

Title	Glass Transitions in 1-Propanol and Isocyanocyclohexane Studied by a Polarocalorimeter
Author(s)	岸本, 勇夫
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	https://doi.org/10.11501/3064557
DOI	10.11501/3064557
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	岸 本 勇 夫
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 8 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 12 月 21 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	Glass Transitions in 1-Propanol and Isocyanocyclohexane Studied by a Polaro-calorimeter (イソシアノシクロヘキサンおよび1-プロパノールのガラス 転移に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 菅 宏 (副査) 教 授 河 合 七 雄 教 授 徂 徠 道 夫 助 教 授 松 尾 隆 祐

論 文 内 容 の 要 旨

ガラス転移点近傍における緩和過程を詳しく調べる目的で、新しく電気分極カロリメータを開発し、実験を行なった。電気分極カロリメータは、試料容器に電極を内蔵した断熱型熱量計であり、試料のエンタルピーと電気分極の同時測定が可能である。ガラス転移に関してエンタルピー、電気分極の個別の実験による研究は数多く行われてきたが、エンタルピーと電気分極の緩和挙動の相互関係については明らかではない。電気分極カロリメータによりエンタルピーと電気分極の緩和を同時に観測することにより、両緩和を比較してガラス転移の機構に対する知見が得られる。本装置は、5から300Kで温度範囲で測定可能であり、電気分極の変化に伴う分極電流を10fA、エンタルピー変化による温度変化を0.1mkの分解能で測定できる。この装置を用いて1-プロパノール液体とイソシアノシクロヘキサン結晶のガラス転移について研究した。

ガラス性液体となりまたデバイ型の誘電分散を示すことが知られていた1-プロパノールについて、98Kのガラス転移付近でエンタルピーと電気分極緩和の同時測定を行った。エンタルピーと電気分極の両緩和において、それぞれデバイ型の長い緩和時間の成分と短い緩和時間の成分に分離することができた。長い緩和時間の成分では分極緩和の方がエンタルピー緩和よりも緩和時間が長く、短い緩和時間の成分では同程度の緩和時間であった。液体プロパノールに対して提案されていたクラスターモデルを使って解釈すると、長い緩和時間をもつ過程はクラスターの運動に関係し、短い緩和時間の過程は分子内の局所的な双極子の運動に関連していると考えられる。

イソシアノシクロヘキサンは、赤外・ラマン分光と示差熱分析よりガラス性結晶となることが見出されていた。ガラス性結晶中で分子は重心位置については規則的な秩序構造をもっているが、分子の配向については無秩序な状態である。ガラス性液体では配置エンタルピーに対して分子の位置と配向が関係するが、ガラス性結晶では分子の配向のみが配置エンタルピーに関係する。また電気分極も分子配向により決定されるので、ガラス性結晶における配置エンタルピー緩和と電気分極緩和の比較は極めて興味深い。イソシアノシクロヘキサンにおいて130K付近に再配向運動に関係するガラス転移が見出された。ガラス転移点近傍でエンタルピーと分極を同時測定し緩和を観測した。両緩和は単純なデバイ緩和では表現できず、伸張指数関数で解析を行った。その結果エンタルピー緩和は分極緩和よりも緩

和時間が長く、指数関数からのずれは小さい。試料の熱履歴を考慮に入れて解析を行ったが、緩和時間の差は十分に説明できなかった。また、イソシアノシクロヘキサンの低温秩序相をはじめて作ることに成功し、転移エンタルピー、転移温度およびガラス性結晶の残余エントロピーを決定した。

このように今回の研究では、1-プロパノールとイソシアノシクロヘキサンについてガラス転移点近傍で同時測定を行い、ガラス転移におけるエンタルピー緩和と分極緩和の緩和挙動の差をはじめて明確にすることができた。

論文審査の結果の要旨

ガラス転移点近傍ではエンタルピー、体積、電気分極など、さまざまな物理量が非平衡から平衡状態へ緩和する現象が観測される。各物理量は単独で緩和速度が観測されてきたが、その相互関係は全く解明されておらず、また同一の非平衡状態を別々の装置で再現することは殆ど不可能であるから、実際上の比較は困難である。

この点に鑑み、岸本君は電極板を装着した断熱カロリメータを開発し、題名の2つの物質に対してほぼ同じ非平衡状態からエンタルピーと電気分極の緩和速度を極めて定量的に同時測定することに成功し、明らかな緩和挙動の差を明確に示した意義は大きい。よって博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。