

Title	THERMAL STUDY OF GLASS TRANSITION AND DEVITRIFICATION PHENOMENA ON SOME SIMPLE MOLECULAR GLASSES
Author(s)	Sugisaki, Masayasu
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/308">https://hdl.handle.net/11094/308</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	杉 崎 昌 和 すぎ ざき まさ やす
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 3 5 5 号
学位授与の日付	昭 和 4 3 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文名	簡単な分子よりなる二、三のガラス状態の熱的研究
論文審査委員	(主査) 教授 関 集三 (副査) 教授 桐山 良一 教授 千原 秀昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

簡単な分子よりなるガラスのガラス転移、結晶化現象を熱力学的に研究する目的で二種類の比熱計を試作した。その一つは比熱計内部に収められた液体試料を急冷することによりガラス化せしめる型式の比熱計(1-型)であり、また他の一つは物質蒸気を比熱計内部の冷却壁に直接凝結させる事により、その物質のガラス化を実現する比熱計(2-型)である。これらの比熱計を用いて、イソペンタン、メタノール、および水の結晶、液体、ガラス、および過冷却液体の各状態について13~30°Kの領域で比熱測定を行なった。その結果の詳細は次の通りである。

- (1) a) 1-型の比熱計を用いて、イソペンタンの結晶、液体、ガラスおよび過冷却液体の各状態について13~300°Kの領域で比熱測定を行った。b) イソペンタンのガラス転移現象が65°Kに見出された。その際の比熱のとび、 $\Delta C_p$ は68.20J/(mol °K)である。c) イソペンタンのガラス状態の残余エントロピーは14.06J/(mol °K)と算定された。d) ガラス転移領域における非可逆現象に伴うエントロピー生成は0.08J/(mol °K)である事が明らかにされた。その結果、このエントロピー生成の項を無視しても残余エントロピーの決定には大きな誤差が生じてない事を結論した。
- (2) a) メタノールの結晶状態については20~120°Kの領域で2-型の比熱計を用いて比熱測定を行った。ガラスおよび過冷却液体の各状態については20~105°Kの領域で測定を行った。b) ガラス転移現象が103°Kに見出された。なお、ガラス転移点における $\Delta C_p$ は26J/(mol °K)である。c) 急激な結晶化が発熱を伴って105°Kにおいて起る事を観察した。なお、その際の結晶化熱は1.54KJ/molである。b) メタノールのガラス状態の残余エントロピーは7.07J/(mol °K)である事が明らかにされた。

(3) a) 水の測定では、六方晶氷については  $60\sim 250^{\circ}\text{K}$  の領域で、立方晶氷については  $20\sim 240^{\circ}\text{K}$  の領域で比熱測定を行った。またガラスおよび過冷却液体の状態については  $20\sim 136^{\circ}\text{K}$  の領域で比熱測定を行った。b) ガラス転移現象が  $135^{\circ}\text{K}$  に見出され、その際の  $\Delta C_p$  は  $35\text{J}/(\text{mol}^{\circ}\text{K})$  であった。c) 急激な結晶化が発熱を伴って  $135^{\circ}\text{K}$  で起る事を観察した。その発熱の総量は  $1.64\text{KJ}/\text{mol}$  であった。b) 立方晶 $\rightarrow$ 六方晶氷の相転移が非可逆的にしかも緩慢に  $160^{\circ}\sim 210^{\circ}\text{K}$  の温度領域で発熱を伴って起る事を観察した。なお、この転移の発熱の総量は  $160\text{J}/\text{mol}$  であった。最後にガラス転移現象の起因およびガラス状態の定義について議論を行い、次の事項を結論した。

c) ガラス転移現象は異常分散現象によって起る事を結論した。しかしこの現象は平衡状態のある種の熱力学的量に密接な関係を持つ事をも併せて結論した。

b) 蒸気相より冷却壁に直接凝結した非晶体はガラス状態である事が結論された。なお、この結論は実際にメタノール、水についてガラス転移現象を見出した我々の実験により確認された。

c) ガラス状態は先ず第一に熱力学的に非平衡状態にあるという事実によって他の状態と区別されるべきであり、第二にはそれはガラス転移現象を必ず示すという事柄によって確認されるべきである。

### 論文の審査結果の要旨

従来、物質のガラス状態とは、液体を冷却した際、融点下で結晶化することなく過冷され、しかも外力に対して固く振舞う一種の過冷却液体、または非晶質固体とみなされ、従って、しばしばガラス状態は過冷却液体もしくは非晶質固体と同一視されていた。一方、非晶質固体の作成は、主として上述の液体の過冷却現象を利用することにより行なわれていたが最近はその方法も次第に利用され、その場合、果して、その非晶固体がガラス状態であるか否か未だ充分意識的に取上げた研究は稀である。

杉崎君は、上述の現状において、液体過冷却の方法と、蒸気凝結方法の別々の方法によるガラス状態の研究用の新しい熱量計を開発するとともに、出来るだけ簡単な分子よりなるガラス状態の実現を試み、対象物質としては、イソペンタン、メチルアルコールおよび水を選び上記の熱量計によりこれらの物質のガラス状態を確認するとともに、ガラス転移現象の熱的挙動をくわしくしらべた。

先ず、イソペンタンについては液体過冷却法を用い、常温より、液体イソペンタンを液体水素で急冷し、その試料について  $13^{\circ}\text{K}$  より  $300^{\circ}\text{K}$  にわたり比熱測定を行った。その結果、 $65^{\circ}\text{K}$  にガラス転移現象を発見し、ガラス転移の比熱ジャンプ  $68.20\text{J}/\text{mol}^{\circ}\text{K}$  を測定すると共に結晶比熱の測定値と比較することにより、絶対零度における残余エントロピー  $14.06\text{J}/\text{mol}^{\circ}\text{K}$  を算定、またいわゆる熱力学的平衡ガラス転移温度としての  $T_2$  温度を定めた。また、結晶化熱の測定より 100%ガラス状態の実現を確認した。

次にメタノールについては蒸気凝結法を採用し、ガラス転移点を  $103^{\circ}\text{K}$  に発見するとともに残余

エントロピー  $7.07\text{J/mol}\cdot\text{K}$  結晶化熱およびガラス転移点における比熱ジャンプ値を決定、これらよりやはり 100%ガラス状態の実現を見出した。

さらに水については、物質の重要性からこれまで約30年にわたり、多数の研究者により、種々の方法を用いてガラス転移現象の確認が行なわれたが、いずれも成功しなかったものである。杉崎君はメタノールについて成功した経験を生かし、やはり蒸気凝結法を用いてこれを研究した結果、 $135^\circ\text{K}$  にガラス転移点を発見すると共に、結晶化熱、等軸晶氷から六方晶氷への粗転移熱をも初めて定量的にくわしく測定することに成功した。

以上同君は新しい測定技術を開発し、それにより従来ガラス状態のしられていない物質について、ガラス転移現象を発見し、その定量的な熱データを提供するとともに、ガラス状態についてより一般的な研究分野をひらいたものであって、他の参考論文と併せて、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認定した。