



Title	Calorimetric and Dilatometric Studies on Glass Transitions under High Pressure
Author(s)	高原, 周一
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3100507">https://doi.org/10.11501/3100507</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	高 原 周 一 たか はら しゅう いち
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 1 7 2 5 号
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Calorimetric and Dilatometric Studies on Glass Transitions under High Pressure (熱測定および体積測定を用いた高圧下におけるガラス転移の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 松尾 隆祐  (副査) 教授 徂徠 道夫 教授 金丸 文一

### 論 文 内 容 の 要 旨

3-プロモペンタンのガラス、液体、結晶の熱容量を断熱型熱量計により 7-300 K で測定した。このデータより過冷却液体の構造エントロピー  $S_c$  を見積もった。 $S_c$  とすでに報告されている誘電緩和時間の関係は Adam-Gibbs 理論でうまく再現できた。協同的に運動するドメインの構造エントロピー、ドメイン中の分子数、活性化自由エネルギーを Adam-Gibbs 理論の枠内で見積もった。

3-メチルペンタンと 1-プロパノールのガラス、液体、結晶の熱容量を 50-180 K の温度域で、異なる三つの圧力下 (0, 108, 198 MPa) において高圧下断熱型熱量計を用いて測定した。ガラス状態は各圧力における液体急冷で得た。各圧力でガラス転移と結晶の融解が観測され、これらに關係する熱力学量とその圧力依存性が決定された。これらのデータから各圧力における  $S_c$  の温度依存性とカウツマン温度を計算した。ガラス転移における  $TSc$  の値は圧力によらず一定であることがわかった。これは Adam-Gibbs 理論の正当性を示す結果である。

高圧下でエンタルピーと体積を同時に測定するための断熱型熱量計を開発した。この装置は 0-100 MPa 圧力範囲、80-380 K の温度範囲において測定可能である。加圧は液体の圧媒体を使って行う。体積は試料容器中に備え付けられたペローズの変位を測定することにより決定する。較正実験としてトルエン、水、フロリナートの熱容量と熱膨張係数 (低分解能モードで測定) を大気圧下、275-380 K の温度領域において測定した。熱容量および熱膨張係数の精度はそれぞれ  $\pm 0.2\%$ 、 $\pm 2 \times 10^{-5} K^{-1}$  であった。高分解能モードによる体積測定の精度は  $\pm 10^{-5} \%$  であった。

上記の装置を用いて、ポリスチレンの熱容量と体積をガラス転移付近で 0-20 MPa において測定し、ガラス転移温度の圧力依存性およびガラス転移における熱容量、熱膨張係数、圧縮率の変化 ( $\Delta C_p$ ,  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \kappa$ ) を決定した。これらのデータより、ガラス転移の圧力依存性は自由体積理論よりエントロピー理論によってうまく説明できることがわかった。また、ガラス転移付近のエンタルピーと体積の緩和速度を同時測定した。これら二つの緩和速度は異なる温度依存性を示した。これは平衡から遠く離れた状態においてエンタルピーと体積の緩和関数が異なることを示唆する結果である。

ポリスチレンの急冷後の構造緩和をガラス転移温度付近でエンタルピーと体積の長時間 (約 80 時間) にわたる同時測定により研究した。(エンタルピー) - (体積) 平面上での緩和経路を考察することにより、エンタルピーと体積の緩和関数は観測された平衡近傍においては同じであるが、全体としては異なっていることがわかった。また、仮想温度理論はこの緩和に関しては正しくないことがわかった。さらに、前述の実験で決定した  $\Delta C_p$ ,  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \kappa$  の値を

使って構造自由エネルギー曲面を決定した。ギブズエネルギー曲面の勾配と緩和経路の関係に着目して、実験結果を線形非平衡熱力学の範囲で解釈した。

### 論文審査の結果の要旨

高原周一君の論文はガラス状態にある物質の緩和現象を幾つかの側面から実験的に研究するものである。液体中の分子は熱運動によって相互に様々な配置をとり、ある種の構造をもっている。このような構造が平衡状態のまわりに、あるいは平衡状態に向かって時間と共に変化することを構造緩和という。その緩和時間の温度依存性はガラス転移温度に近い低温領域ではアレニウス式から著しくずれることが知られている。同君は3プロモペンタンについて、液体構造に関係したエントロピーを実験的に決定し、アダム・ギブズ理論に従って緩和時間と構造エントロピーの間の関係を明確に示した。そこで関係づけられた緩和時間の領域は0.1ナノ秒から10,000秒まで14桁の広範囲にわたるものである。また高圧下での熱測定によってガラス転移温度の圧力依存性を決定し、構造エントロピーとの比較からエントロピーと緩和時間の関係を明らかにした。さらに熱と体積の同時測定を行う実験装置を製作した。この装置は、熱量計としては現在到達できる最高の性能をもち、ディラトメーターとしてはこれまでの測定分解能を2桁向上させたものである。この装置を用いて、アタクチックポリスチレンのガラス転移における構造緩和をエネルギーと体積の経時変化として同時測定した。その結果を線形非平衡熱力学の定式化にもとづいて解析し、体積緩和とエネルギー緩和が強く結合することを明らかにした。これは構造緩和の仮想温度モデルを否定する強い結論である。以上の通り、幾つかのガラス形成物質について、これまでにないタイプの実験を行い、理論との対比から、緩和におけるエントロピーの役割に明確な結論を与えた。よって高原周一君の研究成果は博士學位論文として十分価値あるものと認める。