattering (DLS), dielectric relaxation and viscoelastic measurement. I evaluated the temperature dependence the relaxation time of enthalpy relaxation and compared the relaxation time with that of other measurement methods and discussed the relevance to enthalpy relaxation.

Chapter 1 was an introduction and summarizes the research on the glass transition phenomenon, and based on the results, it described the circumstances in the study of the relaxation phenomenon of amorphous styrene oligomer and the purpose of this research.

In chapter 2, I explained the devices of the adiabatic calorimeter, temperature modulation DSC (TMDSC), dynamic light scattering (DLS), dielectric measurement, viscoelastic measurement, which were observed the relaxation phenomena at around T_g . I also showed how the relaxation time could be evaluated from each measurement method at around T_g .

In chapter 3, with respect to amorphous styrene oligomers have different molecular weights, the temperature drift rate was measured near T_g using an adiabatic calorimeter. From the results, it was found that the enthalpy relaxation rate and the configurational enthalpy relaxation amount calculated and evaluated. The enthalpy relaxation amount of amorphous styrene oligomer was 0.77kJ mol^{-1} , 3.5kJ mol^{-1} and 1.6kJ mol^{-1} and it was revealed that it is a large configurational enthalpy relaxation amount as compared with molecular glass. From the results obtained this time, it was clarified that three amorphous styrene oligomers with different molecular weights are not simple molecular weight dependence.

In chapter 4, relaxation phenomena around the glass transition temperature (T_g) were observed using an adiabatic calorimeter, temperature modulation (DSC), dynamic light scattering (DLS), viscoelastic measurement and dielectric relaxation of amorphous styrene oligomer. The results of the relaxation phenomena and mechanical measurements above the T_g observed using adiabatic calorimeter, TMDSC, and dielectric relaxation measurement were revealed to be due to α relaxation process directly related to glass transition. The relaxation phenomena studied using DLS corresponded to simple diffusion. The relaxation phenomenon observed using an adiabatic calorimeter below T_g is also attributed to the alpha relaxation process, but it is measured in thermodynamic nonequilibrium and therefore shows temperature dependence different from other α relaxation processes.

In summary, I evaluated the molecular weight dependence of the amount of enthalpy relaxation for amorphous styrene oligomer using an adiabatic calorimeter at around the glass transition temperature and compared the temperature dependence of relaxation time evaluated from enthalpy relaxation with that of other various measurement method near the glass transition temperature. From such a result, it becomes possible to control amorphous materials, and is expected to be applied to measures for physical deterioration over a long period of time.

博士学位論文 目次

第1章	序論	1
1.1.	ガラスの諸物性	
1.2.	ガラス転移現象	
1.3.	エンタルピー緩和	
1.4.	高分子における緩和現象	
1.5.	ガラスの緩和過程	
1.6.	本研究の目的	
	参考文献	
第2章	理論および実験手法	23
2.1.	ガラス状態の緩和現象の測定手法	
2.2.	断熱型熱量計	
2.2.1	エンタルピー緩和速度	
2.2.2	エンタルピーの平衡曲線	
2.2.3	エンタルピー緩和量の算出方法	
2.3.	温度変調 DSC	
2.4.	動的光散乱	
2.5.	粘弾性測定	
2.6.	誘電緩和	
	参考文献	
第3章	断熱型熱量計で測定されたアモルファススチレンオリゴマーの エンタルピー緩和量に対する分子量の影響	50
3.1.	方法	
3.2.	結果	
3.2.1.	アモルファススチレンオリゴマーのドリフト速度	
3.2.2.	アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和速度	
3.2.3.	アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量	
3.3.	まとめ	
	参考文献	

第4章	種々の装置で測定されたアモルファススチレンオリゴマーの 緩和時間の温度依存性	73
-----	---	----

4.1. 方法

- 4.1.1. 断熱型熱量計
- 4.1.2. 温度変調 DSC
- 4.1.3. 動的光散乱
- 4.1.4. 粘弾性測定
- 4.1.5. 誘電緩和

4.2. 結果

4.3. まとめ

参考文献

総括	95
研究業績	97
謝辞	104

第1章 序論

1.1. ガラスの諸物性

ガラスは人々の生活にとって重要な存在であり、必要不可欠な材料である。アモルファス（ガラス）材料には、高速通信に用いられる光ファイバーやレンズ、導電性ガラスなどがあり、これらの材料が最先端の技術を支えている¹⁾。また、ガラス状態によって、薬剤の溶けやすさや食品の加工性、保存性、食感などの性質が大きく変化することが明らかとなっており、ガラスの性質を理解することの重要性が認識されている²⁾。ガラスの歴史は古く、旧石器時代に発見された黒曜石に代表される天然ガラスや4世紀頃、 SiO_2 を主体としたガラスの製造が行われてきた。このように長い間、身近にあったにも関わらず、X線回折によるガラスの構造やガラス状態が熱力学的に位置付けられたのは20世紀には入ってからである³⁾。

しかし、まだガラスには多くの解決していない領域が残されており、結晶状態や気体状態ほどは本質的な理解がされていないため、物性研究の最後のフロンティアと呼ばれている。それらの未解明な部分を明らかにするように、ガラスの状態や構造について物性研究を進めていく必要がある。物性研究は燃料電池やリチウム電池の開発のように、すぐに世の中に対して役に立つ研究ではないと思うが、物性研究を行い、理解を深めることによって、それらの材料の開発に対する指針や特性改善に重要な意味がある。また、物質の性質や機能性も向上させていくことが出来ると考えられる。新素材の開発も視野に入れたガラスの研究は、今後他の分野の研究に影響を与えると考えている。

1.2. ガラス転移現象

本節はガラス転移現象を熱力学の立場から説明する。すでに多くの研究者によって研究され確立している内容について、多くの研究者のレビュー⁴⁾¹⁰⁾の中から、日本語でまとまった解説となっている作花済夫著「ガラス科学の基礎と応用」をもとに展開する¹⁾。ガラス状態とはどのような状態にあり、ガラス転移とは、どのような現象であるかを図 1-1 の模式図を用いて説明する。図 1-1 は縦軸にエントロピー(S)、横軸に温度(T)をとった物質のエントロピーの温度変化を模式的に表わしたものである。

図 1-1 の横軸で T_{fus} は融解温度 (=凝固点)、 T_g はガラス転移温度をあらわしている。融解温度 (融点) 以上の熱力学的平衡状態は液体 (AB 線上にある) であるが、この液体を冷却していくと、Gibbs エネルギーの安定性に基づいて、凝固点で相転移を起こし、液体相から結晶相に変化する。凝固点直下の結晶相が Gibbs エネルギーで考えて最安定な相であれば、その後この結晶相は温度を下げても固相間相転移を起こすことなく、物質のエントロピーは CD に沿って減少していき熱力学第三法則に従って、温度 0K で、エントロピーは 0 になる。しかし液体を急速に冷却すると凝固点以下でも結晶化することなく、液体として存在することがある。これを過冷却液体という (図の BE 線上)。過冷却液体の線をあらわす図中の BE 線は、熱力学的に平衡液体の線 (AB 線) の延長線上にある。過冷却液体が存在する温度域で、Gibbs エネルギーが最も低い (=最安定な) 相は結晶相なので、CD 線が最安定な平衡状態をあらわす線である。一方、過冷却液体を示す BE 線は、最安定ではないが、液体の平衡線の延長線上にあるので、熱力学的に平衡状態にあることは明らかである。このように平衡状態ではあるが、最安定な平衡状態ではない過冷却液体のような状態を準安定平衡状態という。過冷却液体をさらに冷却すると、点線で示した平衡線からずれていき、液体の構造を保ったまま液体としての流動性を失って固体となる。これをガラスといい、このときの転移をガラス転移という。図中の EF 線は、ガラス状態を示す。ガラス状態は、熱力学的な準安定平衡状態にある過冷却液体からも外れた状態なので熱力学的非平衡状態にある。

ガラス転移温度 (T_g) は熱力学的非平衡状態から熱力学的平衡状態への転移であり、これはガラス転移現象が本質的に時間に依存する動的な変化の過程であることを示している⁴⁾。ガラスは分子の配列が不規則なまま固定されているので、

ガラス状態では絶対零度においてもエントロピーが 0 にならないと考えられている。これを残余エントロピーという。この値は、ガラス状態の構造上の無秩序さのみを反映している。ガラスは、アモルファス固体または非晶質固体とも呼ばれる。厳密には、液体を急冷して得られた状態のことをガラスと言い、アモルファス固体は、アモルファスの元の意味が「無定形な」ということなので、X線回折でブラッグピークが観測されないほどの微結晶を含んだ固体を含んでも良い。非晶質固体は、結晶ではない固体という意味なので、製法にかかわらず結晶ではない固体全般を示す。しかし、一般にはそれらの厳密な区別がされていないのが現状なのでガラス、アモルファス固体、非晶質固体を共に熱力学的に非平衡状態にある固体という意味で用いる。

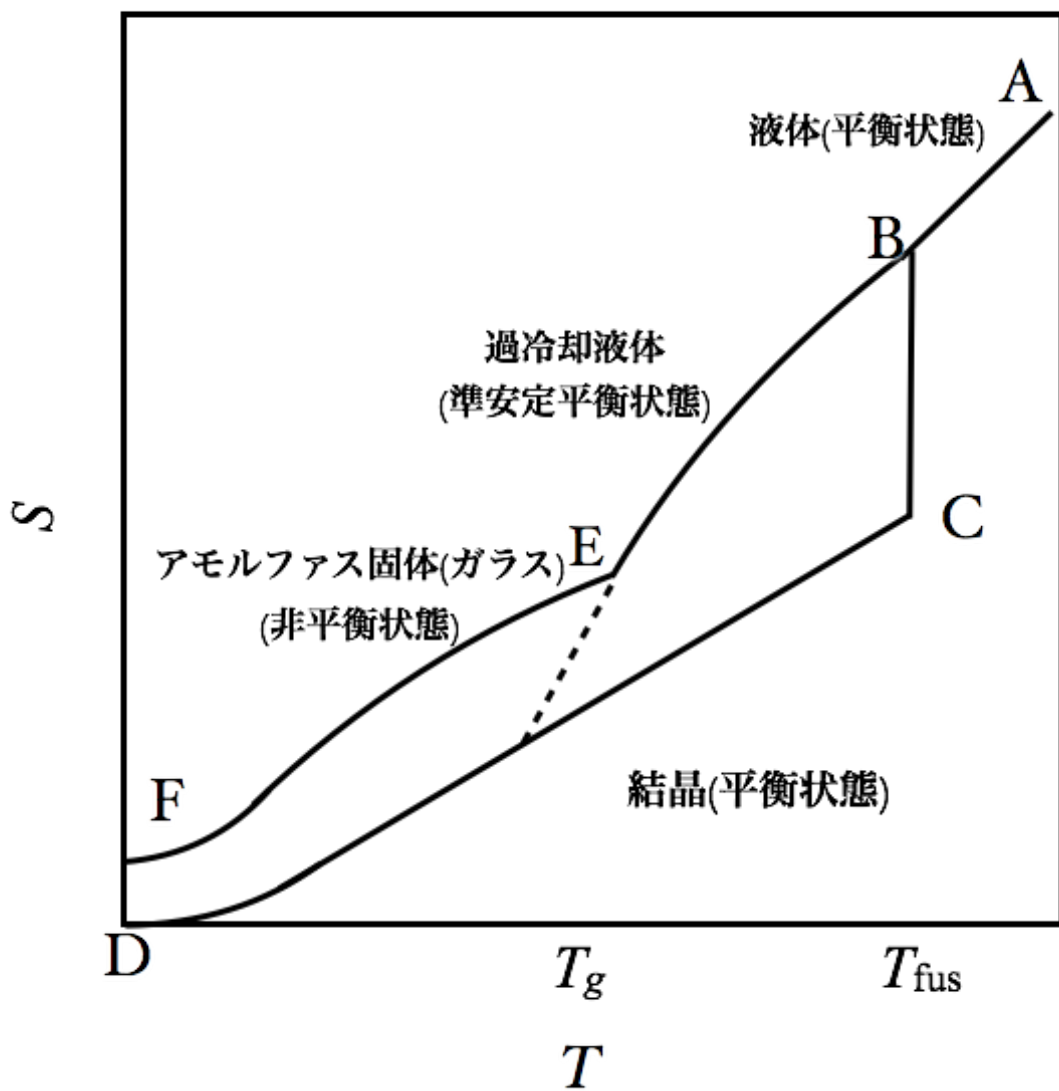


図 1-1 ガラスの模式図

1.3. エンタルピー緩和

本節は菅宏、関集三らのエンタルピー緩和に関する論文をもとにガラス転移点近傍で観測されるエンタルピー緩和現象について述べ、それが断熱型熱量計でどのように観測されるのかを説明する¹¹⁻¹³⁾。液体としての流動性を失った、つまり緩和・拡散的な運動が凍結したアモルファス（ガラス）状態にある試料は、ゆっくり加熱すると、ガラス転移温度(T_g)近傍で緩和・拡散的な運動が観測できるタイムスケールに入ってくる。この運動は、熱力学的に非平衡状態にあるアモルファスな固体が平衡状態に向かって緩和することに伴うものであり、原理的には、試料の自発的な発熱および吸熱が起こる。この緩和現象はエンタルピー緩和と呼ばれている。

図 1-2 に T_g 付近での、エンタルピーの温度依存を縦軸にエンタルピー、横軸に温度をとって模式的に示す。

図1-1で説明したように、過冷却液体を結晶化が起こらないくらいの速さで冷却していくと、温度の低下とともに物質のエンタルピーやエントロピーが、その温度の平衡線に到達するのに要する時間よりも先に物質の温度が低下してしまい、やがてエンタルピーやエントロピーの値が平衡状態に対応する線から離れる。この平衡線から離れている状態がガラス状態である。平衡熱力学で考えた場合、図1-2で示したような平衡線から離れた状態は存在しない。なぜなら、平衡熱力学では、時間 t は熱力学量に影響するパラメーターとは考えないからである。つまり、いくら時間を費やしても、これ以上熱力学量に変化しない平衡状態のみを考える。平衡熱力学の意味を考えながら図1-2を見ると、この図は実験時間スケールを考慮に入れた熱力学量と考えることができる。1.2.節でも述べたが、このことはガラス転移現象が、相転移現象等の平衡熱力学で説明できる現象ではなく、本質的には動的な現象であることを示している。

次にこのアモルファス固体（ガラス）をゆっくり加熱していくと、冷却時とは温度変化の速さが異なるので、冷却したときの道は辿らず、図1-2の赤い線で示した経路(1)に沿って平衡線BGに向かってエンタルピーが減少していく。また、ガラス状態にある物質が、急速に加熱されて点aで示された状態に到達し、その後、等温に保持した場合、下向きの矢印で示す経路(2)に沿って、エンタルピーは平衡線BGに向かって減少していく。このように、ガラスをエンタルピーの変化がほとんどない位に急速に加熱する方法を温度ジャンプ法という。経路(1)、

(2)に示すように非平衡状態にあるアモルファス固体がガラス転移近傍で、平衡線BEHGに向かってエンタルピーを変化させていく現象をエンタルピー緩和という。断熱型熱量計では、エンタルピー緩和はガラス転移温度以下では試料の自発的な発熱として、ガラス転移温度以上では、自発的な吸熱として、一般に観測することができる。

従来までは製品の基板となる素材についてはアモルファス材料とかガラス製品とか、ひとくくりにその状態を示すだけであった。これは、平衡状態にある結晶であれば、各温度でそれぞれの物性は、ほぼ1つの性質に決まるので、その名残でひとくくりに述べているに過ぎないと思われる。これまでに述べてきたように、ひとくちにアモルファス材料といっても、その状態は、それまでの熱履歴に影響を受けて様々な状態を取りうる。

熱測定では断熱型熱量計で測定されるエンタルピー緩和が、どれだけ平衡状態から離れているかが定量的に議論することができる唯一の方法であり、光ファイバーの減衰、レンズの収差、導電性ガラスの導電率の低下などが起こる場合、ガラス状態における緩和現象により、物性が変化している可能性がある。ガラス転移近傍のエンタルピー緩和量を定量的に評価することができれば、材料の安定性や長時間経過における物性の変化の予測を知ることができる可能性がある。このように、エンタルピー緩和の測定はガラス状態で使用する工業製品の物性に対する影響を評価でき、工学的にも有効な手段である。

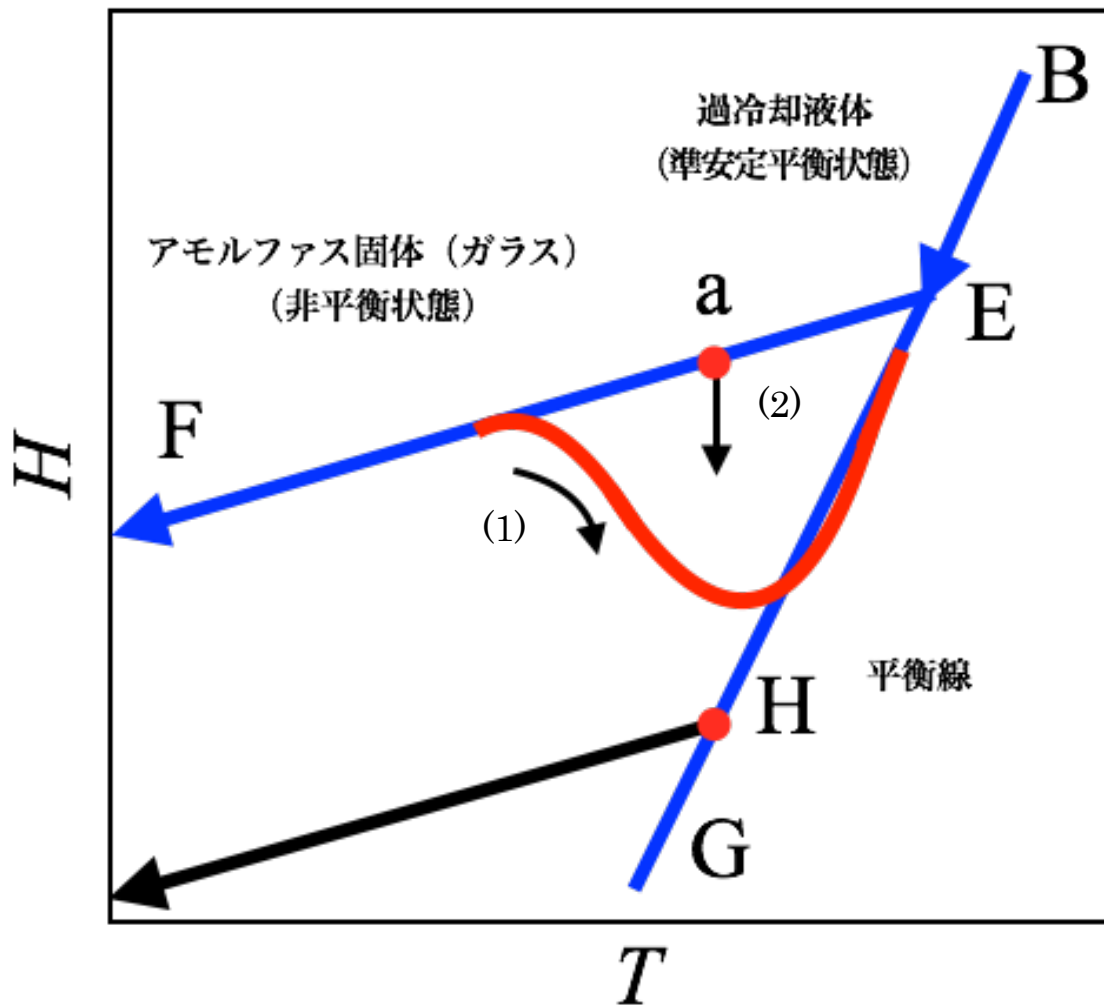


図 1-2 エンタルピー緩和の温度依存性

図 1-3 は山室らによって測定された分子性ガラスのグリセロールに対する配置エンタルピー緩和の温度依存性である¹⁴⁾。RQG (冷却速度 5K s^{-1}) は、液体グリセロールを急冷して得た急冷ガラス、NQG (冷却速度 $1 \times 10^{-2}\text{K s}^{-1}$) は、断熱型熱量計としては普通の冷却速度で得た通常冷却ガラス、SQG (冷却速度 $8 \times 10^{-4}\text{K s}^{-1}$) は、液体を可能な限りゆっくりと冷却することによって得た徐冷ガラスである。

階段状の線は熱容量測定の間、試料のたどった配置エンタルピーの経路を示す。水平な部分は熱容量測定の際に外部から供給されたジュールエネルギーによる温度上昇を示す。垂直な部分はエンタルピー緩和を示す。配置エンタルピーの経路の計算においては、温度変化が試料の加熱期間の midpoint で一瞬に起こると仮定している。また、温度ドリフト測定で求めたエンタルピー緩和速度がドリフト測定の前加熱時間の midpoint まで変化しないと仮定してエンタルピー緩和量を算出している。図中の $175\text{K} \sim 195\text{K}$ にかけて右に上がる曲線はガラスと液体の熱容量の差から求めたエンタルピーの平衡曲線である。階段状の線と平衡曲線が交わる点の温度は、それぞれのサンプルのガラス転移温度に一致する。エンタルピーの 0 は RQG のガラス転移温度にとっている。図より、RQG、NQG および SQG で、 T_g 以下でのエンタルピー緩和量に大きな違いのあることがわかる。RQG は 800J mol^{-1} と大きなエンタルピー緩和量を示すが、SQG のエンタルピー緩和量は 0J mol^{-1} である。このように、エンタルピー緩和速度が観測されれば、それを時間で積分することによりガラスが平衡液体のエンタルピーからどれくらい離れた熱力学的非平衡状態にあったのかを定量的に求めることができる。

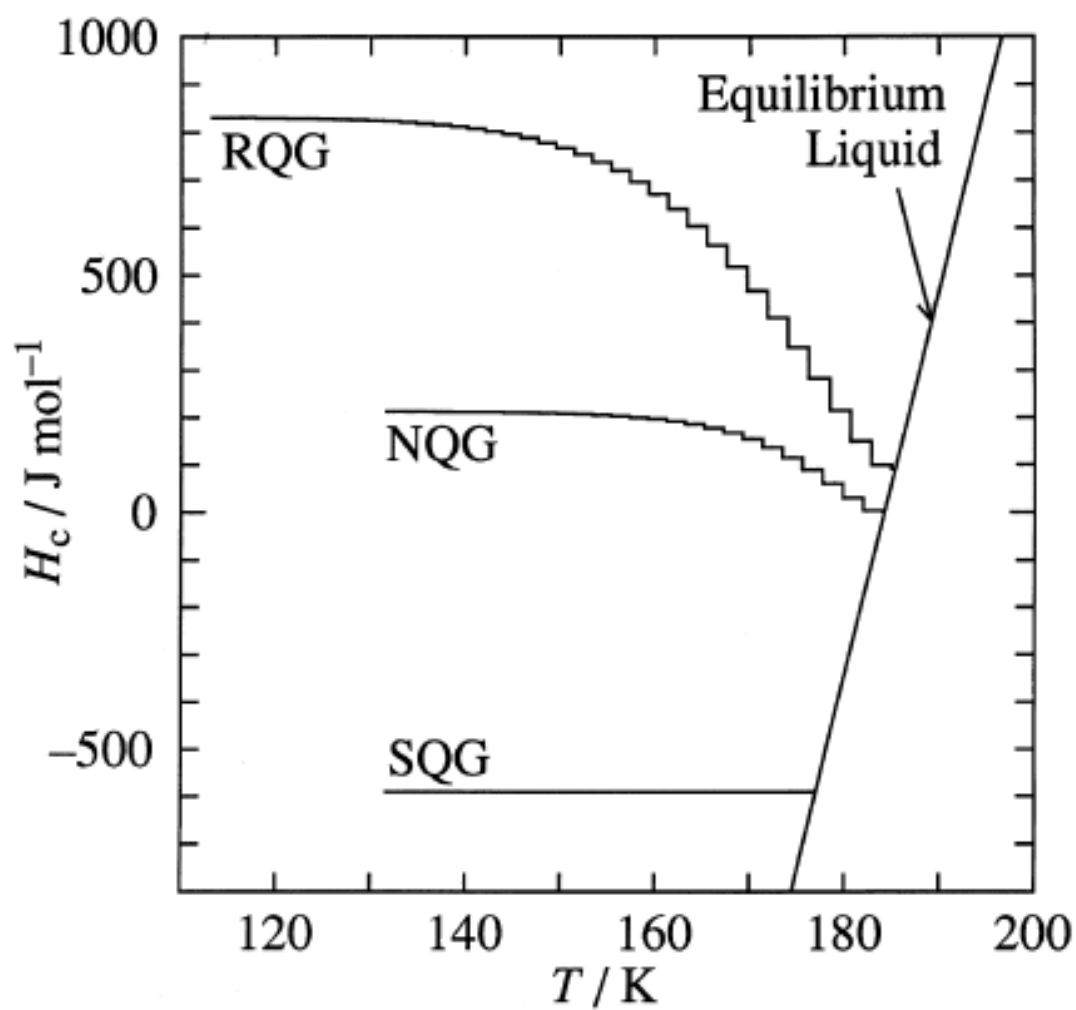


図 1-3 グリセロールの配置エンタルピー緩和の温度依存性¹⁴⁾

1.4. 高分子における緩和現象

高分子材料をガラス状態で長時間使用すると、エンタルピー緩和や体積緩和により、材料の物性が変化することがある。これらの緩和はガラスが熱力学的に非平衡状態にあるからである。高分子材料は、ガラス転移温度(T_g)が無機材料に比較して低いいため、これらの緩和現象が物性に及ぼす影響は大きい。高分子材料が種々の機能を必要とされている昨今、長時間経過後における材料の物性変化の予測をどのように行うかは重要な課題である。高分子のエンタルピー緩和や体積緩和がどのような分子運動によって起こるのかを推定し、また緩和に及ぼす影響を検討することは、材料設計の点からも重要である。

高分子試料のガラス転移点近傍の緩和現象は、今まで、粘弾性や誘電緩和等の手法を用いて、あらゆる種類の高分子ガラスの研究がされてきた¹⁵⁻²²⁾。

図 1-4 は C.A. Angell が様々なガラス形成物質における粘性率(η)の温度依存性を評価した例を示す¹⁶⁾。縦軸に粘性率(η)の対数、横軸にガラス転移温度(T_g)で規格化した温度の逆数を示している。

高温にある液体から温度を低下させていったときに、すなわち図 1-4 の横軸を左から右へ移動していくとともに、粘性率が直線的な変化を示す物質と、ガラス転移温度(T_g)近傍で急激に粘性率が大きくなる物質がある。直線的な変化を示す物質はアレニウスのような変化を示すのに対して、粘性率の大きく変化する物質は非アレニウスのような温度依存性を示している。非アレニウスのような変化を示す物質は、分子性ガラスや高分子などのガラス形成物質に多く見られる。

図 1-5 は Roland らによって測定された分子量が 559 および 3843 のポリスチレン(PS)の誘電損失 ϵ'' の周波数依存である¹⁷⁾。図より、周波数を変化させることにより、誘電損失の値はある周波数値で極大値を示す。また 2 つの PS の誘電損失の曲線は重ね合わせることができる。つまり、誘電緩和の形状は分子量に対して不変であることがわかる。誘電損失の最大の角周波数から、緩和時間 τ を定義することができる。

このようにガラス転移点近傍の物質の特徴を捉えるには、さまざまな測定手法があり、高分子ガラスのガラス転移現象のメカニズムを理解するには、様々な側面から検討を加える必要があることを意味している。

熱測定で観測されるエンタルピー緩和においては、自発的な発熱および吸熱が微小な変化のため、熱測定で一般的に用いられる DSC では、ガラス転移温度

近傍で一定温度に一定時間保持（アニーリング）を行ってから、アニーリング前後の状態変化を測定することが一般である²³⁻²⁵。

断熱型熱量計では、試料周りを断熱状態に保って熱測定を行うとともに、熱変化に対する感度が高いため、試料のエンタルピー緩和としてガラス転移点近傍の緩和現象を直接測定することができる。しかし、断熱型熱量計での測定は、DSCに比べ簡便ではなく、一から作製する際も専門的知識を要し、測定する際の技術的にも熟練を要するため、測定には長い日数を必要とする。しかし、非平衡状態のエンタルピー緩和を直接測定し、定量的な評価が可能である唯一の測定装置であり、閉鎖系における非平衡熱力学の知見を深めることにより、法則性を見出せると考えられる。また、現在に至るまで、単純な構造を持つ分子性ガラスでの研究が先行しているため、高分子ガラスでは測定が行われた例がないのが現状である。

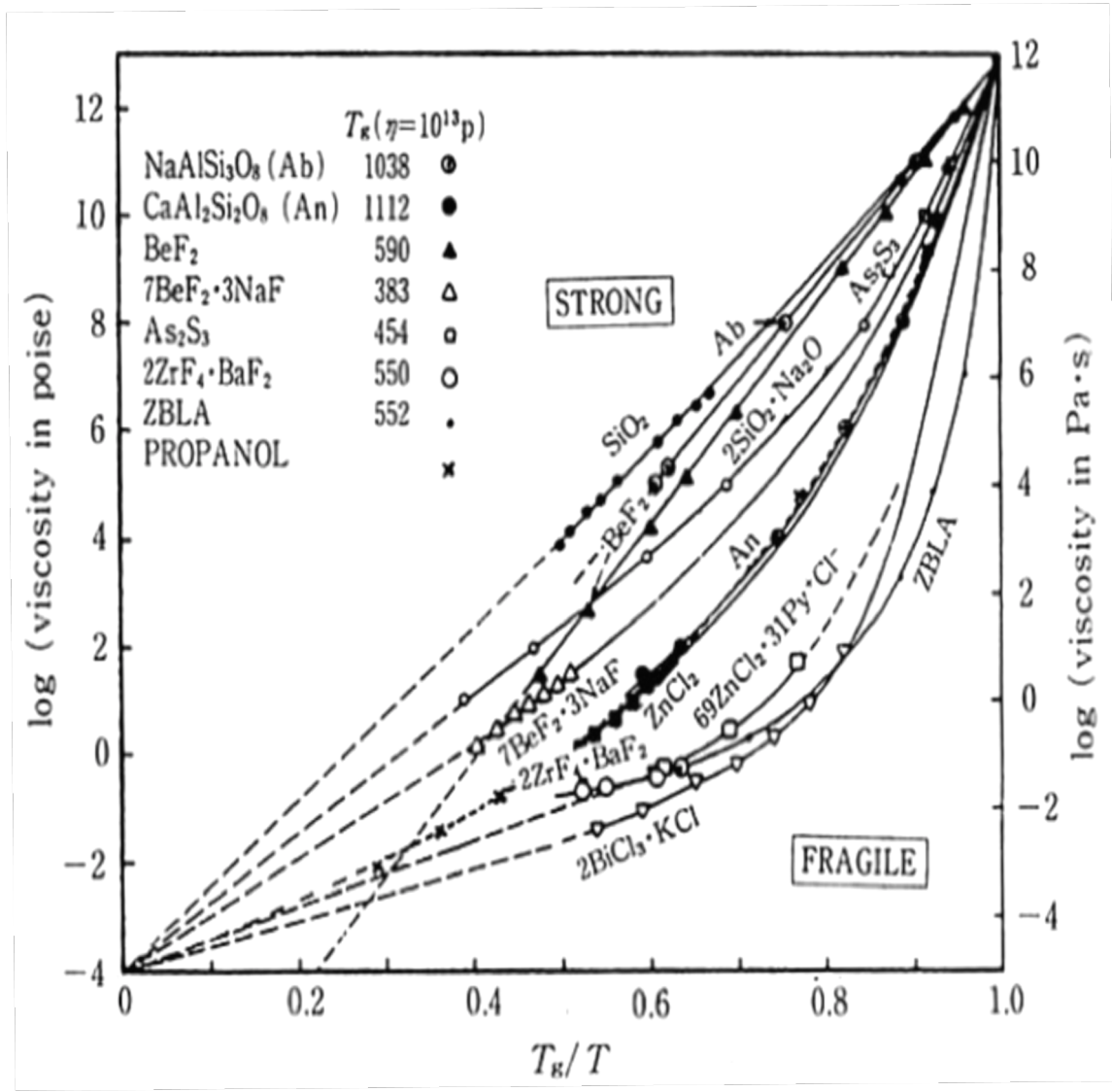


図 1-4 ガラス形成物質での粘性率(η)の温度依存性¹⁶⁾

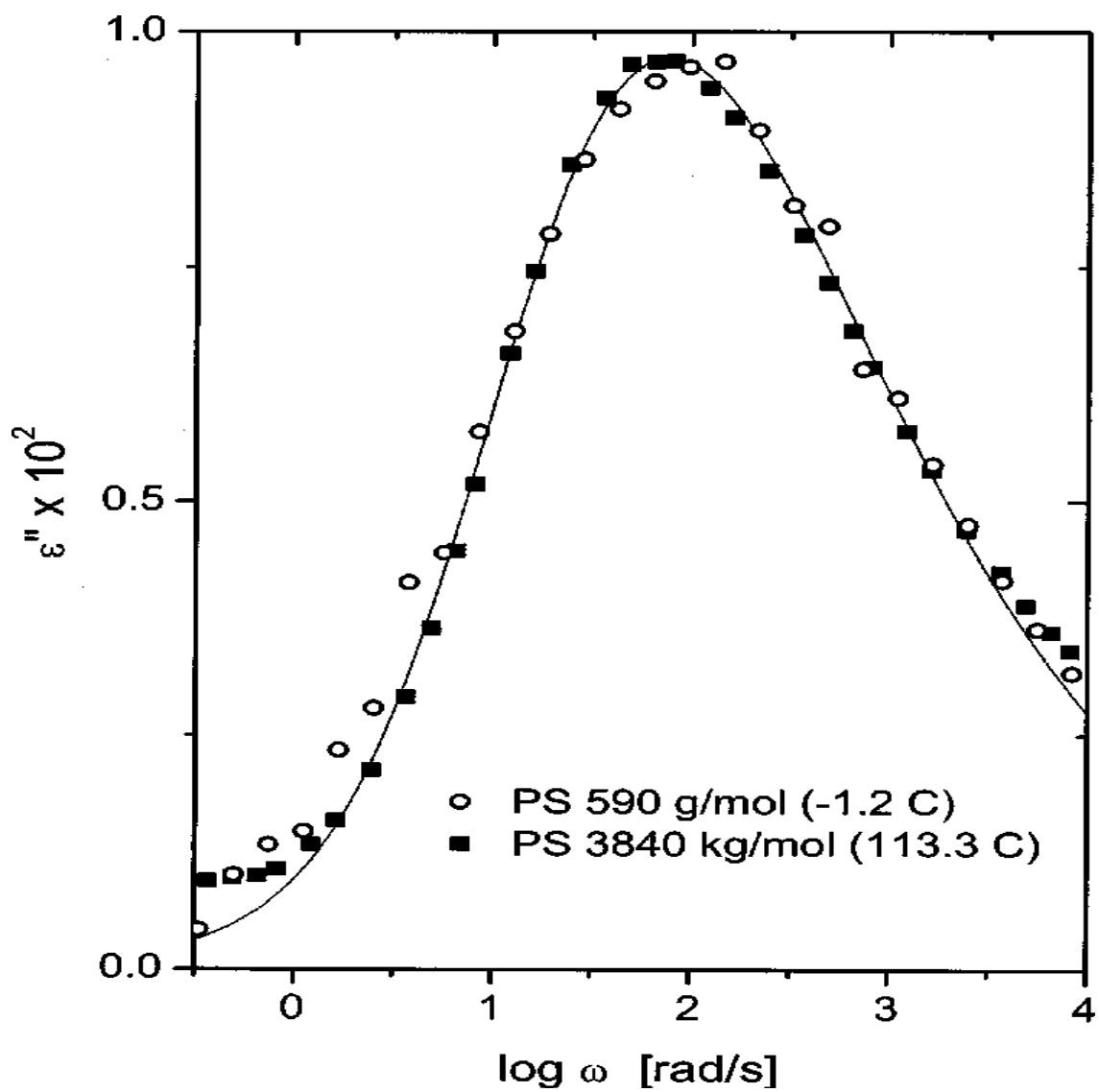


図 1-5 分子量の異なるポリスチレンのそれぞれの温度における
ポリスチレンの誘電損失¹⁷⁾

1.5. ガラスの緩和過程

高分子固体は一般に必ず非晶領域を含み、それは材料としての熱的、力学的そして光学的性質を大きく支配するため、高分子の分野においては、非晶領域の研究は古くから活発に行われてきた。

アモルファス高分子のガラス状態とガラス転移温度近傍における緩和過程について研究例を紹介する。

ガラス転移温度(T_g)は試料の加熱または冷却速度によって変化することが明らかとなっており、相転移ではなく動的な運動(緩和過程)であるとされている。ガラス形成高分子では T_g 近傍でどのような緩和過程が観測されるのかを、過去にポリブタジエンを測定した例があるので、図1-6に金谷らが種々の方法で測定した緩和過程の緩和時間を温度の逆数に対してプロットした図を示す²⁰)。緩和時間の短い方から、速い過程、E過程、Johari-Goldstein(JG)過程、 α 過程が観測される。

速い過程、JG過程、 α 過程の3つの過程はあらゆるガラス形成物質で観測され、ガラス形成物質に普遍的な過程であると考えられている。またそれぞれ運動の特徴として、 α 過程は曲線的な緩和挙動(非アレニウス)を示す。一方、JG過程は直線的な緩和挙動(アレニウス)を示す。また速い過程はピコ秒レベルの早い緩和時間であるため、小さな領域での局所的な運動として考えられている。E過程は高分子特有のコンフォメーション変化を伴う運動である。 α 過程についてももう少し詳細に説明すると、絡み合いの効果が無視できる場合、物質の粘性すなわちガラス転移を直接支配するのは α 過程であると考えられる。ガラス形成液体では緩和時間の温度依存性がアレニウスの直線ではなく、非アレニウスの温度依存性を示すことが知られている。 α 過程は普遍的でかつ特徴的な緩和挙動を示し、緩和時間が有限温度で発散することが知られている。

α 過程の特徴として、緩和時間 τ が Arrhenius 型の温度依存性を示さず、Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)式(1-1)により記述されることである²⁶⁻²⁸)。

$$\tau = \tau_0 \exp [B/(T-T_0)] \quad (1-1)$$

ここで τ_0 は $T \rightarrow \infty$ での緩和時間、 T_0 はVogel-Fulcher-Tanman温度、 B は定数である。図1-4の太い実線はVFT式によるフィットの結果である。 $T \gg T_g$ では、Arrhenius式で近似できるが、ガラス転移温度 T_g に近づくにつれて急激にその緩和

時間は増大し、 $T = T_0$ で緩和時間は無限大になる。すなわち、ガラス転移温度に近づくにつれて、見かけの活性化エネルギーが増大する。これは次のように考えられている。高温では各分子が独立に運動できるのに対して、温度が下がるにつれて分子間相互作用のため、いくつかの分子が協同的に運動しなければならず、その結果、見かけの活性化エネルギーが増大することになる。

上述のように緩和時間の温度依存性が非Arrhenius型になるといったことから、 α 過程の普遍的かつ特徴的な性質は、すべてガラス転移近傍での系の動的な運動と関連づけて議論することができる。

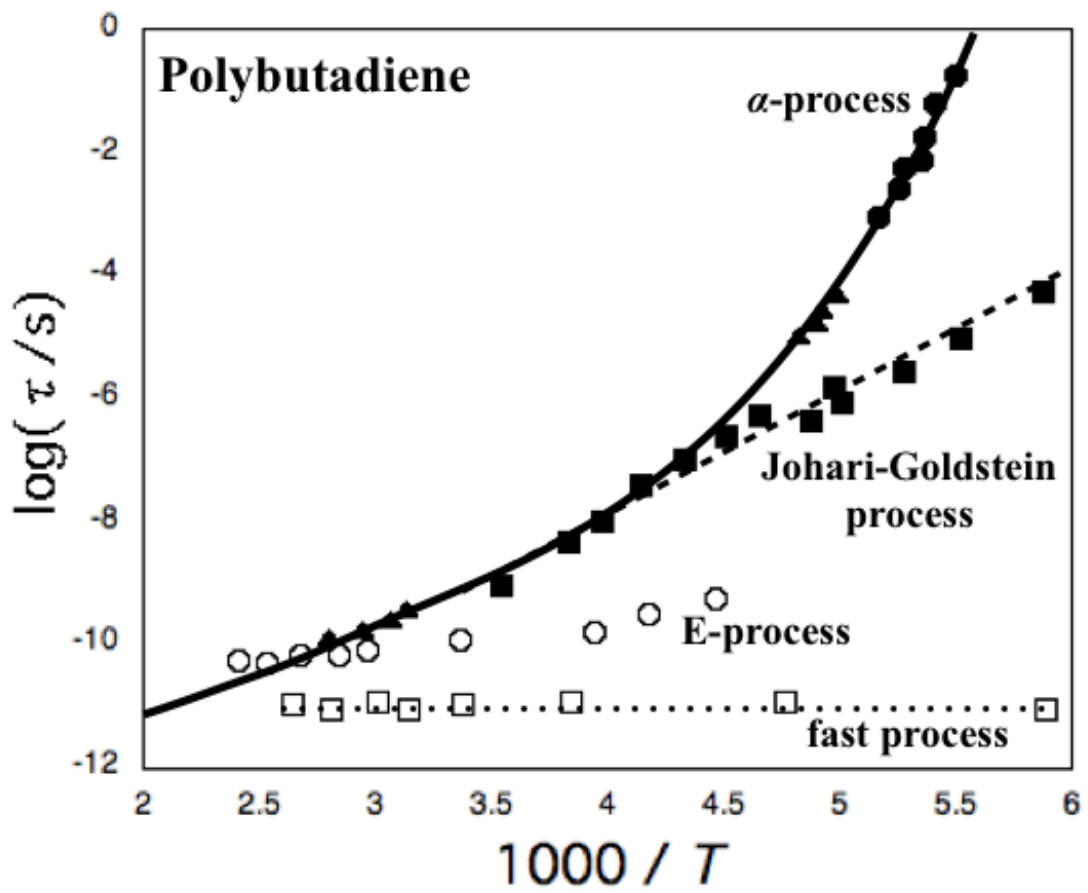


図 1-6 ポリブタジエンの緩和地図²⁰⁾

1.6. 本研究の目的

断熱型熱量計を用いたアモルファス試料のエンタルピー緩和は、測定に時間を要してしまうため、あまり多くの試料で測定が行われていない。今までは、ガラス状態のダイナミクスを理解するために、主に単純な構造を持つ分子性ガラス (glycerol, 1-penten 等) の測定が行われてきた²⁹⁻⁴⁹⁾。そのため、高分子ガラスでのエンタルピー緩和を直接測定した例がない。

そこで、本研究では、アモルファススチレンオリゴマーの分子量変化に着目してエンタルピー緩和を測定することによって、アモルファス (ガラス) 状態の緩和現象の特徴および高分子ならではの構造や分子運動を明らかにすることを目指している。さらに、アモルファス (ガラス) 状態や過冷却液体のダイナミクスについての定量的な知見を得たいと考えている。

本論文の目的は、断熱型熱量計を用いて、アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和を直接測定すると共に、分子量増加によるガラス状態のエンタルピー緩和への影響を明らかにする。

ここでは、分子量の異なるスチレンオリゴマーのガラス転移付近のエンタルピー変化を観測した。観測に基づいて、 T_g 近傍で起こる配置エンタルピー緩和の総量を決定し、それを以前報告された分子ガラスについて得られた結果と比較した。

またガラスの研究をする上で、熱測定は有効なツールにも関わらず緩和時間の温度依存性が議論されていない。また広い時間領域の運動を捉えられ、ガラスの研究に有効と考えられる動的光散乱 (DLS) についても言及がされておらず、DLS での運動の起源が明らかになっていない。

そこで、次の目的は、断熱型熱量計、温度変調 DSC 測定、熱測定で観測されるエンタルピー緩和および DLS で観測される緩和現象を誘電緩和、粘弾性で観測される緩和現象と比較し、緩和過程がどのように位置付けられるかを緩和時間の温度依存性より明らかにする。

そこで、断熱熱量計、TMDSC、DLS、誘電率測定、粘性率測定を用いてガラス転移付近のスチレンオリゴマーの緩和現象を測定し、緩和時間を求めた。各測定により得られたガラス転移領域における緩和現象を評価し、緩和マップと呼ばれている緩和時間の温度依存性を示すことによって比較した。

本研究において実験で使用した試料としては、さまざまな物性測定がされて

いるので、実験データが豊富であり、しかも典型的なアモルファス高分子でもあるポリスチレンを選定し、エンタルピー緩和の測定および種々の測定を行った。アモルファスポリスチレンは主に分子量が数千以下のものであるオリゴマー領域の測定を行った。

第 1 章の参考文献

- 1) ガラス科学の基礎と応用, 作花 濟夫著 内田老鶴圃 (2010)
- 2) ガラス転移の食品科学・工学への応用, 萩原 知明, 日本食品工学会誌, 10 (2009) 1-8
- 3) ガラス転移現象, 関 集三, 日本結晶学会誌, 14 (1972) 335-345
- 4) J Jackle, Models of the glass transition, *Rep. Prog. Phys.* 49(1986)171-231.
- 5) Glenn H. Fredrickson, Recent developments in dynamical theories of the liquid-glass transition, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 39(1988)149-180
- 6) Steven Brawer, Relaxation in Viscous Liquids and Glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.* (1985)
- 7) C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 3113-3157.
- 8) Pablo G. Debenedetti, Frank H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 410 (2001) 259-267
- 9) M.D. Ediger, P. Harrowell, Perspective: Supercooled liquids and glasses, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 080901.
- 10) M.D. Ediger, Perspective: Highly stable vapor-deposited glasses, *J. Chem. Phys.* 147 (2017) 210901.
- 11) A.Q. Tool, Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J Am Ceram Soc.*, 29 (1946) 240-253.
- 12) H. Suga, S. Seki, Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds. *J Non-Cryst Solids*, 16 (1974) 171-194.
- 13) I.M. Hodge, Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *J Non-Cryst Solids*, 169 (1994) 211-266.
- 14) O. Yamamuro, Y. Oishi, M. Nishizawa, T. Matsuo, Enthalpy relaxation of glassy glycerol prepared by rapid liquid quenching, *J. Non-Cryst. Solids* 235 (1998) 517-521.
- 15) J. Colmenero, A. Alegria, P.G. Santangelo, K.L. Ngai, C.M. Roland, Detailed correspondences between dielectric and mechanical relaxations in Poly (Vinylethylene), *Macromolecules* 27 (1994) 407-410.
- 16) C.A. Angell, Perspective on the Glass-transition, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 863-871.

- 17) C. M. Roland and R. Casalini, Temperature dependence of local segmental motion in polystyrene and its variation with molecular weight, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1838-1842.
- 18) C.M. Roland, K.L. Ngai, Short-time viscous and density relaxation in glycerol and ortho-terphenyl, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1187-1190.
- 19) R. Casalini, K.L. Ngai, C.M. Roland, Connection between the high-frequency crossover of the temperature dependence of the relaxation time and the change of intermolecular coupling in glass-forming liquids, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 014201.
- 20) T. Kanaya, K. Kaji, Dynamics in the glassy state and near the glass transition of amorphous polymers as studied by neutron scattering, *Adv. Polym. Sci.* 154 (2001) 87-141.
- 21) F. Mallamace, C. Corsaro, N. Leone, V. Villari, N. Micali, S.-H. Chen, On the ergodicity of supercooled molecular glass-forming liquids at the dynamical arrest: the oterphenyl case, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1-8.
- 22) E. Rössler, U. Warschewske, P. Eiermann, A.P. Sokolov, D. Quitmann, Indications for a change of transport mechanism in supercooled liquids and the dynamics close and below T_g , *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 113-125.
- 23) W. Sakatsuji, T. Konishi, Y. Miyamoto, Effects of thermal history on enthalpy relaxation, *J. Therm. Anal. Calorim.* 113 (2013) 1129-1134.
- 24) W. Sakatsuji, T. Konishi, Y. Miyamoto, Enthalpy relaxation and annealing effect in polystyrene, *Phys. Rev. E* 88 (2013) 012605.
- 25) W. Sakatsuji, T. Konishi, Y. Miyamoto, Origin of two maxima in specific heat in enthalpy relaxation under thermal history composed of cooling, annealing, and heating, *Phys. Rev. E* 94 (2016) 062501.
- 26) G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses - reprint, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1043-1059.
- 27) D.H. Vogel, Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Physik. Z.* 22 (1921) 645-646.
- 28) G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245-257.
- 29) M. Hanaya, M. Nakayama, M. Oguni, Remarkable Non-exponentiality of the enthalpy relaxation in Fast-Ion conducting glass (AGI) (0.5) (AGPO3) (0.5) far from equilibrium, *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 608-614.

- 30) H. Fujimori, M. Oguni, Non-Exponentiality of the enthalpy relaxation under constant temperature conditions in the time-domain in supercooled liquids and glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 601-607.
- 31) H. Fujimori, Y. Adachi, M. Oguni, Temperature-jump method for characterization of structural fluctuations and irreversible relaxation processes in liquids and glasses, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1450-14504.
- 32) H. Fujita, H. Fujimori, M. Oguni, Non-exponential and linear characters of the irreversible enthalpy relaxation functions in dibenzofuran-fluorene solid solution systems and their interpretation, *J. Phys. Condens. Matter* 8 (1996) 10293-10306.
- 33) M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, Calorimetric study of the glassy state. XV. Thermodynamic study of pinacol hexahydrate and pinacol-d₂ hexadeuterate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1493-1500.
- 34) M. Mizukami, H. Fujimori, M. Oguni, Possible emergence of plural sets of α and β -glass transitions in orientationally disordered crystal, cyclohexanol, *Sol. St. Commun.* 100 (1996) 83-88.
- 35) T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Seki, F. Nagle Johan, Thermodynamic properties of stannous chloride dihydrate and dideuterate crystals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1) (1974) 57-66.
- 36) 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(H₂O)(2)Ni(CN)(4)center dot 4H(2)O crystal, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5804-5809.
- 37) H. Suga, Thermodynamic aspects of glassy states, *J. Mol. Liq.* 81 (1999) 25-36.
- 38) H. Suga, Adiabatic calorimeter as an ultra-low frequency spectrometer: interplay between phase and glass transitions in solids, *Thermochim. Acta* 377 (2001) 35-49.
- 39) M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, Calorimetric study of glassy state. IX. Thermodynamic properties of stannous chloride dihydrate and dideuterate crystals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 57-66.
- 40) K. Takeda, O. Yamamuro, M. Oguni, H. Suga, Thermodynamic characterization of vapor-deposited amorphous solid, *Thermochim. Acta* 253 (1995) 201-211.
- 41) K. Takeda, O. Yamamuro, H. Suga, Thermodynamic study of 1-butene - exothermic and Endothermic enthalpy relaxations near the glass-transition, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 607-615.

- 42) I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Matsuo, Structural relaxations and thermodynamic properties of molecular amorphous solids by mechanical milling, *Prog. Theo. Phys. Suppl.* 126(1997) 89-92.
- 43) 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) (0.5) (1,2-propanediamine) (0.5), *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 179-184.
- 44) O. Yamamuro, M. Hayashi, T. Matsuo, P. Lunkenheimer, Calorimetric study of plastically crystalline o- and m-carboranes, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 4775-4781.
- 45) O. Yamamuro, M. Ishikawa, I. Kishimoto, J.J. Pinvidic, T. Matsuo, Thermodynamic approach to glass transitions of plastically crystalline cyanoadamantane and isocyanocyclohexane, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 2969-2976.
- 46) O. Yamamuro, T. Ohta, T. Matsuo, Dielectric and calorimetric studies on dynamical properties of halomethane crystals, *Korean J. Physiol. Pharmacol.* 32 (1998) 839-841.
- 47) O. Yamamuro, H. Suga, Y. Usui, T. Kimura, S. Takagi, Thermodynamic functions of the thiophene-benzene system in their liquid and solid solutions, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6541-6548.
- 48) O. Yamamuro, S. Takahara, H. Suga, Structural relaxations of 3-Methylpentane and 1-propanol under high-pressure - temperature-jump and pressure-jump methods, *J. Non-Cryst. Solids* 183 (1995) 144-150.
- 49) T. Yonekura, O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, Calorimetric and DTA studies of 1,3-dioxolane hydrate and (1,3-dioxolane) (1-x) (tetrahydrofuran) (x) mixed hydrates, *Thermochim. Acta* 266 (1995) 65-77.

第2章 理論および実験手法

2.1. ガラス状態の緩和現象の測定手法

ガラスおよび過冷却液体の研究は、様々な測定手法を用いて、その状態の緩和現象を測定することによって行われている。一般にガラスおよび過冷却液体の緩和現象を測定するために広く用いられている方法は、粘弾性測定や誘電緩和測定である¹⁻⁶⁾。これらの手法は、ガラスおよび過冷却液体状態における緩和現象を、測定温度および測定試料への入力周波数に対する、粘度の変化や誘電率の変化としてとらえる。

本章では、粘弾性測定や誘電緩和測定に加えて、ガラス状態の緩和現象を調べる手法として有効な断熱型熱量計、温度変調DSC(TMDSC)および動的光散乱(DLS)の測定について紹介する。またこれら種々の測定から得られたデータの解析と緩和時間の算出方法について説明する。

2.2 断熱型熱量計

断熱型熱量計は、試料周辺を高真空にし、かつ試料セルを同じ温度に制御した断熱シールドで取り囲むことで断熱状態にし、極低温(4K~5K)から400K程度の広い温度範囲で測定ができる装置である。その特徴としては、±0.02%の高精度、±0.1%の高確度で熱容量の測定ができ、また 10^4 s以上の非常に長い緩和時間を持つ現象をエンタルピー緩和として観測することができるところにある。当研究室で開発された断熱型熱量計の断面を図2-1に模式的に示す。ここで赤色枠は試料セルであり、そのまわりを青色枠の断熱シールドおよび緑色枠の輻射シールドで囲うことで断熱状態を保っている⁷⁾。

熱容量の測定原理は単純明快で、試料を加熱する前後の温度測定を行ない、その温度差で加熱エネルギーを除すことにより、熱容量を得る。図2-2は、断熱型熱量計による熱容量測定の手順を説明するために、縦軸に試料の温度、横軸に測定時間をとった図である。図2-2に示すように、始状態は断熱状態下で一定の時間間隔で試料容器の温度測定を行う。これを温度ドリフトの測定という。次に、加熱は断熱状態を保ったままで行う。終状態部分は、加熱が終了した後の温度ドリフトの測定である。この三段階の操作を1ユニットとして、ある温度における熱容量が一点に定まる。次の温度における熱容量は先ほどの終状態部分を始状態として、その後、加熱と終状態の温度ドリフト測定を行うことにより決まる。このように熱容量測定はこの三段階の繰り返しで行う。

熱容量の具体的な計算は以下のように行う。始状態の温度を T_i とし、終状態の温度を T_f で表す。温度ドリフト測定は、 T_i と T_f を時間経過とともに複数点測定する操作である。この T_i と T_f を時間の関数として、一次式でフィッティングした $T_i(t)$ 、 $T_f(t)$ を求める。これらの式から、加熱している中点の時間 t_{mid} での T_i 、 T_f つまり、 $T_i(t_{mid})$ 、 $T_f(t_{mid})$ を算出し、その温度差を ΔT とする。

$$\Delta T = T_f(t_{mid}) - T_i(t_{mid}) \quad (2-1)$$

ここで、 ΔT と加熱に用いた電気的エネルギー ΔE を用いると、熱容量は $T_i(t_{mid})$ と $T_f(t_{mid})$ の平均温度 T_{av} での熱容量となり、式(2-3)のように表わすことができる。

$$T_{av} = T_i(t_{mid}) - \{T_f(t_{mid})/2\} \quad (2-2)$$

$$C(T_{av}) = \Delta E / \Delta T \quad (2-3)$$

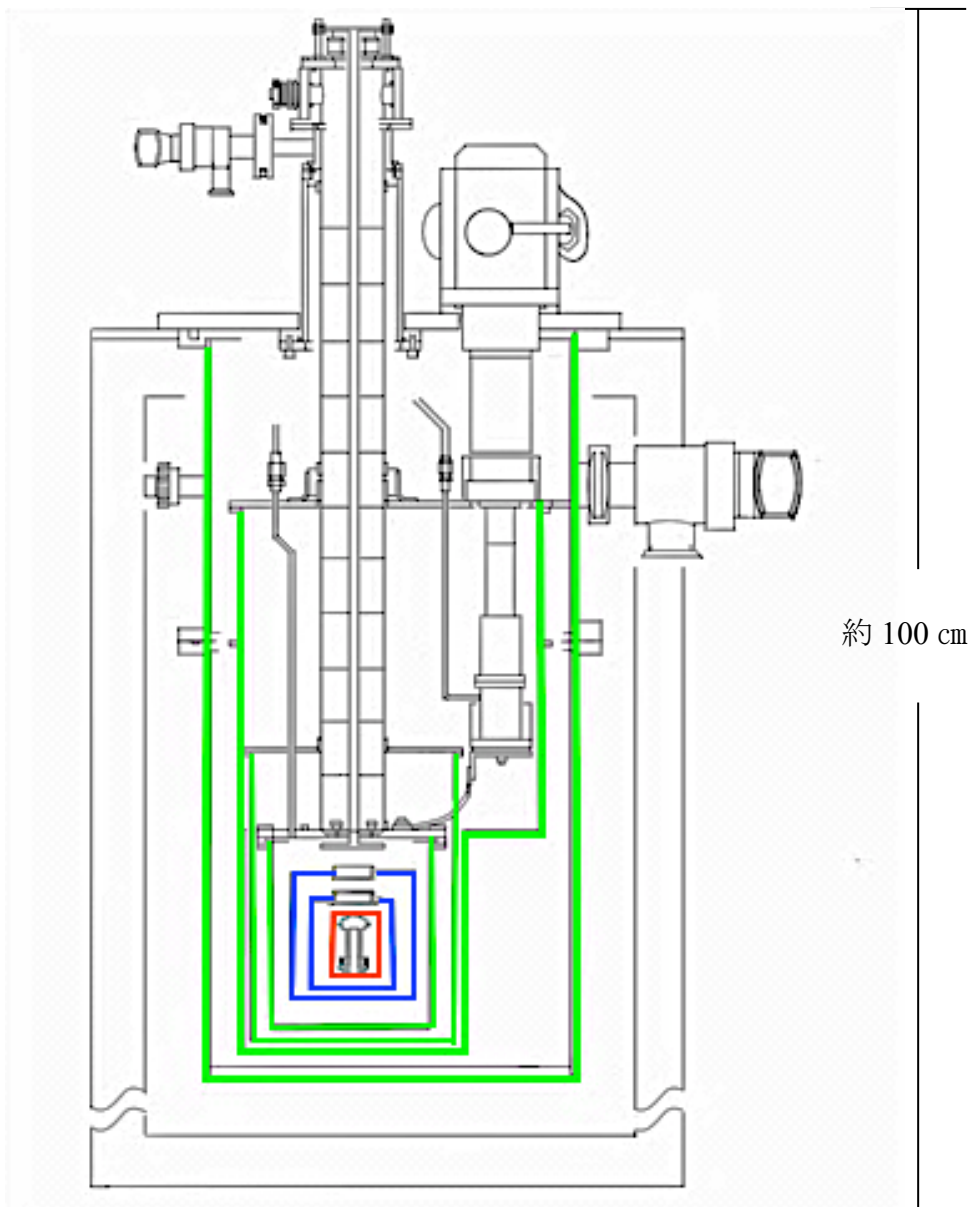


図 2-1 当研究室で開発された断熱型熱量計

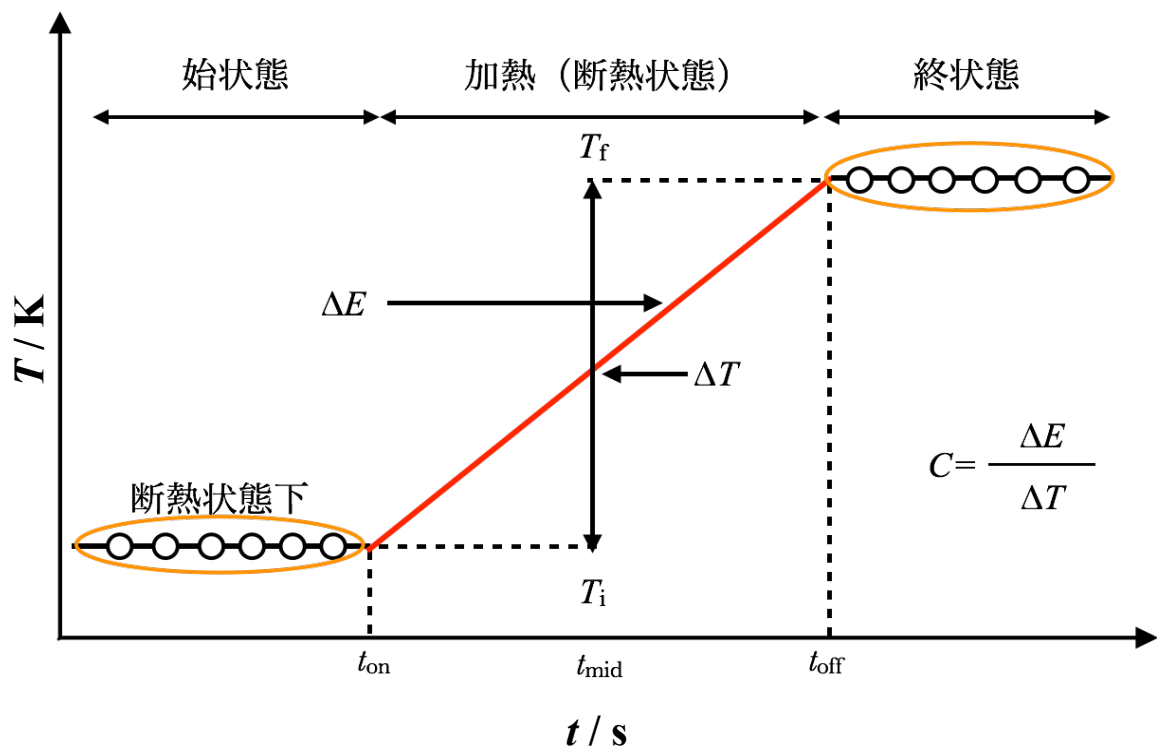


図 2-2 熱容量決定の手順

2.2.1 エンタルピー緩和速度

図2-3は、ガラス転移温度 (T_g) 領域で観測されるエンタルピー緩和速度の温度変化を示している。急冷試料では、冷却時と昇温時で試料のたどるエンタルピーの経路が異なるので、ガラス転移温度 (T_g) 付近でエンタルピー緩和速度は発熱およびそれに続く吸熱が観測される。徐冷試料では、冷却時と昇温時で同じ経路を通ると考えられるので、 T_g 以下での自発的な発熱は観測されず、エンタルピー緩和速度はガラス転移温度 (T_g) 付近で最大の吸熱速度を与える。図2-3から分かるように、断熱型熱量計では試料の冷却速度に依存した(自発的)エンタルピー緩和速度の温度依存性を直接観測することができる。熱力学の専門分野では、この観測がガラス転移の存在を示す証拠として知られている。

断熱型熱量計を用いた通常の熱容量測定においては、図2-2で示したように、常に断熱状態で制御されている中を温度ドリフト測定、加熱を繰り返すことによって、熱容量を測定する。ガラス転移近傍では、試料の自発的な発熱または吸熱が起こるため、断熱状態で温度ドリフトを測定しているにもかかわらず、時間経過に伴う温度の上昇または降下が観測される。つまり熱異常のない通常の温度域、 T_g 近傍の温度域の T_g より低い温度と T_g より高い温度の温度ドリフトの傾き ($=dT/dt$) をまとめると以下のようなになる。

$$\left[\begin{array}{ll} \cdot \text{通常} & dT/dt=0 \quad (\text{断熱状態}) \\ \cdot T_g\text{近傍 } (T < T_g) & dT/dt > 0 \\ \cdot T_g\text{近傍 } (T > T_g) & dT/dt < 0 \end{array} \right]$$

試料からの自発的な発熱または吸熱は、試料容器も含めた温度測定をしている系全体の温度上昇または温度降下として観測される。

系全体の熱容量 $C_{\text{total}}=(dE/dT)$ は、測定が圧力一定の状況で行われているので、エンタルピーの温度微分に対応し、

$$C_{\text{total}} = dE/dT = dH/dT \quad (2-4)$$

と表される。この熱容量を温度ドリフトの傾き(dT/dt)にかけあわせることにより、エンタルピー緩和速度を求めることができる。

エンタルピーの温度依存をあらわす図1-2の経路 (1) に沿って温度上昇した場合、ガラス転移温度 (T_g) 以下では、エンタルピーの高いアモルファス状態から平衡線に向かうエンタルピー緩和によって試料の自発的な発熱が生じるので、エンタルピー緩和速度は負の値をとる。また、その値の絶対値は温度上昇とともに大きくなっていき、 T_g 直下で急激に小さな値となる。 T_g よりすぐ上の温度では試料の昇温速度と、試料が過冷却液体の平衡線に到達するエンタルピー緩和速度を比べると、緩和速度は昇温速度と同じくらいか、あるいは遅いくらいなので、系のエンタルピーは一時的に平衡線よりも低い値となる。そのために、この温度域で温度ドリフトを測定すると、平衡線よりも低いエンタルピーの値からエンタルピーの高い平衡線上の値に戻るために、エンタルピー緩和速度が正の値をとるような、つまり試料の自発的な吸熱が生じるようなエンタルピー緩和が観測される。

図1-2の経路 (1) を通る温度変化はアモルファス状態に到達するときの冷却速度が速く、熱測定を行うときの平均昇温速度が冷却速度の大きさに比べて遅い場合である。この一連の熱履歴が図2-3の赤線で示した急冷試料のエンタルピー緩和速度の温度変化に対応する。冷却速度が速いために急冷試料は温度の高い位置、つまり、エンタルピーの高い位置 (図1-2の点E) から過冷却液体の平衡線を外れている。つまり、高いエンタルピーを保持したままアモルファス状態になっている。このガラスの温度をゆっくりと上昇させた場合、図1-2の経路 (1) に示したように、ガラス転移近傍で、冷却方向で通った経路を外れて、より過冷却液体の平衡線に近づく経路をとる。平衡線に近づくということは、エンタルピー緩和を起こして、エンタルピーの値が小さくなることであるので、試料は自発的な発熱を示し、それに伴って図2-3の赤線に示したように T_g 以下で負のエンタルピー緩和速度が観測される。一方、冷却速度を熱容量測定で行われる温度上昇速度 ($\sim 0.03\text{K/min}$) と同じか、それより遅い速度で徐冷した場合、試料は図1-2の経路 (1) と平衡線が交わる点 (図1-2点H) まで過冷却液体の平衡線をたどり、点Hで平衡線を外れて、点Hを通り線分EFと平行な線に沿って、温度低下とともにエンタルピーも変化する。これが徐冷ガラスの冷却方向における熱履歴の経路 (3) である。この徐冷ガラスの温度を上げていくと、ガラス状態になる際の冷却速度と昇温速度が変わらないので、 T_g 以下では冷却時にたどった経路と同じ経路を通してエンタルピーは変化する。そのために、 T_g 以下では急冷試料で見られたようなエンタルピー緩和 (=試料の自発的な発熱) は観測されな

い。 T_g 以下では、急冷試料の場合と同じく、平衡線よりエンタルピーの低い状態から平衡線へのエンタルピー緩和（=試料の自発的な吸熱）は、エンタルピー緩和速度が正の値となって観測されるので、徐冷試料におけるエンタルピー緩和速度の温度変化は図2-3の青い線で示したような変化となる。

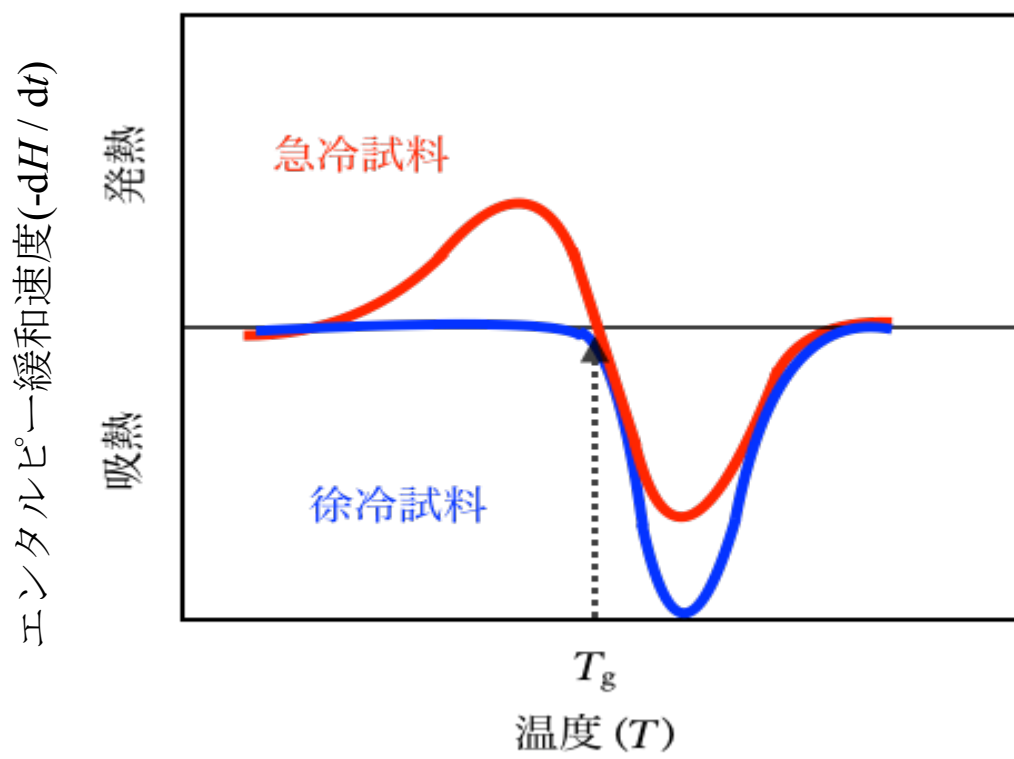


図 2-3 エンタルピー緩和速度の温度依存性

2.2.2 エンタルピーの平衡曲線

エンタルピーの平衡曲線は、それぞれのアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) の熱容量を用いて、以下の式から算出することができる。

$$\Delta C_p = C_p^{\text{liq}} - C_p^{\text{gl}} \quad (2-5)$$

ここで、 ΔC_p は熱容量差であり、 C_p^{liq} および C_p^{gl} はそれぞれアモルファススチレンオリゴマーの液体の熱容量およびガラスの熱容量をあらわしている。上記の式より、熱容量差 ΔC_p は液体の熱容量 C_p^{liq} からガラスの熱容量 C_p^{gl} を差し引いたものであり、これを積分することにより、

$$\Delta H_c = \int \Delta C_p dt \quad (2-6)$$

となり、このようにエンタルピーの平衡曲線 ΔH_c を求めることができる。

ΔH_c の添字の c は配置という意味の **configurational** の頭文字 c からとっている。図 2-4 に示すように、エンタルピーの変化には振動運動のみが関与する振動エンタルピー (H_v) と振動運動以外の緩和・拡散運動に関与する配置エンタルピー (H_c) がある。構造が凍結した液体 (ガラス状態) が結晶よりも過剰にもつエンタルピーは、液体中分子の空間配置に関係するので配置エンタルピー H_c と呼ばれている⁸⁾。

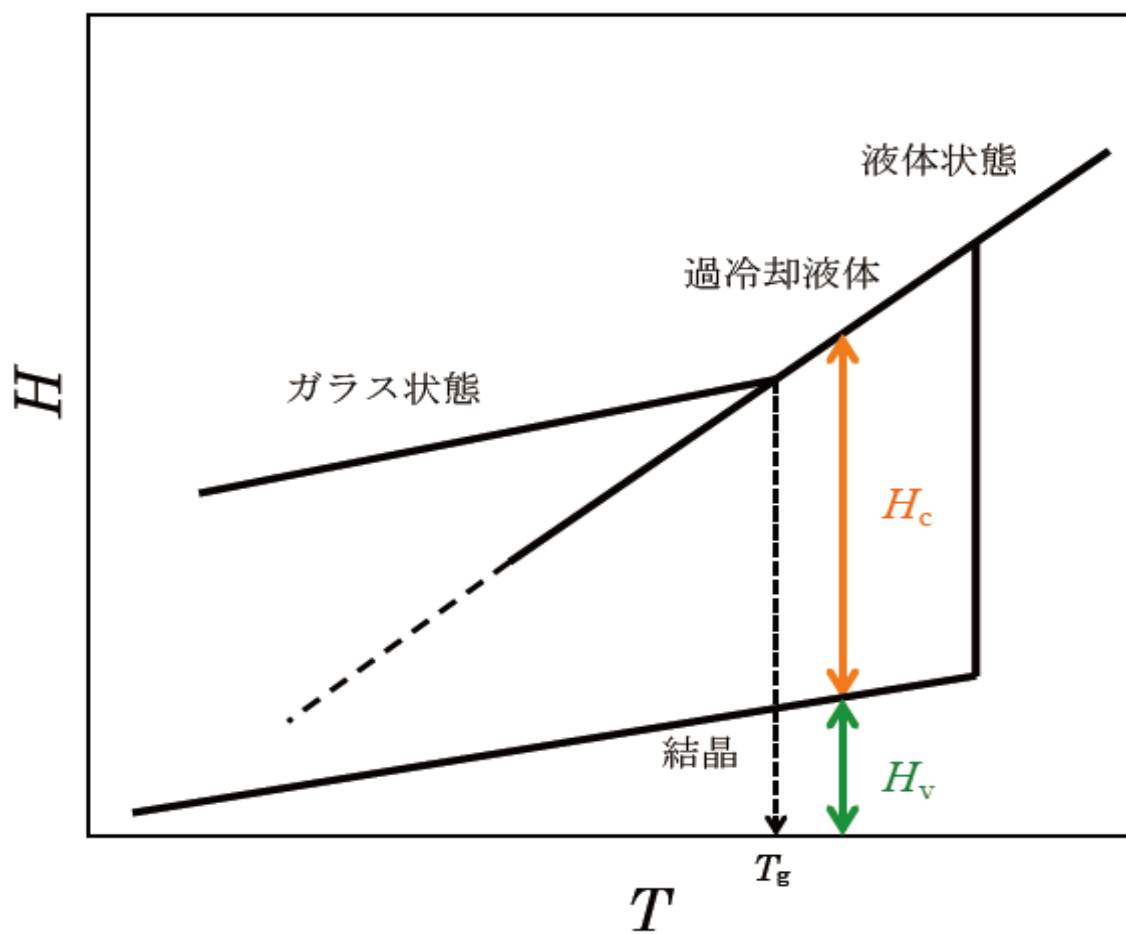


図 2-4 配置エンタルピーの模式図

2.2.3 エンタルピー緩和量の算出方法

温度ドリフト速度の温度変化の結果から、それぞれの試料における各温度でのエンタルピー緩和量を求めることができる。図2-5に具体的なエンタルピー緩和量の算出について示す。

図2-5はエンタルピー緩和量に用いる Δt について具体的に説明するために、縦軸に温度 (T) 横軸に時間 (t) をとった模式図である。 ΔT は図2-5に示すように、ある温度に最初の加熱エネルギーを加えた温度変化を ΔT_1 とし、次の加熱エネルギーを加えた温度変化を ΔT_2 とあらわす。この ΔT_1 で加熱している中点の時間を Δt_{1mid} 、 ΔT_2 で加熱している中点の時間を Δt_{2mid} とし、その時間差を Δt として、これを各温度におけるエンタルピー緩和量 (ΔH_c) の算出に用いた。

$$\Delta t = \Delta t_{1mid} - \Delta t_{2mid} \quad (2-7)$$

ここで、上記の Δt とドリフト速度 (dT/dt) および熱容量測定で得られた試料と試料セルを含む全熱容量 ($C_{p\text{total}}=dE/dT$) を掛け合わせるにより、下式のような試料の各温度におけるエンタルピー緩和量 (ΔH_c) を算出することができる。

$$\Delta H_c = (dT/dt) \times (dE/dT) \times \Delta t \quad (2-8)$$

式(2-8)より、エンタルピー緩和量の算出においては、 Δt の時間内では緩和速度に変化がないことおよび ΔT の温度範囲内で熱容量に変化がないことを仮定している。この仮定は、対象とする時間と温度において、 Δt および ΔT が十分に小さい状況または、 dT/dt および dE/dT の変化が少ない状況では十分によい近似で成立する。本研究の状況では、 Δt は 3.6×10^3 s、 ΔT は2K程度となる。断熱型熱量計で観測される緩和時間と Δt (= 3.6×10^3 s)はほぼ同じくらいである。そのため評価した緩和量については、精度は2桁~1桁レベルではあるが、平衡からどれくらい離れた熱力学的非平衡状態にあるのかを定量的に見積もることができる。非平衡状態の定量的見積もりは、現時点の筆者の知るところによればほぼ唯一といって良い方法であり、精度は良くないとはいえ、その特徴から非常に有用な物理量であると考えている。

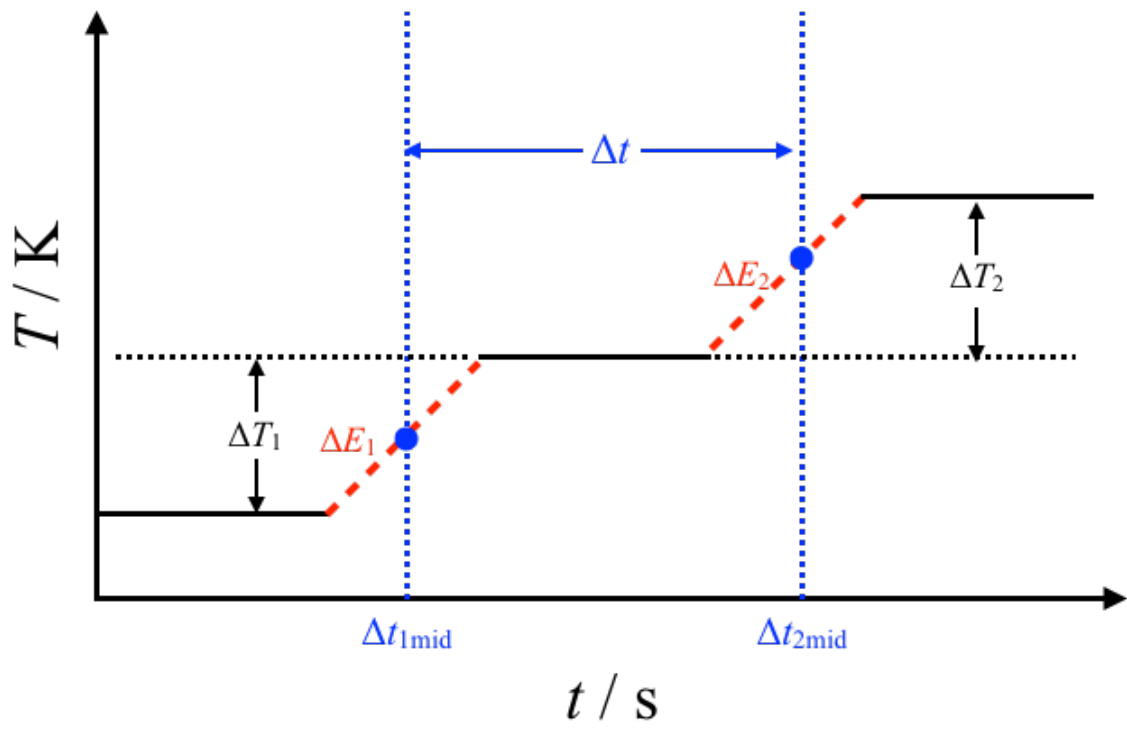


図 2-5 エンタルピー緩和量の算出方法の模式図

2.3. 温度変調 DSC

90年代初めに考案された温度変調DSC (Thermal Modulated Differential Scanning Calorimeter:TMDSC) は、図2-6のように温度に周期的な変調を加え、熱流に現れる周期的な応答から有益な情報を得ようとするDSCの一手法である⁹⁾。この手法は簡便な測定法というDSC測定自体の利点に加え、以下のような特徴を持っている。まず、通常のDSC測定では、定速昇温時の熱流量に比例することを利用して熱容量を決定する。しかし、昇温と降温を周期的に繰り返すことによる周期的変調を行えば、吸熱と発熱が繰り返されることになり、温度と熱流量の振幅の比から熱容量を決定することができる。振幅を利用するため、熱流量のベースラインが長時間測定によって受ける影響（通常のDSC測定では無視できない）を受けにくい。次に、通常のDSCを用いた熱容量の決定では定速昇温あるいは降温が必要になるのに対して、一定温度まわりの温度変調を微小振幅とすれば、等温測定で熱容量を決定することができる。

粘弾性測定など他の周期的変調法にないTMDSCの特徴として、周期的応答に対する熱流量の応答のみならず、非周期的成分として定速昇温（降温）に対する熱流量の応答も同時に得られる点があげられる。すなわち、温度変調DSCとは通常のDSC法と周期変調熱量測定の両方の要素を合わせ持つ手法である。

周期的変調法により決定される熱容量は一般に動的熱容量と呼ばれる。振幅の変化だけでなく試料の熱物性の応答の遅れにともなう入力温度変調と応答の熱流量変化では位相のズレも生じるため、動的熱容量は大きさと位相をもつ複素量となり、従来のDSC測定でも得ることのできる熱容量のような静的な物理量だけでなく、熱物性の緩和時間などの動的振る舞いの特徴を反映する情報も有する。以下では、次式で表される正弦的な温度変調と熱流量を例にとって、具体的な解析方法を示す。

等温条件下における入力温度変調 T の熱流量変化 Q は、時間 t の関数として以下の式で表すことができる。

$$T = \bar{T} + \tilde{T} e^{i(\omega t + \varepsilon)} \quad (2-9)$$

$$\dot{Q} = \bar{Q} + \tilde{Q} e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2-10)$$

ここで、 \bar{T} (バー)、 \bar{Q} (バー) は、それぞれ平均温度と平均熱流量、 \tilde{T} (チルダ)、 \dot{Q} (ドットチルダ) は、それぞれ温度振幅と熱流量振幅を表しており、 $\omega=2\pi/P$ であり角周波数を表す (ここで、 P は変調周期)。また、 ε および δ は位相を示す。位相差 (位相のズレ) α は式(2-11)を用いて ε および δ の差分で求めることができる。

$$\alpha = \delta - \varepsilon \quad (2-11)$$

これらの式をもとに、一般的な表式として、振幅の比から複素熱容量 \tilde{C} は角周波数 ω 、熱流量の振幅および温度の振幅を用いて次式のように決まる。

$$|\tilde{C}| = \dot{Q} / \omega \tilde{T} \quad (2-12)$$

動的複素熱容量は $|\tilde{C}| e^{-i\alpha} \equiv \Delta C' - i\Delta C''$ で表すことができ、オイラーの公式 ($e^{-i\alpha} = \cos\alpha - i\sin\alpha$) を用いることにより次式のように定義できる。

$$C e^{-i\alpha} = C(\cos\alpha) - iC(\sin\alpha) \quad (2-13)$$

上記の式より $C(\cos\alpha)$ は C' (実部) の熱容量を表し、 $C(\sin\alpha)$ は C'' (虚部) の熱容量を表すことができる。 C' (実部) と C'' (虚部) の温度依存性の模式図を図2-7に示す。温度変化に対する C' (実部) の値は熱以上がない場合一定にあるが、ガラス転移などの動的な熱異常が生じる場合、温度が上昇するにつれ熱容量が急激に上昇し、熱異常がないところでは再度一定になる特徴が観測される。 C'' (虚部) の温度依存性は、温度上昇にともなって熱異常が生じる温度で、 C'' (虚部) のピークが観測される。ピーク位置の温度における緩和時間がピークを与える周波数の逆数として得られることが知られている。

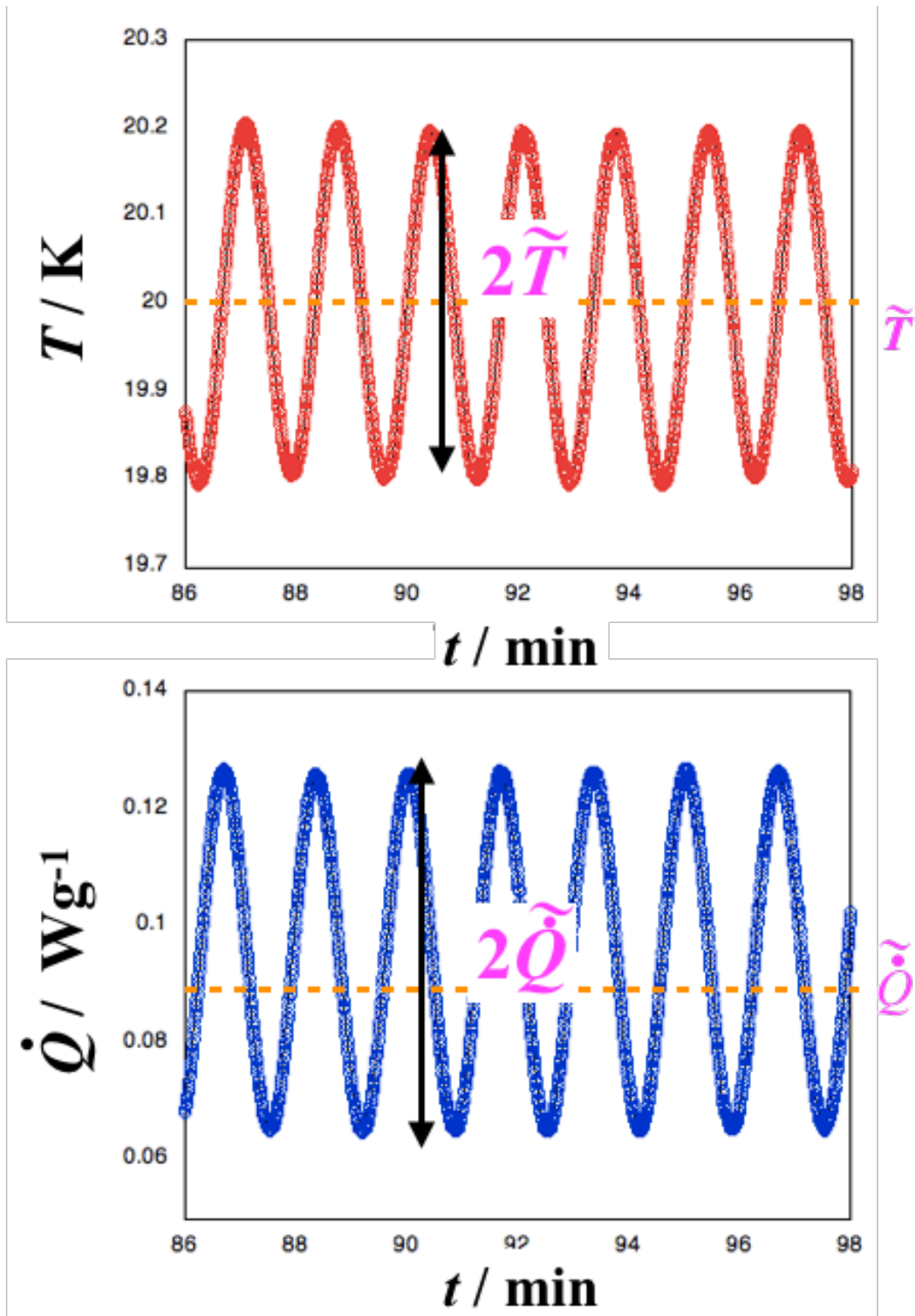


図 2-6 温度振幅と熱流量振幅の時間依存性

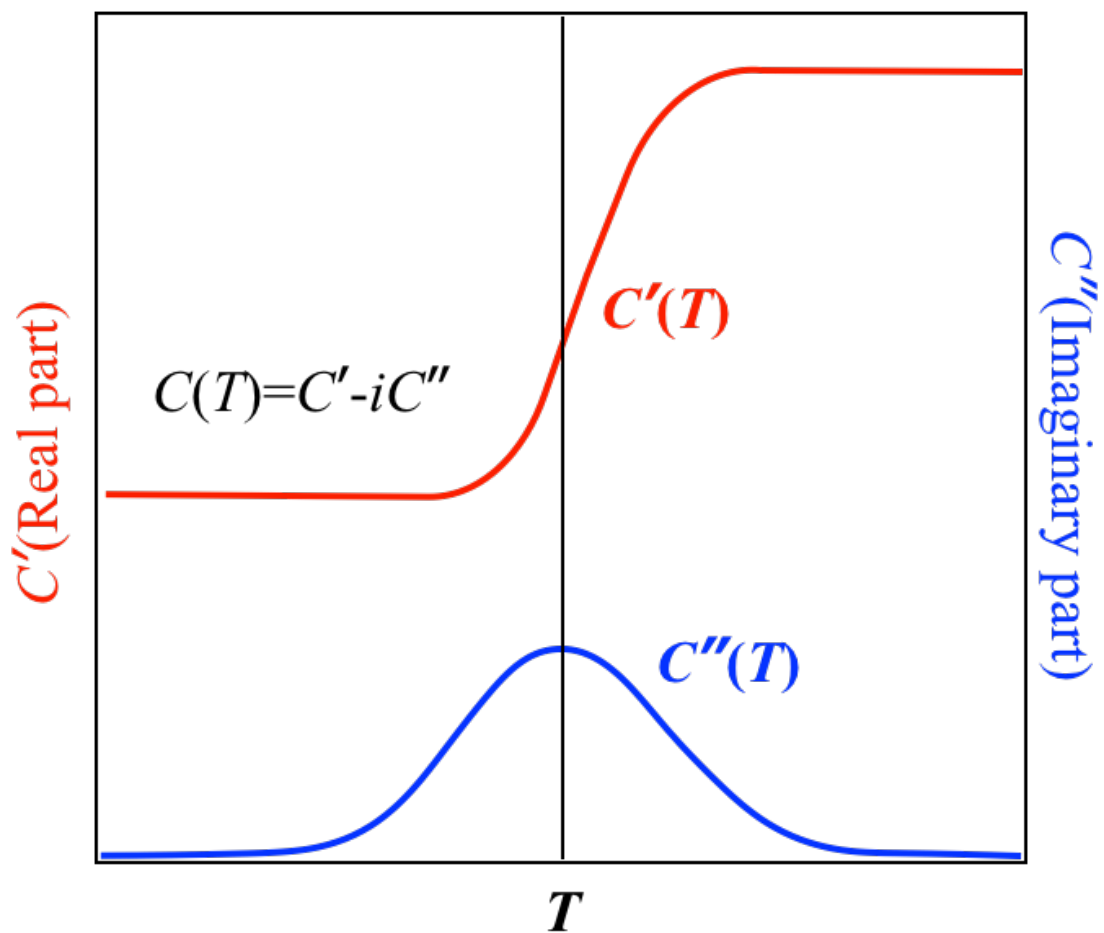


図 2-7 C' (実部)と C'' (虚部)の温度依存性の模式図

2.4 動的光散乱

動的光散乱法では試料から散乱された光を一定の角度で測定し、散乱光強度の時間変化を調べる測定法である¹⁰⁾。散乱光強度の時間変化の測定からは試料中の局所的な濃度の動的な揺らぎを評価でき、そこから緩和時間を測定することができる。一般的に粒子が大きいと運動が遅いため散乱光強度の揺らぐ速度は遅く、緩和時間は長くなる。

動的光散乱法の解析方法について説明する。動的光散乱法によって得られた散乱光強度の不規則な時間変化 $I(t)$ の一例を図 2-8 に示す。この不規則な変化から有用な情報を得るために、次式で定義される自己相関関数を用いて、任意の時間 t_0 における散乱光強度を基準とし、 t 秒後の散乱光強度についての相関を取る。

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t+t_0)I(t_0) \rangle_{t_0}}{\langle I(t_0) \rangle_{t_0}^2} \quad (2-14)$$

ここで、 I は強度 [kHz]、 t は任意の時間 [s] である。

自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ は、式(2-14)の右辺の分数式の分子が 2 乗の平均、分母が平均の 2 乗であるため、必ず 1 よりも大きな値となる。また、 t を無限大に近づけると、 $I(t_0)$ と $I(t_0+t)$ との間には相関がなくなり、独立に平均できるようになる(つまり、 $I(t_0) \doteq I(t_0+t)$ となる)ため、 $g^{(2)}(t)$ の値は 1 に近づく。図 2-8 をより見やすくするため、 $g^{(2)}(t)-1$ の値を使用する。図 2-8 の散乱光強度の時間変化のデータを式(2-14)に従って処理して得た自己相関関数 $g^{(2)}(t)-1$ の時間依存のグラフを図 2-9 に示す。図 2-9 では始め保持されていた相関が時間経過とともに緩和して減少していく様子が表されている。

経過時間が短い場所では、粒子は観測を始めた位置から移動することはほとんどなく、 $g^{(2)}(t)-1$ で示される相関は保たれている。時間経過とともに粒子が始めの位置から移動するため相関が緩和し、 $g^{(2)}(t)-1$ の値が減少する。最終的には相関がなくなる(つまり、観測を始めた位置に存在する粒子がいなくなる)ため、 $g^{(2)}(t)-1$ の値は 0 になる。この相関が保持から相関が失われるまでにかかる時間を緩和時間という。

次に、自己相関関数の緩和曲線から緩和時間を算出する方法について説明する。

自己相関関数の緩和曲線に対して指数関数を用いてフィッティングすることで、緩和時間 τ を算出することができる。フィッティングに用いる指数関数は以下の通りである。

$$g^{(2)}(t) - 1 = A \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2-15)$$

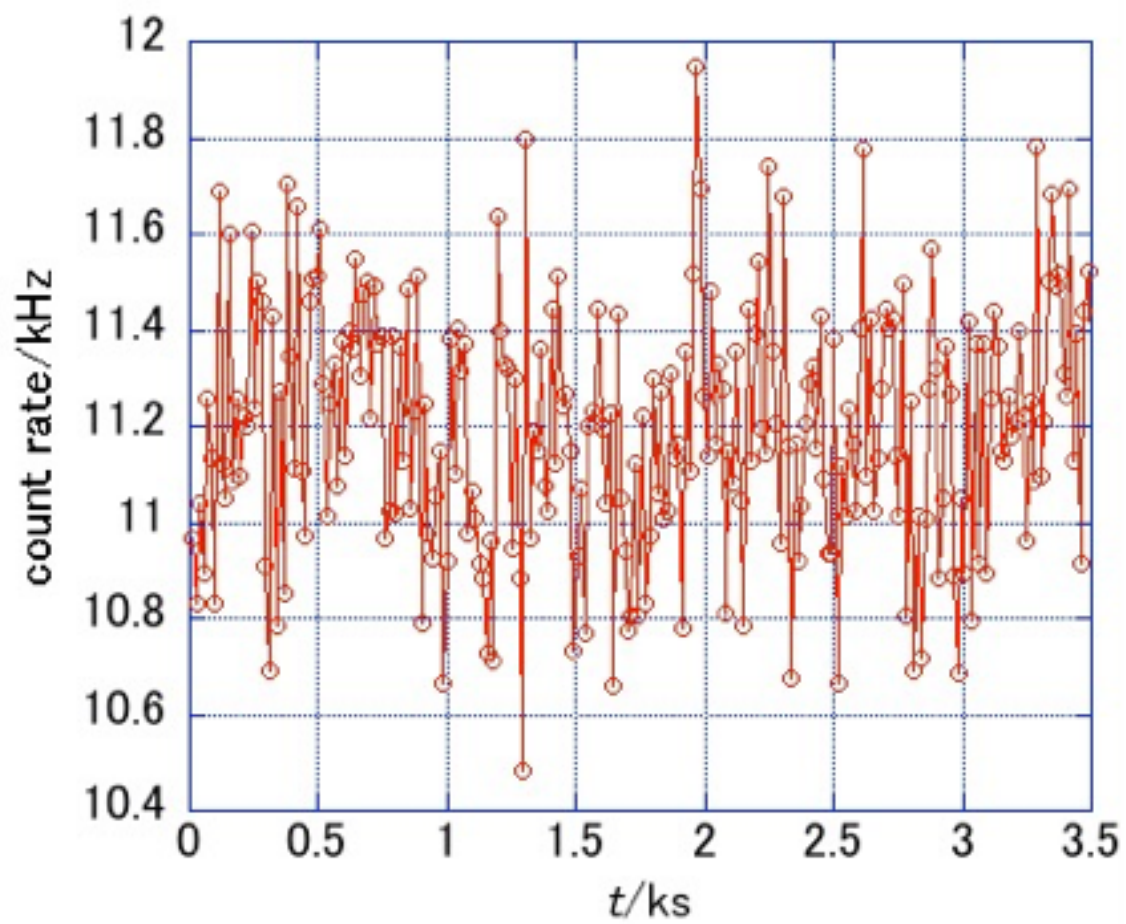


図 2-8 散乱光強度の時間変化の例

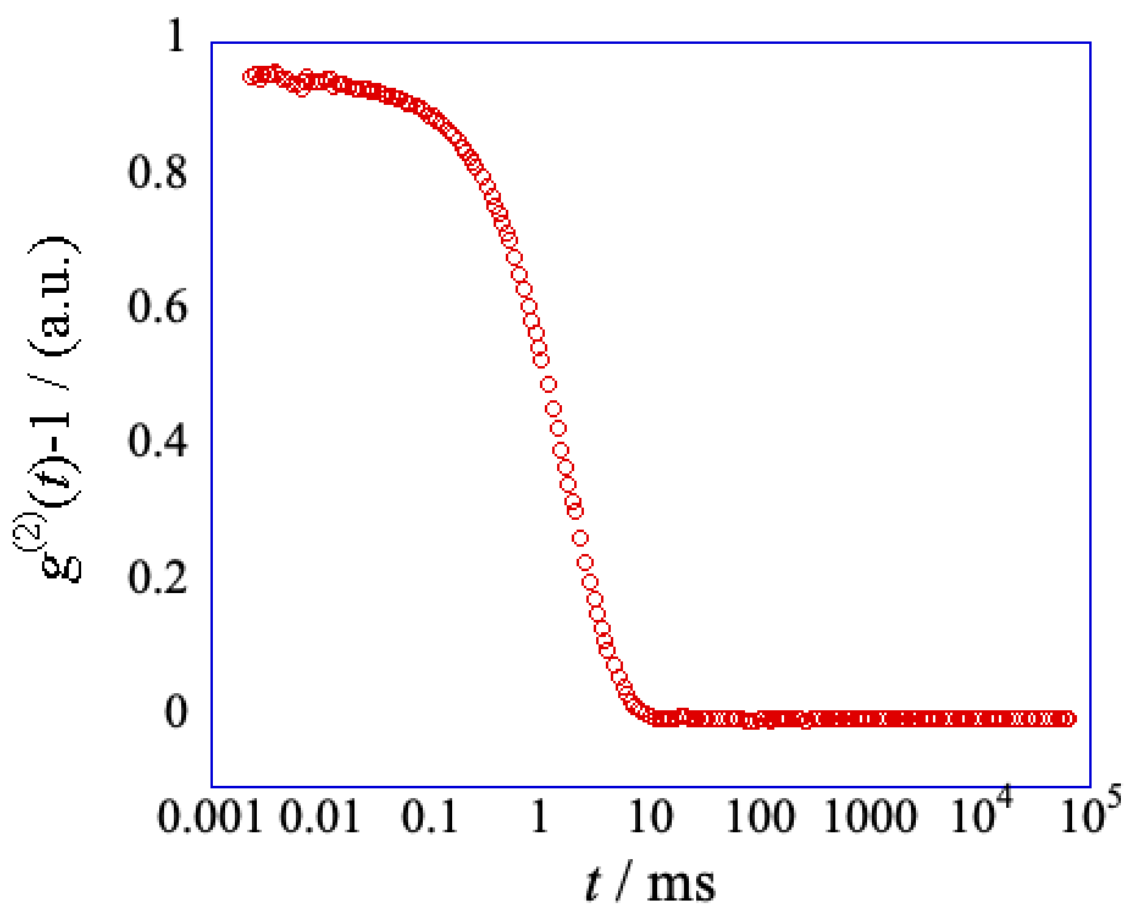


図 2-9 自己相関関数の時間変化の例

2.5. 粘弾性測定

粘弾性測定は、試料に時間によって変化（振動）する歪みや応力を与えて、それによって発生する応力または歪みを測定することにより、試料の力学的な性質を測定する方法である¹¹⁾。

高分子物質は単純な固体あるいは液体と考えることが難しい。固体には決まった形があって、力を加えると力に応じた別の形になり、生じていた力がなくなると、元の形に戻る。液体には決まった形がなく、力を加えると力に応じた変形速度で変形し、力がなくなると変形が止まり、その時の形になる。

粘弾性体では、力を加えるまたは取り去ったときの形の変化に遅れがある。加硫ゴムのような粘弾性固体は、最終的には力に見合った一定の形になり、力を取り去ると、ひずみはすべて回復する。高分子溶融体などの粘弾性液体では、最終的に液体のように一定速度の定常流になるが、力を取り去るとひずみの一部は弾性体のように回復し、残りは回復しない。これらの挙動は粘性と弾性の組み合わせとして理解することができる。

粘弾性測定としては、一定応力下での変形のほかに動的粘弾性、応力緩和、一定ずり速度の流動による測定など、いろいろな測定が可能である。本論文では温度を変化させながら、一定応力下で測定する方法を行っている(図2-10)。

測定手法として、主に液体用の回転レオメーターと固体用の伸長変形する方法がある。回転レオメーターは2枚の円板の間に試料を挟み、片方を回転して試料をねじることにより振動的なずりひずみを加える。円板の半径および試料の厚さを変えることにより、剛性率の高い試料の測定も可能である。伸長型での測定では、固体のフィルムをクランプに挟み、片方を振動させて伸長ひずみを加えて、他方に作用する力を測定する方法である。本論文の測定ではオリゴマーである液体に近い試料を使用しているため回転レオメーターでの測定を行った。

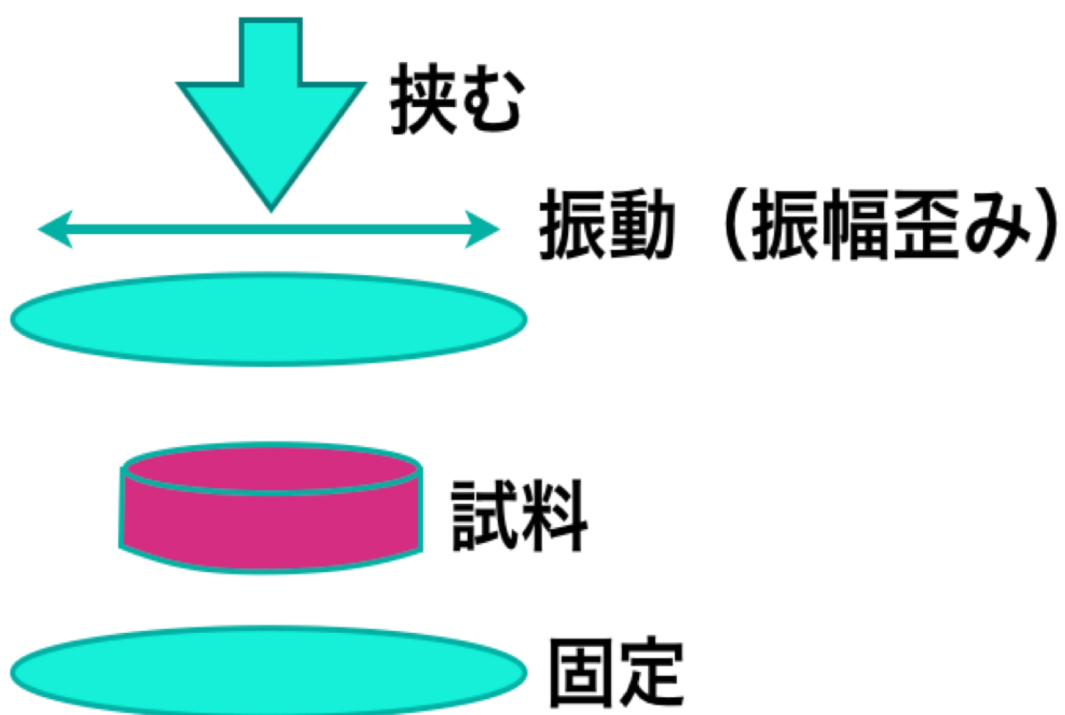


図 2-10 液体用回転レオメーターにおける粘弾性測定を試料配置

2.6 誘電緩和

永久電気双極子モーメントを持つ試料に電場を印加すると、永久電気双極子モーメントが電場の方向に揃おうとするために分子の回転運動を誘発する。単位体積あたりの電気双極子モーメントを電気分極と呼ぶ。物質の誘電率は、図 2-11 に示すように、電場と電気変位の関係として測定することにより得ることができる¹²⁾。永久電気双極子モーメントを持つ試料に交流電場を印加し、それに対して応答する電気変位の振幅と電場と電気変位の位相差を測定することにより、複素誘電率を得ることができる。誘電緩和とは、誘電率が周波数に依存し、変化する現象のことである。複素誘電率の周波数依存性を誘電分散と呼ぶ。誘電緩和の特徴について、図 2-12 に示した複素誘電率の周波数依存のグラフから説明する。周波数 f の増加に伴って内部の電気分極が電場の変化に追従できなくなるため、誘電率 ϵ' が低下し、誘電損失 ϵ'' がピークを示す。この現象が誘電緩和である。 ϵ'' のピークトップを与える周波数 f_m から $\tau=1/(2\pi f_m)$ の関係を用いて電気双極子モーメントの配向時間に相当する緩和時間 τ が求められる。対象とする系、測定周波数によって、さまざまな種類の電気双極子モーメントの配向に起因する誘電緩和が観測される。 ϵ' や ϵ'' は、周波数 f の代わりに、角周波数 $\omega (=2\pi f)$ の関数として表すことも多い。

以下に図 2-12 の現象について、さらに詳しく具体的にその概要を述べる。分子に極性がある液体では、外部から電場が印加された時に、その外場と同じ方向に電気分極が形成される。この電気分極は、分子（双極子モーメント）が、電場方向に配向することに起因するので、電場が加えられてからその方向に向くためにはある程度有限の時間がかかる。

図 2-12 で複素誘電率の実部は、低周波領域では一定の値になっているが、周波数が増加すると徐々に低下していき、その後も周波数の上昇とともに誘電率の値は減少し続け、最終的にはある一定値に収束してく。

この誘電率の実部、つまり誘電率というのは電場を印加したときにどれくらいの分極が形成されるのかという指標である。低周波領域では、交流電場を加えたとしても、静電場を加えたときと同じ程度に電気分極が形成されるということを意味している。電気分極の形成には有限の時間がかかるが、ゆっくりとした電場の変化であれば、余裕をもって追従していき、電気分極形成には遅れが生じない。これがだんだんと周波数が上がっていくと、電気分極の形成が外

からの電場の変化に追いついていけなくなる。これによって少しずつ電気分極の形成が不完全となり、静電場を加えたときよりも電気分極の値が小さくなる。イメージ的には、「右に向け」と外場に指示をされて、右を向いたと思ったら、もう次の瞬間には「左に向け」と言われて慌てて、左に向かなければいけない。そうしているうちに電気分極の形成がきちんと完了する前に次の指令がきてしまうため、電気分極形成が少しずつ不完全になっていく。高周波領域では、もうほとんど電場の変化に反応することができずに、分子の配向による電気分極の寄与は全くなくなってしまう。

誘電率の虚部（誘電損失）は、上で説明した交流電場がかかった時の分子の動きから生じる熱的なエネルギーの損失具合を表したものである。低周波領域では、交流の周波数に余裕で付いていけるので、それほど摩擦熱は生じない。それがだんだんと周波数が上昇していくと、先ほど述べた、「右に向け」と外部の電場から指示があつて、右を向きかけたときには、「左に向け」という別の指示がきてしまうような状態になってくる。そうなってくると徐々に交流電場中途半端についていく形になり、無駄な動きが多くなってきて、熱的な摩擦が出てくる。ピークの部分は最も熱としてのエネルギー損失が大きくなる場所である。

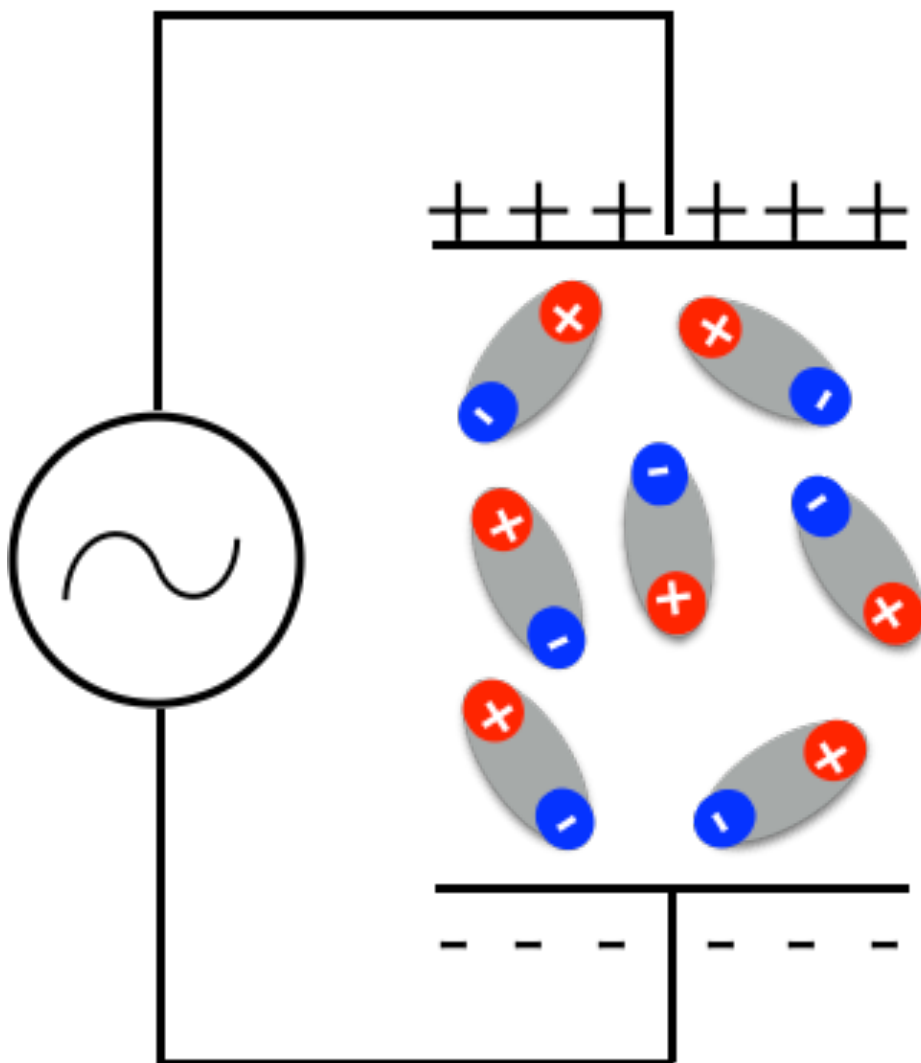


図 2-11 交流電場における双極子モーメントを持つ分子の配向

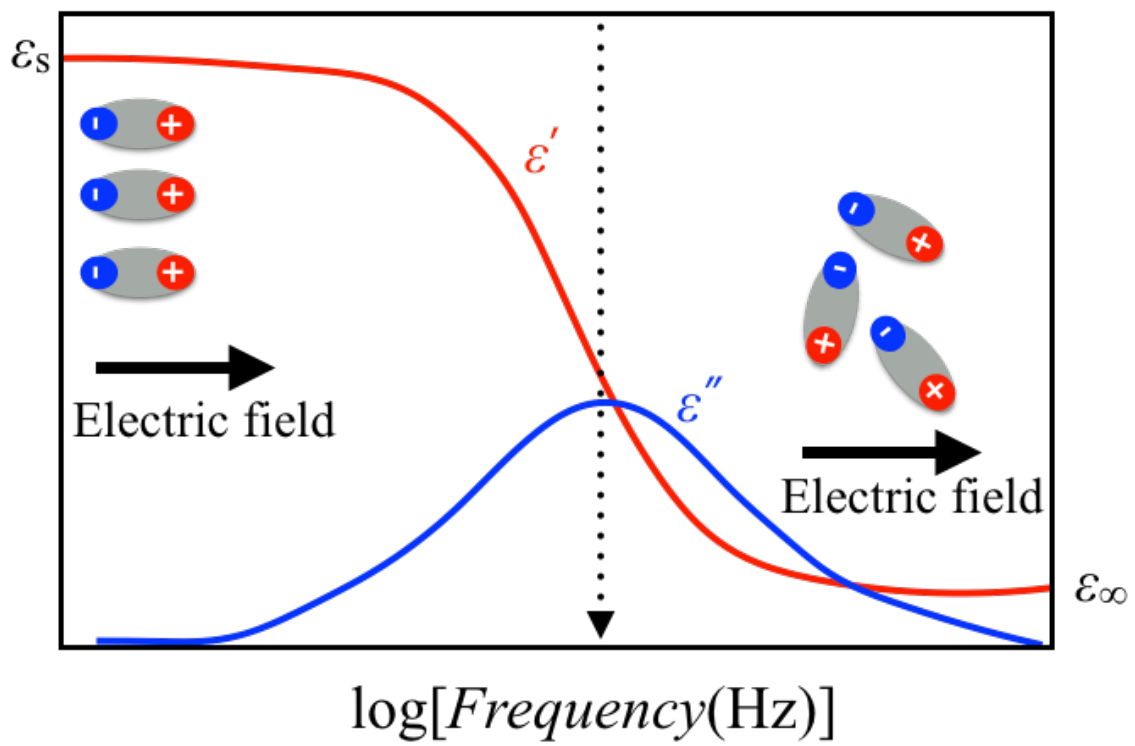


図 2-12 複素誘電率の周波数依存性の模式図

第 2 章の参考文献

- 1) J. Colmenero, A. Alegria, P.G. Santangelo, K.L. Ngai, C.M. Roland, Detailed correspondences between dielectric and mechanical relaxations in Poly (Vinylethylene), *Macromolecules* 27 (1994) 407–410.
- 2) N. Menon, S.R. Nagel, D.C. Venerus, Dynamic viscosity of a simple glass-forming liquid, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1554.
- 3) C. M. Roland and R. Casalini, Temperature dependence of local segmental motion in polystyrene and its variation with molecular weight, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1838–1842.
- 4) C.M. Roland, K.L. Ngai, Short-time viscous and density relaxation in glycerol and ortho-terphenyl, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1187–1190.
- 5) R. Casalini, K.L. Ngai, C.M. Roland, Connection between the high-frequency crossover of the temperature dependence of the relaxation time and the change of intermolecular coupling in glass-forming liquids, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 014201.
- 6) F. Mallamace, C. Corsaro, N. Leone, V. Villari, N. Micali, S.-H. Chen, On the ergodicity of supercooled molecular glass-forming liquids at the dynamical arrest: the oterphenyl case, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1-8.
- 7) Itaru Tsukushi, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, Marika Yokota, Development of a Top-Loading Type Adiabatic Calorimeter with a Refrigerator, *Netsusokutei*, 42(4), (2015) 130
- 8) 菅 宏, 非平衡操作による分子アロイの形成, *Netsu Sokutei*, 29 (2002) 115-121
- 9) 吉田博久, 古賀信吉編著, 熱分析 第 4 版, 講談社, (2017)
- 10) 野瀬卓平,堀江一之,金谷利治, 若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド,講談社サイエンティフィック,(2008)
- 11) 小野木重治, 化学者のためのレオロジー, 化学同人, (1985)
- 12) 熊谷 仁, 電気物性と誘電緩和, 日本食品工学会誌, 9(2008) 123-134

第3章 断熱型熱量計で測定されたアモルファススチレンオリゴマーの エンタルピー緩和量に対する分子量の影響

3.1. 方法

本研究で測定に用いたスチレンオリゴマーは TOSOH 社製のポリスチレン $M_w=4.53 \times 10^2$ (PSA-300), $M_w=5.89 \times 10^2$ (PSA-500), $M_w=1.01 \times 10^3$ (PSA-1000)であり、分子量分布は、それぞれ $M_w/M_n=1.17, 1.14, 1.16$ であった(表 3-1)。図 3-1 にはポリスチレンの分子構造を示した。今回使用しているポリスチレンは立体規則性がないアタクチックな高分子を使用しており、100%アモルファス(ガラス)状態になるものを使用した。製品としてはポリスチレンと名前がついているが、測定に用いた試料は、モノマー単位にして 3~10 個の試料であった。これ程度の分子量の試料は、高分子と区別してオリゴマーと呼ばれることも多いので、以降試料の名称としてスチレンオリゴマーと呼ぶことにする。

エンタルピー緩和速度の測定は T_g (PSA-300 は 219K、PSA-500 は 237K、PSA-1000 は 270K)の前後 20~60K の範囲で行った。各試料の冷却速度は急冷試料で約 3.0K/min、徐冷試料で約 0.1 K/min であった。

測定は当研究室の西山によって作製され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(図 2-1)を用いて、エンタルピー緩和の測定を行った。エンタルピー緩和の測定では、微小な発熱を観測するために長い時間をかけて測定する必要がある。そのため、1つの試料の測定に場合によっては1ヶ月以上かかる。しかし、どんな測定装置でも観測することのできない試料の微小な熱の出入りを観測できるメリットがある。

表 3-1 本研究で測定に用いたスチレンオリゴマーの特徴

	PSA-300	PSA-500	PSA-1000
M_w	4.53×10^2	5.89×10^2	1.01×10^3
M_w/M_n	1.17	1.14	1.16
T_g (K)	219K	237K	270K

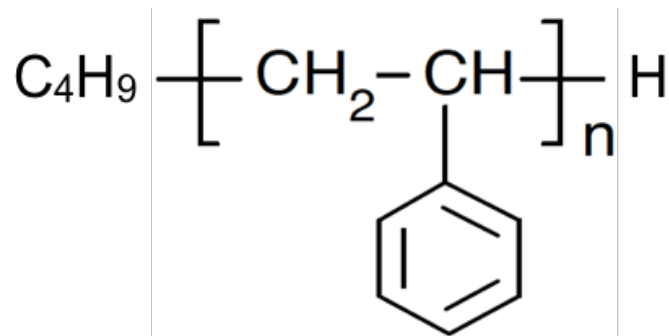


図 3-1 ポリスチレンの分子構造

3.2. 結果

3.2.1. アモルファススチレンオリゴマーのドリフト速度

分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) についての温度ドリフト測定 (断熱状態で一定の時間間隔で試料容器の温度測定) によって観測された温度ドリフト速度の試料の温度変化に対する結果を図 3-2~図 3-7 に示す。

PSA-300, PSA-500, PSA-1000 のそれぞれの試料について、図 3-2,3-3,3-4 は急速に冷却した時 (約 3.0K/min) の温度ドリフト測定の結果を示し、図 3-5,3-6,3-7 にゆっくり冷却した時 (0.1 K/min) の結果を示す。図は縦軸にドリフト速度 (dT/dt)、横軸に温度 (T) をとっている。

図 3-2,3-3,3-4 に示すように、急冷によって作成した分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマーは、すべて温度上昇に伴い、 T_g 近傍で温度ドリフト速度が、ほぼ 0 K/s の値から徐々に正の値に増加していき、 T_g 近傍で極大値をとった。それから急激に減少をはじめ正の値から負の値へと変化した。これは系の温度ドリフト速度が試料の自発的な発熱に伴って上昇する段階から、自発的な吸熱に伴って降下する段階に変化していることを意味する。

また第 2 章 2.2 節で述べたように、ドリフト速度の値が温度上昇に伴って正から負へ変化する際に値が 0 となる温度がガラス転移温度(T_g)である。測定より PSA-300、PSA-500、PSA-1000 の T_g はそれぞれ 219K、237K、270K であった。一方、図 3-5,3-6,3-7 の徐冷試料で観測された温度ドリフト速度の温度上昇では、急冷した場合と異なり、すべての試料のドリフト速度は温度変化に伴い、正の値をとらず T_g 付近で急激に負の値をとった。これは試料の自発的な吸熱が生じる場合に観測される結果である。

このように、分子量の異なる 3 つのスチレンオリゴマーの急冷試料と徐冷試料における温度ドリフト速度の温度依存性の結果は、これまでに断熱型熱量計の測定で報告されている分子性ガラスのドリフト速度の温度変化のガラス転移近傍で観測される発熱および吸熱の結果同様、非対称な変化が観測された。したがって、今回の断熱型熱量計による測定で観測された結果は、スチレンオリゴマーのガラス転移現象を観測していると考えられる。

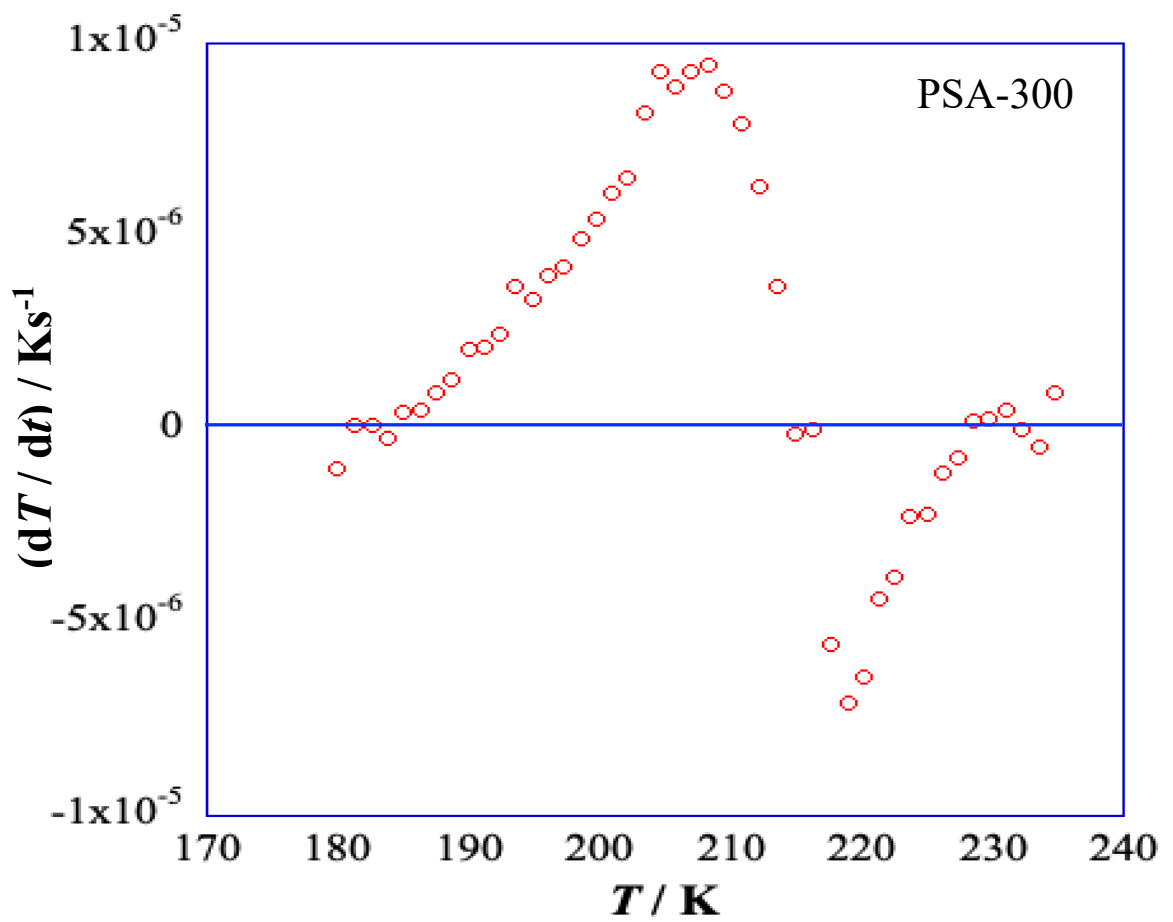


図 3-2 PSA-300 の温度ドリフト速度の温度変化（急冷）

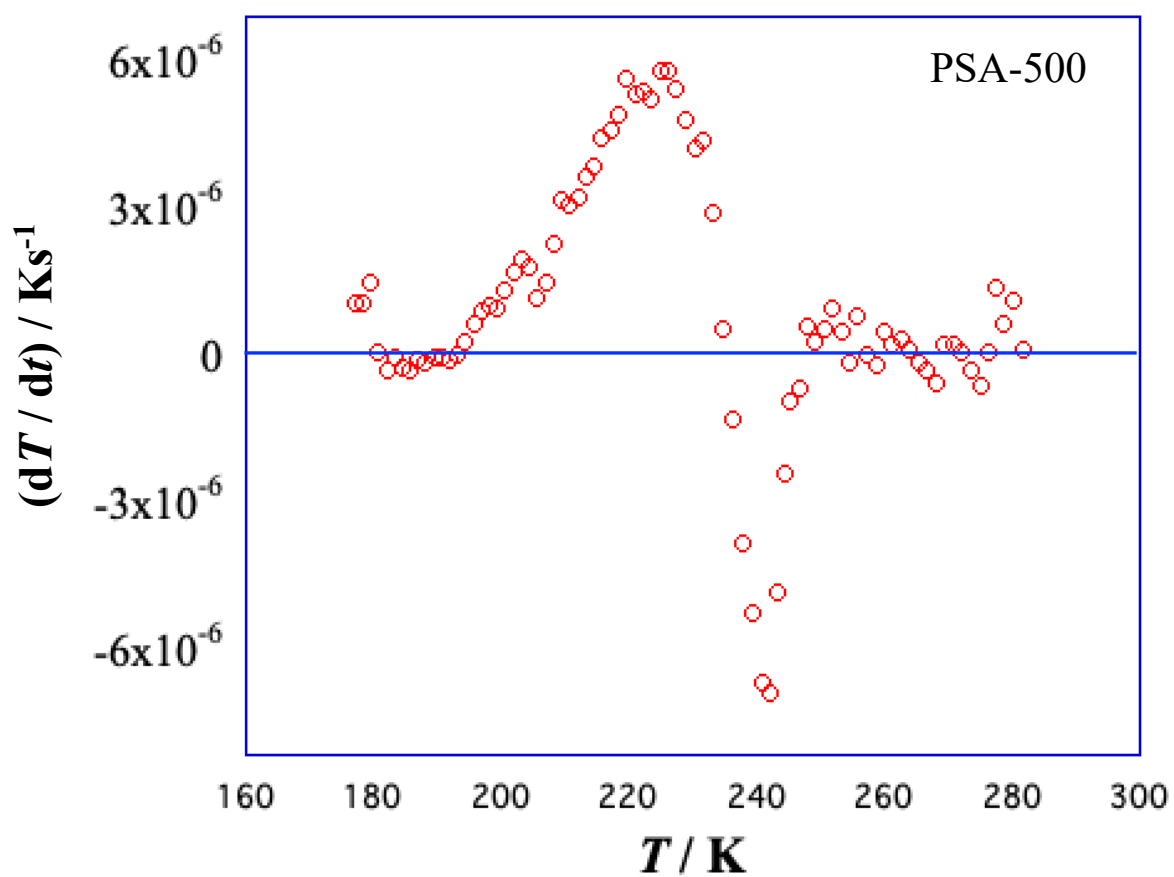


図 3-3 PSA-500 のドリフト速度の温度変化 (急冷)

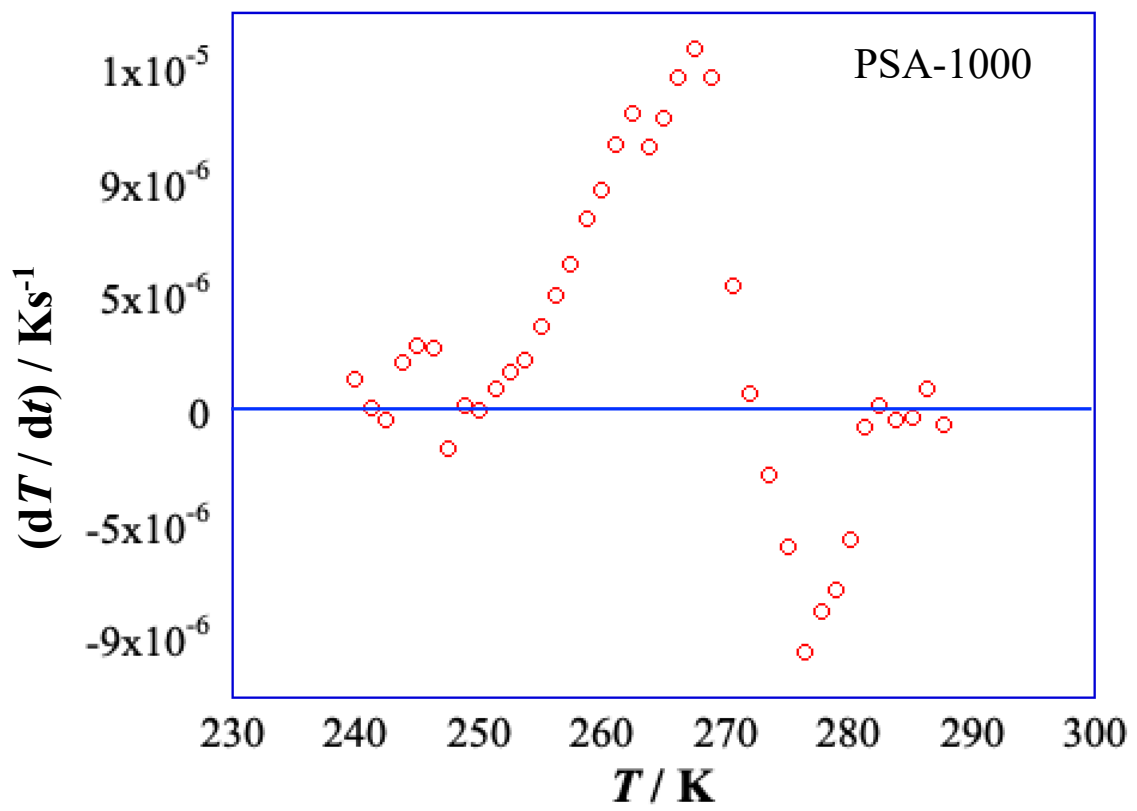


図 3-4 PSA-1000 のドリフト速度の温度変化（急冷）

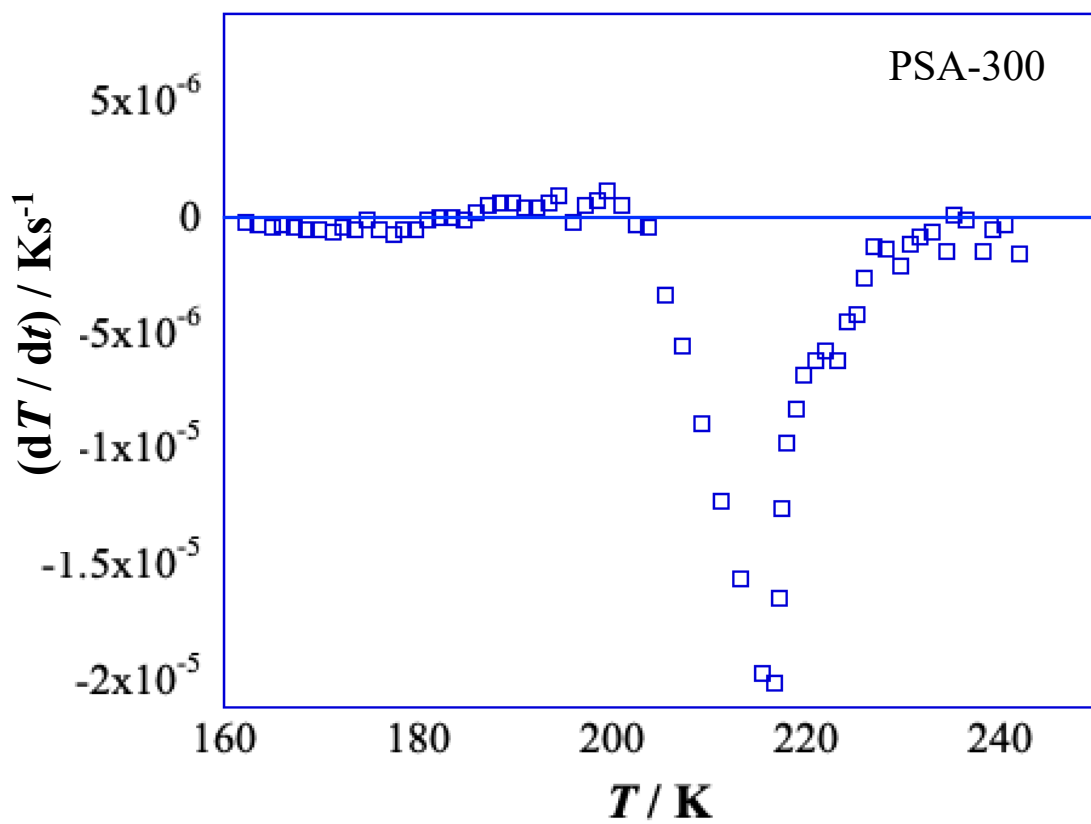


図 3-5 PSA-300 のドリフト速度の温度変化 (徐冷)

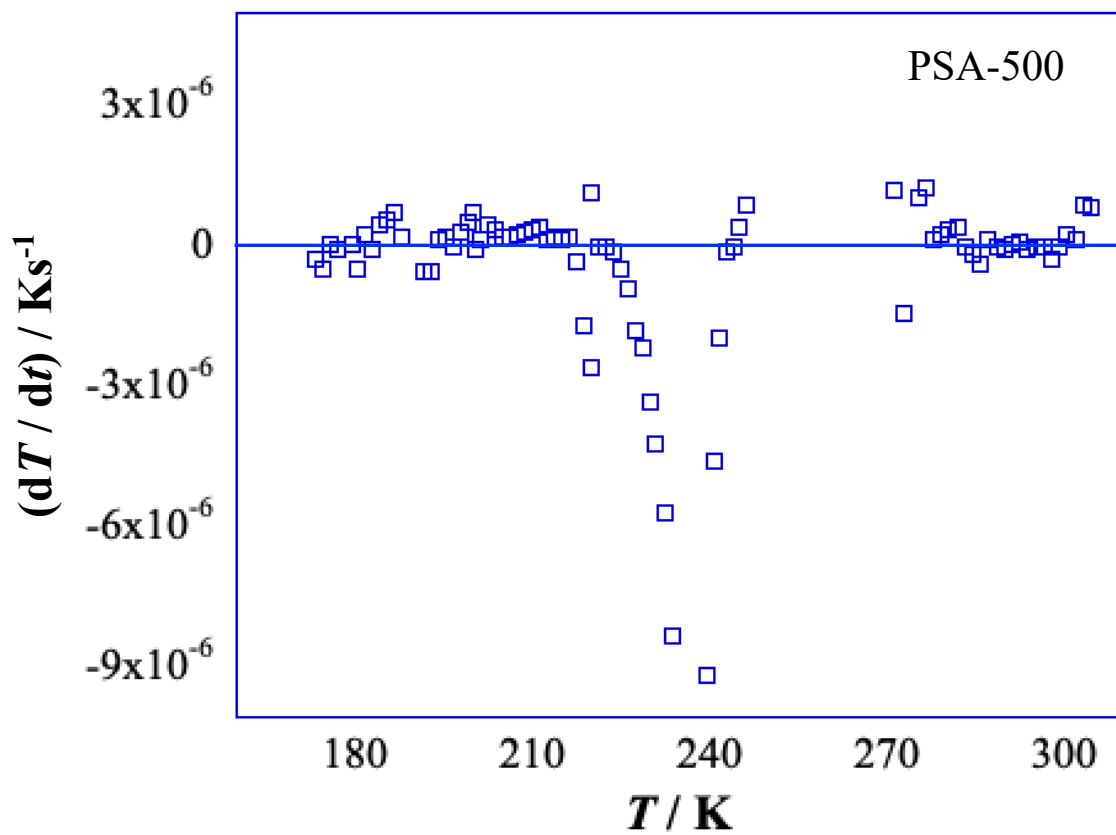


図 3-6 PSA-500 のドリフト速度の温度変化 (徐冷)

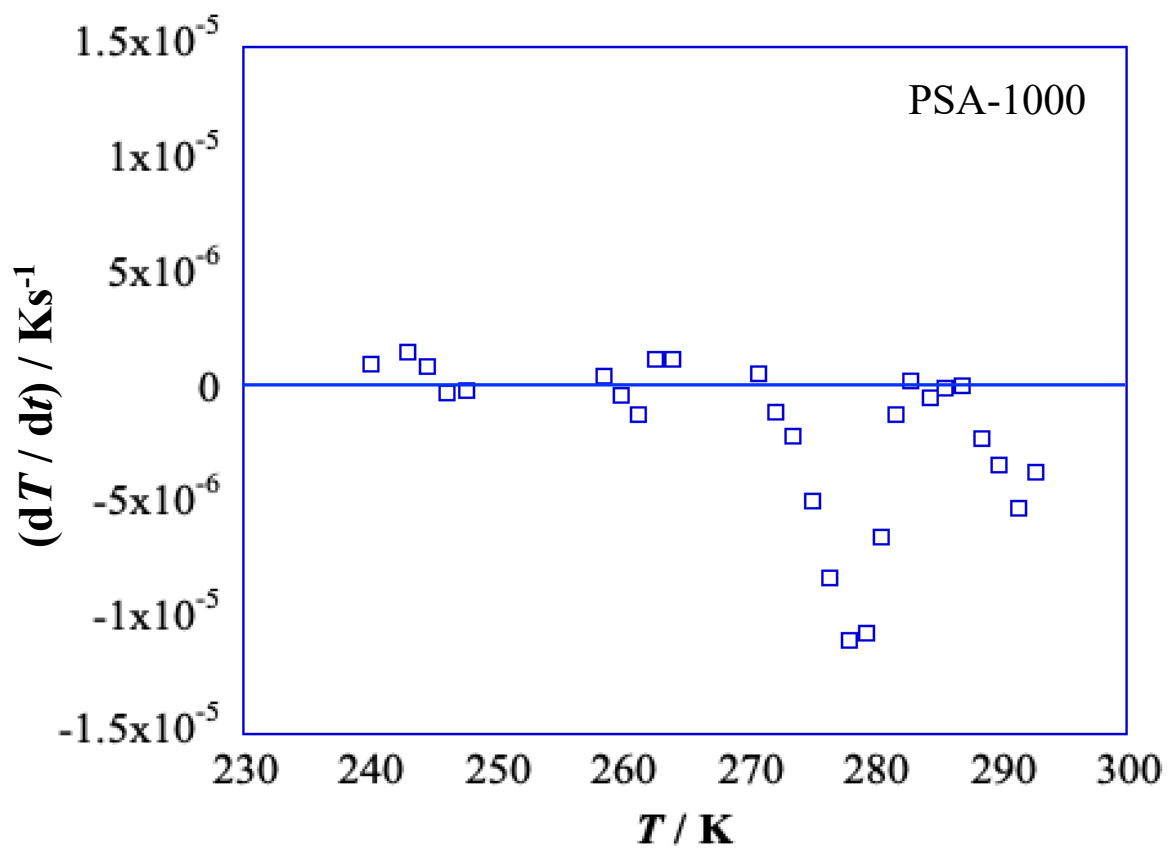


図3-7 PSA-1000のドリフト速度の温度変化(徐冷)

3.2.2. アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和速度

図 3-8,3-9,3-10 は、それぞれ分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) のガラス転移温度 (T_g) 近傍でのドリフト速度 (dT/dt) に 2.2.1. 項の式 (2-4) を適用して求めたエンタルピー緩和速度の温度変化である。縦軸にエンタルピー緩和速度 (dH/dt)、横軸に温度 (T) とっている。エンタルピー緩和速度の結果は、急速に冷却した試料のみについて示す。

図 3-7,3-8,3-9 からわかるように、温度の増加に伴い、すべての分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマーのガラス転移温度 (T_g) 近傍でエンタルピー緩和速度 (dH/dt) は、負の速度 (発熱) から正の速度 (吸熱) へと変化する。このような振る舞いはガラス転移現象で共通して見られるものである。このように、アモルファスオリゴマーにおけるエンタルピー緩和速度 (dH/dt) の温度変化でも、過去に測定されてきた glycerol、Butyronitrile、1-penten のような分子性ガラスで得られた傾向¹⁻³⁾と同じような結果を得ることができ、ドリフト速度の温度変化同様、エンタルピー緩和速度の温度変化のガラス転移近傍で観測される発熱および吸熱の結果は、熱測定ではガラス転移の証拠として確立している。

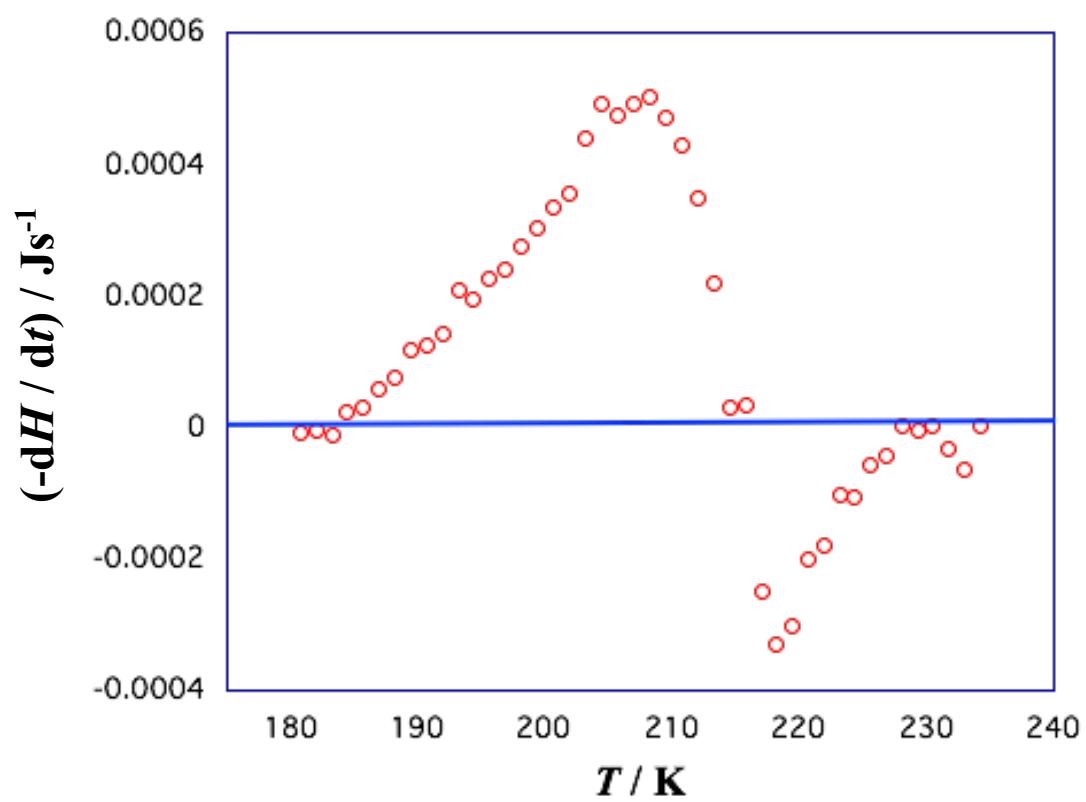


図 3-8 PSA-300 のエンタルピー緩和速度の温度変化

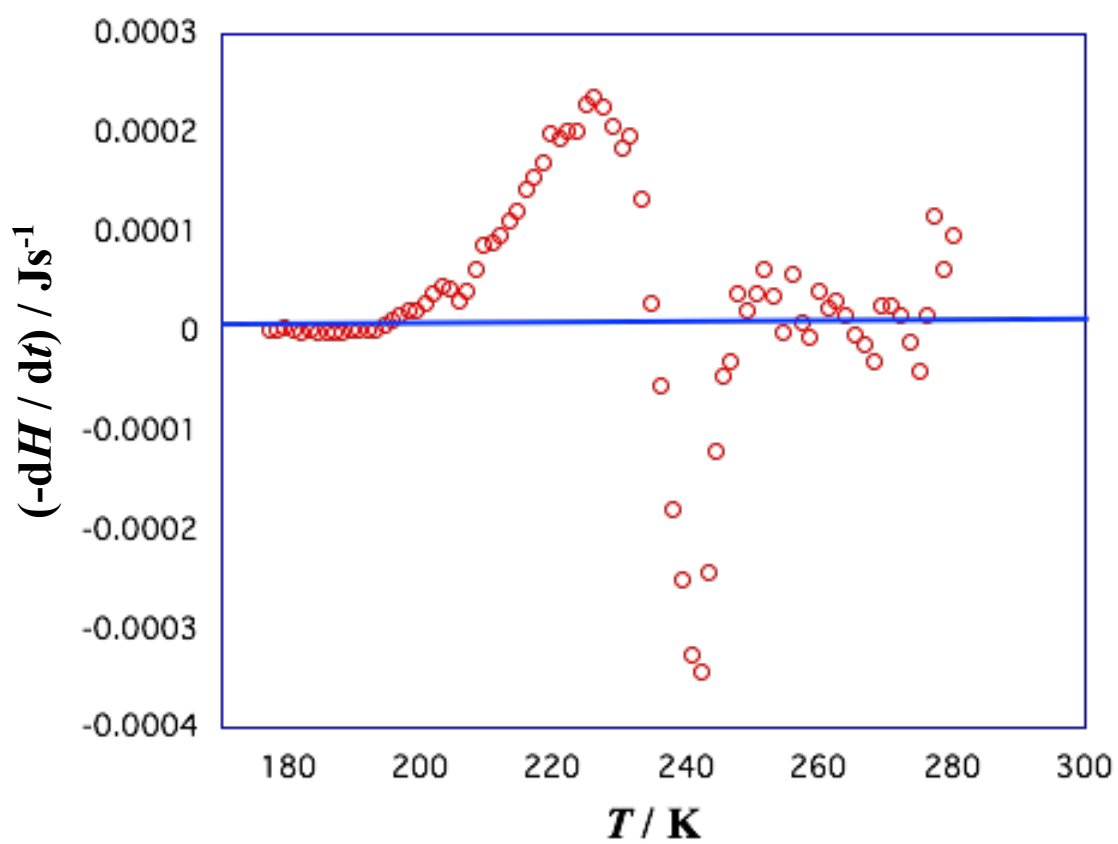


図 3-9 PSA-500 のエンタルピー緩和速度の温度変化

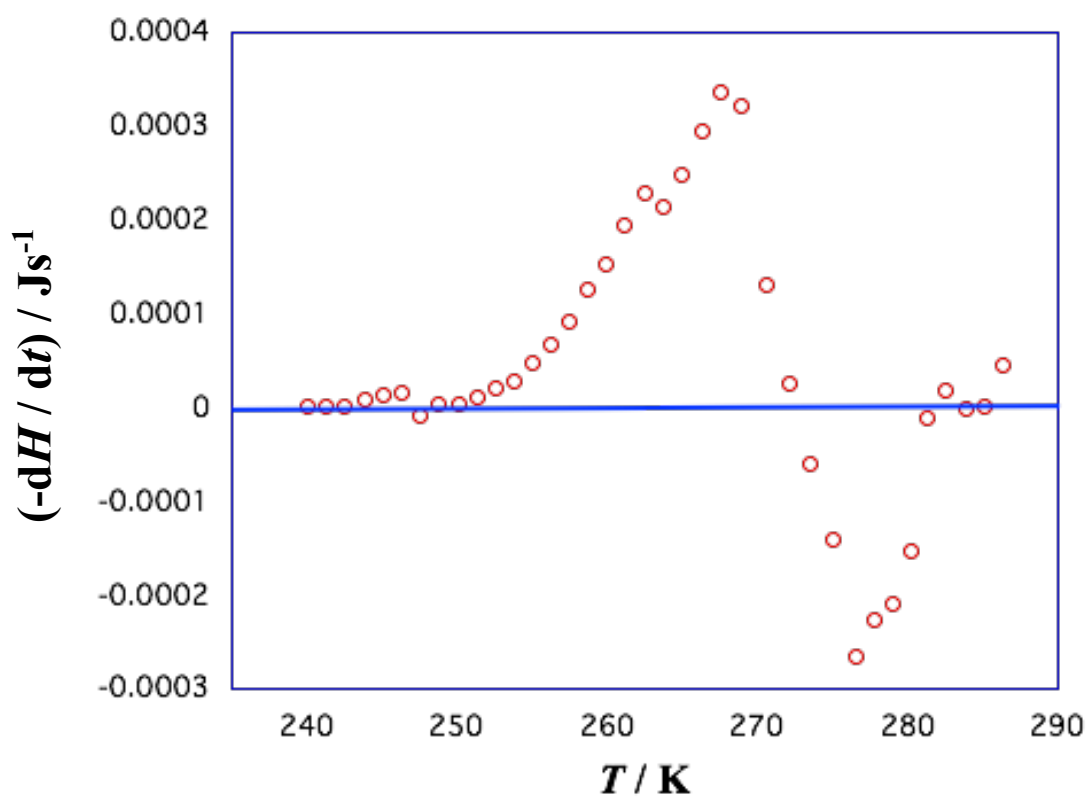


図 3-10 PSA-1000 のエンタルピー緩和速度の温度変化

3.2.3. アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量

本論文の 2.2.2 項および 2.2.3.項で述べた方法より求めたエンタルピーの平衡曲線および分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) におけるエンタルピー緩和量の温度依存性をそれぞれ図 3-11, 3-12, 3-13 に示す。

これらの図は、ガラス転移温度 (T_g) 領域でのエンタルピー緩和量である。図中の青線は平衡液体の配置エンタルピーの温度変化を示しており、これが 2-5 節で説明した配置エンタルピーの平衡曲線である。 T_g での配置エンタルピーの値を 0 にとった。オレンジ色、緑色および赤色で示した階段状の曲線はそれぞれ PSA-300、PSA-500 と PSA-1000 の配置エンタルピー緩和量である。横線がヒーターによる昇温、縦線が各温度における配置エンタルピー緩和量に対応している。PSA-300、PSA-500 および PSA-1000 の緩和量の合計はそれぞれ 0.77kJ mol^{-1} 、 3.5kJ mol^{-1} および 1.6kJ mol^{-1} あった。この緩和量は、過去に測定されてきた分子性ガラスの glycerol¹⁾、Butyronitrile²⁾1-penten³⁾の緩和量 0.8kJ mol^{-1} 、 0.1kJ mol^{-1} 、 0.2kJ mol^{-1} に比べて大きなエンタルピー緩和量であった (表 3-2)。

しかし、PSA-300 と glycerol の配置エンタルピー緩和量を比べると、 0.77kJ mol^{-1} 、 0.8kJ mol^{-1} と緩和量にあまり違いが見られなかった。これは後で詳述するが、PSA-300 は他の PSA-500 や PSA-1000 に比べて分子量が低く、取りうる配置の数が相対的に少ないためであると考えられる。また推測ではあるが、glycerol のような物質は分子構造に 3 つの OH 基が存在し 3 次元的にネットワークを作っているために、分子性ガラスの中では相対的に取りうる配置の数が多くなると考えられる。このように、スチレンオリゴマーの中では比較的取りうる配置の数が少なくなる PSA-300 と分子性ガラスの中では比較的取りうる配置の数が多くなる (glycerol を比較すると、たまたま緩和量に違いが見られなかったと考えられる)。

ここで、分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマーの配置エンタルピー緩和量を比較するために図 3-14 に図 3-11, 3-12, 3-13 をまとめた結果を示す。3 つを比較するにあたり、横軸の温度はそれぞれのガラス転移温度 (T_g) で規格化し、配置エンタルピーの原点はガラス転移温度での配置エンタルピー緩和量にとっている。

図 4-18 より、平衡状態にある平衡液体の配置エンタルピーから、各試料がどれだけ離れた非平衡状態にあるのかが定量的に評価できた。また、配置エンタルピーの緩和量は、PSA-300、PSA-1000、PSA-500 の順に大きくなった。この結果から、分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマーの配置エンタルピー緩和量は分子量に対し、比例して増加するわけではなかったため、単純な分子量依存性は見られなかった。

今回、断熱型熱量計の測定で観測された分子性ガラス以外の配置エンタルピー緩和量は初めての測定であるため、単純な分子量依存性は見られなかった原因については模索している段階である。また、熱力学的非平衡状態での量を取り扱うため、裏付けされている理論がなく、新たに非平衡状態の理解のために検証方法を考える必要がある。

アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量が分子量によって異なる結果を考えるにあたって、以下のような 2 つの要因を考えている。

(要因 1) 分子を構成する原子の数が増えることによる配置数の増加

(要因 2) 分子量が増える(=主鎖が長くなる)ことによって生じる主鎖運動の空間が物理的に制限されることに伴う配置数の減少

要因 1 は単純な分子構造をもつ分子性ガラスに比べて、PSA-300 や PSA-500 の配置エンタルピー緩和量が大きいことに関連している。まず、簡単な考え方として、分子量が大きくなる、つまり 1 分子に含まれる原子の数が多くなるほど分子が取りうる配置の数が多くなると考えられる。したがって、分子量が大きくなるほど、取りうる分子配置が多くなるということが言える。そのため、PSA-300、PSA-500 と分子量増加に伴いエンタルピー緩和量が増加していくと考えられる。

要因 2 と考えられることは、 $M_w=1.01 \times 10^3$ の分子量をもつ PSA-1000 くらいになると、絡み合いが起こり、実質的に配置の数が少なくなることが考えられる。つまり、分子量が 1.01×10^3 程度になると、物性の性質に高分子らしさが出てきて、絡み合いによる影響が起こると考えられる。 T_g の分子量依存からも分子量が 1000 程度から急激に T_g が増加することが知られており、エンタルピー緩和量が PSA-500 に比べ、低い値になったのは絡み合いによる影響が考えられる。また粘弾性の結果からも絡み合いが分子量 1000 程度から起こることが指摘されている⁴⁾。このように複数の要因によって引き起こされる問題であると考えている。

以上の説明については、まだはっきりとして裏付けがとれておらず推論の段階である。今後、配置エンタルピー緩和量の分子量依存性については、同じアモルファスポリスチレンでさらにエンタルピー緩和測定を行い、分子量依存性について細部に見ていく必要がある。またもう少し分子量の大きなアモルファスポリスチレンについてエンタルピー緩和測定を行い、比較ができればと考えている。それから、他のアモルファス高分子の分子量依存性を測定し、エンタルピー緩和の理解をより深める必要があると考えられる。

表 3-2 高分子ガラスと分子性ガラスのエンタルピー緩和量の比較

高分子ガラス			分子性ガラス		
PSA-300	PSA-500	PSA-1000	glycerol ³⁾	Butyronitrile ⁴⁾	1-penten ¹⁾
0.77kJ mol ⁻¹	3.5kJ mol ⁻¹	1.6kJ mol ⁻¹	0.8kJ mol ⁻¹	0.1kJ mol ⁻¹	0.2kJ mol ⁻¹

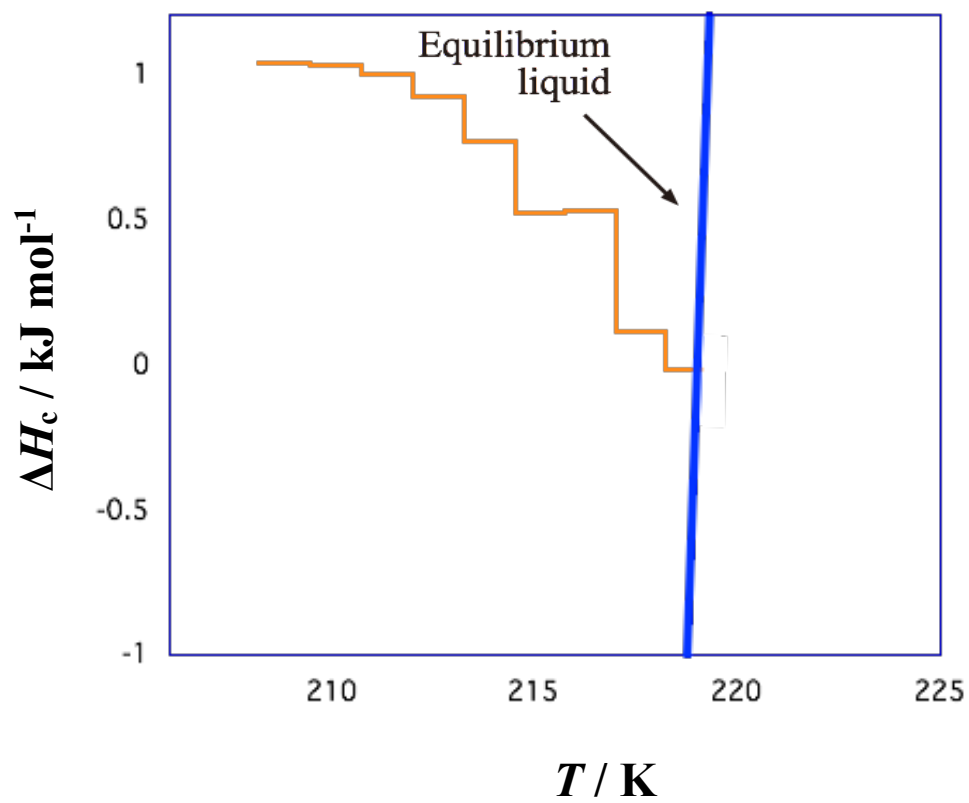


図 3-11 PSA-300 のエンタルピー緩和の温度依存性

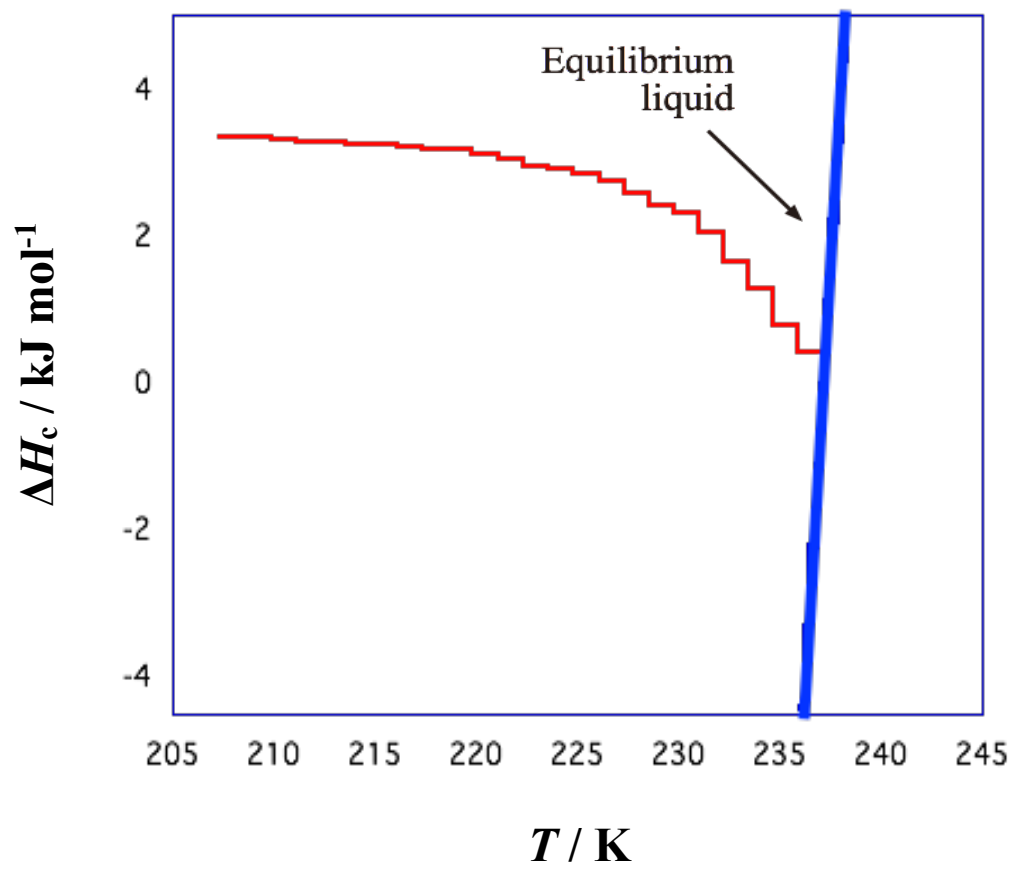


図 3-12 PSA-500 のエンタルピー緩和の温度依存性

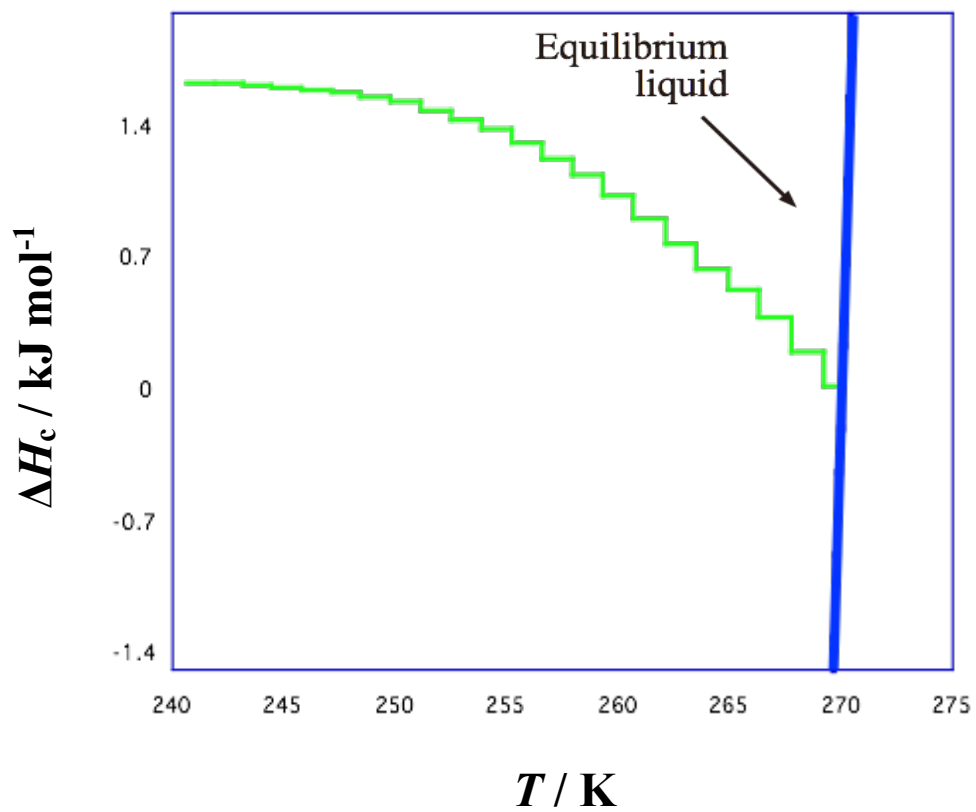


図 3-13 PSA-1000 のエンタルピー緩和の温度依存性

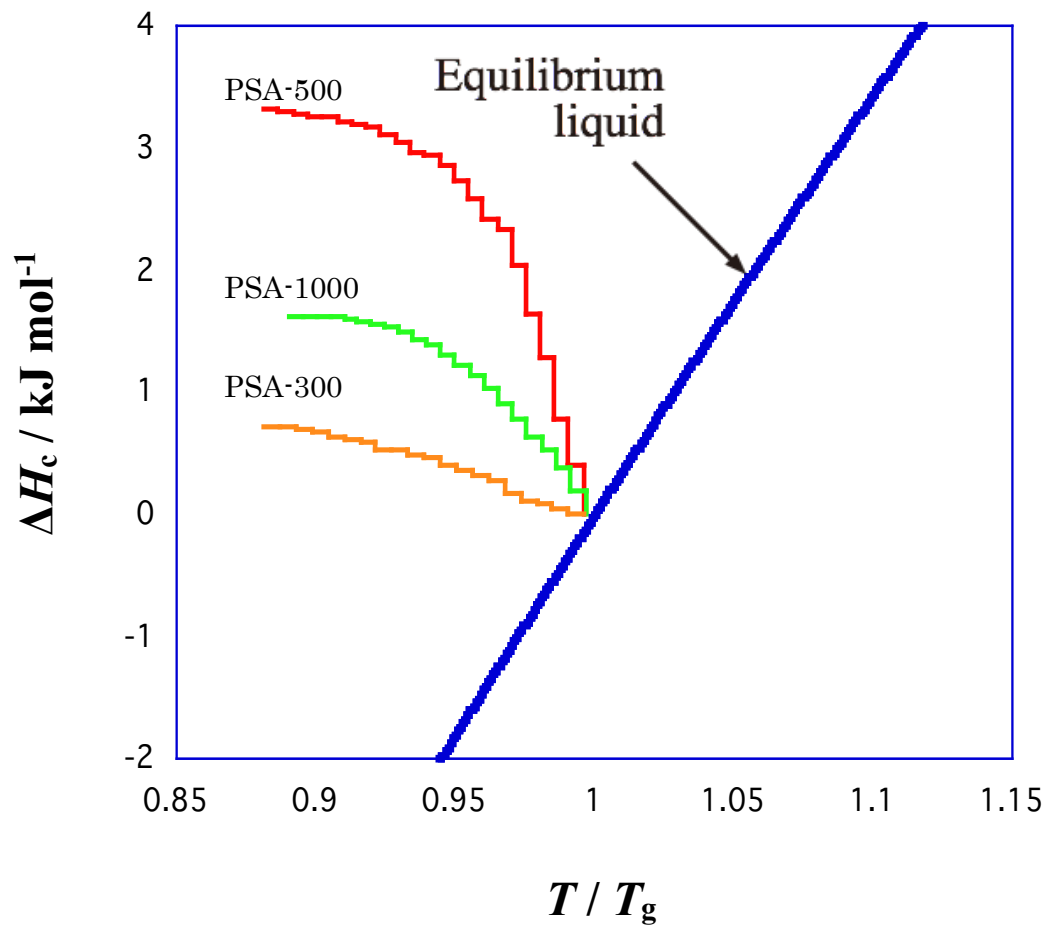


図 3-14 PSA-300, PSA-500 および PSA-1000 の配置エンタルピー緩和の温度依存性

3.3 まとめ

本章では分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) について、断熱型熱量計を用いてガラス転移温度 (T_g) 近傍の温度ドリフト速度の測定を行った。その結果から、エンタルピー緩和速度およびエンタルピー緩和量の算出を行い、ガラス転移点近傍で観測されるエンタルピー緩和の分子量変化による影響を評価した。

エンタルピー緩和速度の温度依存性について、ガラス転移温度 (T_g) 近傍で急冷および徐冷試料で測定を行った。急冷試料でのエンタルピー緩和速度は、 T_g 以下から温度を上昇させていくにしたがって、それぞれの試料で発熱およびそれに続く吸熱を観測した。また徐冷試料では3つの試料とも T_g 以下から温度を上昇させていくにしたがって、 T_g 近傍で最大の吸熱を観測した。これらは過去に測定されてきた分子性ガラスで得られた傾向と同じであり、分子性ガラスで得られたのと同様のエンタルピー緩和速度の温度変化を3つの異なる分子量をもつスチレンオリゴマーでもそれぞれ得ることができた。また、アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量は、PSA-300、PSA-500、PSA-1000 についてそれぞれ 0.77kJ mol^{-1} 、 3.5kJ mol^{-1} および 1.6kJ mol^{-1} あった。分子性ガラスの glycerol、Butyronitrile 1-penten の緩和量 0.8kJ mol^{-1} 、 0.1kJ mol^{-1} 、 0.2kJ mol^{-1} に比べて、大きな配置エンタルピー緩和量であった。今回得られた結果から、分子量の異なる3つのスチレンオリゴマーについて単純な分子量依存性は見られなかった。分子量に対して、エンタルピー緩和量は比例して増加するわけではなく、原因として分子量増加による絡み合いの影響が考えられる。

第3章の参考文献

- 1) O. Yamamuro, Y Oishi, M Nishizawa, T Matsuo, *J.Non-Crystalline Solids* 235-237 (1998) 517-521
- 2) 低分子非晶質のエンタルピー緩和と熱測定, 武田 清, 熱測定 総説 19 (4) 174-181 (1992)
- 3) K. Takeda, O. Yamamuro, M. Oguni, H. Suga, *Thermochimica Acta* 253 (1995) 201-211
- 4) T. Inoue, T. Onogi, M. Yao, K. Osaki, *J. Polym. Sci. B. Polym. phys.* 37 (1999) 389-397

第4章 種々の装置で測定されたアモルファススチレンオリゴマーの緩和時間の温度依存性

4.1. 方法

前章では、分子量の異なる3つのアモルファススチレンオリゴマーを断熱型熱量計で測定することにより、ガラス転移温度(T_g)近傍でエンタルピー緩和が観測されることを示した。第1章の1.5節で述べたように、 T_g 近傍ではさまざまな測定装置で緩和現象が観測され、一部の測定装置ではその関連性が指摘されている¹⁻⁷⁾。しかしながら、断熱型熱量計で観測されたエンタルピー緩和が、そのほかの測定装置で観測された T_g 近傍の緩和現象とどのように関連しているかの指摘はまだなされていない。

本章において、アモルファススチレンオリゴマー (PSA-500) のガラス転移温度 (T_g) 近傍における緩和現象について、その緩和時間と温度の関係を断熱型熱量計、温度変調 DSC(TMDSC)、動的光散乱(DLS)また力学緩和および誘電緩和の種々の測定より得られる緩和時間から、断熱型熱量計で観測されたエンタルピー緩和が、ほかの測定で得られる緩和とどのような関係にあるのかということと、どのような緩和運動を起源としているのかを明らかにする。

本章の目的は、断熱型熱量計および温度変調 DSC で観察されたガラス転移付近のエンタルピー緩和、つまり熱測定で観測される緩和現象が、ガラス転移付近の他の方法で測定された結果とどのように関連するかを明らかにすることである。このために、断熱型熱量計、温度変調 DSC、動的光散乱(DLS)、誘電緩和測定、粘弾性測定を用いて、ガラス転移点付近のスチレンオリゴマー (PSA-500)の緩和現象を測定し、対応する緩和時間を得ることで、ガラス転移領域における緩和現象について、各測定から得られた緩和時間の温度依存性(いわゆる緩和マップ)を作成し比較と検討を行った。

4.1.1. 断熱型熱量計

図 4-1 は、ガラス転移温度近傍での PSA-500 の配置エンタルピーの温度依存である。図中の左下から右上に示す青い曲線は平衡液体の配置エンタルピーの温度変化を示しており、これが過冷却液体の平衡曲線である。ガラス転移温度 (T_g)でのエンタルピーを配置エンタルピー緩和量が 0 になる値にとっている。階段状の曲線は、横線がヒーターによる昇温、縦線が各温度における配置エンタルピー緩和量に対応している。平衡線より左側は試料の自発的な発熱に、右側は試料の自発的な吸熱にそれぞれ対応している。第 3 章で示したアモルファススチレンオリゴマー (PSA-500) の配置エンタルピー緩和速度の温度変化(図 3-9) および図 4-1 の PSA-500 の配置エンタルピー緩和量の温度依存性を用いて以下の式より緩和時間を求めた。

$$\frac{dH(T, t)}{dt} = -\frac{H(T, t)}{\tau} \quad (4-1)$$

ここで dH はエンタルピー緩和量、 T は温度、 τ は緩和時間をそれぞれ表わしている。式(4-1)は、エンタルピーは時間経過に伴って指数関数的に緩和していることを仮定している。この仮定は、ドリフトの測定時間(30 分)程度の観測時間では妥当であることを確認した。式(4-1)の左側は観測によって得られる温度ドリフト速度 dT/dt と次の式によって関連している。

$$\frac{dH(T, t)}{dt} = -C \frac{dT}{dt} \quad (4-2)$$

ここで $C(=dE/dT)$ はセルを含んだ試料の熱容量である。式(4-1)と(4-2)を組み合わせると、エンタルピー緩和の緩和時間 τ は下記のように 1 つの式に書き換えることができる。

$$\tau = \frac{dH(T, t)}{C \frac{dT}{dt}} \quad (4-3)$$

式(4-3)を用いて断熱型熱量計より得られた急冷および徐冷試料の緩和時間を算出した。

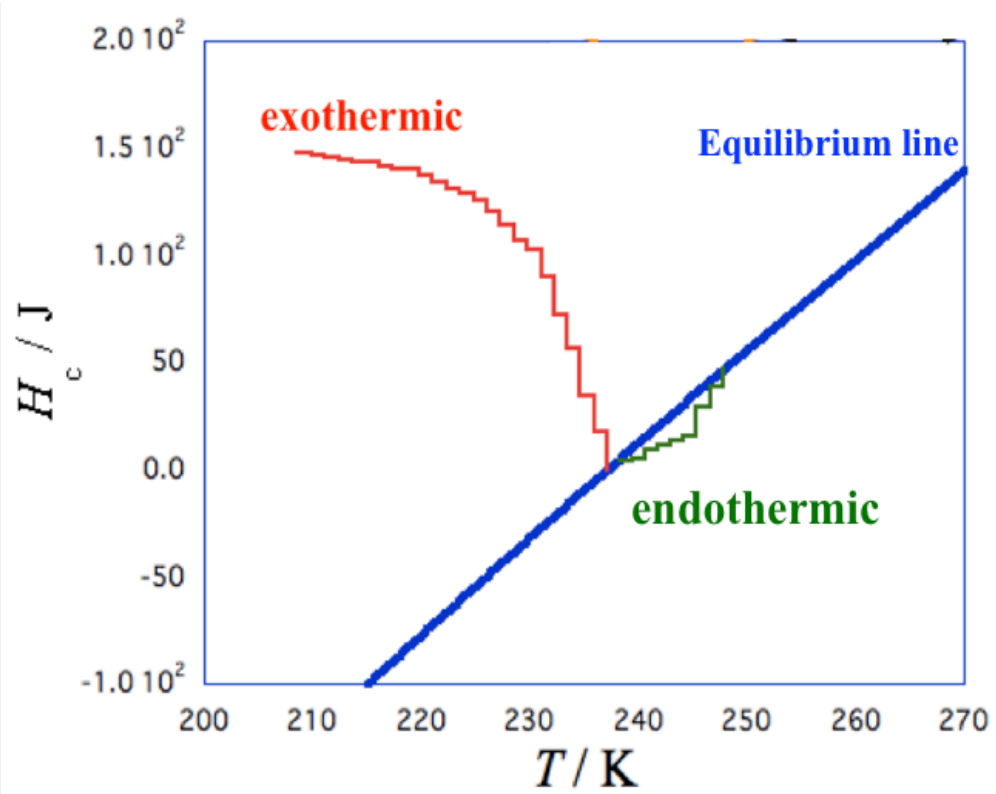


図 4-1 PSA-500 の配置エンタルピーの温度

4.1.2. 温度変調 DSC

温度変調 DSC(TMDSC)の測定は、NETZSCH 製の装置 DSC 3500-CK 25 Sirius を用いて行った。試料(PSA-500)の質量は $4.63 \pm 0.01 \text{mg}$ であった。TMDSC の測定では、測定温度の平均値を一定に保ち、193-293K の温度範囲で 10K ごとに測定した。ガラス転移付近で試料を長時間保持することによって生じる物理的エージングが測定結果に及ぼす影響を避けるために、温度変調測定の前に、サンプルを物理的エージングの影響が完全にないと判断できる 323K まで昇温し、その後、同じ速度で測定温度まで冷却した。測定を行う前に、その温度で 10 分間試料を保持した。各温度で測定を行う前に、このプロセスを繰り返した。

TMDSC 測定では、平均温度(\bar{T})を一定にして、温度変調の周期(P)と温度振幅(\tilde{T})を制御しながら、熱流量の振幅(\dot{Q} チルダ)および、時間経過に伴う温度変調曲線と熱流量曲線の位相差(α)を測定した。測定によって得られた値から、変調周期 P を、角周波数 $\omega = 2\pi/P$ に変換した後に、複素熱容量 C を $C = \dot{Q} / \omega \tilde{T}$ の関係式から角周波数 ω 、熱流量の振幅(\dot{Q} チルダ)および温度振幅(\tilde{T})を用いて算出した。複素熱容量を $\Delta C e^{-i\alpha} = \Delta C' - i\Delta C''$ の関係を使って、位相差(α)を熱容量の実部($\Delta C'$)と虚部($\Delta C''$)を変調周期(P)変化および温度(T)変化に対して決定した。 $P = 30, 100, 200, 300$ 秒場合においても、熱容量の実部は、ガラス転移の近くで階段状の変化を示し、虚部にピークが存在した。虚部のピーク温度($\Delta C''$)に対応する変調周期(P)を緩和時間 τ とした。

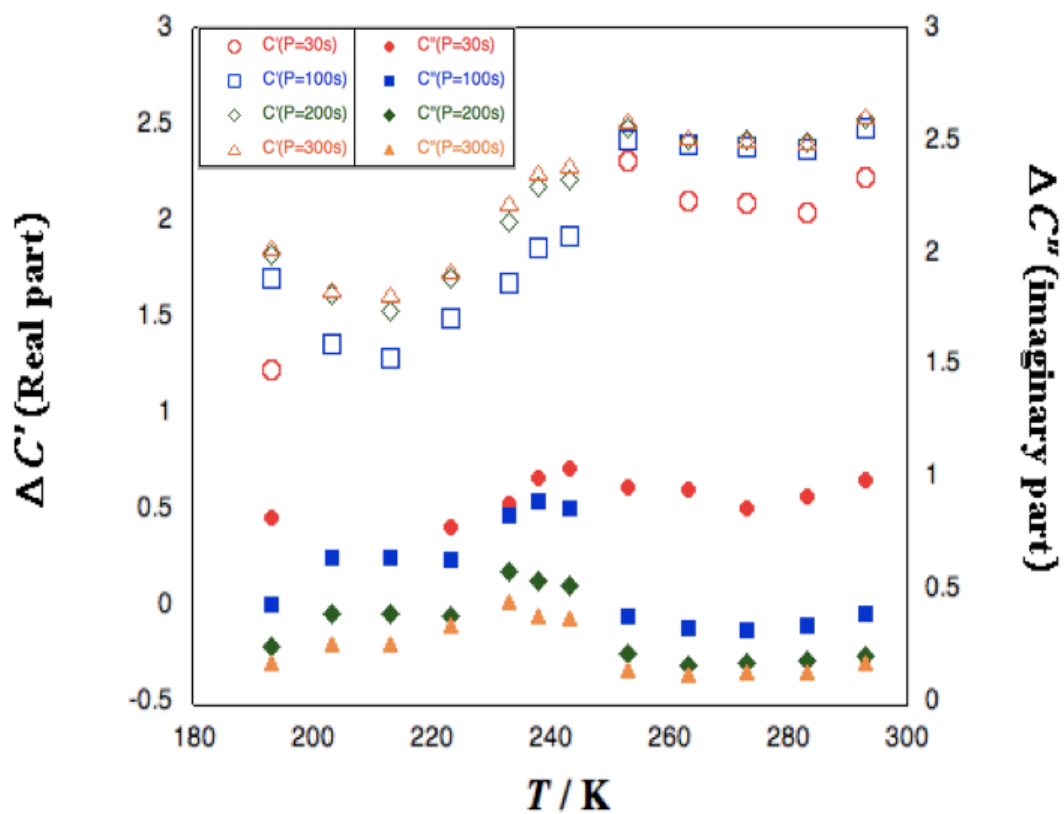


図 4-2 PSA-500 の周期 $P=30s, 100s, 200s, 300s$ における複素熱容量の温度依存性

4.1.3. 動的光散乱

動的光散乱(DLS)の測定は、ALV社製のALV-5000を用いて行った。JPSUniphase社製モデル1145PのHe-Neレーザー($\lambda = 632.8\text{nm}$)からの入射ビームは、散乱面に対して垂直に偏光した光である。 $2\theta = 90^\circ$ の散乱角で散乱光の垂直(偏光)成分を測定した(いわゆるvv測定である)。対応する散乱ベクトルの大きさ $q = (4\pi n/\lambda)\sin\theta$ は、 0.022nm^{-1} であった。光子計数システムを用いて散乱光の強度を測定し、デジタル相関器(コリレーター)(ALV-5000、Langen、FRG)を用いて散乱光の垂直(偏光)成分の相関関数を得た。DLS測定は、(278K、283K、293K、298K、308K、318K)の6つの温度で行った。

散乱角 90° で測定されたPSA-500の各温度の自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ のPSA-500を図4-3に示す。各温度で異なる時間領域であるが、 $0.1\text{ms} \sim 10^6\text{ms}$ の範囲で $g^{(2)}(t)$ の単一の減衰を観測した。減衰時間は、温度が上昇するにつれて短い時間となった。減衰は単一の指数関数(4-4)でよく記述できた。

$$g^{(1)}(t) = A_c \exp(-t / \tau_{cl}) \quad (4-4)$$

ここで、 A_c は減衰成分の振幅、 τ_{cl} は減衰モードの相関時間、 $g^{(1)}(t)$ は散乱電場の一次自己相関関数であり、関数 $g^{(1)}(t)$ は $g^{(2)}(t)$ と(4-5)式のような関係がある。

$$g^{(2)}(t) = 1 + c \left| g^{(1)}(t) \right|^2 \quad (4-5)$$

ここで、 c はコヒーレンス係数である。実験で得られた自己相関関数($g^{(2)}(t)-1$)を式(4-4)および(4-5)で回帰分析することにより緩和時間 τ_{cl} を得ることができた。

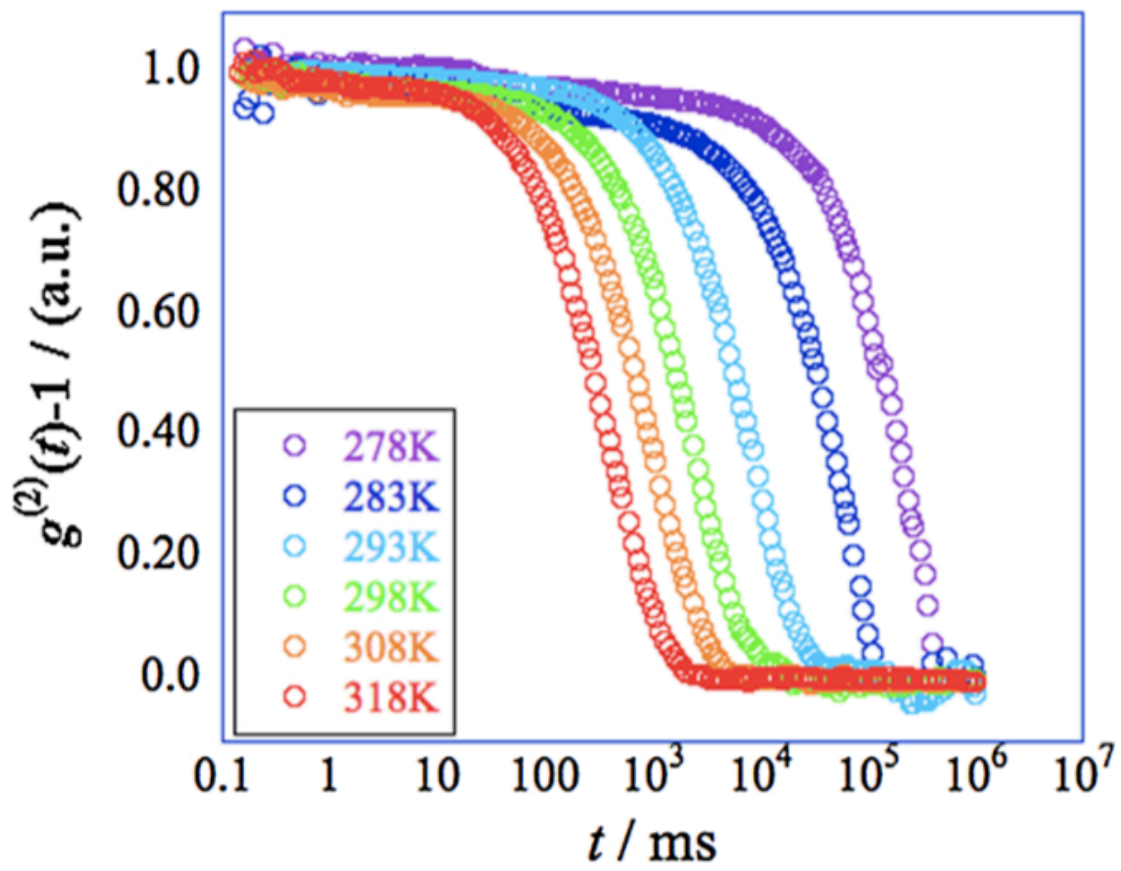


図 4-3 PSA-500 の自己相関関数の温度依存性

4.1.4. 粘弾性測定

試料(PSA-500)の動的粘弾性測定は、東京大学物性研究所のレオメーター(Bohlin Gemini II Rheometer; Malvern Co.)を使用して行った。測定には平行板(直径=20 mm)を使用して、試料を平行板の間にはさみ、板の上側と下側をお互いに逆方向に平行を保ったまま回転させて、平行板を捻るような運動をさせることによって生じる粘性抵抗力を検知し、それから測定値として粘性率を得た。装置の振動周波数は1Hzに保たれ、244~303Kの間の3Kの温度間隔で測定を行った。

図4-4は、244~303Kの温度におけるPSA-500の粘性率の温度変化である。縦軸の粘性率は対数を取り、横軸は温度の逆数である。横軸を右側にたどるほど値が大きくなり、温度が低下していることを示している。図より温度の低下とともに粘性率 η が急激に増加していき、ガラス転移温度(237K, $1000/T = 4.2\text{K}^{-1}$)より約10K高い温度で装置の測定範囲を超える粘性率となった。

Angellによって指摘されているように粘性率の結果は他の測定で観測される緩和時間と比較することができる^{8,9)}。ガラス形成液体について従来から行われているようにスケールを調整し4-2節で議論を行う。

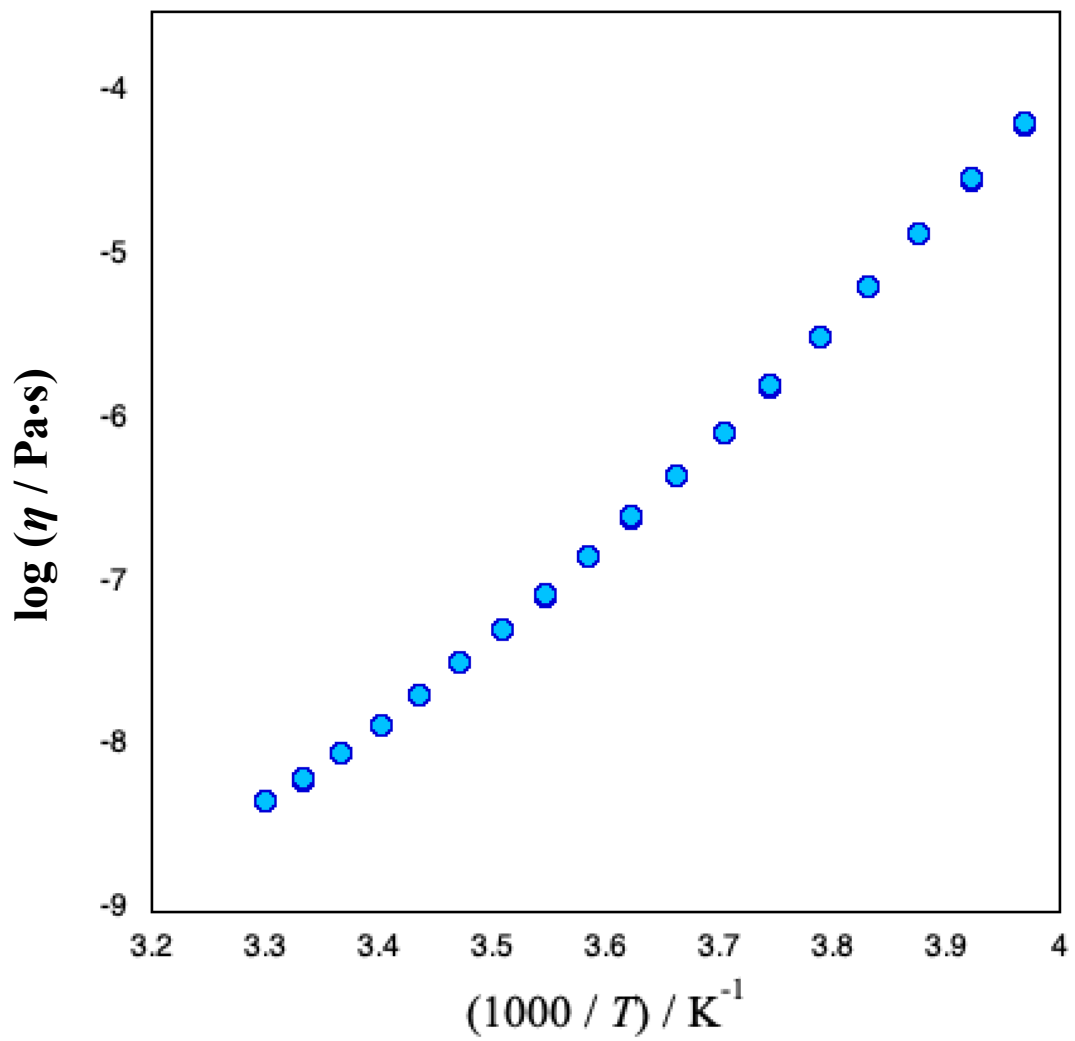


図 4-4 PSA-500 の粘性率の温度依存性

4.1.5. 誘電緩和

誘電緩和測定は、Alpha A-Analyzer(Novocontrol、Montabaur、Germany)を用いて、10mHz～10MHz の周波数範囲で行った。これらの測定のために、内径 24mm の外導体と内径 19mm の内部導体とを有する同軸円筒形セル型電極を使用した。温度制御は、Quatro Cryosystem (Novocontrol)を用いて $5\text{K}\pm 0.01\text{K}$ のステップで 223～298K の範囲である。

図 4-5 は、223～298K の温度における PSA-500 の複素誘電率の実部と虚部の周波数依存性を示している。293K では、緩和ピークが虚部の 300kHz で見られる。243K まで、このピークは温度が低下するにつれてより低い周波数にシフトする。この緩和はガラス形成物質に特有の緩和として知られている α 過程である。ピークが観測された温度における虚部のピーク周波数の逆数をその温度における緩和時間 τ とした。

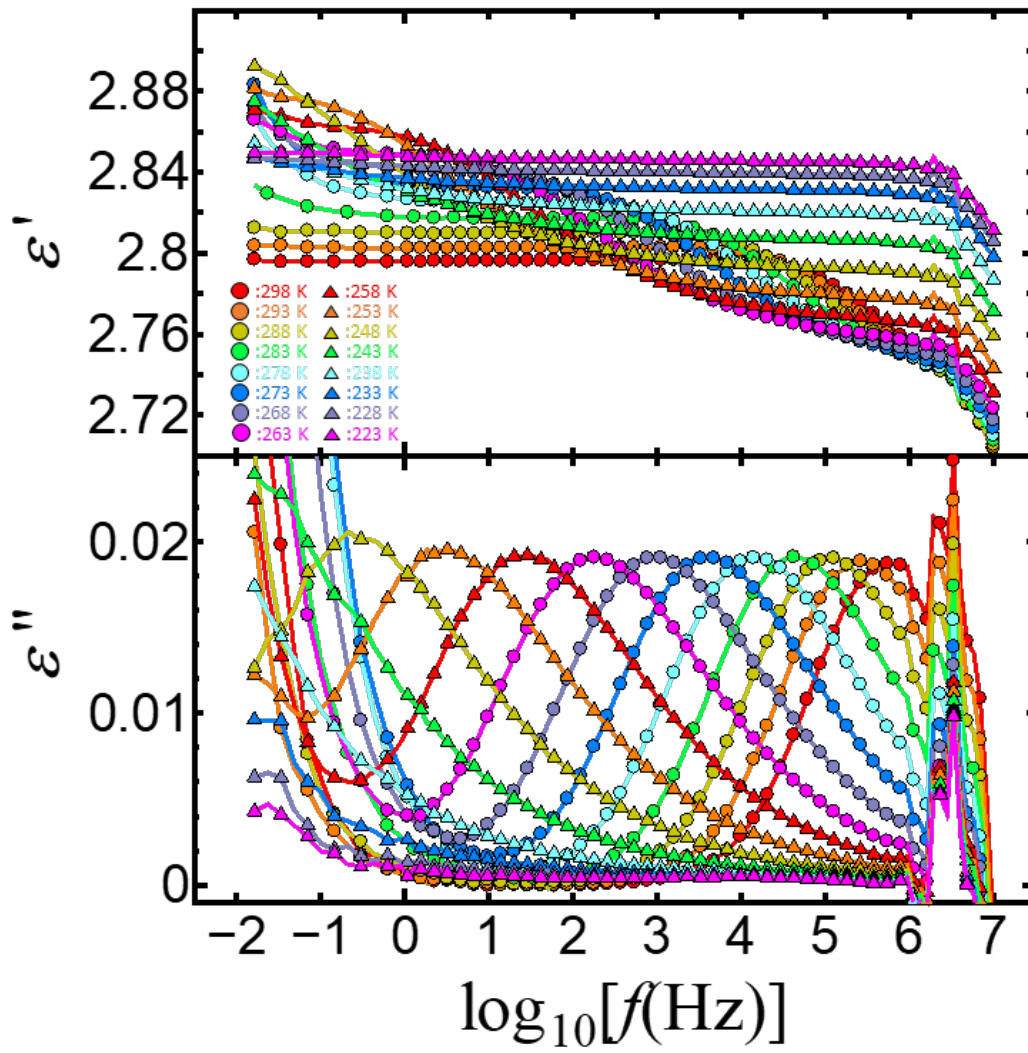


図 4-5 PSA-500 の複素誘電率の周波数依存性

4.2. 結果

図 4-6 は、断熱法による、TMDSC、DLS 測定、および誘電緩和測定を用いて得られた緩和時間のアレニウスプロットである。PSA-500 の粘度データも比較のためにプロットした。緩和時間および粘度のスケールは、ガラス形成液体について頻繁に議論される Angell プロットの場合に倣って調整した。

誘電緩和から得られる PSA-500 の運動に対する緩和時間 τ の温度依存性は粘弾性測定の結果と一致した。従来より粘弾性測定の結果はガラス転移に直接関連する α 過程をあらわしていると言われている。ガラス転移に直接関連するといわれている^{8,9)}。一方、ガラス転移近傍の誘電緩和現象も α 過程を表しており、これまで、誘電緩和現象が測定されたすべてのガラス形成液体で、 T_g より約 20°C または約 10% 上の温度で $10^{-4} \sim 10^{-8}$ s の誘電緩和の緩和時間が観測されてきた。PSA-500 の粘性率の温度依存性と誘電緩和測定から得られた緩和時間の温度依存性の一致は PSA-500 についても、他のガラス形成液体と同じような運動が、粘弾性測定と誘電緩和で観測されていることを示唆している。また PSA-500 が今まで測定されてきたガラス形成液体と同様に緩和時間の温度の逆数に対する依存性がアレニウスの(直線的な)依存ではなく、非アレニウスの温度依存を示すことも確認した¹⁰⁻¹³⁾。

また明らかに緩和時間 τ の温度依存性は、アレニウスプロットにおける線形関係を満たしていないのでアレニウスの式ではなく、高分子の分野では一般的な Vogel-Fulcher-Tanmann (VFT) 型の式(4-6)を用いて、 α 緩和の温度依存性を回帰分析した。

$$\log \tau = \log \tau_{\infty} + \frac{B}{T - T_0} \quad (4-6)$$

ここで T_0 は Vogel 温度と呼ばれ、緩和時間が発散する温度である。 B は定数である。回帰分析の結果、誘電緩和および粘弾性測定の VFT 式に対応する値として、 $\tau_{\infty} = 1 \times 10^{-15}$ s、 $T_0 = 150$ K および $B = -79.71$ K を得た。1) τ_{∞} は緩和時間の高温極限であり、 $10^{-13} \sim 10^{-16}$ s の範囲になることがわかっていること。2) T_0 は一般にガラス転移温度(T_g)のだいたい 50°C ~ 100°C 低い温度になると言われており、今回の結果はその範囲内に入っていること。 B は活性化エネルギーに相当する量と

いう位置付けだが、厳密には活性化エネルギーではないので議論されないことが一般的である。以上のことより、これらのフィッティングパラメータの値は妥当な値であると判断している¹⁻⁷⁾。

断熱型熱量計を用いて観察された T_g より上の吸熱のエンタルピー緩和の緩和時間 τ および TMDSC から得られた緩和時間 τ は、同様の温度依存性を示した。これは、断熱型熱量計の吸熱のエンタルピー緩和時間および温度変調 DSC の緩和時間が同じ緩和現象を起源としていることを示している。断熱型熱量計の吸熱のエンタルピー緩和および温度変調 DSC の二つの熱測定によって得られた緩和時間の温度依存性は、誘電緩和の温度変化と粘弾性測定 of VFT 式に適合した曲線に従った。この結果は、 α 過程が、 T_g より上の断熱型熱量計で観測される吸熱のエンタルピー緩和および温度変調 DSC で観測されるエンタルピー緩和の原因であることを示している。

DLS 測定から得られた緩和時間 τ は、同じ温度範囲にわたる誘電緩和から得られた緩和時間 τ よりも 6~7 桁長かった。つまりこの緩和プロセスは、 α 過程の温度依存性と一致しなかった。この緩和の原因を考える上で、緩和測定を行った各温度における相関を 30° から 90° までの散乱角の関数として測定した。図 4-7 は、DLS 測定から得られた緩和時間 τ の散乱ベクトル依存性の結果である。横軸の散乱ベクトルは、2 乗して逆数をとった。図 4-7 からわかるように τ は、 q^2 の逆数に比例しており、式(4-7)を満たす。これは、DLS 測定で、観測される緩和現象が単純拡散で表されることを示している。図 4-7 における直線は式(4-7)を回帰分析した結果である。DLS では密度変化に伴う緩和現象を 10 桁近くにもわたる広い時間領域で測定することができるので、単純拡散以外の現象も測定可能であり、 α 緩和も測定できる可能性もあったが、実験結果として、測定方法によって異なる緩和過程を捉えたと考えている。

$$\tau_{cl}^{-1} \propto q^2 \tag{4-7}$$

すでに述べたように、断熱型熱量計を用いて得られた、 T_g より上の温度の吸熱エンタルピー緩和から決定された緩和時間 τ の温度依存性は、図 4-6 の VFT 式で表された α 過程を表す曲線に沿った温度変化を示した。その一方で、断熱型熱量計を用いて観察される T_g 以下の発熱のエンタルピー緩和から評価した緩

和時間 τ の温度依存性は、VFT 式から表された図 4-6 の曲線から逸脱する。 T_g 以下の発熱で観測されたエンタルピー緩和は、その緩和時間が T_g 以下の VFT 式で表された曲線から逸脱しているにもかかわらず、 α 過程によるものであると考えている。その理由は、現時点では α 過程以外に、 T_g 以下の 20K~30K にわたる温度範囲で 10^4 s 程度の緩和時間を有する緩和プロセスは報告されていないためである。ガラス転移温度以下の α 過程に起因する緩和時間は、VFT 式からの予測によると 10^6 s から 10^{10} s 程度と急激に変化するが、断熱型熱量計を用いて観察できる緩和時間は 10^4 s 程度までである。つまり、熱力学的平衡条件下で T_g 以下の α 過程を観察するためには、 10^6 s から 10^{10} s より長い時間スケールで測定を実施しなければならない。言い換えれば、これは緩和時間の測定限界が 10^4 s 程度である断熱型熱量計を用いて T_g 以下エンタルピー緩和を測定した場合、熱力学的非平衡条件下でエンタルピー緩和を観測していることを示す。これが、 T_g 以下のエンタルピー緩和を緩和時間 τ で評価したときに、 τ の温度依存性が α 過程の曲線から逸脱する理由であると考えられる。また、断熱型熱量計で、緩和時間が約 10^4 s のエンタルピー緩和が、 T_g 以下で観測されたこの実験結果は、 α 過程が広い緩和時間分布を有することを示している。

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

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

一方で、 T_g 以下で観測されるエンタルピー緩和時間の温度依存性は、 T_g 以下で発熱に伴うエンタルピー緩和が断熱型熱量計で観測される限り、物質に関係なく、VFT式とは異なる温度依存性を示すと考えられる。理由は断熱型熱量計が観測できる緩和時間の範囲が、 $10^2\text{s}\sim 10^4\text{s}$ であるのに対して、エンタルピー緩和に伴う発熱が観測されている低温ではVFT式によると、 10^4s より長い緩和時間となっているからである。この考察を裏付けるためには、今まで測定されてきたアモルファス物質の T_g 以下でのエンタルピー緩和から、エンタルピー緩和時間の温度依存性を算出すれば良いのだが、実際に算出するためには、エンタルピー緩和量、エンタルピー緩和速度および測定時の試料容器も含めた総熱容量が必要である。エンタルピー緩和速度を掲載している論文がほとんどない中で、唯一 *tri-O-methyl- β -cyclodextrin*(TMCD): $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_5)_7$ の試料について、エンタルピー緩和時間の算出に必要なエンタルピー緩和量(H_c)、エンタルピー緩和速度(dH/dt)の温度依存性および試料とセルを合わせた熱容量(dE/dT)のデータがあり、分子量は1498と大きくなるが、 T_g 以下の緩和時間の計算を行った¹⁴⁾。

その結果、算出した緩和時間はPSA-500の場合と同様に $10^2\sim 10^4\text{s}$ の値となった。PSA-500の緩和時間のデータと比較をするために T_g で規格化したところ、図4-8に示すように、TMCDの T_g 以下の緩和時間も α 過程の曲線から外れることを確認した。したがって、スチレンオリゴマーに限らず、発熱のエンタルピー緩和から緩和時間を算出することにより、スチレンオリゴマーで見られたような温度低下に伴って、 α 過程の緩和時間の温度変化を示すVFT曲線からも外れる $10^2\sim 10^4\text{s}$ 程度の緩和時間の変化が観測されると考えられる。

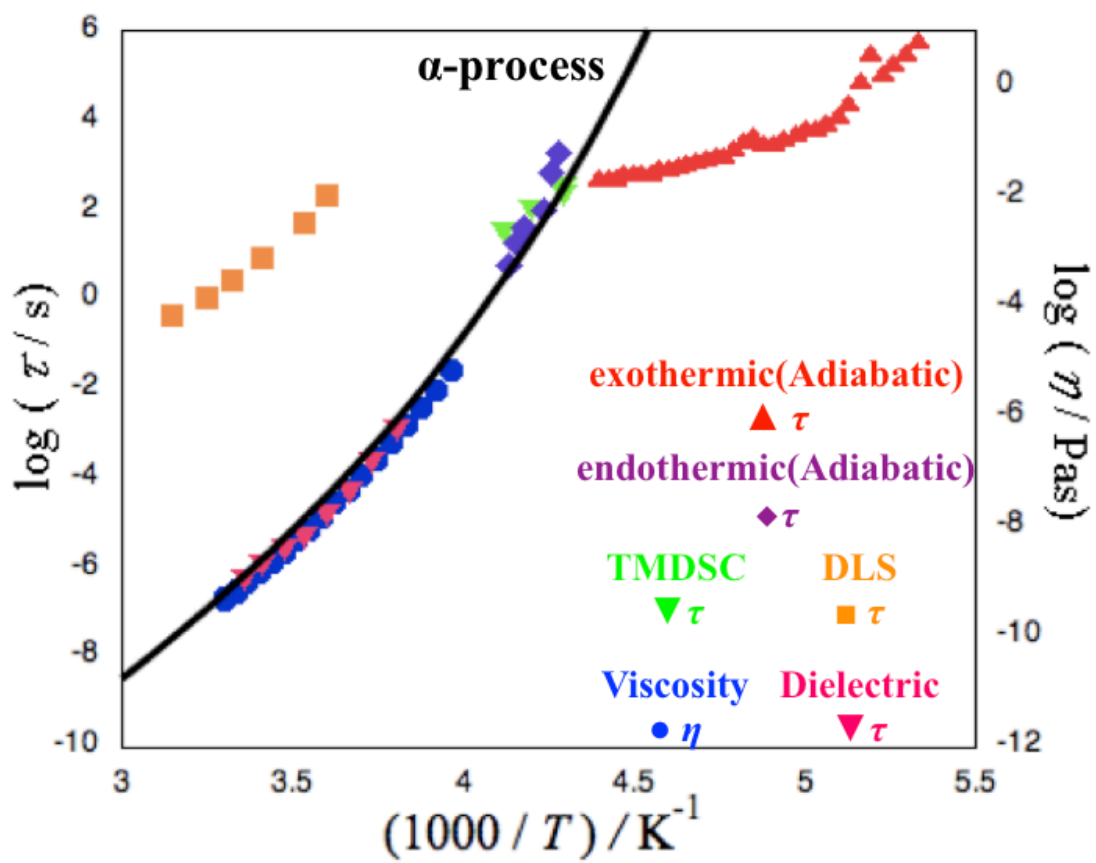


図 4-6 種々の測定法による PSA-500 の緩和マップ

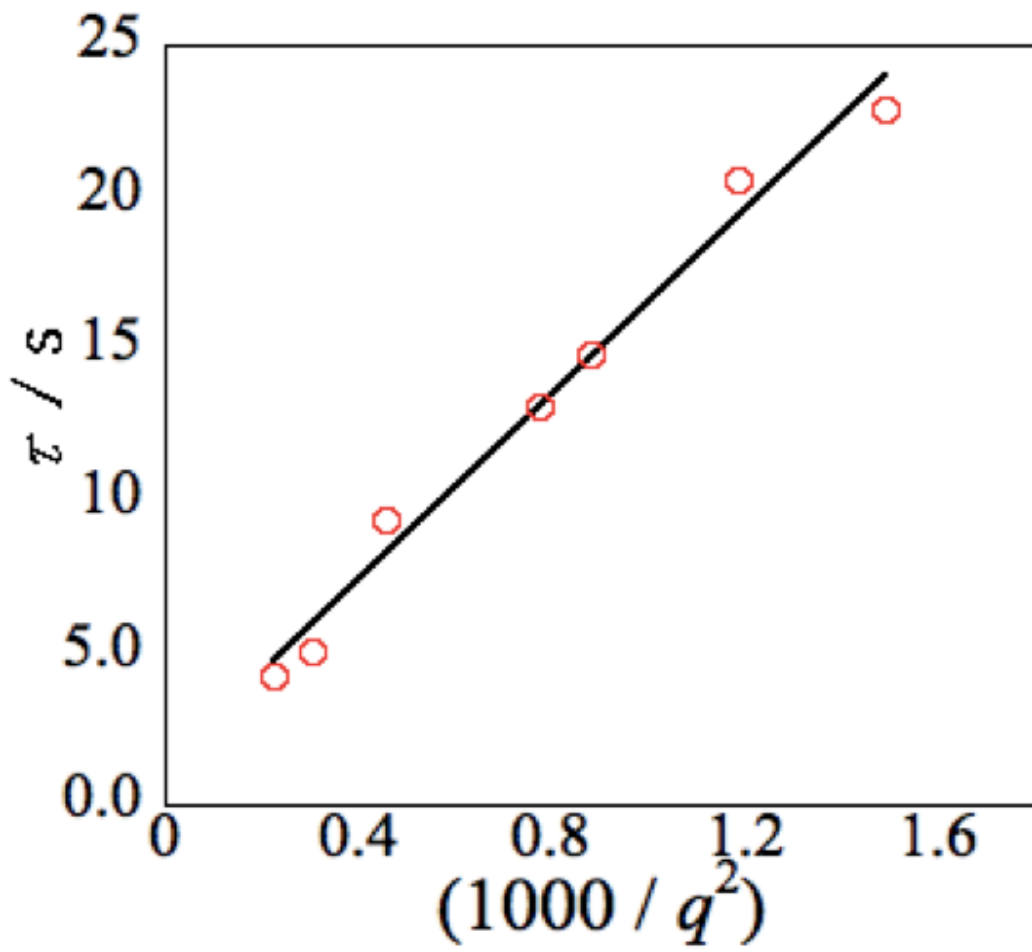


図 4-7 散乱ベクトルと緩和時間の関係

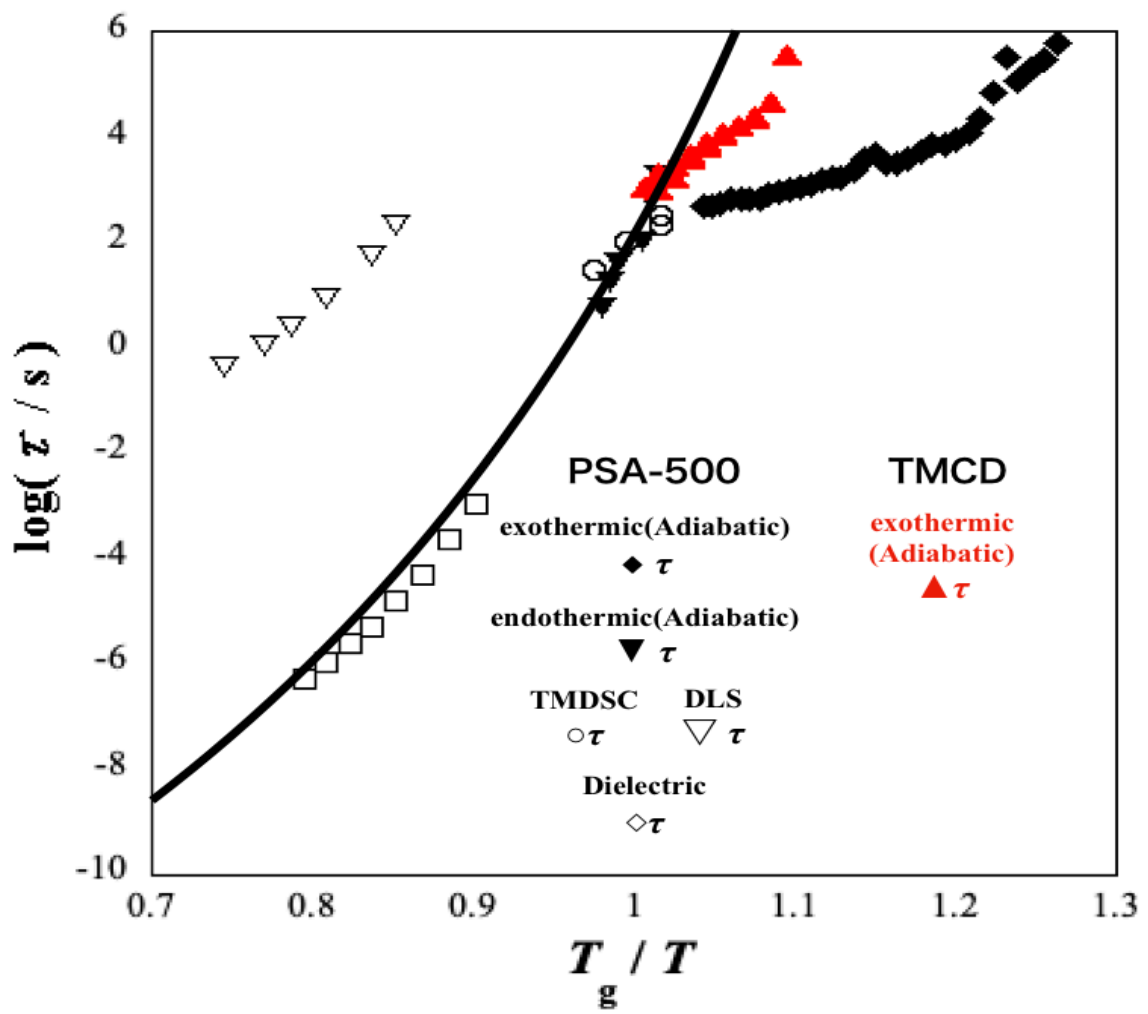


図 4-8 TMCD の T_g 以下の緩和時間

4.3. まとめ

本章ではアモルファススチレンオリゴマー (PSA-500) について、種々の測定法を用いて、ガラス転移温度(T_g)近傍で緩和過程を測定した。その結果から、各物理量の緩和時間を求め評価を行った。

断熱法による熱量測定、TMDSC、DLS 測定、力学測定、および誘電緩和測定を用いて、 T_g 近傍のスチレンオリゴマー(PSA-500)の緩和現象を観察した。各測定から評価された緩和時間は、DLS から決定された緩和時間および T_g 未満の断熱法による熱量測定を除いて、広範囲の時間スケール(10^{-6} ~ 10^2 秒)にわたる VFT 型の温度依存性を示した。つまり、 T_g より上の断熱型熱量計で観測された緩和時間と TMDSC で観測された緩和時間の温度依存性が誘電緩和、粘弾性測定で観測される緩和時間の温度依存性と同一の VFT 式で表された。これは本論文で初めて評価された T_g 以上の断熱型熱量計で観測した吸熱のエンタルピー緩和と TMDSC で評価されたエンタルピー緩和に伴う緩和が、誘電緩和、粘弾性の原因である α 緩和と同じ緩和であることを強く示唆している。また α 緩和の緩和時間が 10^2 s になる温度がガラス転移温度と言われており、ガラス転移に直接関連する α 過程に起因することを示している。一方で、DLS で観察される緩和現象は単純拡散であった。

T_g 以下の断熱型熱量計を用いて観測されたエンタルピー緩和現象は、 α 過程を観察しながらも、他の測定方法で観測された VFT 式で表される α 過程の結果とは異なる温度依存性を示した。これは、 T_g 以下で観測された緩和現象は熱力学的に非平衡状態で観測されたことに起因する。断熱型熱量計を使用した T_g 以下で観察されるエンタルピー緩和は、PSA-500 の α 過程に伴う緩和時間が広い分布を有することを示した結果であると現時点では考えている。

第 4 章の参考文献

- 1) J. Colmenero, A. Alegria, P.G. Santangelo, K.L. Ngai, C.M. Roland, Detailed correspondences between dielectric and mechanical relaxations in Poly (Vinylethylene), *Macromolecules* 27 (1994) 407–410.
- 2) N. Menon, S.R. Nagel, D.C. Venerus, Dynamic viscosity of a simple glass-forming liquid - Reply, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1554.
- 3) C.M. Roland, K.L. Ngai, Short-time viscous and density relaxation in glycerol and ortho-terphenyl, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1187–1190.
- 4) R. Casalini, K.L. Ngai, C.M. Roland, Connection between the high-frequency crossover of the temperature dependence of the relaxation time and the change of intermolecular coupling in glass-forming liquids, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 014201.
- 5) T. Kanaya, K. Kaji, Dynamics in the glassy state and near the glass transition of amorphous polymers as studied by neutron scattering, *Adv. Polym. Sci.* 154 (2001) 87–141.
- 6) F. Mallamace, C. Corsaro, N. Leone, V. Villari, N. Micali, S.-H. Chen, On the ergodicity of supercooled molecular glass-forming liquids at the dynamical arrest: the oterphenyl case, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1-8.
- 7) E. Rössler, U. Warschewske, P. Eiermann, A.P. Sokolov, D. Quitmann, Indications for a change of transport mechanism in supercooled liquids and the dynamics close and below T_g , *J. Non-Cryst. Solids* 172 (1994) 113–125.
- 8) C.A. Angell, Perspective on the Glass-transition, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 863–871.
- 9) C.A. Angell, Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong fragile patterns and Problems, *J. Non-Cryst. Solids* 131 (1991) 13–31.
- 10) K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Glass transition and dynamics of the polymer and water in the poly(vinylpyrrolidone) water mix- tures studied by dielectric relaxation spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 6882–6889.
- 11) N. Shinyashiki, D. Imoto, S. Yagihara, Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly(vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 2181–2187.
- 12) N. Shinyashiki, R.J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, S. Yagihara,

Broadband dielectric study of dynamics of poly (vinyl pyrrolidone)-ethylene glycol oligomer blends, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4953–4957.

13) S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Kitsuki, S. Yagihara, Dielectric relaxation time and relaxation time distribution of alcohol-water mixtures, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 458–464.

14) I. Tsukushi, O. Yamamuro, T. Matsuo, Structural relaxations and thermodynamic properties of molecular amorphous solids by mechanical milling, *Prog. Theo. Phys. Suppl.* 126(1997) 89-92.

総括

本博士論文で分子量の異なるアモルファススチレンオリゴマー (PSA-300, PSA-500, PSA-1000) に着目し、断熱型熱量計を用いて、ガラス転移温度 (T_g) 近傍で温度ドリフト速度の測定を行った、その結果から、エンタルピー緩和速度およびエンタルピー緩和量の算出を行い評価した。エンタルピー緩和速度の温度変化はガラス転移温度 (T_g) 近傍で急冷および徐冷試料で測定を行った。急冷でのエンタルピー緩和速度は、それぞれの試料で発熱およびそれに続く吸熱を観測した。また徐冷ではガラス転移温度 (T_g) 近傍で最大の吸熱を観測した。アモルファススチレンオリゴマーのエンタルピー緩和量では 0.77kJ mol^{-1} 、 3.5kJ mol^{-1} および 1.6kJ mol^{-1} あった。分子性ガラスの glycerol、Butyronitrile 1-penten の緩和量 0.8kJ mol^{-1} 、 0.1kJ mol^{-1} 、 0.2kJ mol^{-1} に比べて、大きな配置エンタルピーであった。今回得られた結果から、分子量の異なる 3 つのアモルファススチレンオリゴマーについて単純な分子量依存性は見られなかった。

また、PSA-500 について、断熱熱量計、TMDSC、DLS 測定、粘弾性測定および誘電緩和測定を用いて、 T_g 近傍の緩和現象を観察した。各測定から評価された緩和時間は、DLS および T_g 未満の断熱熱量計から決定された緩和時間を除いて、広範囲の時間スケールにわたって VFT 型の温度依存性を示した。このことから TMDSC および誘電緩和測定、粘弾性測定による結果はガラス転移に直接関係する α 過程によるものである。DLS を用いて観察される緩和現象は単純拡散であることが実験結果よりわかった。

断熱熱量測定法を用いて、 T_g 未満で観察されたエンタルピー緩和は、熱力学的に非平衡の条件下で得られたので、この緩和過程は α 過程を観察しながら他の方法のものとは異なる温度依存性を示した。PSA-500 の緩和時間が広い分布を有することを示した。

今後は、アモルファススチレンオリゴマー以外のアモルファス高分子のエンタルピー緩和の測定をし、アモルファススチレンオリゴマーで得られたデータと比較して、試料の違いによってエンタルピー緩和がどのように変化するのかを比較するのに加え、異なる試料でエンタルピー緩和を測定した場合、緩和量に大きな違いが出るのかを明らかにしていくことは、アモルファス高分子のガラス転移現象において、試料の物性を解明していく上で非常に有意義であると言える。高分子を各種の産業で利用しているが、いずれの場合も、非平衡状態

にある高分子特性を利用しているため、その特性は経時変化を免れない。実用面からも、緩和特性を知ることは重要であると考えられる。また本研究の成果はアモルファス物質の安定性や長時間経過における物性の変化の対策に対する応用が期待される。

研究業績

論文発表[査読有]

- [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 (2019年3月) 2813-2817. (Springer, 2019 Impact factor 2.209)
- [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 PSA-500 obtained from various measurement methods near the glass-transition temperature”, *Thermochimica Acta*, 672 (2019年2月) 101–106. (Elsevier, 2019 Impact factor 2.501)

国際会議発表

- [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 (ICTACC2016), 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 10th 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).

国内学会発表

[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、金沢 (2013.9)

[2] 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(1)、第63回高分子討論会、長崎大学、長崎 (2014.9)

[3] 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(1)、第63回高分子討論会、長崎大学、長崎 (2014.9)

[4] 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)

[5] 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、第63回高分子学会、札幌コンベンションセンター、北海道 (2015.5)

[6] 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63回高分子学会、札幌コンベンションセンター、北海道 (2015.5)

[7] 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)

[8] 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)

[9] 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)

- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] 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の分子量依存Ⅱ、第51回熱測定討論会、東京電機大学、埼玉 (2015.10)
- [13] 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スチレンオリゴマー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)
- [14] 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)
- [15] 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回高分子年次大会、神戸国際展示場、神戸 (2016.5)
- [16] 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回高分子年次大会、神戸国際展示場、神戸 (2016.5)
- [17] 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、第65回高分子年次大会、神戸国際展示場、神戸 (2016.5)
- [18] 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の熱力学的フラジリティ、第52回熱測定討論会、徳島大学、徳島 (2016.9)

- [19] 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)
- [20] 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)
- [21] 杉寄 南斗、藤村順、筑紫 格、動的散乱法を用いたアモルファスポリスチレンのダイナミクス、第66回高分子年次大会、幕張メッセ、千葉 (2017.5)
- [22] 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)
- [23] 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)
- [24] 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)
- [25] 杉寄 南斗、藤村順、筑紫 格、動的散乱法を用いたスチレンオリゴマーのガラス転移点近傍における緩和時間の温度依存性、第66回高分子討論会 愛媛大学、愛媛 (2017.9)
- [26] 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との関係、第52回熱測定討論会、福岡大学、福岡 (2017.11)
- [27] 杉寄 南斗、藤村 順、筑紫 格、動的散乱法を用いた過冷却液体領域におけるスチレンオリゴマーの緩和時間の分子量依存性、第52回熱測定討論会、福岡大学、福岡 (2017.11)

[28] 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)

[29] 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)

[30] 杉寄 南斗、藤村 順、筑紫 格、動的散乱を用いたスチレンオリゴマー(A-2500)の温度依存性、第67回高分子討論会、愛媛大学、愛媛 (2018.5)

[31] 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66回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)

[32] 杉寄 南斗、藤村 順、五十嵐 広大、筑紫 格、動的散乱を用いたスチレンオリゴマー(A-1000)の過冷却液体における緩和時間の温度依存性、第66回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)

[33] 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66回高分子討論会、北海道大学、北海道 (2018.9)

[34] 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)

[35]杉寄 南斗、藤村 順、五十嵐 広大、筑紫 格、動的散乱を用いた過冷却液体領域でのスチレンオリゴマーの緩和時間の温度と分子量依存性、第54回熱測定討論会、東京工業大学 神奈川 (2018.10)

[36] 西山 枝里、藤村 順、横田 麻莉佳、筑紫 格、ガラス転移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)、第54回熱測定討論会、東京工業大学 神奈川 (2018.10)

謝辞

本研究に関して終始ご指導ご鞭撻を頂きました筑紫格教授に心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、終始丁寧なご指導を賜りました柴田充弘教授に心より感謝致します。また本論文の審査にあたり有益な助言頂きました、松澤秀則教授、寺本直純教授、山本典史准教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、東京大学物性研究所 山室修教授、日本原子力研究部門 古府麻衣子博士より粘度測定を利用させていただき感謝いたします。また東海大学 理学部 物理学科 新屋敷直木教授、高塚将伸氏、国立研究開発法人物質・材料研究機構 佐々木海渡博士より誘電緩和測定を利用させていただき感謝いたします。

研究室の皆様のご尽力により実験が行え、実験の実施に際しても協力を頂きました。心より感謝しております。

協力していただいた皆様へ心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。