



Title	ガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の分子運動の研究
Author(s)	野寄, 龍介
Degree Grantor	早稲田大学
Degree Name	博士(理学)
Issue Date	1987-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20094
Type	doctoral thesis
File Information	13. thesis. pdf



博 士 論 文

ガラス転移温度領域における
アモルファス高分子の分子運動の研究

昭和62年3月

早稲田大学大学院理工学研究科
物理学 及 応用物理学専攻
巨大分子物性研究

野 寄 龍 介

謝辞

本研究は著者が早稲田大学理工学部応用物理学科千葉研究室及び東海大学理学部物理学科真下研究室に於て行なったものである。本論文をまとめるにあたり、長い間御指導、御鞭撻を戴き本研究の遂行を見守って下さいました早稲田大学理工学部教授千葉明夫先生に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。研究を遂行するにあたり御指導を戴き、また実験装置ならびに実験室の便宜を承りました東海大学理学部教授真下悟先生にも感謝致します。実験装置を開発するにあたり御助言戴きました東海大学理学部助教授武石勝治先生、日頃から有意義な助言と暖かい勵ましを戴きました東海大学短期大学講師八木原晋先生にも心から御礼申し上げます。修士課程において御指導戴きました東海大学理学部教授木村豊先生にも厚く御礼申し上げます。千葉研究室ならびに真下研究室の皆様には大変お世話になり感謝致します。

本研究を開始するにあたり、多大なる御助言を戴きました元アリゾナ州立大学教授故R. N. Work博士には心から感謝の意を表し、またこの場を借りて故人の偉大なる業績に深く敬意を表します。

目次

第1章	緒言	1
第2章	序論	7
§ 2-1	ガラス転移現象一般論	8
§ 2-2	アモルファス高分子のガラス転移	11
§ 2-3	無定形状態における高分子鎖の形態	14
§ 2-4	高分子の分子運動と誘電緩和	16
§ 2-5	熔融状態における アモルファス高分子の分子運動	20
§ 2-6	緩和強度と分子構造	27
§ 2-7	緩和時間分布	30
§ 2-8	まとめ	34
	参考文献	37
	図	40
第3章	実験装置	45
§ 3-1	序論	46
§ 3-2	原理	47
§ 3-3	測定装置	48
§ 3-4	応答電流の評価	50
§ 3-5	数値ラプラス変換	51
§ 3-6	まとめ	53

	参考文献	55
	図	56
第4章	ポリ酢酸ビニルの誘電緩和と分子構造	63
§ 4-1	序論	64
§ 4-2	実験	65
§ 4-3	結果と考察	66
§ 4-4	まとめ	69
	参考文献	70
	表	72
	図	73
第5章	ポリ酢酸ビニルのガラス転移と分子運動	79
§ 5-1	序論	80
§ 5-2	実験	82
§ 5-3	結果	84
§ 5-4	考察	87
§ 5-5	アモルファス高分子のガラス転移と ガラス状態	91
§ 5-6	まとめ	91
	参考文献	93
	表	95
	図	96

第6章	総括	107
	参考文献	114
付録		115
§ A-1	誘電緩和基礎論	116
§ A-2	マイクロブラウン運動の素過程	122
§ A-3	自由体積理論 1	125
§ A-4	自由体積理論 2	126
	参考文献	131
	図	132
研究業績		135

第 1 章

緒言

ガラス転移温度 T_g は通常比容の温度勾配が変化する温度として定義されている。この温度を境にして比熱や熱膨張率などの熱力学的な量が変わるので、簡単に一種の2次の相転移と考えられたこともある。しかしガラス状態に見られる体積緩和に代表されるようにガラス状態は非平衡状態であるので、現在ではガラス転移現象はむしろ分子（あるいは原子）の運動状態によって支配される緩和現象であるとする考えが有力である。もしもガラス転移が純粋な緩和現象であるならば、十分時間をかけて試料を冷却し比容の温度勾配に変化が起きないようにすれば、試料は非平衡状態にならないので、もはやそこには T_g は認められないであろう。このような場合、通常タイムスケールで定義された T_g は見かけ上の転移点として理解することができる。実験によると T_g は冷却温度に依存し、その速度が遅くなればなるほど T_g は低い温度に移動することが明らかにされている。

体積が緩和する速度は物質を構成している分子の運動状態に依存するので、通常タイムスケールでの冷却において比容の温度勾配が急激に変化してガラス状態が発現するということは、 T_g 付近において急激に分子運動の速度が遅くなることに対応していると考えられる。 T_g が見かけ上のものであるかどうかの議論は別にしても、物質の物理的性質はそれを構成する分子の構造と運動状態に依存する。現在までガラス転移に関する様々な研究が行なわれていたにもかかわらずその機構があいまいであったのは、この非常に遅い分子運動を実際に測定した人が誰もおらず、机上の議論に終始していたためであると思われる。

一般の物質では、ガラス転移を起す過冷却液体の自由エネルギーが結晶のそれに対して大きいので一般に結晶化しやすく、遅い分子運動を時間をかけて測定することが困難であるため、ガラス転移温度領域における分子運動の研究は難しいと考えられる。しかし、アモルファス高分子は結晶となることがないので平衡状態を明確に定義でき、しかも冷却温度を容易に制御できるので、平衡状態を実現しやすい。アモルフ

アス高分子の T_g 以上の状態は熔融状態と呼ばれ、温度（と圧力）を決めればそれに対応する状態はただ1つしか無いと考えられているので、平衡非平衡転移として熱力学的にガラス転移を考えるのに便利である。

一方分子運動の側面から考えたときは、アモルファス高分子のガラス転移は主鎖のミクロブラウン運動の凍結過程であると考えられている。そのミクロブラウン運動は骨格鎖のC-C結合の内部回転を素過程に持ち、緩和時間はその回転に伴い越えなければならないポテンシャル障壁の高さに依存することが知られている。熔融状態におけるミクロブラウン運動は、まわりから受ける一般的な意味での摩擦抵抗の温度依存のため、緩和時間はWLF式に従う。そのため温度が T_g に近づくに従って急激に緩和時間が大きくなり、高分子物質の熱的状态は通常のタイムスケールでは平衡に到達できなくなり、非平衡状態としてのガラス状態に転移すると考えられている。

理論的研究から T_g 以上での摩擦抵抗は自由体積や配位エントロピー等の考え方で取り込むことができ、マクロな量である体積やエントロピーでミクロブラウン運動の緩和時間を説明することができることが知られている。もしもガラス転移が見掛けの転移であるならば、平衡状態を保って試料を冷却したときのミクロブラウン運動はたとえ通常のタイムスケールで決定した T_g より低い温度でも存在し、その緩和時間はWLF式で記述できるだろうと考えられている。

本論文は、ガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の分子運動を誘電緩和法を駆使して測定し、その運動の詳細な検討からガラス転移を解明することを試みた研究について述べたものである。誘電緩和法は他の測定方法に比べて扱えるタイムスケールが広く、分子に永久電気双極子が存在する場合その分子運動を観測するのに非常に有効である。アモルファス高分子のガラス転移解明の糸口は、試料を平衡状態からずれないようにして冷却し、その分子運動を通常のタイムスケールで見いだされる T_g 以下の温度領域で観測することにより得られると考えられる。

以下、本論文の構成を示す。

第2章は序論であり、従来の研究によるガラス転移現象の位置づけを行い本研究の意義について詳しく論じたあと、誘電緩和法による高分子の分子運動の研究について述べた。最近の誘電緩和による分子運動の研究では、誘電緩和強度や平均的な緩和時間についての議論ばかりではなく、複素誘電率の周波数依存の形の正確な評価から得られる緩和時間分布についての議論も行なわれている。一般に高分子物質の誘電緩和の形はDebye型に比べてかなり広くつぶれたものである。高分子物質の誘電緩和はHavriliak-Negami (HN) の式によって最もよく記述されることを示した。

第3章では、超低周波数領域の誘電緩和を測定する手段として直流瞬時電流 (DCTC) 法について検討している。試料に直流ステップ電圧を印可するとそれに対応した応答電流が流れるが、それを時間領域で記録してラプラス変換することにより複素誘電率を得ることができる。本研究では 5×10^{-16} Aまでの微小電流を 10^6 秒の長時間にわたり安定して測定することにより、 $1 \mu\text{Hz}$ までの周波数領域における複素誘電率を測定できる装置を開発した。また高分子物質のようにDebye型に比べて非常に広い緩和時間分布を持つ場合の応答電流のラプラス変換を正確に効率よく行なうために、時間軸を対数で取り扱った数値ラプラス変換の方法について述べた。これらにより T_g 付近の極めて遅い分子運動を正確に評価できるようになった。

第4章では、典型的なアモルファス高分子であるポリ酢酸ビニル (PVAc) を取り上げ、その誘電緩和の形と分子構造の関係を特に T_g 以上に於て評価した研究について述べている。アモルファス高分子の誘電緩和はHNの式でよく記述される。この式にはDebyeの式に現れる緩和強度 $\Delta \epsilon$ と(平均的)緩和時間 τ_0 の他に吸収曲線の非対称的広がりを表すパラメータ α と対称的な広がりに対する β が含まれており、4つのパラメータで誘電緩和を記述する。観測された $\Delta \epsilon$ からモノマー1つ当りの双極子モーメントを計算し、その値とエチルアセタイトの双極子モーメントとの比 g を求め

た。また高分子鎖のまわりの雰囲気が双極子緩和過程に及ぼす影響を調べるために、測定は100%PVAcと60%PVAcベンゼン溶液について行なわれた。その結果、 α は溶液か否かは問わず g とよい直線関係にあることがわかった。一方 β はガラス転移温度領域を除いて g に依存せず希釈効果もなく一定の値を示した。これらの結果から緩和時間分布と高分子鎖の局所的な分子構造に関して重要な知見が得られた。

第5章では、同じPVAcについてガラス転移温度領域における分子運動をDCTC法を用いて測定し、その結果を多角的に検討してガラス転移を分子運動の側面から議論した研究について述べた。特に測定に際しては、比容を参考にして試料を十分平衡状態に保った。測定の結果40°C以上ではWLF式により完全に記述できるミクロブラウン運動が存在するが、それ以下の温度ではWLF式からずれて通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度 T_g 付近では測定温度範囲に於てアレニウス型と見なせる運動に変化することがわかった。また緩和時間分布も T_g 付近で大きく変化し、 T_g より十分高い温度では比較的鋭い非対称的な分布であったものが非常に幅の広い対称的な分布になることが分かった。このようなWLF式からずれた分子運動は、骨格鎖を構成するC-C結合の内部回転に対するポテンシャル障壁の高さにガウス分布を仮定するとよく説明されることがわかった。これらの結果はたとえ試料を平衡状態に保ちながら温度を下げて、通常のタイムスケールで決定した T_g の付近で比容の温度変化には現れないような分子運動の変化が起きることを示している。またガラス転移は単なる緩和現象ではなく、分子運動の緩和時間に分布が生じる転移であることがわかった。

第6章は総括に当てられており、研究の結果得られたことをまとめた後、ガラス転移に対する新しい解釈が試みられ、それがアモルファス固体の本質に関わる重要な問題を含んでいることを提起している。

第 2 章

序論

§ 2-1 ガラス転移現象一般論

一般に物質を液体状態から準静的にゆっくりと冷却すると凝固点（または融点）の温度で結晶化する。これは1次の相転移現象であり、この温度で体積やエントロピーなどは段階的に不連続に変化する。しかし冷却速度を大きくすると凝固点以下の温度になっても結晶化せず、準安定な過冷却液体となる。ここで準安定というのは、系の自由エネルギーは最低ではないが、力学的には安定であるという意味である。さらに冷却を進めると物質は液体としての巨視的な性質が全くなくなった硬くてもろいガラス状の固体となる。この現象をガラス転移現象といい、転移が起る温度のことをガラス転移温度という。このガラス状態は固体とはいっても結晶ではなく、X線などの研究により分子（または原子）の配列が不規則なトポロジ的に乱れた系であることがわかっている。現在では、結晶化を妨げるのに十分な冷却速度さえ実現できれば事実上どんな物質でも液体状態からガラス転移を経てガラス状態になることが予想されている。

ガラス転移温度は凝固点と同じように熱力学的な量の温度変化を調べることによって明瞭に検出できるが、その転移に関わる変化の様子は1次の相転移と比較するとかなり異質なものである。ガラス転移に関わる比容 v （単位質量当りの体積）の温度変化を結晶液体相転移の場合と比較して図2.1に示してある。十分高温にある物質が準静的な冷却により液体結晶転移する場合、比容は図2.1において $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ と変化する。一方、急冷により結晶化を妨げられてガラス転移を起す場合は $A \rightarrow E \rightarrow F$ と変化する。ここで径路 AB または AE による比容の温度変化は直線的である事が知られている。また結晶状態に対応する径路 CD とガラス状態に対応する径路 EF における比容の温度変化も同じく直線的であり、しかも両者の傾きはほとんど同じで

あることが実験的に確かめられている。慣習として冷却時における直線AEとEFが交叉する点に対応する温度がガラス転移温度 T_g として定義される。¹

このような比容の温度依存性は、 T_g においてその温度に対する1階微分に相当する熱膨張率が階段状の変化をする事を意味している。つまり比容の温度変化のみから判断すれば、ガラス転移をEhrenfestの言う意味での2次の相転移と見なしてもよいように思われる。

しかし、一般にガラス転移現象は緩和現象であると理解されている。図1の直線EF上でE点に近いところにある系の比容は時間がたつに連れて小さくなり、何かのはずみで結晶化してしまう場合を除けば直線AEの外挿線上まで行き着くことが知られている。また、図1で定義したように比容の温度勾配の変化でガラス転移温度を測定すると、それは冷却速度に依存する事が知られている。つまり冷却速度をおそくすればするほど T_g は低くなる。その様子を図2. 2に示す。この図には比較のために融点 T_m で結晶化する場合の比容の温度依存性を径路A→B→C→Gで示してある。ある速度で冷却した物質がガラス転移温度 T_g を経てガラス状態になる場合をA→E→Fで示すとすると、それよりもおそい速度で冷却した場合の径路はA→E'→F'へと変化し、それに伴いガラス転移温度は T_g から T'_g へと下がる。これらはガラス転移現象が緩和現象である事を示しており、図1の定義による T_g は見かけのものであるという考えを導く。

液体状態のような T_g より十分に高い温度にあるときは、物質を構成する各分子は大きな移動速度（たとえば小さな粘性などに対応付けられる）を持っているので、その物質はすみやかに平衡状態を達成することができる。そして比容は十分短い時間でその状態にみあった値に落ち着く。ところが温度の低下と共に急激に分子の移動速度が小さくなり、系が平衡状態に達するには長い時間を必要とするようになる。そしてある温度になると、その温度に対応した運動速度を持った分子が移動して系が平衡

状態になるまでの時間内に、冷却により運動速度が小さくなってしまい、ついには平衡状態を実現することができなくなり非平衡状態のまま分子の移動がとまったように見える状態になる。このような温度が T_g であると考えられる。しかし、 T_g 以下でも分子運動は完全に止まっているわけではなく、非常にゆっくりと動いていて、系を平衡状態に導いているものと考えられる。だからガラス状態にある系の体積は平衡状態における値に向かって緩和する途中にあるわけで、 T_g 以下では平衡状態に対応する比容の温度変化を示す高温からの外挿線上からずれてしまうと考えられる。また冷却速度を遅くしてやればより低い温度まで平衡状態を達成できるであろうから、 T_g は下がるわけである。

このような議論から、ガラス状態は非平衡状態であるが冷却速度のタイムスケールでみれば時間的に安定な擬平衡状態であると理解される。またガラス転移温度は、平衡が達成される状態に系が変化する時間が測定のタイムスケール（冷却速度など）に比べて大きくなるような温度であり、ガラス転移は見掛け上の転移であるとも示唆する。このような考え方に立てば、もし系を無限にゆっくりと冷却することができれば（もちろん普通の物質であれば結晶化してしまうであろうが）、見掛け上の転移は全く現れないことになる。

ガラス転移が見かけ上のものであり、比容の温度依存性が変化しないような冷却が可能であるとすると、図2. 2のGで示してある過冷却液体状態に対応する直線と結晶状態に対応する直線の交点の物理的意味が問題となる。単純な考察によればG点に対応する温度 T_0 ではトポロジカル的に乱れた分子配列を持った系と結晶状態にある系の比容がひとしい値を持つことになる。しかしこれらは実験で確かめられたわけではなく、まして T_0 の存在を確認するような実験は不可能である。無限にゆっくりとした冷却という概念は高分子物質においてより意味のあるものになるので、詳しくは次節で述べる。

§ 2-2 アモルファス高分子のガラス転移

前節で述べたガラス転移現象に関する議論は物質一般に摘要できるものであるが、高分子物質（1次元鎖状高分子）の場合は少し様子が異なる。高分子は低分子（高分子に比べて分子量が十分に小さく鎖状分子とは扱えない分子）とは異なり、結晶性高分子と非結晶性高分子の2つに分類することができる。非結晶性高分子はどのような条件においても絶対に結晶化しないが、結晶性高分子はある条件の下では結晶化が可能である。非結晶性高分子のことをアモルファス高分子と呼ぶ。ある高分子が結晶性と非結晶性のどちらに入るかはタクティシティー（鎖状高分子の立体秩序）によるところが大きい。一般にアタクティック（at）な高分子（高分子鎖に沿った繰り返し単位に立体規則性がない）は非結晶性であるが、アイソタクティック（it）やシンジオタクティック（st）な高分子（共に立体規則性がある）は結晶性である。しかしアタクティックな高分子でも側鎖が小さかったり、ポリビニルアルコールのような側鎖にOH基を含み水素結合するような高分子では結晶化することがあるのでいちがいには言えない。アタクティックなポリ酢酸ビニル（at-PVAc）やポリスチレン（at-PS）は典型的なアモルファス高分子である。

このようにアモルファス高分子は絶対に結晶化しないので、アモルファス高分子を十分高温の液体状態から冷却した場合、凝固点は存在せず必ずガラス転移点が存在し、ガラス状態になる。つまり T_g 以上におけるアモルファス高分子の状態は液体と過冷却液体の区別なく熔融状態（polymer melt）として1つに考えることができる。これはまたその熔融状態が熱力学的な平衡状態であることを意味しており²、ガラス転移を考える上での熱力学的背景を簡単にしている。以下、アモルファス高分子のガラス転移現象について議論するために、一般の物質の時と同じように比容の温度変化を取り上げ結晶性高分子との比較を交えて考える。

図2. 3は高分子の種々な状態を比容-温度関係の中に示したものである。結晶性高分子（たとえばit-PS）とアモルファス高分子（対応してat-PS）を十分高い温度から一定の速度で冷却したした場合にたどる径路はそれぞれA→B→C→DとA→E→Fで表されている。³結晶性高分子の場合、 T_g 以下の温度になると結晶化が始まり温度の低下と共に急激な体積の減少が起るが、その変化は低分子物質の場合に比べて緩慢であり結晶化が少しずつ進行することがわかる。これは高分子が長い鎖状分子でからみ合い効果を持っているために分子の再配列が阻害される傾向があるため、高分子らしさがよく出ているところと言える。また高分子結晶は特別な場合を除いて100%完全結晶ではなく、間に無定形相を含む多くのラメラ状結晶であることがX線などの研究により知られている。一方アモルファス高分子の場合、比容は T_g 以上では平衡状態を表す直線上を変化する。冷却により試料がガラス転移を経てガラス状態に移行する際の比容の温度変化は基本的には前節において議論した一般の物質の場合と同じであるが、その折れ曲がり鋭くなく T_g の決定にはその高温側と低温側の外挿線が交叉する温度を正確に把握する必要がある。

アモルファス高分子のガラス転移温度の冷却速度依存性を図2. 2に示す。冷却速度を遅くした場合、比容の温度依存性が変化する温度は低く観測される事は、やはり一般の物質の場合と同じである。すでに述べたようにアモルファス高分子は結晶状態をとらないので、普通の物質の様にガラス状態を結晶状態と直接比較することはできない。しかしPSの様にat-PSとit-PSを完全に区別して重合できる場合は、疑似的に無定形状態と結晶状態を比べることにより、2つの状態の違いを一般の物質と同じように議論することができると考えられる。

Kovacsらはat-PVAcを使って T_g の冷却速度依存性を精密に調べた。²その結果（図2. 4）、冷却速度を十分に遅くすれば比容は平衡状態を表す直線 V_{∞} から実際にずれない傾向があることがわかり、実験の困難さを別にすればアモルファス高分

子の T_g はいくらでも下げることができ、ガラス転移が十分に見かけのものである可能性を示唆した。しかしまた彼等は系が平衡状態に達するのに要する時間は温度を下げるに従って急激に増大することも示し、⁴通常のタイムスケールからみた T_g は事実上一種の物質定数として取り扱えることも示した。

アモルファス高分子の $v-T$ 曲線は T_g 近傍において冷却と加熱の場合で大きく異なる径路をたどる。図2. 5には同じくKovacsがat-PSについて行った実験について示してある。⁵ある速度で冷却してガラス状態にした試料を T_g 以下のある温度で放置した場合、比容は次第に平衡状態を示す直線 V_∞ に近付き、ガラス状態においては体積緩和を起こす事がわかる。また試料を昇温した場合、比容の増大が昇温速度にすぐに追いつけない様子がわかる。また T_g 以下の温度で異なる時間放置した試料に対する昇温の場合の比容の変化の様子はその放置時間に依存し、放置時間が長いほど比容が平衡状態を示す V_∞ の直線で表される状態の値に戻る温度が高いこともわかる。

これら冷却あるいは昇温の実験結果から、アモルファス高分子の比容の値は従来のタイムスケールで決定したガラス転移温度領域あるいはそれ以下の温度においても、十分に時間をかけて観測すれば試料の比容は必ず V_∞ の直線で表される値に近づくこと示され、 V_∞ が示す直線がアモルファス高分子の熱力学的平衡状態を表していることがよく理解される。またガラス状態では系が平衡状態に近づくほど分子のパッキングが強くなることが考えられる。

分子運動の側面から考えると、アモルファス高分子のガラス転移は低分子の場合とは異なって高分子鎖の運動単位であるセグメントの移動に伴う主鎖のミクロブラウン運動の緩和時間が急激に大きくなるために起こるということが誘電緩和の研究などにより示唆されている(§2-5参照)。この運動がガラス転移に対して、前節で述べた様な普通の物質を構成している分子のブラウン運動が行なっているのと同じ役割を演じていると考えられる。

ガラス転移現象が見かけの転移であるかどうかの議論は別にしても、ある狭い温度領域で体積緩和が起きるようになるということは、高分子鎖の運動状態がそこで急激に変化することを意味している。またガラス転移温度付近で比容が小さくなり高分子鎖のパッキングが強くなれば、ミクロブラウン運動も強く影響を受けるであろう。そしてこのような運動は熔融状態またはガラス状態における分子鎖の形態とも密接に関係していると考えられる。ガラス転移現象を本質的に解明しようとするれば、分子運動性に対する議論は非常に重要でありまた避けられない問題である。

アモルファス高分子の T_g はその分子量にも依存する。FoxとFlory⁶は(粘度平均)分子量 M_w が2970から85000までの単分散at-PSについて比容の温度変化を測定し、 T_g は $M_w = 85000$ に対する 100°C から $M_w = 2970$ に対する 40°C まで変化することを示した。しかし分子量が約3万以上では分子量によらず T_g はほぼ一定の値になるとしている。これは同じ高分子のガラス転移温度を比べるときは分子量に注意しなければならないことを意味している。このようにアモルファス高分子の T_g は一般に分子量が大きいほど高くなるが、その他に分子の剛直性や分子間の凝集力が大きいほど高くなることが知られている。

§ 2-3 無定形状態における高分子鎖の形態

1次元的に長い高分子鎖が非晶状態においてどのような形態をとるかは、アモルファス高分子の分子運動を考える上で非常に重要なことである。一般に1つの高分子鎖の形態は、その化学構造とその鎖がおかれた周りの雰囲気によって左右される。炭素鎖が骨格になっているポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)のような高分子では、鎖中のC-C結合のまわりで内部回転が可能なたため屈曲性が大きく、希薄溶液中では曲りくねり、分子全体としては球形に近い

ランダムコイル状（糸まり状）になっている。⁷そしてその中で分子鎖はマイクロブラウン運動によって揺らいでいる。

一本の高分子鎖の形態はその両末端間距離 R_g で表すことができる。統計力学の理論から R_g に対しては次の式が成り立つ。^{7,8}

$$R_g = KM^\nu \quad (2.1)$$

ここで K は比例定数、 M は分子量、そして ν は分子形態を表すパラメータである。鎖のとり形態がその局所的な部分の無秩序な熱運動のみから決まるとすると、3次元における酔歩の問題として解かれ、その時の高分子鎖のとり形態はガウス鎖⁹と呼ばれる。そして理論的にガウス鎖を与える時の ν の値は0.5になることが知られている。⁹高分子溶液においては高分子鎖と溶媒の間の相互作用が見掛け上なくなる溶媒が存在し、それを Θ 溶媒と呼ぶ。 Θ 溶媒中では高分子鎖はガウス鎖となり ν は実験的に0.5になることが分かっている。また分子鎖が良溶媒中にある場合は排除体積効果により鎖がガウス鎖に比べて広がるので、 $\nu = 0.6$ となる。⁹

Flory¹⁰は熱力学的考察から、アモルファス高分子の分子鎖の形態はガラス状態、熔融状態にかかわらずガウス鎖になると結論した。純粋なアモルファス高分子では、ある分子鎖はその他の分子鎖の中に溶けこんでいると見なせる。その場合、分子間相互作用は打ち消され、一本の鎖に着目してみればそれはあたかも Θ 溶媒中に浮かんでいるのと同じに扱えるわけである。

最近Cottonらは、¹¹at-PSの水素原子(H)をすべて重水素原子(D)で置換したDPSを普通の水素原子のみを含むHSPの中に少量分散させた系をガラス状態にして、その中性子小角散乱を測定した。DPSはHPSと化学的にはほとんど区別できないので、その分子形態はHPSと同じに扱える。ところがHとDは中性子散乱

に対してまったく異なった振舞をするので、中性子散乱ではあたかもHPSの溶媒の中に希薄なDPSが溶けている系としてみえるわけである。その結果、 ν の値は0.5になることがわかった。同じ実験を Θ 溶媒中と良溶媒中でも行い、それぞれ ν は0.5と0.6になることが確かめられ、Floryの主張は正しいことが証明された。

§ 2-4 高分子の分子運動と誘電緩和

永久電気双極子を持った分子（有極性分子）を含む物質を外部電場の存在下におくと、有極性分子は電場の方向に配向し誘電緩和現象を引き起こす。特に交番電場に対する応答は、複素誘電率として観測される（付録 § A-1 参照）。この過程を詳しく調べることによって分子運動や分子構造に関する知見が得られる。現在では1 μ Hzから10 GHzにわたる超低周波数領域から超高周波数領域の広い範囲で複素誘電率を測定することができるようになったため、誘電緩和を利用した分子運動の研究は非常に広いタイムスケールで行われるようになった。このこと、たとえば温度とともに分子の運動性が変化するような場合は、誘電緩和測定は非常に広い温度範囲の分子運動を追えることを意味している。また、このような広いタイムスケールで分子運動を観測できる方法は他にはない。

高分子の分子運動も誘電緩和により調べることができる。しかし有極性高分子としての高分子の振舞は非常に複雑である。それは高分子が非常に内部自由度が大きな分子であることによる。永久双極子が分子内のどこにどのように存在するかによって、誘電緩和への反映の仕方が異なる。一般に高分子の永久双極子は次の3つの型に分けることができる。¹³

(a) 双極子が主鎖に平行に固定されているもの

(b) 双極子が主鎖に垂直に固定されているもの

(c) 双極子が側鎖内に主鎖とは独立に存在するもの

有極性高分子にはこれら3つの内1つあるいは複数の型の双極子が存在している。これらの型の双極子による誘電緩和の素過程は、一般に高分子を希薄溶液にして調べることができる。それぞれの型の双極子を持った高分子の従来の誘電的研究により、次の様なことが分かっている。(a)型の双極子を持った高分子では、その誘電緩和は高分子鎖全体の構造を反映し、主鎖の長さすなわち分子量に依存する。¹⁴⁻¹⁶(b)型の双極子を持った高分子の誘電緩和は分子鎖の局所的な構造を反映し、高分子鎖の揺らぎによるミクロブラウン運動に対応している。¹⁷⁻¹⁹また(c)型の双極子を持った高分子における誘電緩和は側鎖内における双極子の比較的自由的な回転運動に対応している。²⁰すでに述べたようにアモルファス高分子のガラス転移はミクロブラウン運動の凍結過程であると考えられている。したがって(b)型の双極子を持った高分子であればそのガラス転移現象を分子運動の側面から誘電緩和により調べることができる。(b)型の双極子を持ったアモルファス高分子としては、ポリ酢酸ビニル(PVAc)やポリパラクロロスチレン(PpCS)等が知られている。

高分子鎖のミクロブラウン運動は高分子の大きな内部自由度を反映した運動である。PVAcやPpCSの様なビニル型の高分子では主鎖の骨格は炭素原子で構成されている。側鎖の存在を無視すれば、1つのC-C結合は互いに同値な3回転対称な位置をとりうる。²¹それらの間はある高さのポテンシャル障壁で仕切られているので、その障壁を越えられるだけのエネルギーが外からの応力や熱によって与えられれば隣りあった炭素原子は互いに回転できることになる。鎖の中の1つ1つの結合による炭素原子の回転が高分子鎖全体の構造に及ぼす影響を考えるためには、隣り合った4つの炭素原子がとるゴーシュ(g)とトランス(t)の2つの対照的な構造が基本となる。これらがt g t t g t g g ···の様にランダムに組み合わせることにより長い高分子鎖は無限に近い種類の構造をとることが可能となる。

ところが (b) 型の双極子を持った高分子の誘電的研究から、その双極子緩和素過程が分子量によらない局所的なものであることが示唆され、また溶液のみならずアモルファス高分子の熔融状態においても同じ過程のものと思われる緩和がみられることから、ゴーシュトランス転移による高分子鎖の運動は分子全体の急激で大規模な変形を伴わないものでなければならないことが分かった。このような変形は、離れたところにある2つのC-C結合が同一直線上(軸を形成する)にあるときにその間に含まれる原子団(セグメント)が軸を中心にして回転するクランクシャフト運動を素過程と考えれば説明することができる。^{22, 23}

Mashimoら^{18, 20}は希薄溶液中における(b)型の双極子を持った高分子による誘電的挙動の素過程をこのクランクシャフト運動とみなし、その緩和時間を説明するためにKramersのブラウン粒子の拡散速度定数に対する理論²⁴を適用した。それによるとC-C結合の内部回転の緩和時間は、ポテンシャル障壁で仕切られた2つの極小状態の間を仮想粒子が遷移する確率に依存する。そしてKramersの理論を回転拡散へ拡張すると、(b)型の双極子を持った高分子の誘電緩和時間が定性的にも定量的にもうまく説明できることを示した。詳しい計算は付録8 A-2に譲るとして、結果としてクランクシャフト運動に対する緩和時間 τ_c は

$$\tau_c = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{\pi^2 a \sum_i r_i^2} \right] \frac{1}{(\gamma_A \gamma_B)^2} \eta_0 e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (2.2)$$

となる。ここで a は軸のまわりを回転する運動単位の半径、 r_i はその i 番目の運動単位の軸に対する回転半径、 E^* はポテンシャル障壁の高さ、 γ_A と γ_B はそのポテンシャルの形を表すパラメータ、 k_B はボルツマン定数である。また η_0 は溶媒の粘度であり

$$\eta_0 = A e^{\frac{\Delta H_{\eta}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

で与えられる。ここでAは定数、 ΔH_{η} は溶媒の粘性の活性化エネルギーである。式(2.2)は緩和時間が溶媒の粘度に比例するという実験結果とよく対応している。

誘電緩和による実験から得られた軸を構成する1つの結合に対するポテンシャル障壁の高さ E^* はPVAcでは1.5 kcal/mol、PSとPPCSでは2.9 kcal/molであり、一般に数kcal/molである。²⁵ただしクランクシャフト運動は2つの結合の回転を必要とするので、直接観測される量はこれらの2倍である。

熔融状態のアモルファス高分子では高分子鎖が互いにかみ合い接近しているので、あまり大きな原子団の移動を伴うクランクシャフト運動は起りにくいと考えられる。Boyerは離れたC-C結合が完全に同一軸上になくても結合角を少しゆがませることによってより小さな原子団によるクランクシャフト運動が可能であることを指摘した。²³またBoydはそのようなモデルに対する E^* を計算し、一般に10~20 kcal/molであると報告している。²⁶この値は完全なクランクシャフト運動の場合に比べて大きい、バルク中ではあまり大きな自由体積(§2-5参照)を必要としないこのような運動の方がむしろ有利であるとも言われている。

最近Helfandはコンピュータシミュレーションによる研究の結果から、マイクロブラウン運動の素過程は必ずしも2つの結合の回転を必要とするクランクシャフト運動である必要はなく、1つの結合による回転のみを考えれば十分であると主張した。²⁷この場合、1つの結合のまわりの回転で生じるはずの分子鎖の大きな変形は結合の回転が分子鎖内のいたるところで起こることによって見掛け上吸収されてしまうと考

れる。このような過程によるマイクロブラウン運動がどれ程の自由体積を必要とするかはまだ定量的には検討されていないが、比較的小さいと考えられる。

以上のように高分子のマイクロブラウン運動の素過程は、希薄溶液による誘電的研究によりかなり解明されている。これらは熔融状態におけるアモルファス高分子のマイクロブラウン運動を考えるときの重要な基礎を与える。

§ 2-5 熔融状態におけるアモルファス高分子の分子運動

すでに述べたように、アモルファス高分子のガラス転移現象の発現は高分子鎖のマイクロブラウン運動を支配するセグメントの移動度に密接な関係があると考えられる。そして、ガラス転移はこの様な運動の緩和時間が非常に長くなり、ある限られた時間（測定タイムスケール）において系が平衡状態に達することができなくなった時に起る平衡非平衡転移であると考えられる。一方 T_g 以上におけるこの緩和時間は、(b) 型の主鎖に垂直に固定されている永久双極子が存在する高分子の誘電緩和時間として観測されることを示した。双極子緩和過程の議論からは、希釈されていない熔融状態におけるこの誘電緩和時間には、骨格鎖の内部回転ポテンシャルよりも双極子が受ける一般的な意味での粘性抵抗が支配的に影響していると考えられている。この様に考えてみると、比容のような熱力学的な量のみならず高分子鎖の運動をガラス転移温度領域で調べることは、アモルファス高分子におけるガラス転移の機構を解明するために非常に有益でありしかも本質的であると思われる。

誘電緩和時間は複素誘電率の虚数部分の周波数依存性で表される誘電吸収が最大になる周波数 f_{\square} ($= \frac{\omega_{\square}}{2\pi}$) に関係している（付録 § A-1 参照）。緩和時間が短くなれば、図 A. 1 にある $\epsilon''(\omega)$ を表す曲線は $\log f_{\square}$ （または $\log \omega_{\square}$ ）の軸に沿って右に移動するし、逆に長くなれば左に移動する。(b) 型の双極子を持つア

モルファス高分子の $\epsilon''(\omega)$ 曲線は一般にDebye型に比べてつぶれた形をしているが、上記のような移動に関しては同じ議論が成立する。Ferryはポリ酢酸ビニル(PVAc)の51°Cから100°Cまでの各温度における $\epsilon'(\omega)$ と $\epsilon''(\omega)$ の曲線が、ある基準温度を決めると、そこにそれぞれの曲線を適当に移動すれば1つの曲線に全てを重ねることができることを示した。²⁸これを温度時間換算則といい、周波数軸に沿って曲線を移動した量を $\log b_T$ とするとき b_T をシフトファクターと呼ぶ。このような取り扱いが成り立つことは初め力学的緩和現象の中で発見されたが、²⁹そのときのシフトファクター a_T と誘電的な b_T とはPVAcやPSにおいては種々の研究から同じ性質のものと考えられている。³これら a_T や b_T はある基準温度に対する相対的な緩和時間を表していると言える。

a_T や b_T の絶対値は基準温度のとり方によって変わるものであるが、もしその基準温度に通常のタイムスケールで測定した T_g を選ぶと a_T は $T - T_g$ の関数として表わされ、しかもそれが物質によらない普遍的なものであることがWilliams、Landel、Ferryらによって明らかにされた。³⁰その関数は

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2.4)$$

と書かれ、発見者の名前をとってWLF式と呼ばれている。ここで C_1 と C_2 は物質によらない定数で、それぞれ17.44および51.6である。この式は T_g より高い温度ではよく成立することが多くの研究によって確かめられている。²¹シフトファクターの意味からして、誘電緩和時間に対しては異なる温度における f_{ω} から得られる τ_{ω} ($=\frac{1}{\omega}$) の比が対応付けられる。ガラス転移温度に於ける緩和時間 $\tau_{\omega}(T_g)$ を基準に考えれば、式(2.4)は

$$\log \frac{\tau_{\square}(T)}{\tau_{\square}(T_g)} = -\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad (2.5)$$

と書きかえることができる。また物質によらないという普遍性を無視すれば、 f_{\square} ($= \frac{1}{2\pi\tau_{\square}}$) に対して直接

$$\log f_{\square} = A - \frac{B}{T-T_0} \quad (2.6)$$

としてもよい。ここでA、Bおよび T_0 は温度によらない定数である。式(2.6)は緩和時間が T_0 という温度で無限に大きくなり発散することを示している。

式(2.6)はアモルファス高分子のミクロブラウン運動に対する緩和時間の温度依存性が単純なアレニウス型にはならず、温度が下がるにつれてあたかも見掛けの活性化エネルギーが増大し、急激に緩和時間が大きくなることを示している。このことが、ある限られた狭い温度範囲で分子運動が凍結しガラス転移を起すこと、また通常のタイムスケールでは事実上 T_g をある程度以上下げることができないことに対応していると考えられている。最近の研究では T_g 以上の温度領域における誘電的研究の結果の外挿から、 T_g は $\log f_{\square} = -3$ になる温度に相当するという報告もある。²⁵

CohenとTurnbull^{31,32}はセグメントが移動するためにはその大きさに見合った空孔が存在しなければならないという考えに立って、そのような空孔ができる確率を計算した(付録B A-3参照)。そのような確率がミクロブラウン運動の緩和時間を支配しているものと考えられる。その結果 T_g における緩和時間を基準にした表式として

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = (\log e) \frac{-\left(\frac{1}{\alpha(T_g)}\right)(T-T_g)}{\frac{\alpha(T_g)}{\kappa} + (T-T_g)} \quad (2.7)$$

が得られ、これは式(2.5)と同じ形をしている。ここで $\alpha(T)$ は温度 T における自由体積分率、 κ はその温度係数である。式(2.7)を導くCohenとTurnbullの自由体積理論は、 T_g 以上におけるWLF型の緩和時間の振舞を温度に対する体積の1次関数的変化によって説明できることを示している。またこの成功は、系の微視的な性質であるミクロブラウン運動の緩和時間が巨視的な性質と直接結びついていることを示唆している。

ガラス転移に伴い系の熱膨張係数は比容の温度変化からもわかるように T_g において急激に変化することが知られているので、自由体積理論における自由体積分率に依存する分子運動の緩和時間は T_g において変化し、それ以下ではWLF式は成立しないことが予想される。事実Hideshimaらによる各種アモルファス高分子に対する温度時間換算則を利用した動的粘弾性の実験は、緩和時間の温度依存性は T_g 付近から急激に変化しガラス状態ではWLF式の外そう線よりも緩やかな傾きを持った温度依存性を示す。³³ T_g 以下における比容の温度勾配は T_g 以上のそれに比較して非常に小さいので、この実験結果は自由体積理論が予測するガラス転移に伴う緩和時間の温度依存性の変化を支持していると考えられる。またHideshimaはこの変化は非常にシャープにできるので、ガラス転移温度の決定に適していると言っている。

一方アモルファス高分子の T_g における自由体積分率は物質によらずある一定の値を示すことが実験によりわかっている。比容の温度変化からもわかるようにガラス状態における自由体積分率はほとんど一定であると思われるので、ガラス転移は自由体積分率がある一定の大きさになったときに起こり、しかもガラス状態は等自由体積であるということが出来る。自由体積理論によれば分子運動の緩和時間は自由体積分率に比例するので、このような等自由体積の考え方によれば通常のタイムスケールにおける平衡非平衡転移としてのガラス転移は、分子運動の速度がある決った速度まで小さくなったときに起こるといことも考えられる。

すでに示したKovacsらの報告の様に(図2.4)、十分時間をかけて系を冷却すれば、比容は T_g より高温の状態における温度依存性が示す外挿線上からずれない様に変化する。自由体積理論によれば、このような場合は通常のタイムスケールで決定した T_g 以下でもWLF式が成り立つであろうから、WLF式は系の平衡状態に対する分子運動を表していると言うこともできる。このような考えからすれば、式(2.6)が示す緩和時間が無限大に発散する温度 T_0 は、図2.4で示されている T_0 と密接に関係していると予想され、自由体積理論から理論的に導かれる分子運動の完全な凍結が熱力学的な量の外挿から得られる転移点(真のガラス転移点)で現れるという推論が成り立つ。

自由体積理論は、系の自由体積分率 $\alpha(T)$ がある臨界温度を T_{OH} とすると $\alpha(T) \sim T - T_{OH}$ で表されるためにWLF型の緩和時間の温度依存性得られることを示している。ところが最近トリ α ナフチルベンゼンなどの低分子液体の粘性率 η (緩和時間に比例すると考えられる)の測定から、比較的高温では η の温度依存性はWLF型になるが低温ではアレニウス型かあるいは異なる変化率を持ったWLF型になることが分かった。³⁴⁻³⁶この場合、低温では T_{OH} の他に $T_{OH} > T_{OL}$ なる様な T_{OL} が存在して、 $\alpha(T) \sim T - T_{OL}$ (ただし T_{OL} は0であってもよい)として取り扱える。CohenとGrestは、CohenとTurnnbullによるオリジナルの自由体積理論に共有エントロピー(分子運動の凍結が解放された時に系が持つ様なエントロピー)を取り入れて理論を拡張した。³⁷その結果、粘性率は

$$\log \eta = A + 2B / \{T - T_0 + [(T - T_0)^2 + CT]^{1/2}\} \quad (2.8)$$

と表され、これが上記の様な現象を説明した。ここでA、B、Cは温度によらない定数である。この理論によれば、一般の無定形相における分子構造は局所的にみると液

体状の細胞と固体状の細胞の2つに分けることができ、それらの分率がガラス転移を支配していると考えられている。結果として、 T_0 より高温側に体積が不連続に変化する温度 T_p が存在することが示され、真のガラス転移は1次の相転移であることが示唆される。しかし彼らは体積のこのような変化は γ にはあまり敏感には影響しないと言っている。

一方MashimoはCohenとTurnbullの自由体積理論をKramersの反応速度定数の理論に組み入れ、アモルファス高分子のミクロブラウン運動の素過程にクランクシャフト運動を仮定すると、 T_g 以上における誘電緩和時間の温度依存性を定量的に説明できることを示した(付録8A-4参照)。²⁵それによると、 $\log f_{\square}$ は

$$\log f_{\square} = \log \left[X T^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-E^*}{k_B T} \right) \right] - 0.4343 \left[\alpha(T_g) + \kappa(T_g)(T - T_g) \right]^{-1} \quad (2.9)$$

$$X = a^* \left[(\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}} / (4\pi^2 x r_0) \right] (2\pi I k_B)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

で表される。ここで X は高分子の構造のみによって決るパラメータ、 $\alpha(T_g)$ は T_g における自由体積分率、 $\kappa(T_g)$ は T_g を基準にした自由体積分率の温度係数である。

Mashimoは自由体積分率 $\alpha(T) = \frac{V_f}{V^*}$ を密度の温度変化から計算し、 T_g において

$\log f_{\square} = -3$ となるように基準を与えれば、多くの(b)型の双極子を持ったアモルファス高分子の誘電緩和時間が式(2.9)で説明できることを示した。²⁵

式(2.9)は、緩和時間の温度依存性に影響する因子が第2項で表されているいわゆる標準的なWLF型のものの他に第1項によるポテンシャルによる効果を加え

たものであることを示している。しかし式(2.9)が与える緩和時間の温度依存性は、多くの実験範囲である T_g から $T_g + 100\text{K}$ の温度領域でほとんどWLF型で表されるものと変わらないことが実験との比較からわかっている。²⁵これは T_g 以上における実験範囲でマイクロブラウン運動の素過程を支配するポテンシャル障壁の高さに対する活性化エネルギーが自由体積によって記述される摩擦効果に対する活性化エネルギーに比べて非常に小さく、またそれが温度変化によって急激に大きくなることもないことを表しているものと思われる。

自由体積理論はいわば力学的な理論であるが、熱力学的なアプローチとしてはGibbsらによる配位エントロピーの理論が知られている。^{38, 39}彼等は1次元の高分子に対してMeyer-Flory-Hugginsの格子模型を仮定し、緩和時間の温度依存性は高分子鎖の協同的な運動による再配列が起るだけの領域の大きさに依存すると考えた。結果として、そのような領域に対する配位エントロピー S_c と緩和時間は

$$\frac{1}{\tau(T)} \sim \exp\left(\frac{-C}{TS_c}\right) \quad (2.11)$$

の関係にあることが得られる。ここでCは定数である。またこの式から自由体積理論と同じようにWLF式を導くことができる。系のエントロピーの温度依存性は比容の場合と同じ傾向を示すことが知られている(しかし直線的ではない)。すると図2.1にならって考えてみると、高温の液体状態からのエントロピーの外挿線は T_0 (エントロピーの場合は T_2 と呼ばれている)以下では結晶の値より小さくなってしまふ。これは熱力学的には非常に考えにくいことである(Kauzmannのパラドックス¹)。つまり配位エントロピー理論では熱力学的に T_2 (またはそれに近い温度)において2次の相転移が起きることが示唆される。そしてそれが真のガラス転移に相当すると考えられている。

以上の議論から、ガラス転移に関わる分子運動はWLF式で記述でき、自由体積や配位エントロピーが温度に（あまり）依存しなくなる温度がガラス転移温度であり、よって T_g 以下では分子運動はWLF式からずれてしまうと考えられることが分かった。 T_g における諸物性の変化が、系が非平衡状態になるためのみから起るのであれば、たとえば比容の温度変化にのみ見た T_g を見かけ上なくしてしまえば（Kovacsらの実験）、少なくともそのような温度領域ではWLF式が成り立つと考えられる。

しかし実際問題としてみると、ガラス転移温度領域における分子運動の緩和時間はWLF式が示すように非常に大きくしかもその温度効果も大きいので、通常のタイムスケールでガラス転移が起こるような温度領域でさえ、分子運動を観測することは一般的にみて困難であり、歴史的に研究した人はいない。最近になって計算機の性能が向上したこともあり、分子動力学の手法を使ったガラス転移の研究が注目されている。この分野の研究の歴史は浅いが、最近の研究結果は自由体積の存在とそのガラス転移への寄与を支持しているようである。⁴⁰

§ 2-6 緩和強度と分子構造

誘電緩和が持つ情報は分子運動の速さに関係している緩和時間だけではない。付録§ A-1に示してあるように、誘電緩和強度 $\Delta \epsilon$ または単に物質の誘電率 ϵ_s は分子の持つ永久双極子モーメントの大きさに関連して分子構造に関する情報も持っている。現在のところ、双極子間の相互作用が無視できる有極性気体や相互作用が小さい有極性液体の誘電率は、個々の分子が持っている双極子モーメントの大きさから理論的に計算することができる。高分子の場合、(c)型の双極子はあまり周囲の分子と相互作用しないので（高分子にもよるが）、一般にその誘電率に対する寄与は評価しやすい。しかし(a)型や(b)型の双極子を持つ高分子の誘電率の評価はむずかしい。

たとえば (b) 型の双極子について考えてみても、双極子セグメントの1つ1つに単純にある大きさの永久双極子を割当ててそれらを独立に考える様なわけにはいかず、高分子鎖に沿った互いの強い相関を考慮にいれなければならない。高分子物質においては、その化学構造から観測される筈の正確な誘電率を予測するような普遍的な法則は未だ完成していない。

Onsager⁴¹は純粋な有極性の液体による誘電率を説明するために、1つの双極子に働く局所場を2つに分けて考えた。いまある有極性分子で充たされた様な系を考える。その中の1つの分子に着目し、それがちょうど1つだけ入るような球形の空洞を考える。そしてそのまわりの残りの部分は均質な誘電体とみなす。着目した分子の双極子はその球の中心にある点状の双極子 $\vec{\mu}$ であると仮定する。いま系に外部電場 \vec{E} が存在するとすると、球の中心にはまわりの誘電体が分極したために生ずる空洞電場 \vec{G} ができる。それは均質なまわりの誘電体の誘電率を ϵ_s とすると、

$$\vec{G} = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + 1} \vec{E} \quad (2.12)$$

と計算される。また中心にある $\vec{\mu}$ の存在のためにまわりの誘電体が分極したために起る反電場 \vec{R} は、球の半径を a とすれば

$$\vec{R} = \frac{2 (\epsilon_s - 1)}{\epsilon_0 (2 \epsilon_s + 1) a} \vec{\mu} \quad (2.13)$$

と表すことができる。ここで ϵ_s は真空の誘電率である。これらの様な局所場が外部電場の他に分子双極子に作用するので、系の誘電率は

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{2 N \mu^2}{3 \epsilon_0 k_B T} \quad (2.14)$$

と表すことができる。ここで N は単位体積当りの双極子の数、 μ は真空中における有極性分子の双極子モーメントである。式 (2.14) の右辺の $\left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2$ は、空洞の形 (~分子の形) が球形である効果を表している。また Onsager の取り扱いの中には双極子分子の強い相互作用は考慮されていないことに注意する必要がある。しかし (2.14) は多くの有極性液体の誘電率をよく表す。

局所的な秩序効果 (あるいは近接相互作用) を組み込むために、Kirkwood⁴² と Frohlich⁴³ は Onsager の考えを進めてより詳しい計算を行なった。まず注目している分子が含まれている空洞の誘電率が外側の誘電体からみて巨視的に扱えるほど空洞の大きさを大きくとる。しかも空洞の中は不連続な媒質と見なして、各分子間の相互作用を統計的に取り入れた。結果として

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3 \epsilon_s}{2 \epsilon_s + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{2 N \mu^2}{3 \epsilon_0 k_B T} g \quad (2.15)$$

が得られる。ここで g は Kirkwood によって始めて取り入れられた相関因子であり g ファクターとも呼ばれ

$$g = 1 + z \overline{\cos \gamma} \quad (2.16)$$

で与えられる。ここで z は考えている分子を取りまいて最隣接分子の数であり、 γ は中心の分子とそれを取りまいて分子との角度である。式 (2.15) が式 (2.14) と異なる点は g のみである。

一般にgファクターの評価は非常にむずかしい。それは式(2.15)の様な式を適用しなければならない系が複雑だからである。gファクターは式(2.16)のように考えるよりも、きわめて一般的にみた近接相互作用の程度を表すものとして評価したほうがよい(むしろそうするしかないと言ったほうがよいかもしれない)。つまりgファクターは有極性分子の形や配置、また高分子の場合は双極子の高分子鎖上でのつながりの効果など全てを含んでいると考えられる。

§ 2-7 緩和時間分布

永久双極子の緩和過程に対して観測される複素誘電率は基本的には式(A.15)によって表されるDebyeの式に従う。簡単な系(有極性気体や液体)ではこの式はよく実験結果を説明するが、多くの物質ではDebyeの式が成り立たない。特に高分子物質において観測される $\epsilon''(\omega)$ の周波数依存性を表す曲線は図(A.1)に示したものより一般につぶれた形になる。²¹

一般につぶれた形の誘電吸収は、緩和時間の分布によって説明される。すなわち1つの緩和過程が連続的に少しずつ異なった緩和時間を持つときに、誘電吸収を表す曲線の形はDebye型からずれて、より広がった形を示すものと考えられている。そのような分布を表すために規格化された緩和時間分布として $y(\tau/\tau_0)$ を導入すると、複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ は

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \Delta\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y(\tau)}{1 + j\omega\tau} d(\ln \tau) \quad (2.17)$$

で与えられることが知られている。⁴³つまり任意の緩和過程はDebye型の過程の重ね合わせで表すことができる。式(2.17)から直ちにDebye型の緩和を与える様な $y(\tau/\tau_0)$ は δ 関数であることがわかる。

Debye型からずれる誘電緩和を与える双極子緩和過程の物理的な本質は $y(\tau/\tau_0)$ で表される。しかし $y(\tau/\tau_0)$ は直接測定できるものではないから(2.17)の関係式によって、観測された複素誘電率により $y(\tau/\tau_0)$ を評価することになるが、与えられた任意の関数形をした $\epsilon^*(\omega)$ に対してこの積分方程式を解くことは一般に不可能である。そこで積分方程式を解く代りに種々な近似法が考案されたが、 $y(\tau/\tau_0)$ の正確な評価はむずかしいとされている。というわけで、歴史的には観測された $\epsilon^*(\omega)$ をよく表すようにDebyeの式を改良する努力が行なわれた。

ColeとColeは多くの液体の誘電緩和に対して

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\Delta \epsilon}{1 + (j \omega \tau_0)^\beta} \quad (2.18)$$

という式(CC式)が測定値をよく説明することを示した。⁴⁴ここで β は $0 < \beta \leq 1$ なる値をとる誘電吸収の広がりを表すパラメータである。 $\beta = 1$ の時に式(2.18)はDebye型の分散を与え、小さくなるにつれてDebye型からのずれが大きくなり、つぶれた形の誘電吸収を示すようになる。但しこの式は非対称な広がりを示す緩和に対しては適用することができない。

グリセリン等の物質の誘電緩和はDebyeの式に比べて非対称的な広がりを持っている。これを説明するためにDavidsonとColeは

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\Delta \epsilon}{(1 + j \omega \tau_0)^\alpha} \quad (2.19)$$

という式 (DC式) を考えた。⁴⁵ここで α は誘電吸収の非対称的な広がりを表すパラメータであり、 $0 < \alpha \leq 1$ という値をとる。式(2.18)における β と同じ様に $\alpha = 1$ のときにDebye型の式に一致し、1からずれて小さくなるにつれて f_{\square} よりも高い周波数側の曲線がつぶれた形になる。ただし f_{\square} よりも低い周波数側の曲線の形には影響を与えない。

多くの液体やある種の高分子の誘電緩和は式(2.18)あるいは式(2.19)のどちらかを適用することによって記述することができる。しかしまた多くの高分子に対してはどちらもよい一致を与えることができない。HavriliakとNegamiはそれを改善するために式(2.18)と式(2.19)を組み合わせた式(HN式)を考えた。⁴⁶すなわち

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\Delta \varepsilon}{[1 + (j\omega\tau_0)^{\beta}]^{\alpha}} \quad (2.20)$$

ここでパラメータ α と β の意味は式(2.18)と式(2.19)と同じである。式(2.20)は式(2.18)と式(2.19)を完全に含んでいるので、Debyeの式をも含めて大変適用範囲が広い。高分子のみならず全ての誘電緩和をよく記述できる式として大変便利である。しかしこの式は誘電緩和曲線の様な簡単な曲線(変曲点は1つしかない)を表すのに4つものパラメータ(α 、 β 、 $\Delta \varepsilon$ 、 τ_0)を使っているの、そのような意味での批判も多い。パラメータ α と β の変化に対するHN式が表す $\varepsilon''(\omega)$ 曲線の様子を図A.3に示す。

式(2.20)の便利なもうひとつの点は、この式を与える緩和時間分布が解析的に得られることである。式(2.17)の $y(\tau/\tau_0)$ に相当するその規格化された緩和時間分布 $H(\tau/\tau_0)$ は

$$H(\tau/\tau_0) = \frac{H_2}{H_1} \quad (2.21)$$

$$H_1 = \pi \left(\frac{C^2 + 1}{2C^2} + \frac{C}{2} \cos \pi\beta \right)^{\frac{\alpha}{2}}$$

$$H_2 = \sin \left\{ \alpha \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{C + \cos \pi\beta}{\sin \pi\beta} \right) \right] \right\}$$

$$C = 10^{\beta \log(\tau/\tau_0)}$$

で与えられる。⁴⁶この式は、実験より得られた複素誘電率に対して式(2.20)を適用しそれを表すパラメータ α と β を求めれば、緩和時間分布を計算することができることを示している。

これらは全てDebyeの式を直接操作して経験的に実験値をよく表す様に工夫したものであるが、時間領域において緩和時間分布を説明する試みもある。最近誘電緩和過程の平衡への近付き方が式(A.13)に示してあるような指数関数的な形ではなく、それからずれることがDebye型より広い分散を表す原因ではないかという提案がされた。Williamsらは、 $\psi(t)$ に対して

$$\psi(t) \sim \exp \left[\left(-\frac{t}{\tau} \right)^\gamma \right] \quad (2.22)$$

を仮定すると、多くの高分子物質の誘電緩和をよく説明することを示した。^{47,48}式(2.22)をWW関数と呼ぶ。ここで γ は減衰関数の形の指数関数の形からのずれの程度を表すパラメータで、 $0 < \gamma \leq 1$ の値をとる。WW関数は誘電分散の対称的な広

がりとは非対称的な広がりを γ 1 つで同時に表す。式 (2. 22) は誘電緩和を時間領域で測定した時にその形を表現するのに便利である。

最近Workらは、以上の様な経験式の高分子物質の誘電緩和への適用を精密に取り扱い、HN式が最もよい一致を与えることを示した。またこれらの経験式を与える緩和時間分布の形の評価も行い、HN式を与える誘電緩和時間分布関数 $H(\tau/\tau_0)$ が物理的にみて最も自然な振舞を示すとしている。

CC式、DC式あるいはHN式におけるパラメータ α と β またはWW関数における γ は誘電緩和のDebyeの式からのずれを表現するために経験的に導入されたものであるから、それらにはなんら理論的な根拠はない。しかし緩和時間に分布を持つということは双極子緩和過程における重要な物理的状態を反映しているはずであるので、誘電分散の形を表すパラメータと双極子緩和過程の関係を研究することは非常に重要であると思われる。

YoshiharaとWorkはポリpクロロスチレン (PPCS) の誘電緩和の精密な測定を行い、その誘電緩和を表すHN式のパラメータ α と β の温度依存性を調べた。そして α は双極子が高分子鎖上でつながっている効果を表すもので、 β は高分子鎖のまわりの状態が双極子緩和過程へ与える影響を反映した量であることを示唆している。⁴⁹

誘電緩和の形の精密な取り扱いによる双極子緩和の研究は始まったばかりでまだ歴史が浅い。しかし緩和時間分布の正確な評価は誘電緩和から得られる情報を飛躍的に増大するものであり、今後の多くの研究が待たれる。

§ 2-8 まとめ

ガラス転移温度 T_g は比容の温度勾配が変化する温度として定義されるが、一般にはガラス転移現象は系の熱力学的状態が平衡状態から非平衡状態へ変化する現象と

考えることができる。非平衡状態へ転移する原因は、温度が下がるに従って分子運動の速度が急激に遅くなりある温度で通常の観測のタイムスケールの中では平衡状態を実現することができなることであると考えられている。そのような立場では系が非平衡状態にならないように十分に時間をかけて温度を下げれば、通常のタイムスケールで定義されているガラス転移温度 T_g をその時間に見合っただけ下げることができる。ところが一般の低分子物質ではガラス転移を起こす温度における自由エネルギーが結晶状態にのそれに比べて大きいので、あまり冷却に時間をかけると結晶化が起こってしまい、 T_g を下げるためにあまり時間をかけることが困難である。

平衡非平衡転移としてのガラス転移の発現は、物質を構成している分子のさまざまな運動の中でWLF型の緩和時間の温度依存性を持つ分子の運動状態に密接に関係していると考えられている。そのような分子運動の緩和時間は T_g より十分高い温度領域ではあまり温度に依存しないが、 T_g に近づくに連れて急激に緩和時間が長くなるので、通常のタイムスケールではある狭い温度範囲でガラス転移現象が見いだされると思われる。

アモルファス高分子には結晶状態が存在しないので、上記のような議論をするのにたいへん都合がよい。またアモルファス高分子ではそのミクロブラウン運動の緩和時間がWLF型の温度依存性を示すので、ガラス転移に関わる分子運動は高分子鎖のミクロブラウン運動であるに違いない。

アモルファス高分子のミクロブラウン運動は溶液による誘電的研究により十分解明されている。その素過程は鎖の局所的構造に依存し、骨格鎖を構成するC-C結合の内部回転により記述される。しかし熔融状態におけるミクロブラウン運動は自由体積に強く依存する。そしてガラス転移は自由体積分率がある値になったときに起こる事が知られている。もしガラス状態が自由体積の凍結に対応するもので、ガラス転移が熔融状態の体積の温度依存性が変化することによりのみ起こるものであるならば、非

平衡状態としてのガラス状態の体積が十分緩和して平衡状態になれば、そのときの分子運動は熔融状態で成り立つWLF式によって記述されると予測される。

誘電緩和によって分子運動を調べる時、その形から緩和時間分布についての情報を得ることは分子運動をより詳細に議論するために重要である。誘電緩和により観測される分子運動の緩和時間がWLF式によって記述されるということは、その双極子緩和過程がWLF式によってスケールされる事にほかならない。これはWLF式が成り立つ限り、着目している双極子緩和過程の緩和時間分布は変化しないことに対応している。

WLF式が予測するように T_g 付近における高分子鎖の分子運動は非常に遅く、それを直接観測することは不可能と考えられてきた。つまり上記のような予測は机上の理論にすぎない。しかしガラス転移現象を分子運動のレベルで理解しようとするれば、熱的平衡状態を保った上で、通常のタイムスケールで決定した T_g 以下の分子運動を観測することは非常に重要である。

参考文献

1. W. Kauzmann, Chem. Rev., 43, 219, (1948).
2. A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 17, 1097 (1979).
3. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd ed., (Wiley, New York, 1970).
4. A. J. Kovacs, J. Polym. Sci., 30, 131 (1958).
5. J. M. Hutchinson and A. J. Kovacs, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 1575 (1976).
6. T. G. Fox and P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581 (1950).
7. P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics" (Cornell University Press, Ithaca, 1979).
8. J. de Cloiseaux, J. Physique, 31, 716 (1949).
9. P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules" (Interscience Publishers, New York, 1969).
10. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303 (1949).
11. J. P. Cotton et al., Macromolecules, 7, 863 (1974).
12. P. J. W. Debye, "Topics in Chemical Physics" (Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1962).
13. W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., 15, 539 (1967).
14. W. H. Stockmayer and M. E. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 86, 3485 (1964).
15. M. E. Bauer and W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 43, 4319 (1965).
16. A. A. Jones, G. A. Brehm, and W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci.,

- Symposium, 46, 149 (1974).
17. S. Mashimo and A. Chiba, *Polymer J.*, 5, 41 (1973).
 18. S. Mashimo, *Macromolecules*, 9, 91 (1976).
 19. S. Mashimo, A. Chiba, and K. Shinohara, *Polymer J.*, 6, 170 (1974).
 20. 岩佐 保男、“博士論文”(早稲田大学、東京、1977)。
 21. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids" (Wiley, New York, 1967).
 22. T. F. Scatzki, *Polym. Prep.*, 6, 646 (1965).
 23. R. F. Boyer, *Rubber Rev.*, 34, 1303 (1965).
 24. H. A. Kramers, *Physica (Utrecht)*, 7, 284 (1940).
 25. S. Mashimo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 231 (1981).
 26. R. H. Boyd and S. M. Breitling, *Macromolecules*, 7, 855 (1974).
 27. E. Helfand, *J. Chem. Phys.*
 28. J. D. Ferry, M. L. Williams, E. R. Fitzgerald, *J. Phys. Chem.*, 59, 403, (1955).
 29. J. D. Ferry and L. D. Grandine Jr, *J. Appl. Phys.*, 24, 911 (1953).
 30. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701 (1955).
 31. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164 (1959).
 32. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 34, 120 (1961).
 33. 秀島 光夫、“材料試験”、10, 8 (昭和36年)。
 34. D. J. Plazek and J. H. Magill, *J. Chem. Phys.*, 45, 3038 (1966).
 35. D. J. Plazek and J. H. Magill, *J. Chem. Phys.*, 46, 3757 (1967).
 36. J. H. Magill, *J. Chem. Phys.*, 47, 2802 (1967).

37. M. H. Cohen and G. S. Grest, Phys. Rev. B, 20, 1077 (1979).
38. J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., 28, 373 (1958).
39. G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139 (1965).
40. M. Kimura and F. Yonezawa, "Topological Disorder in Condensed Matter"
(Springer Series in Solid State Science, 1983)
41. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
42. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
43. H. Frohlich, "Theory of Dielectrics" (Oxford, 1958).
44. R. H. Cole and K. S. Cole, J. Chem. Phys., 10, 341 (1941).
45. D. W. Davidson and R. H. Cole, J. Chem. Phys., 18, 1417 (1950).
46. S. Havriliak and S. Negami, Polymer, 8, 161 (1967).
47. G. Williams and D. C. Watts, Trans. Faraday. Soc., 66, 80 (1970).
48. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North, Trans. Faraday.
Soc., 67, 1323 (1971).
49. M. Yoshihara and R. N. Work, J. Chem. Phys., 72, 5909 (1980).

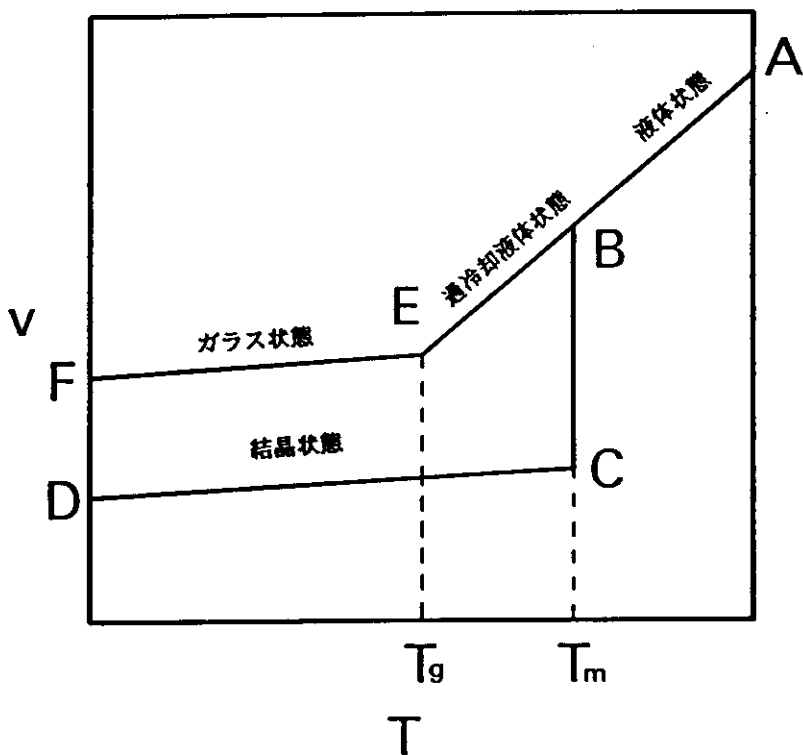


図2.1 温度に対する比容の変化で表した一般の物質の各種状態。 T_g と T_m はそれぞれガラス転移温度と凝固温度（融解温度）を表す。

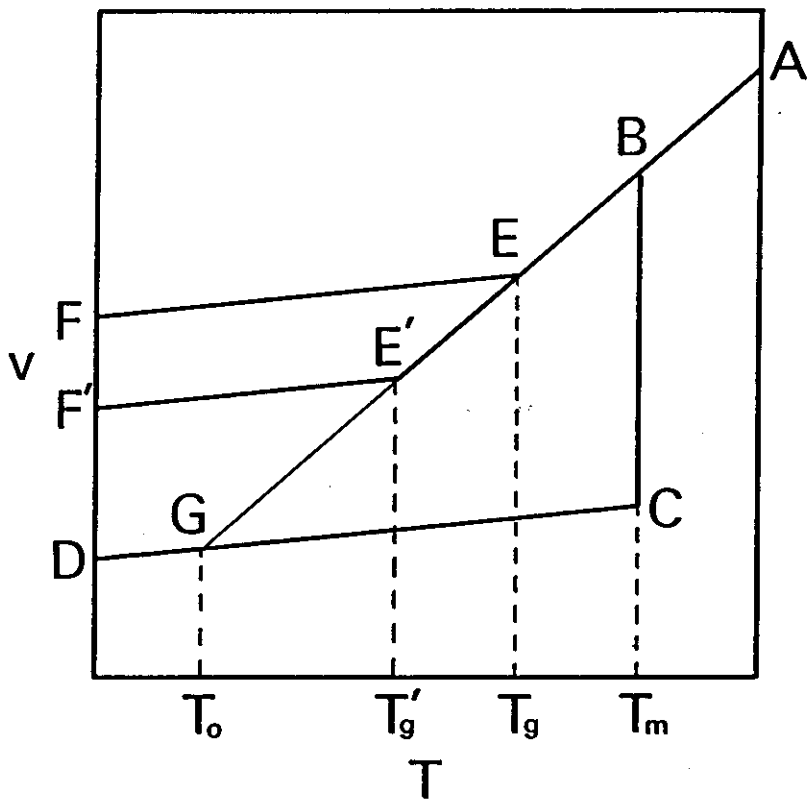


図2. 2 ガラス転移温度の冷却速度依存性。冷却速度を小さくすると、比容の温度依存性に変化がおきる点はEからE'へ移動するので、それにともないガラス転移温度は T_g から T'_g へ変化する。

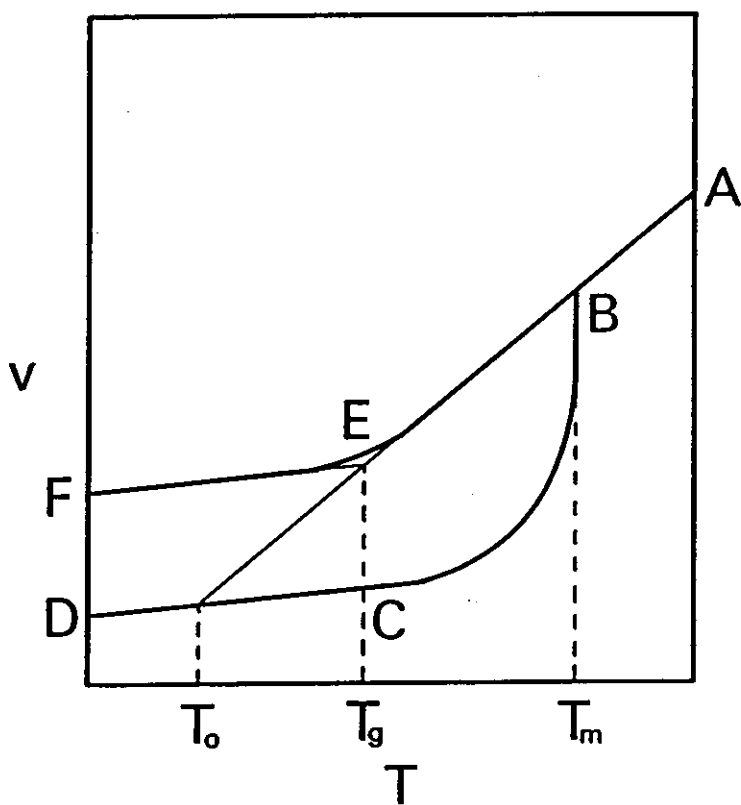


図2.3 アモルファス高分子と結晶性高分子の比容の温度依存性。

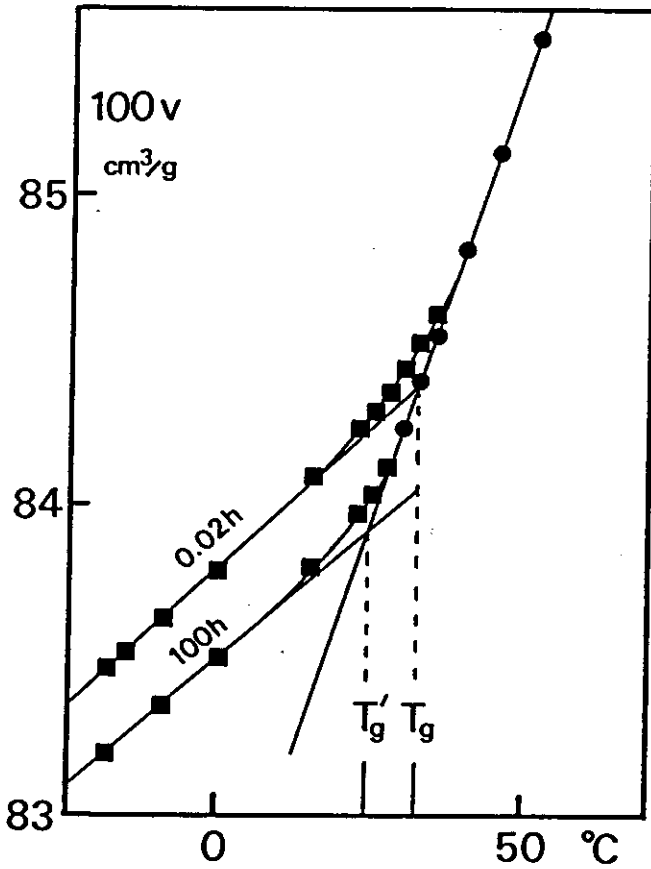


図2.4 ポリ酢酸ビニルにおける比容の温度変化の冷却速度依存性に対する実験結果(参考文献)。●で示されているプロットは平衡状態における比容を表す。■で示されているプロットは、それぞれ冷却にかけた時間が0.02時間(0.02h)と100時間(100h)の場合の比容の温度変化を表す。

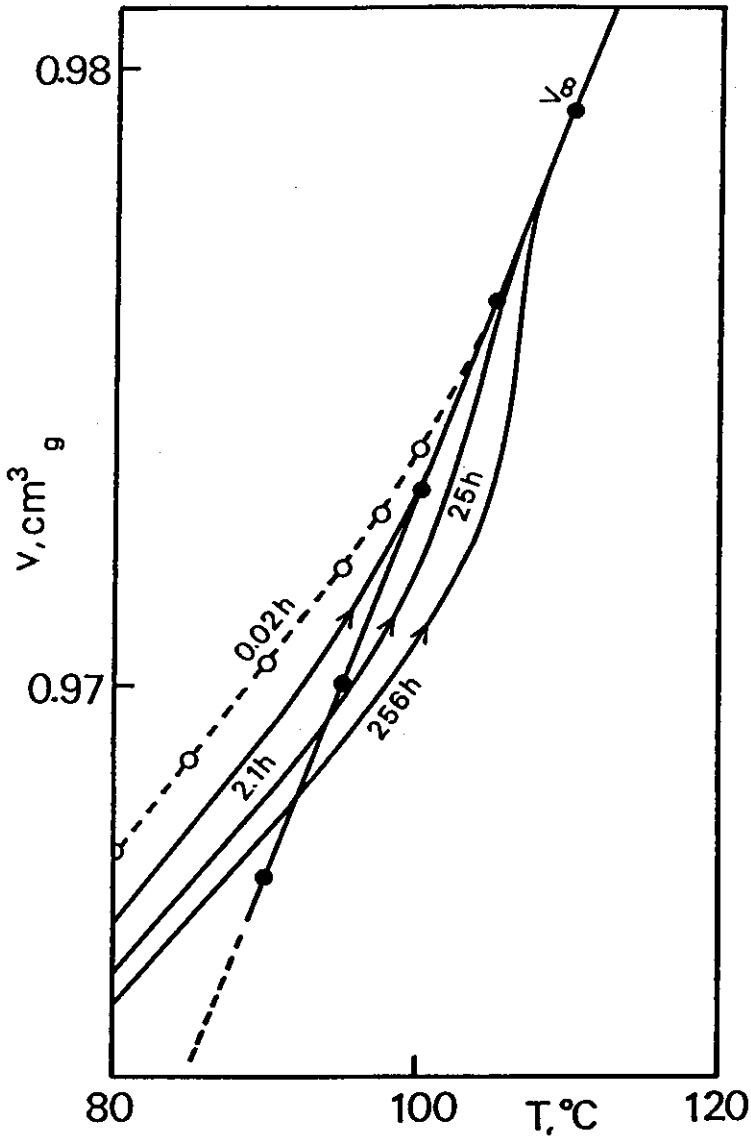


図2.5 アタクティックポリスチレンにおける比容の温度依存性に対する実験結果 (参考文献)。●で示されているプロットは熱的平衡状態における比容を表している。また○は105℃から冷却速度0.0025℃/secで冷却した場合の比容の温度依存性を表している。この冷却の後、80℃で異なる時間(2.1、25、256時間)熱処理した場合の昇温に対する比容の温度依存性がそれぞれ示してある。この昇温速度は0.017℃/secである。

第3章

実験装置

§ 3-1 序論

すでに述べたように、ガラス転移に関わる分子運動は非常に遅い。ガラス転移温度 T_g 以上における種々のアモルファス高分子の誘電緩和測定から、 T_g における $\log f_{\beta}$ は -3 であるとも言われている。¹つまり、ガラス領域における分子運動を調べるためには、少なくとも $\log f_{\beta} < -3$ 、できれば μHz 領域での複素誘電率が測定できることが望ましい。しかし従来は、あらゆる分子運動測定法の中で最も測定周波数領域が広い誘電緩和法でさえも、このように遅い領域をカバーすることは困難とされてきた。

比較的低い周波数領域をカバーできる誘電緩和測定法としては、超低周波数ブリッジと、直流瞬時電流 (DCTC、DC Transient Current) 法が知られている。超低周波数ブリッジの基本原理は未知試料と標準試料のインピーダンスを比較するホイーストブリッジの応用で、シェリングブリッジと呼ばれる。ここで、 10Hz 以下の周波数領域では素子は純抵抗と考えてさしつかえないので、比例辺に抵抗を用いる。この方法では、 $0.01\text{Hz} \sim 10\text{Hz}$ の複素誘電率の測定が可能である。

一方DCTC法は時間領域測定法の1つで、試料に加えられた直流ステップ電圧に対する応答電流を時間域で記録し、それをフーリエ変換する事により複素誘電率を得るものである。この方法における周波数の下限は、いかに微小な電流を長時間にわたり安定して測定できるかにかかっているが、これまでに 0.1mHz までの観測例が報告されている。

さて、これらの方法の下限周波数をさらに引き下げることを考えてみる。まず超低周波数ブリッジの場合であるが、原理的制約は発振器の下限周波数であると考えられる。しかし、低周波数領域に対するブリッジ法の適用には、測定に際して困難が生じる。ブリッジを使用して平衡点を検出するためには一般に最低2~3周期の信号を

要する。つまり、測定周波数が下がると共に測定に莫大な時間を必要とすることになり、実際の測定は非現実的なものであると言える。これに対しDCTC法では、微小電流測定の改良及びその安定化をすることにより、かなり周波数領域を下げるができると考えられる。

本研究では、新たにDCTC法を開発し、 $2^{-9} 1 \mu\text{Hz}$ までの周波数領域における複素誘電率の測定を可能にした。本章ではDCTC法について論じ、数値積分によるラプラス変換の実際について述べる。

§ 3-2 原理

線形誘電体が挿入された真空容量が C_0 のコンデンサーに対して時間依存性のある電圧 $V(t)$ が印加された時、電極上の電荷 $Q(t)$ は緩和効果を伴うので

$$Q(t) = C_0 [\varepsilon_\infty V(t) + \int_{-\infty}^t dt' \phi(t-t') V(t')] \quad (3.1)$$

で表される。ここで、 $C_0 \varepsilon_\infty V(t)$ は $V(t)$ に対してまったく時間の遅れなしに現れる電荷であり、 $\phi(t)$ は応答関数と呼ばれ緩和のしかたを表す関数である(付録§A-1参照)。今 $V(t)$ が $t < 0$ では $V(t) = 0$ 、 $t > 0$ では $V(t) = V_0$ である直流ステップ電圧の場合を考えると、式(3.1)の積分方程式は簡単に解けて、そのときの電流 $I(t)$ は

$$\begin{aligned} I(t) &= \frac{dQ(t)}{dt} \\ &= C_0 V_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + \dot{\phi}(t)] \end{aligned} \quad (3.2)$$

となる。応答関数 $\Phi(t)$ は複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ と次の関係で結ばれている。

$$\begin{aligned}\epsilon^*(\omega) &= \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega) \\ &= \epsilon\dot{\Phi}(t) + \epsilon_{\infty}\end{aligned}\tag{3.3}$$

ここで、 j は虚数単位、 ϵ はラプラス変換¹⁰を表す。

$$\epsilon\dot{\Phi} = \int_0^{\infty} \exp(-j\omega t) \dot{\Phi}(t) dt\tag{3.4}$$

式(3.2)と(3.3)から

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{C_0 V_0} \epsilon I(t)\tag{3.5}$$

が得られ、これは直流ステップ電圧に対する応答電流（直流瞬時電流 DCTC）を記録し、それをラプラス変換すれば複素誘電率が求められることを示している。

§ 3 - 3 測定装置

DCTC測定装置の回路図を図3.1に示す。基本的に3端子法（または保護電極付2端子法）による透過電流測定回路である。誘電体は電気回路中では高インピーダンス素子であるが、電圧印可直後には式(3.2)における $C_0 V_0 \epsilon_{\infty} \delta(t)$ に相当する比較的大きな電流が瞬間的に回路に流れるので、電源の内部インピーダンスには注意を用する。本研究では印可電圧 $V(t)$ 用電源として電池を用いた。

DCTCは短時間域（電圧印可を始めた直後）では急激な時間変化をするが、長時間域（電圧印可を始めてから十分時間がたった時）ではゆっくりと変化するようになる。またその間に電流の値は、電極に挿入された誘電体の誘電率と電極の幾何学的容量にもよるが、 10^{-9} Aから始まって 10^{-12} A以下になるのが普通である。つまり応答速度が比較的速く、しかも非常にダイナミックレンジが広い電流測定装置が必要である。ただしDCTC法で対象にする周波数領域はmHz領域以下なので、短時間域における時間分解能は1秒程度で十分である。本研究では、このような電流を測定するために、タケダ理研の振動容量型エレクトロメータ（TR8411）を使用した。これは 10^{-12} A以上の領域においての時間分解能が約1秒である。最小電流分解能は 10^{-16} Aで、この時の応答速度は10～60秒であるが、長時間域では電流の時間変化がほとんどないので問題にならない。電流の時間変化はペンレコーダーで記録した。

DCTC測定によって μ Hz領域の複素誘電率を正確に得るためには、 10^6 秒の長時間にわたり 10^{-12} A以下の電流を安定して測定する必要がある。そのためには長時間にわたる正確な温度制御といろいろな要因によるノイズをおさえることが重要である。本装置のすべての回路中には、低ノイズケーブル（RG58/C-LN、昭和電線）を使用した。ケーブルやその他の装置（電池、エレクトロメータ）は、 ± 1 °Cで温度調整された箱の中におさめられている。

電極の構造を図3.2に示す。円型フィルム状の試料は厚さ35mmの真鍮の上に固定されている。電極は厚さ5～10mmの真鍮製の容器に収められ、その中は真空ポンプによって 10^{-3} Torrに減圧されている。この容器は ± 0.03 °Cに保たれた液体をもつ熱浴の中に浸けられている。また、この熱浴は ± 1 °Cに温度制御された箱の中に入れられている。この結果試料の温度を 10^6 秒の長時間にわたり ± 0.01 °Cでコントロールすることができた。

以上の取り扱いによって、1秒から 10^6 秒にわたり、 5×10^{-16} Aまでの電流を安定して測定することが可能になった。

§ 3-4 応答電流の評価

前節で述べたような直流ステップ電圧 ($V(t) = 0, t < 0; V(t) = V_0, t > 0$) が試料に加えられた場合の充電電流 $I_{\text{Charge}}(t)$ および電圧が除かれた場合 ($V(t) = V_0, t < 0; V(t) = 0, t > 0$) の放電電流 $I_{\text{Discharge}}(t)$ の模式図を図3.3に示す。一般に充電電流には直流電気伝導成分 I_{dc} が含まれているので、応答電流を $I(t)$ とすると

$$I_{\text{Charge}}(t) = I(t) + I_{\text{dc}} \quad (3.6)$$

$$I_{\text{Discharge}}(t) = -I(t) \quad (3.7)$$

となる。実験的に I_{dc} を正確に決定することはむずかしいので、 $I(t)$ は充分長い時間充電した後の放電電流測定から得るのがよい。

第2章でも述べたように、HN式はアモルファス高分子の複素誘電率を完全に記述する。最近筆者らは³HN式の逆ラプラス変換をして、 $\log I(t) - \log t$ プロットが $\frac{t}{\tau_0} \ll 1$ の領域で直線を与えることを示した。その時の傾きは $\alpha\beta - 1$ になる。これは多くのアモルファス高分子の応答電流の短時間域の振舞とよく一致する。このことから、単一の緩和機構のみが存在する場合、短時間域の応答電流の直線性が観測されれば誘電緩和の高周波成分に対する測定が充分であることが予想される。

測定例として、ポリ酢酸ビニル (PVAc) の30.98°Cにおける応答電流を図3.4に示す。これは電極の半径10mm、間隔0.304mmにはさまれた試料に200Vの電圧を印可して測定されたものである。短時間域における直線性がよくわかる。

§3-5 数値ラプラス変換

複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ は式(3.5)からもわかるように応答電流 $I(t)$ のラプラス変換から得られる。式(3.5)の数値積分は一般に等時間間隔 Δt ごとの和として次のように与えられる。

$$C_0 V_0 \epsilon^*(\omega) = \Delta t \sum_{n=0}^N \exp(-j\omega n\Delta t) I(n\Delta t) \quad (3.8)$$

アモルファス高分子の場合一般に緩和時間分布が広いので(図3.4はデバイ型の誘電緩和を与える $I(t)$ と比べて広がっていることに注意)、式3.8を使った積分は非常に大きな N を必要とする。しかし図3.4をみてもわかるように、 $\log I(t)$ は $\log t$ に関して単純な形の単調減少関数であるので、つぎのように対数目盛で一定の時間間隔を選ぶと便利である。

$$\begin{aligned} & \int_0^{t_1} \exp(-j\omega t) I(t) dt \\ &= \int_{-\infty}^{\log t_1} \exp(-j\omega t) I(t) t d \log t \quad (3.9) \end{aligned}$$

ここで t_1 は式(3.8)における $N\Delta t$ に相当する。この式によれば、ある与えられた角周波数 ω に対する数値積分は、

$$t(10^{\Delta h t} - 1) \ll \frac{2\pi}{\omega} \quad (3.10)$$

の時間領域で有効であることがわかる。ここで、 $\Delta h t$ は対数目盛で一定の時間間隔を表す。結局数値ラプラス変換として次式が得られる。

$$C_0 V_0 \varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{N-1} (t_{k+1} - t_k) \times [\exp(-j\omega t_k) I(t_k) + \exp(-j\omega t_{k+1}) I(t_{k+1})]$$

$$\log t_{k+1} = \log t_k + \Delta h t \quad (3.11)$$

$\log I(t)$ の時間変化は数値積分に対してもう1つの便利な方法を提供する。 $I(t)$ が大きな時間変化をしないような長時間領域、つまり

$$\frac{I((n+1)P) - I(nP)}{I(nP)} \ll 1 \quad (3.12)$$

が成り立つような時間領域では、次の式が有効である。

$$\int_{n_1 P}^{N P} \exp(-j\omega t) I(t) dt$$

$$\begin{aligned}
&\simeq \frac{2}{\omega} \sum_{n=n_1}^N \left\{ \frac{1}{2} I \left[\left(n - \frac{1}{4} P \right) \right] - I \left[\left(n + \frac{1}{4} P \right) \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} I \left[\left(n + \frac{3}{4} \right) P \right] \right\} \\
&+ j \frac{2}{\omega} \sum_{n=n_1}^N \left\{ I (nP) - I \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) P \right] \right\} \quad (3.13)
\end{aligned}$$

ここでPは周期 $\frac{2\pi}{\omega}$ を表す。

式(3.11)と式(3.13)を組み合わせることにより、広い緩和時間分布を持ったI(t)のラプラス変換を数値積分で求めることができるようになった。

これらの方法を検証するために、模擬電流のラプラス変換を行なった。HN式は $\beta=1$ 場合(DCの式に相当する、式(2.55))には、解析的に逆フーリエ変換ができることが知られている。³そこで、HN式を逆フーリエ変換して得られた模擬電流を式(3.11)と式(3.13)を使って再変換して、元のHN式とくらべた。

図3.5では $\alpha=0.4$ の場合の両者が比較してある。これをみてもわかるように両者は完全に一致しており、式(3.11)と式(3.13)の有効性が証明された。

測定例として、図3.4にある電流I(t)を数値ラプラス変換したものを図3.6に示す。

§3-6 まとめ

本章では、超低周波数領域における誘電緩和を測定するために新しく開発したDCTC法について述べた。試料に直流電圧を印可し、その時流れる微小な応答電流を高い温度制御により安定して測定すれば、 $1 \mu\text{Hz} \sim 10 \text{mHz}$ の複素誘電率が精度

よく求められることを示した。またこのような時間領域による誘電緩和測定は、1 度に広い周波数領域をカバーできるので、高分子物質の様な緩和時間分布が広いものに対して有効である。これらによりガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の分子運動を正確に評価できるものと思われる。

参考文献

1. S. Mashimo, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 223 (1981).
2. S. Takeishi and S. Mashimo, Rev. Sci. Instrum., 53, 1155 (1982).
3. S. Yagihara, R. Nozaki, S. Takeishi, and S. Mashimo, J. Chem. Phys., 79, 2419 (1983).
4. S. Mashimo, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Takeishi, J. Chem. Phys., 77, 6259 (1982).
5. R. Nozaki, S. Yagihara, S. Takeishi, and S. Mashimo, Proc. Fac. Sci. Tokai Univ., 17, 141 (1983).
6. S. Takeishi, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Mashimo, Rev. Sci. Instrum. 54, 639 (1983).
7. R. Nozaki, S. Yagihara, S. Takeishi, and S. Mashimo, Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., 26, 445 (1983).
8. R. Nozaki and S. Mashimo, J. Chem. Phys., 84, 3573 (1986).
9. R. Nozaki and S. Mashimo, J. Chem. Phys., 投稿中.
10. 本来はフーリエ変換であるが、積分領域が $0 \sim \infty$ であるので、ここではラプラス変換と呼ぶ。

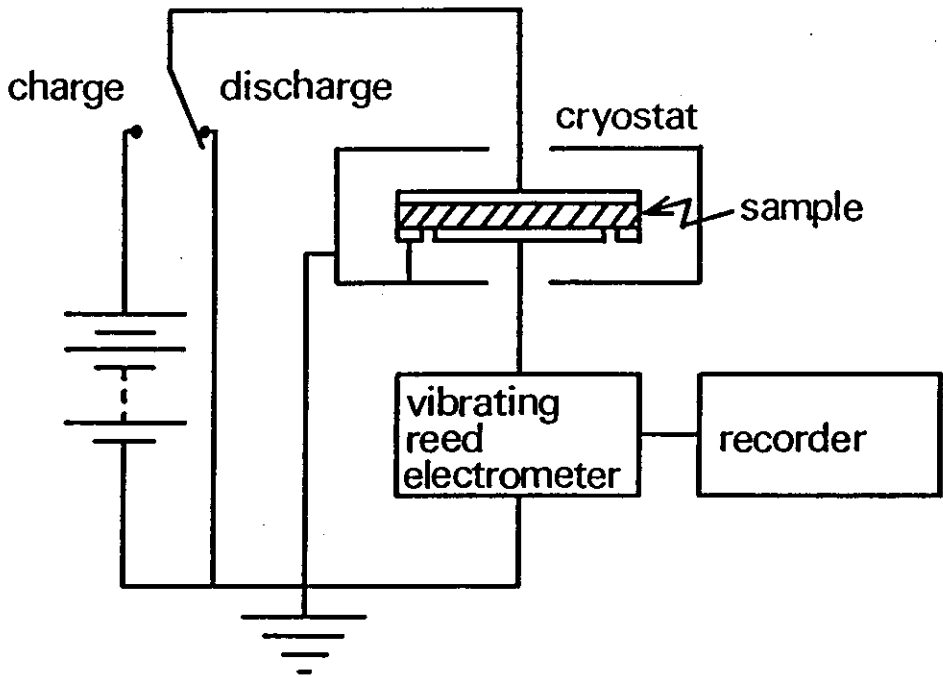


図3.1 DCTC測定装置のブロックダイアグラム。

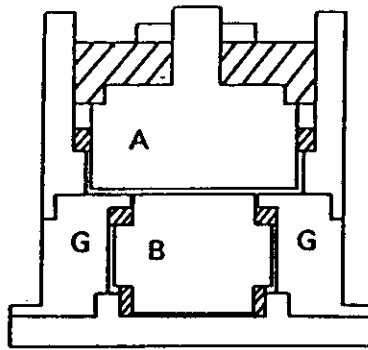


図3. 2 DCTC測定に用いられた電極の断面図。Aが主電極、Bが対電極、Gが保護電極であり、これらはすべて真鍮製である。斜線で表されている部分はこれらの電極を支えるためのもので、テフロンでできている。本研究ではこれらの電極は減圧された真鍮製の容器に収められ、またその容器は温度制御された液体（エチレングリコール）のなかに沈められている。

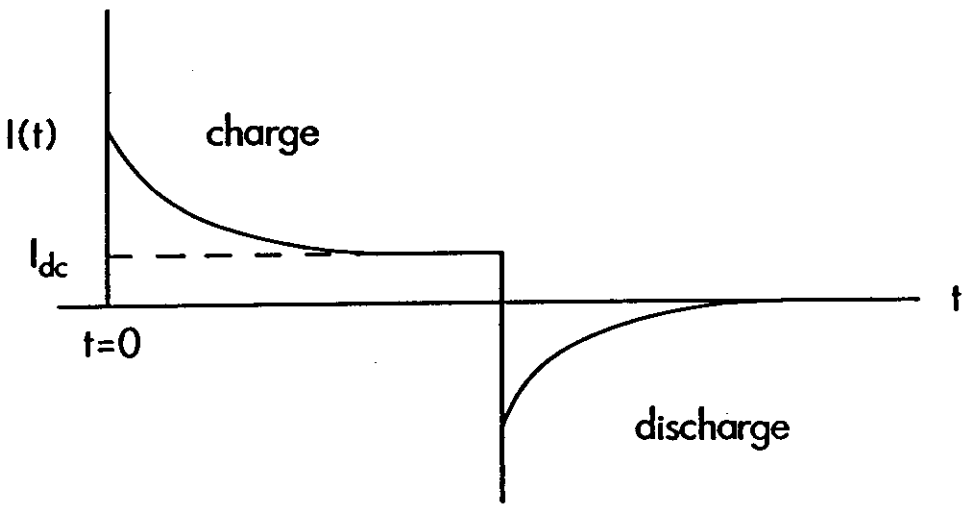


図3.3 誘電体を挿入された平衡平板コンデンサーに直流ステップで電圧を印加したときにながれる電流と印加後十分に時間が経った後に電圧を取り去った場合にながれる電流を模式的に示してある。一般に誘電体には不純物などの存在により直流電気伝導成分があるので、充電時にはこの成分 I_{dc} が観測される。

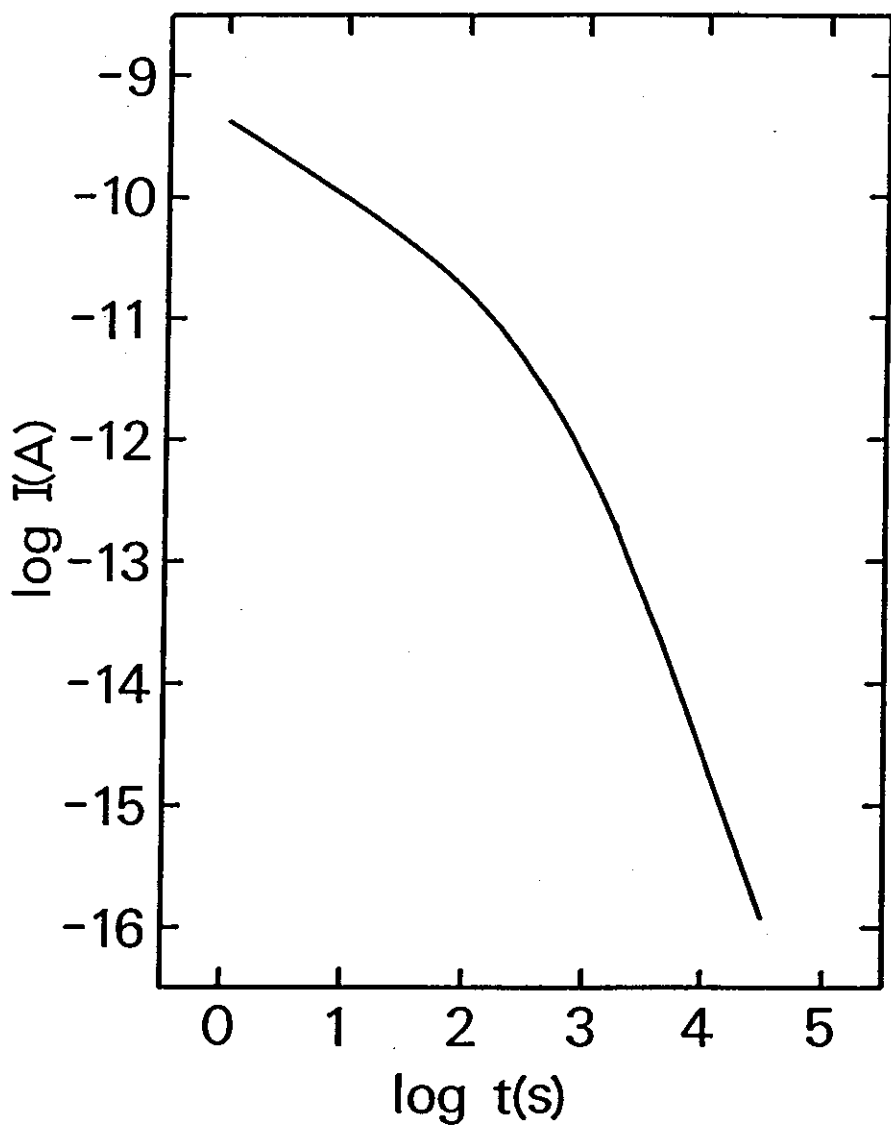


図3.4 30.98℃におけるポリ酢酸ビニルの応答電流。印加電圧は200V。
電極の幾何容量は8.45 pF。

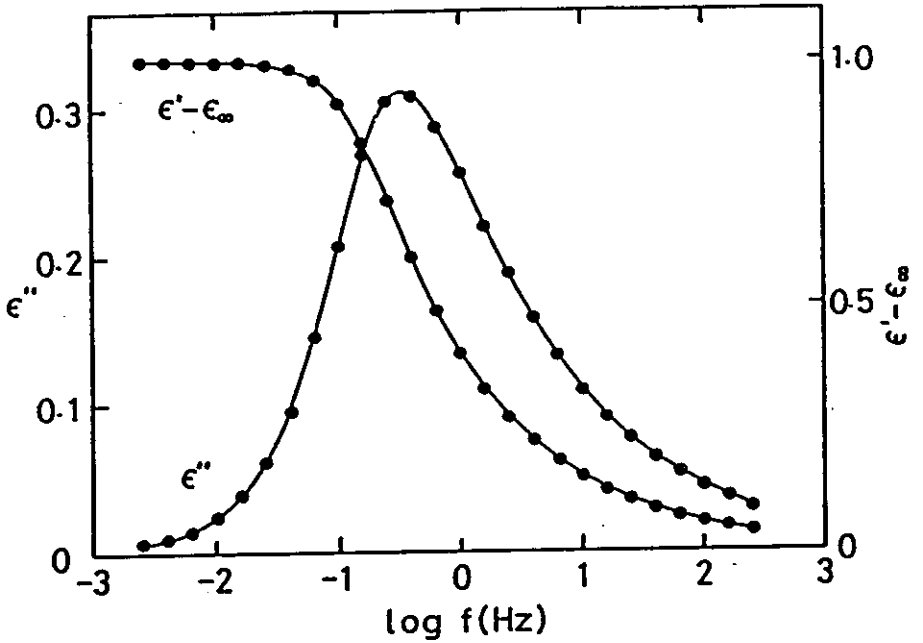


図3.5 数値ラプラス変換の検討。図の実線は式(2.19)において $\alpha=0.4$ を用いて計算したもの。またプロットは式(2.19)を解析的に逆ラプラス変換した減衰関数を、本章で述べた数値ラプラス変換を用いて計算したもの。両者は完全に一致している。

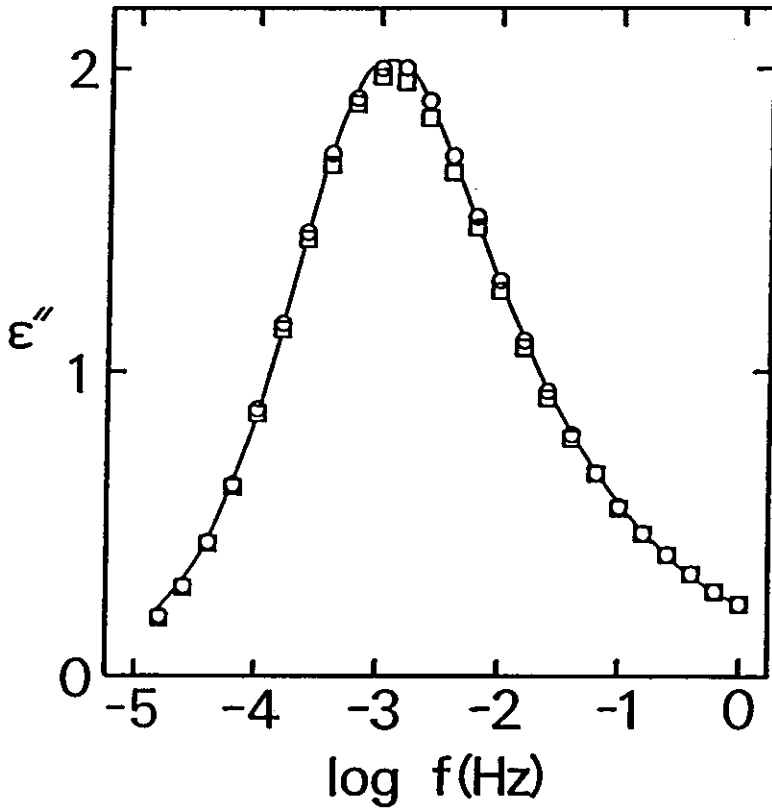


図3.6 30.98℃におけるポリ酢酸ビニルの誘電吸収。図3.4に示してある吸収電流を数値ラプラス変換したものである。

第 4 章

ポリ酢酸ビニルの誘電緩和と分子構造

§ 4-1 序論

第2章でも述べたように、極性高分子の誘電緩和は固体や溶液状態を問わず広く研究されている。その中には、緩和スペクトルの形に関する研究がいくつか含まれている。¹⁻⁷

最近YoshiharaとWork⁷は、ポリpクロロスチレン(P4CS)の誘電緩和スペクトルをガラス転移温度 T_g 以上の温度領域について0.2Hz~0.2MHzの周波数領域において非常に精度よく測定した。その結果、その緩和スペクトルはHN式によって完全に記述されることがわかった。ここでもう一度HN式を示す。

$$\epsilon' - \epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon [1 + (j\omega\tau_0)^{\beta}]^{-\alpha}, \quad (4.1)$$

ここで α はスペクトルの非対称的な広がりを表すパラメータ、 β は対称的な広がりを表すパラメータ、 ϵ_{∞} は高周波数の極限に於ける誘電率、 $\Delta\epsilon$ は誘電緩和強度、 τ_0 は緩和時間、 ω は角周波数である。そしてP4CSにおいては、 α は温度によらずほとんど一定の値を持ち、 β は $\log \tau_0$ に比例することがわかった。YoshiharaとWorkは α は高分子鎖のつながり効果の特徴づけるもので、 β は鎖のまわりの状態が及ぼす影響を表すものだと主張している。

極性高分子の誘電緩和スペクトルから高分子鎖の局所的な動的構造を説明するためには、緩和スペクトルの形を表すパラメータ α と β の物理的な意味を明らかにすることが非常に重要であると思われる。

本章では、典型的なアモルファス極性高分子であるポリ酢酸ビニル(PVAc)を使った誘電緩和スペクトルの形と分子構造の研究について述べる。緩和スペクトルの形に対する温度依存性をみるために、100%PVAcの誘電緩和を301~36

6 Kの各温度において、1 μ Hzから1 MHzの周波数領域において測定した。また、高分子鎖のまわりの状態がスペクトルに及ぼす影響を調べるために、60%PVAcベンゼン溶液の誘電緩和測定を1~150 MHzの周波数領域において行なった。

もしも2つあるいはそれ以上の異なる、しかも重なりあった緩和過程が存在し、温度-周波数平面でそれぞれ異なった軌道に乗って動くとするれば、見かけのスペクトルの形は温度と共に変化する(図A. 2参照)。図4. 1に示してあるように、PVAcにおいては緩和時間がWLF型の温度依存性を示す α 分散とアレニウス型の温度依存性を示す β 分散の独立な2つの緩和過程があることが知られている。⁸それらの周波数領域はある温度で比較すると非常にはなれている。しかも、PVAcは主分散(α 分散)に対してガラス転移温度以上の領域で温度時間換算則が成り立つ典型的な高分子として知られている。⁹よって、温度変化や希釈による緩和スペクトルの変化は主分散からくる特徴のみと関連付けることができると考えられる。

§ 4-2 実験

使用したPVAc試料は関東化学社製で粘度平均分子量は 8.2×10^4 である。凍結乾燥した試料を厚さ0.656 mmのフィルム状にホットプレスし、その両側に半径10 mmの電極と保護電極として金を真空蒸着した。

1 μ Hz~50 mHzの周波数領域では、誘電緩和スペクトルは第3章で述べた直流瞬時電流(DCTC)法を用いて測定した。¹⁰1 mHz~3 Hzの周波数領域でも同じくDCTC法を用いた。しかしこの場合では、電流測定装置としてエレクトロメータのかわりに、より応答速度が速いピコアンメータ(TR8641; タケダ理研)を使用し、DCTCの記録にはペンレコーダのかわりにトランジェントレコーダ(S

M2100A；岩通電子）を使用した。10Hz～1MHzの周波数領域における複素誘電率の測定は、変成器ブリッジ（TR-10A；安藤電気）を用いた。

100%PVAcの測定は301.25から365.95Kの各温度において行なった。温度は±0.02°Cの精度で制御した。

PVAcベンゼン溶液（60wt%PVAc）の誘電測定はTwin-Tブリッジ（DLB-1101D；Fujisoku Electric）を用いて行なった。288.2と295.2Kの各温度でそれぞれ1から150MHzの間の10種類の周波数において複素誘電率を測定した。溶液の温度は±0.1°Cの精度で制御した。

PVAcの通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度 T_g は304Kである。

§4-3 結果と考察

100%PVAcについて得られた $\epsilon' - \epsilon_\infty$ の周波数依存性を図4.2に示す。また ϵ'' については図4.3に示す。これらの図における実線は式(4.1)で表されるHNの式に適切なパラメータを与えることによって得られたものである。PVAcの場合、誘電損失と誘電損失のどちらもHN式によって完全に記述できることがこの2つの図から良くわかる。またPVAcのベンゼン溶液に対する結果を図4.4に示す。この場合もHN式が良く成り立つことがわかる。これはWorkらのP4CSについての結果と一致する。⁷各温度における誘電パラメータの値は表4-Iにまとめてある。

α と β の $\log \tau_0$ に対するプロットを図4.5に示す。 β は T_g 以上の温度領域ではほとんど一定の値を示しているが、 T_g 付近では小さくなっている。この一定の値はベンゼン溶液でも同じであることは興味深い。

パラメータ α は $\log \tau_0$ の広い範囲でよい直線性を示している。しかしベンゼン溶液の場合の値は β の時とは違ってこの直線の外挿上から外れている。これらの α と β に対する結果は、YoshiharaとWorkのP4CSに対する結果と大変異なるものになっている。⁷

測定から得られた誘電パラメータの値を使うと、第2章で議論したOnsagerの式により、モノマー当りの双極子モーメントの2乗平均 $\langle \mu_v^2 \rangle$ が求められる。Onsagerの式は $\langle \mu_v^2 \rangle$ に対して

$$\langle \mu_v^2 \rangle = \frac{3kT}{4\pi N_0} \frac{2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{3\varepsilon_0} \left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} \right)^2 \Delta\varepsilon \quad (4.2)$$

のように書かれる。ここで、 N_0 は単位体積当りに含まれる双極子の数、 k はボルツマン定数、 ε_0 は低周波数の極限における誘電率であり $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon$ から求められる。 N_0 はWileyとBraverの密度測定の結果から計算した。¹¹各温度における $\langle \mu_v^2 \rangle$ の値は同じく表Iに掲げてある。これからわかることは、PVAcの双極子モーメントの大きさは温度に対して負の係数を持っていることである。最小2乗法により求めた絶対温度に対する $\langle \mu_v^2 \rangle$ の持つ傾きは -4.8×10^{-3} であり、他のビニル高分子の場合と比較してもっともらしい値となっている。¹²

高分子鎖の構造とパラメータ α 、 β の関係を明らかにするために、これらのパラメータと第2章で議論したKirkwoodの g ファクターとの関係を調べた。ここでは g ファクターを双極子モーメント比 $g = \langle \mu_v^2 \rangle / \langle \mu_0^2 \rangle$ として定義した。 μ_0 は1モノマー当りの双極子モーメントである。 μ_0 の値としてはエチルアセタイトのベンゼン溶液の測定から得られた値($\mu_0 = 1.84 \text{ D}$)を使用した。¹³ α と β の g に対するプロットを図4.6に示す。

α についてしてみると、ベンゼン溶液の場合をも含めてすべてのプロットが g に対して良い直線性を示している。最小2乗法により求めたこの直線は

$$\alpha = 1.09 - 0.91g \quad (4.3)$$

であった。

一方 β は、 T_g 以上ではほとんど一定の値(~ 0.87)であり、また希釈効果は全くないようである。これからみるかぎり、 β の一定の値はPVAcの誘電緩和スペクトルに特徴的な固有のものであり、またパラメータ β は緩和過程に高分子鎖のまわりが及ぼす影響とは無関係であると考えられる。

T_g 付近で β は温度が下がるにつれて急激に小さくなっている。ガラス転移の近くでは非平衡状態になりつつあると思われるので、局所的密度揺らぎがあり^{14,15}、それが緩和時間分布を広げると考えられている。もしもこの揺らぎの大きさがそれほど大きくなければ、緩和スペクトルの広がり是对称的であろう。⁷このように考えると、 β の T_g 付近における振舞は説明することができる。

最近の共重合高分子による双極子モーメントの研究は、双極子モーメント比 g は、局所的な高分子鎖の構造のみの影響を受けることを示している。¹⁶⁻²⁰つまり、高分子鎖上にそった3つ目あるいは4つ目の隣接双極子までの相関を考えれば、着目している双極子の双極子モーメントは説明できるということである。つまり、式(4.3)が成り立つということは α が局所的な高分子鎖の構造と密接に関係したパラメータであることを示している。

パラメータ α に対する結果は、すでに報告されているP4CSの結果とは異なったものになっている。⁷P4CSの場合、 α はほとんど温度に依存しない。しかしながら、最近のYoshiharaとWorkの報告¹⁹によると、P4CSの $\langle \mu_v^2 \rangle$ の温度係数は非常

にわずかではあるが正の値である。先に導入した双極子モーメント比はP4CSの彼等の測定温度領域に於て0.36から0.38の間で変化しているにすぎない。これは今回得られたPVAcに対する g の変化量に比べて非常に小さい。それ故、もしも α が g 依存性を持っていたとしても非常に小さく、その効果を確認できなかったものと思われる。

一方 β の場合は、P4CSとPVAcとで同じ傾向を示している。P4CSにおいても β は T_g 付近で温度が下がるにしたがって小さくなる。

§4-4 まとめ

純粋及び希釈したポリ酢酸ビニル(PVAc)の誘電緩和測定を288Kから366Kの温度範囲において、1 μ Hzから150MHzにわたる非常に広い周波数領域で行なった。PVAcの複素誘電率はHavriliak-Negamiの式で完全に記述できることがわかった。そのパラメータ α は双極子モーメント比 g と比例関係、 $\alpha = 1.09 - 0.91g$ 、にあることを示した。一方 β は、ガラス転移温度 T_g 以上でほとんど一定の値(~ 0.87)であり、また希釈効果は全くないことがわかった。これは β の一定の値が T_g 以上におけるPVAcの緩和スペクトル固有の特徴であることを示している。これらの結果は誘電緩和スペクトルの形から、高分子の局所的な分子構造に関する知見が得られることを示している。

参考文献

1. S. Havriliak and S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
2. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday, Soc.*, **65**, 80 (1970).
3. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North, *Trans. Faraday. Soc.*, **67**, 1323 (1971).
4. S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, **33**, 639 (1960).
5. F. Geny and L. Monnerie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1 (1977).
6. J. E. Shore and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **63**, 5445 (1975).
7. M. Yoshihara and R. N. Work, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5909, (1980).
8. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids" (Wiley, New York, 1967).
9. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd ed. (Wiley, New York, 1970).
10. S. Takeishi and S. Mashimo, *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 1155, (1982).
11. R. H. Wiley and G. M. Braver, *J. Polym. Sci.*, **4**, 351 (1949).
12. J. E. Mark, *J. Chem. Phys.*, **56**, 451, 458 (1972).
13. C. W. N. Cumper and P. G. Langley, *Trans. Faraday. Soc.*, **67**, 2225 (1971).
14. G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4245 (1970).
15. G. P. Johari, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **279**, 117 (1976).
16. L. C. Corrado and R. N. Work, *J. Chem. Phys.*, **63**, 899 (1971).
17. Y. M. Trehu and R. N. Work, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4052 (1977).

18. F. H. Smith and R. N. Work, J. Chem. Phys., 68, 4832 (1978).
19. M. Yoshihara and R. N. Work, J. Chem. Phys., 75, 5174 (1982).
20. S. Mashimo, R. Nozaki, and R. N. Work, J. Chem. Phys., 77, 2663 (1982).

表4. I PVAcおよび60%PVAcベンゼン溶液の誘電緩和パラメータ

	温度 [K]	τ_0 [s]	$\Delta \epsilon$	ϵ_∞	α	β	$\langle \mu_v^2 \rangle [D^2]$	g
1	301.25	5.70×10^3	7.922	3.139^a	0.390	0.821	2.458	0.726
2	301.71	2.94×10^3	8.017	3.138^a	0.388	0.813	2.490	0.735
3	302.90	9.25×10^2	8.053	3.135^a	0.402	0.819	2.515	0.743
4	303.60	4.90×10^2	7.960	3.133^a	0.414	0.822	2.498	0.738
5	305.80	5.64×10	8.040	3.126^a	0.421	0.823	2.549	0.753
6	309.16	1.86×10	7.279	3.117^a	0.450	0.860	2.367	0.699
7	311.15	3.26	7.444	3.111^a	0.445	0.844	2.440	0.721
8	315.65	1.20	6.800	3.098^a	0.467	0.864	2.298	0.679
9	326.24	7.16×10^{-3}	6.220	3.068	0.501	0.880	2.231	0.659
	326.25	1.38×10^{-2}	6.004	3.068	0.513	0.856	2.161	0.638
10	330.47	4.15×10^{-3}	5.909	3.056	0.506	0.859	2.174	0.642
11	335.05	1.01×10^{-3}	5.582	3.043	0.526	0.868	2.110	0.623
12	339.30	3.26×10^{-4}	5.289	3.031	0.530	0.872	2.050	0.606
13	343.75	1.03×10^{-4}	5.197	3.018	0.551	0.869	2.060	0.609
14	349.80	3.02×10^{-5}	4.800	3.001	0.560	0.870	1.972	0.583
15	365.95	3.23×10^{-6}	4.170	2.955	0.590	0.873	1.865	0.551
60%PVAcベンゼン溶液								
	288.2	1.20×10^{-8}	1.742	2.662	0.719	0.890	1.355	0.400
	295.2	7.60×10^{-9}	1.645	2.645	0.750	0.875	1.334	0.394

a)ブリッジの測定から実験的に得られた式 $\epsilon_\infty = 3.219 - 0.00284(T - 273.15)$ を使用して計算した。

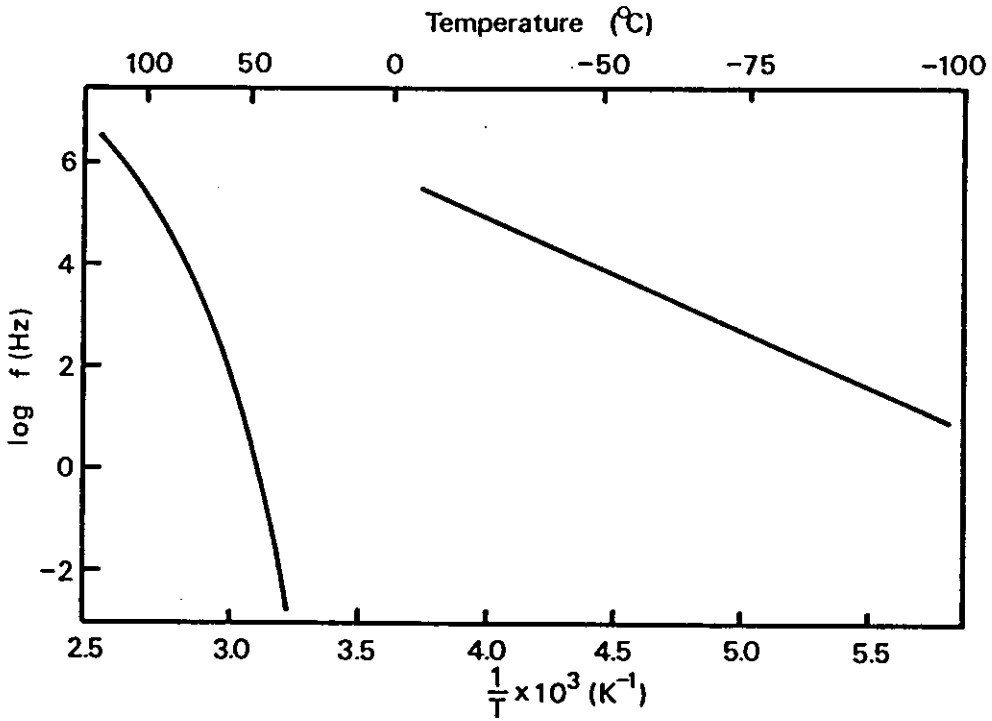


図4.1 ポリ酢酸ビニルの誘電分散地図。誘電吸収の最大を与える周波数 f_{\max} の温度依存性を示してある。PVAcには独立した2つの緩和過程が存在し、高温で観測されるものを α 分散（主分散）、低温で観測されるものを β 分散と呼んでいる。 α 分散はWLF型の温度依存性を示すのに対して、 β 分散はアレニウス型の温度依存性を示す。

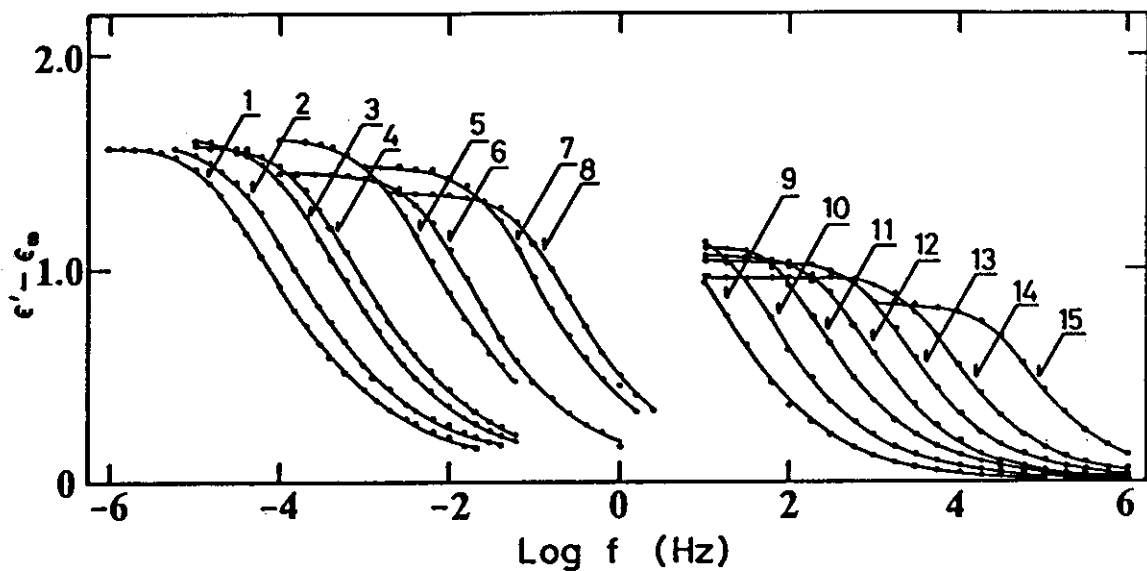


図4.2 各温度における100%PVAcの誘電分散。温度は表4. Iに掲げてある。図の曲線は式(4.1)により計算した値を表す。

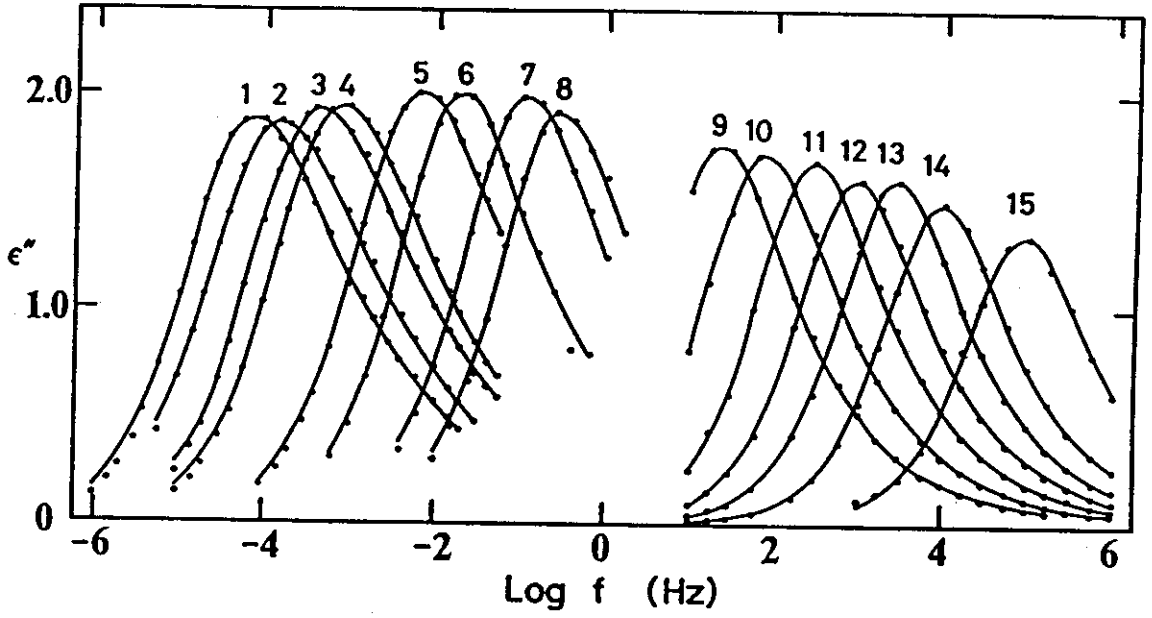


図4.3 各温度における100%PVAcの誘電吸収。温度は図4.2に示してある各番号に対応している。また図の曲線は同じく式(4.1)により計算した値を表す。

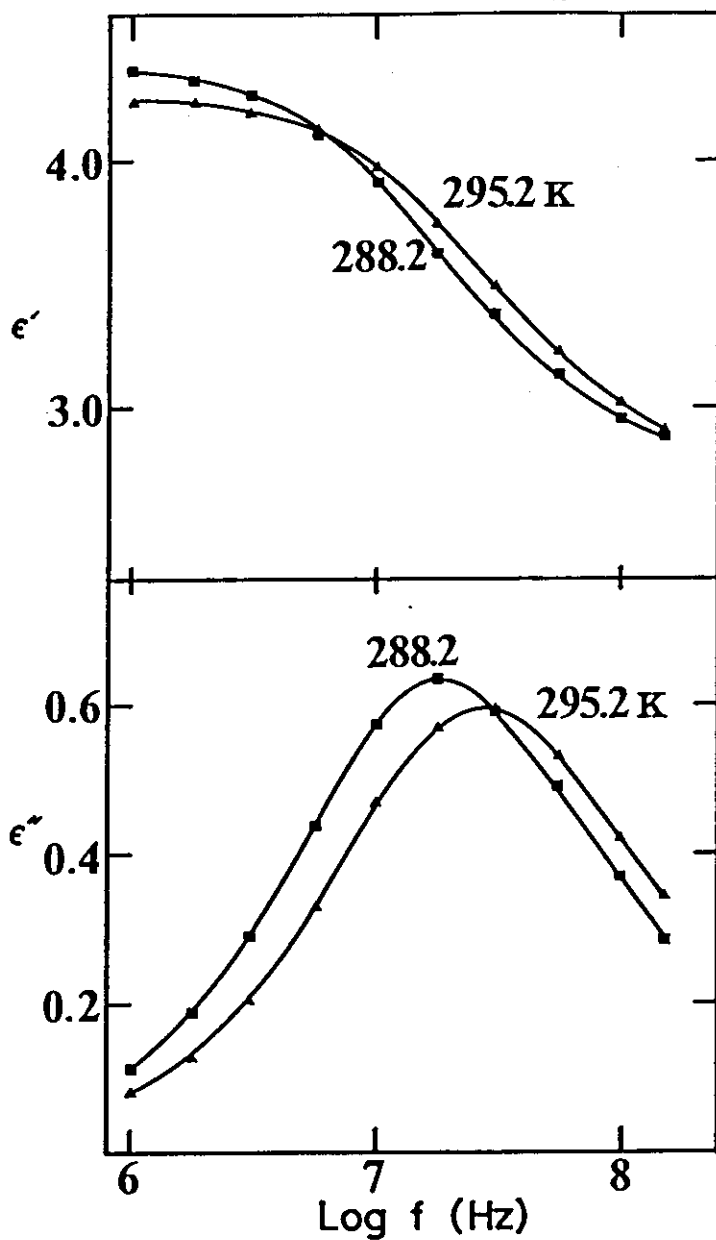


図4.4 60%PVAcベンゼン溶液の誘電分散および誘電吸収。図の曲線は式(4.1)により計算した値を表す。

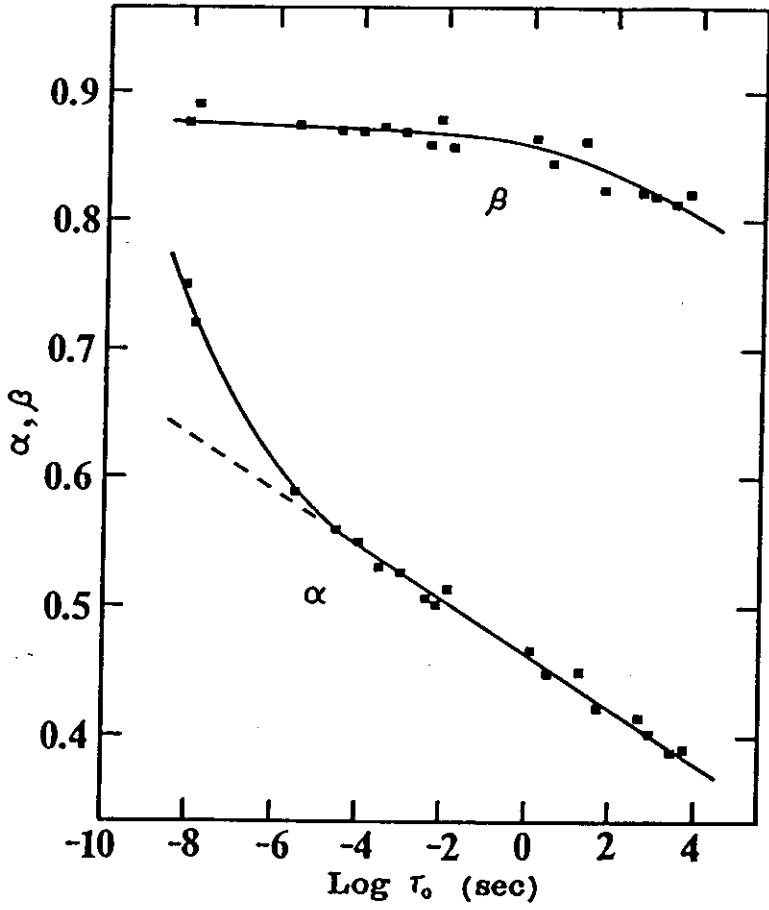


図4.5 100%PVAcおよび60%PVAcベンゼン溶液の α と β を $\log \tau_0$ に対してプロットしたもの。

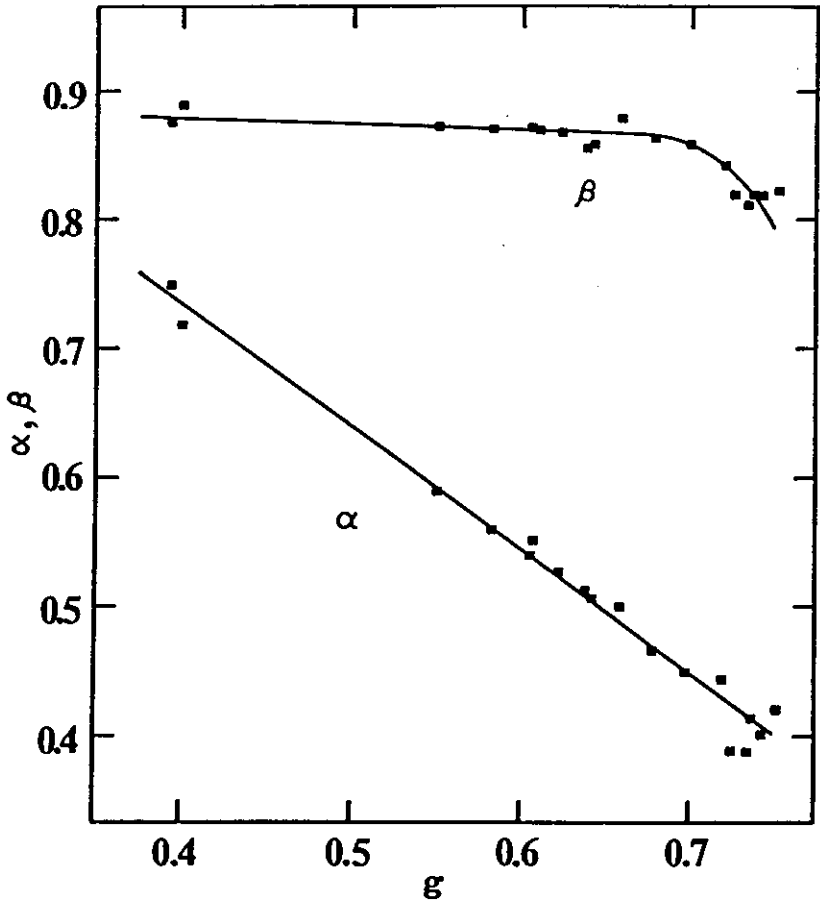


図4.6 100%PVAcおよび60%PVAcベンゼン溶液の α と β を g に対してプロットしたもの。

第5章

ポリ酢酸ビニルのガラス転移と分子運動

§ 5 - 1 序論

一般に液体を冷却すると融点 T_m で結晶化する。この場合、試料の比容は図5.1において $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ の径路に沿って変化する。しかし、液体は急冷されると T_m において結晶化することができずに過冷却液体となり、さらに冷却されるとある温度でガラス状態になる。この場合の比容の変化は図5.1において $A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow F$ となる。§ 2 - 1でも述べたように、慣習としてE点で示されるように比容の温度に対する変化率が変わる温度がガラス転移温度 T_g として定義される。¹

アモルファス高分子の場合は絶対に結晶化しないので、比容は必ず $A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow F$ の径路をたどる。径路 $E \rightarrow F$ は $E \rightarrow G$ からずれているので、その意味で高分子のガラス状態は熱的に非平衡状態として取り扱われている。一方、ガラス転移温度は冷却速度に依存する。²よりゆっくり冷却すると、さきほどの径路は $A \rightarrow E' \rightarrow F'$ に変化し、それにつれてガラス転移温度は T_g' へとより低い温度に移る。このことは、もしも無限にゆっくりと冷却することができればガラス転移温度は T_0 まで下げることができを示唆している。つまり、冷却速度が大きくて試料が平衡状態を保つことができなくなった時にガラス転移が起ると考えられる。しかし実際的には T_g は通常のタイムスケールにおける冷却ではある温度以下には下げることができないので、一種の物質定数のように取り扱われている。³

一方微視的な視野からみると、高分子のガラス転移現象は高分子鎖の運動に関わる一種の緩和現象であると考えられている。³つまり、転移温度領域において高分子鎖の運動のを研究することは、ガラス転移現象の本質を理解する上での有益な情報を与えてくれるものと期待される。

誘電緩和法は高分子のマイクロブラウン運動を観測する手段としてよく使われている。⁴すでに第2章でもみてきたように、 T_g 以上での高分子のマイクロブラウン運動の

素過程は誘電的研究によりすでに明らかにされている。⁵⁻⁷一方、 T_g より高い温度ではこのような運動の緩和時間はWilliams-Landel-Ferry (WLF) 式によって完全に記述される事が知られている。⁸WLF式は

$$\log f_{\max} = A - \frac{B}{T - T_0} \quad (5.1)$$

と表され、ここで f_{\max} は誘電吸収の最大を与える周波数、AとBは定数、 T_0 は臨界温度である。

第2章で議論したように、CohenとTurnbullの自由体積理論^{9,10}によると、WLF式は自由体積分率の温度依存性から導くことができる。つまり、式(5.1)は微視的な量であるミクロブラウン運動の緩和時間が巨視的な量である体積と密接に関係していることを表しているといえる。このような考え方では、自由体積分率は比容に比例するので、試料を無限にゆっくりと冷却した時は、たとえ通常のタイムスケールで測定した T_g (図5.1参照)より低い温度でさえもミクロブラウン運動の緩和時間が式(5.1)で記述されることが示唆される。このような自由体積理論はアモルファス高分子のみならず物質一般に展開されているものであるが、アモルファス高分子の場合には同じくWLF式を説明するものとしてGibbsとDiMarzioによる熱力学的な理論¹¹がある。それは、高分子鎖の再配列領域の大きさに依存した配位エントロピーに基礎をおくもので、自由体積理論と同じくWLF式を導くことが出来る(式(2.11))。

ところがWLF式から予想されるように、 T_g 付近における高分子の分子運動は非常に遅く、今までの方法では測定することができなかつたため、その運動状態は現在のところ未知である。しかし第3章で述べたDCTC法による装置は、 10^{-7} Hz

までの周波数範囲の複素誘電率を測定できるため、 T_g 以下のマイクロブラウン運動を観測することが可能である。^{12,13}

本章では、誘電緩和法による通常のタイムスケールで見いだされる T_g 以下におけるポリ酢酸ビニル(PVAc)の分子運動の研究について述べる。PVAcは通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度が 31°C の典型的なアモルファス高分子である。¹⁴実験の結果、PVAcは試料を熱的平衡状態を保つように非常にゆっくりと冷却しても、約 40°C において誘電的に見いだされる分子運動が変化する転移をすることがわかった。またこの温度で、誘電緩和スペクトル及び誘電緩和強度も同じく変化することがわかった。これらの結果は、PVAcのガラス転移現象は単なる平衡非平衡転移ではなくて、局所的な高分子鎖の動的分子構造の変化を伴う転移であることを示唆している。

§ 5 - 2 実験

実験に使用したPVAc試料は関東化学社製で、粘度平均分子量は 8.2×10^4 である。PVAcはベンゼン溶液にした後、*n*-ヘキサンを使って再沈澱精製法により精製した。この操作は2回行ない、不純物および重合反応で残った低分子量成分を完全に取り除いた。精製された試料は 10^{-3} Torrの真空容器において乾燥した後、 90°C の温度で厚さ 0.304mm のフィルム状に成形した。半径 10mm の円形電極と保護電極として試料の両側に金を蒸着した。

誘電緩和測定のための基本測定系及び温度制御系は第3章で述べたものと同じである。

1 μHz と 10 mHz の間の周波数領域における複素誘電率は、DCTC法により測定した。立ち上り時間 1 msec の直流ステップ印可電圧を電池とスナップスイッチを用いて与えた。電圧は 200 V を使用した。

1 mHz \sim 100 Hz の周波数領域では、交流位相解析法により複素誘電率を求めた。用いた回路は基本的に DCTC 法の場合と同じである。低周波発振器 (3310 A ; Hewlett Packard) を使って正弦波形電圧を試料に加え、それに対応して流れる正弦波形電流をピコアンメータ (TR8641; タケダ理研) により測定した。これら 2 つの波形を波形解析器 (SM2100 A ; 岩通電子) によって記録した。そして電圧波形と電流波形の振幅比と位相差から複素誘電率を計算した。これらの処理は、大型計算機 (UNIVAC-1100/61E; 東海大学) を使用して最小 2 乗法により行なわれた。

10 Hz \sim 1 MHz では、従来からよく使われている変成器ブリッジ (TR-10 A ; 安藤電機) を使い複素誘電率を測定した。

それぞれの方法が重なっている周波数領域では、ある温度で異なった方法で測定し、それらを比べた。その結果、異なる方法で測定した複素誘電率は互いに完全に一致していたので、各測定方法による複素誘電率の評価には差がないことがわかった。

試料を熱的平衡状態に保つためには、冷却速度を十分に遅くしなければならない。 T_g 以下の測定では、1 $^{\circ}\text{C}/\text{day}$ の割合で試料を冷却した。またそのようにして測定温度に達した後、測定にはいる前に、その温度に充分長い間保った。その時間は Kovacsらの体積緩和の測定結果を参考にして決定した。たとえば 26.85 $^{\circ}\text{C}$ における測定の場合は、すでに十分に平衡に達している 20.81 $^{\circ}\text{C}$ の試料の温度を 1 $^{\circ}\text{C}/\text{day}$ の速度で下げた後、26.85 $^{\circ}\text{C}$ の温度を 22 日間一定に保ち、それから DCTC 測定をした。また DCTC 法によるそれぞれの測定では、充電および放電測定から得られた応答電流が完全に一致していることを確認した。

測定例として、DCTC法で測定した30.98℃における複素誘電率の虚部を図5.4に示す。ここでは、試料をこの温度で3日間保ったあとの測定値と7日間保ったあとの測定値が重ねて示してある。両者が測定誤差範囲で一致していることから、試料は分子運動レベルでも十分に平衡状態に達しているものと思われる。

§5-3 結果

測定の結果得られた各温度における $\epsilon' - \epsilon_{\infty}$ と ϵ'' の周波数依存性をそれぞれ図5.5と図5.6に示す。すでに述べたように、アモルファス高分子の誘電緩和の周波数依存性はHN式により完全に記述されることが知られている。^{5,15,16}HN式は

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (j\omega\tau_0)^{\beta}]^{\alpha}}, \quad 0 < \alpha, \beta < 1 \quad (5.7)$$

で表される。ここで α は緩和時間分布の非対称的な広がり特徴づけるパラメータ、 β はその対称的なものを表すパラメータ、 $\Delta\epsilon$ は誘電緩和強度、 τ_0 は平均的緩和時間、 ϵ_{∞} は高周波数極限における誘電率である。 α は高分子鎖のつながりの効果を表すらわす量で β は局所的な密度揺らぎに関する量であることが示唆されている。^{5,16}図5.5と図5.6は、すべての温度においてPVAcの場合も誘電分散と誘電吸収が式(5.7)に適当なパラメータを与えてやれば完全に記述できることを示している。これらのパラメータの値を表5-Iに掲げる。

今回用いたPVAcについても他のアモルファス高分子同様、複素誘電率はWW関数のラプラス変換^{17,18}でもかなりよく記述できる。¹⁶しかし特に T_g 近くの低い温度では、WW関数よりHN式のほうがより顕著に測定値に合うようである。

誘電緩和パラメータ α 、 β および $\Delta \epsilon$ の温度依存性を図 5. 7 に示す。45°C よりも高い温度領域では、 α は温度が上がるにつれて単調に増加している。しかしこの振舞は約 45°C で変化し、またその変化は T_g 付近においてより大きくなっている。一方 β は 45°C 以上の温度領域においてほとんど一定 (~ 0.87) であるが、45°C 以下では温度が下がるにつれて小さくなっている。

誘電緩和強度 $\Delta \epsilon$ は他の多くの高分子で観測されるものと同じように、温度が下がるにつれてしだいに増加しているのがよくわかる。しかしこの増加傾向は 45°C よりも低い温度領域では鈍くなっている。これらの α 、 β および $\Delta \epsilon$ の結果は、たとえ試料を熱的平衡状態に保ってガラス転移を見掛け上なくしても、従来のタイムスケールの測定で得られる T_g の付近で高分子の分子運動に変化が起きていることを示している。また 45°C という温度が、このような変化に対するある特徴的な温度であることも示している。

図 5. 8 に絶対温度の逆数に対する誘電吸収の最大を与える周波数 f_{\max} の対数をプロットしたものを示す。この中で、曲線 A は

$$\log f_{\max} = 12.67 - \frac{900.5}{T - 245.3} \quad (5.8)$$

で定義される WLF 式である。式 (5. 8) は 45°C 以上の $\log f_{\max}$ の測定結果に対して最小 2 乗法を使って求めたものである。この場合の標準偏差¹⁹ は 23. 26 であるが、45°C 以下のものも含めてすべての測定値に対して最小 2 乗法を適用すると 32. 55 になってしまい、あまり合なくなってしまう。ここで用いた標準偏差 σ は、測定および計算から得られた $\log f_{\max}$ の残差 2 乗和を S として、使用した測定点の数を n とすると、 $\sigma = \sqrt{S / (n - 2)}$ で定義されるものである。

図5.8から明らかなように、45°C以下における観測された $\log f_{\square}$ はWLF式からずれている。 T_g 以下のプロットはむしろ直線B、つまり

$$\log f_{\square} = -3.01 \times 10^{-4} \frac{1}{T} + 96.1 \quad (5.9)$$

で表されるようである。この式は、31°C以下の測定値を使って同じく最小2乗法を用いて求めたものである。

規格化された誘電緩和時間分布 $H(\tau/\tau_0)$ は第2章でも議論したように

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)}{1 + j\omega\tau} d(\ln \tau) \quad (5.10)$$

で定義される。今 $\varepsilon^*(\omega)$ に対してHN式を仮定すると、式(5.10)は解析的に解ける(式(2.21))。¹⁵これは測定した複素誘電率に対して最適として求められた誘電緩和パラメータ α と β から簡単に $H(\tau/\tau_0)$ が計算できることを意味している。

そのようにして求められた $T_g - 5^\circ\text{C}$ から $T_g + 45^\circ\text{C}$ における誘電緩和スペクトルを図5.9に示す。それぞれのスペクトルは図5.7から読み取った α と β の値から計算した。これからわかることは、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ ($\sim 45^\circ\text{C}$)より高い温度領域では各スペクトルは非常に鋭く、また緩和時間が長い成分が大きな非対称的な形をしていて、しかもその形がほとんど温度によらず変化していないことである。しかしそのようなスペクトルの形は T_g 付近から温度が下がるにしたがって急激に広く、しかもより対称的になっている。このような $H(\tau/\tau_0)$ の変化は第4章における結果を踏まえると、 T_g 付近において高分子鎖のつながり効果は少しは残っているものの、その強さは温度が下がるにつれて急激に弱くなることに対応していると考えられる。またこの

ような $H(\tau/\tau_0)$ の傾向は、十分に低い温度では誘電緩和スペクトルは全く対称的な形 ($\alpha = 1$) を持つことを示唆している。

§ 5 - 4 考察

従来 P V A c の誘電緩和に対しては、温度時間換算則が完全に成り立つと考えられてきた。しかし今回の誘電緩和スペクトルに対する結果は、P V A c では実質上 45°C 以上の温度領域でのみこの換算則が成り立つことを示している。³

非対称的な緩和スペクトルの広がり、アモルファス高分子において一般的にみられる。⁴ 最近の研究によると、このような広がり、双極子が高分子鎖上でつながっているために生ずるといわれている。^{5,16} また T_g 付近において、温度が下がるにつれて急激に緩和スペクトルが広がるという事実は、試料を熱的平衡状態に保って、通常のタイムスケールによる測定から得られた T_g がなくなるように温度を下げたとしても、高分子の分子運動には変化が起こることを示している。

45°C 以下では $\log f_g$ の温度依存性はもはや W L F 式では記述できず、むしろアレニウスの式で表される可能性がある。また式 (5.9) から求められた見かけの活性化エネルギー ΔH^* は 138 kcal/mol であった。 T_g 付近におけるこのような変化は自由体積や配位エントロピーの理論では説明することができない。

最近 Cohen と Grest による拡張された自由体積理論²⁰ によると、平均自由体積 \bar{v}_f の温度依存性は 2 つの場合に分けられる。高温領域では $\bar{v}_f \propto T - T_{OH}$ で表され、低温領域では $\bar{v}_f \propto T - T_{OL}$ で表される。 $T_{OL} \rightarrow 0$ の場合は、低温領域における緩和時間の振舞はアレニウス型になる。しかし T_{OH} は T_{OL} より常に高いので、低温領域での W L F 式からのずれは今回得られた結果とは逆になるものと思われる。

Mashimo によって導入された式 (2.9) で示される $\log f_{\square}$ の温度依存性を表す式は、第1項に自由体積とは無関係の要素を含んでいるので、この式はたとえ比容の温度依存性に変化が現れなくても $\log f_{\square}$ の温度依存性が式 (5.1) からずれることを表すことができる可能性を持っている。しかし式 (2.9) を $\log f_{\square}$ の温度依存性をよく表すように当てはめると、クランクシャフト運動においてセグメントが回転するときに越えなければならないポテンシャル障壁の高さを従来考えられている値の2倍以上にしなければならない。これは非常に考えにくいことなので、図 5.8 で示されているような $\log f_{\square}$ の振舞いは式 (2.9) では直接評価することができなかった。

§ 2-3 でも述べたように、無定形状態におけるアモルファス高分子の高分子鎖はランダムコイル模型で表されるような不規則な配置をしていることがわかっている。それゆえ、ガラス転移温度領域のような温度が低いところでは、高分子鎖の局所的な運動の素過程はポテンシャル障壁の高さに分布を持っていると考えてもよいであろう。²¹ また、そのような分布は緩和時間に分布を引き起すであろう。そこで次のようにして障壁の高さの分布を仮定してみた。

緩和スペクトルの変化から推測されるように、もしも低い温度領域で双極子の高分子鎖上におけるつながりの効果がなくなる傾向にあるならば双極子の配向は非常に局所的なところで同じ高分子鎖上の他の部分の影響をあまり受けずに起っているものと考えられる。²² このような運動の素過程の緩和時間 τ は

$$\tau = A \exp \left(\frac{E}{kT} \right) \quad (5.11)$$

のように記述できると考えられる。ここで k はボルツマン定数、 A はある定数、 E はこの過程の見掛けの活性化エネルギーを表す。活性化エネルギーにガウス分布を過程すると、

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}W} \exp\left(-\frac{(E - E_{\square}^*)^2}{W^2}\right) \quad (5.12)$$

となる。ここで E_{\square}^* は活性化エネルギーの分布の中心値、 W はガウス分布の幅を表すパラメータである。 E_{\square}^* には、測定から得られた値、 138 kcal/mol 、を採用した。結局、誘電吸収を表す式として、

$$\epsilon^*(\omega) = \Delta \epsilon_0 \int_0^{\infty} dE G(E) \frac{\omega \tau(E)}{1 + \omega^2 \tau(E)^2} \quad (5.13)$$

が得られる。ここでは単純化のために素過程としてDebye型の緩和過程を使用した。

式(5.13)により計算した誘電吸収と対応する測定値を図5.10に示す。各温度における吸収は、共に低周波側では式(5.13)でよく記述されている。一方高周波側では、計算値の方が測定値より常に小さい。しかしその差は温度が下がるにつれてしだいに小さくなっている。したがって十分に低い温度では、式(5.13)は誘電吸収の測定値を満足するようになると思われる。

式(5.12)における W の温度依存性を図5.11に示す。この図によれば、 W は温度が下がるにつれて急激に大きくなっている。また、活性化エネルギーの分布が W の大きさにして全体のたった1%にすぎないのに、図5.9で示したような広い緩和時間分布になりことは注目し値する。

観測された 138 kcal/mol という活性化エネルギー ΔH^* の値は、今までに報告されているアモルファス高分子における高分子鎖のミクロブラウン運動に伴

う値と比べると、非常に大きい。^{7,23,24}一般に、このポテンシャル障壁の高さは数 kcal/mol である。しかし、 T_g 付近では高分子鎖が強くパッキングされていると思われるので、ある高分子鎖の分子運動は周りの高分子鎖から強い影響を受けていると考えられる。そうすれば高分子鎖の揺らぎによる双極子の運動は強い摩擦抵抗を伴わなくてはならない。つまり観測された活性化エネルギーのほとんどの部分は、この摩擦抵抗の温度依存性からこるものと考えられる。反応速度定数に関するKramersの理論^{25,26}によれば、高摩擦の極限では、誘電緩和過程に伴う見掛けの活性化エネルギーは、骨格鎖の構造変化によるミクロブラウン運動に対するポテンシャル障壁の高さと摩擦抵抗に関する見掛けの活性化エネルギーの和で表される。だから実験的に両者は区別できない。ガウス分布の幅 W から考えて、その $1.2 \sim 1.5$ kcal/mol という値は、ポテンシャル障壁の高さの分布からくるものとして非常にもっともらしい値といえる。

ポテンシャル障壁の高さの分布が T_g 以上と T_g 以下で大変異なるというのであれば、局所的な高分子鎖の構造も同じく異なるのが自然である。従って有効双極子モーメントのような平均的な状態の性質も T_g 付近で変化するものと思われる。 $\Delta \epsilon$ に関して得られた T_g 付近における特異性は、このような場合に相当しているのであろう。

本研究の結果PVAcの高分子鎖の運動は、たとえ試料を熱的平衡状態に保っても、通常のタイムスケールで測定した T_g の上と下の温度で非常に異なることがわかった。 T_g 以下では、高分子鎖に沿った双極子セグメントの相関は非常に局所的な範囲に制限されている。^{7,23} また、そのセグメントの運動に対するポテンシャル障壁の高さは分布している。これらは、双極子の相関が高分子鎖にそって3~4モノマーまで広がっていて、^{6,23,27} しかも幾つかのモノマーの互いに補いあった運動のためにポテン

シャル障壁の高さの分布が非常に小さいといった T_g 以上におけるアモルファス高分子や高分子の溶液の場合におけるミクロブラウン運動とまったく対照的である。

§ 5 - 5 アモルファス高分子のガラス転移とガラス状態

非平衡状態としてのガラス状態では、局所的には密度の空間的な揺らぎが大きいと考えられている。そのような状態では、(b)型の双極子を持った高分子において誘電的に観測されるような局所的な分子運動の緩和時間も、その密度揺らぎの影響を受けてさまざまな値を持つと思われる。しかし統計力学の教えるところによれば、非平衡状態が平衡状態に移行する過程において各分子はエネルギーの交換をするので、密度の揺らぎは小さくなり、それにともない緩和時間の分布も小さくなると考えられる。ところがすでに示したように、たとえ比容のような熱力学的変数が平衡状態からずれないようにしても、通常のタイムスケールで見いだされる T_g 付近より低い温度領域では、 T_g 以上における緩和時間分布に比べて非常に広い分布を示すことがわかった。しかもこの分布の広がり温度を下げるに従ってますます大きくなる傾向がある。またこのような分布の変化は、通常のタイムスケールで見いだされる T_g の付近で急激におこることもわかった。

これらの結果からアモルファス高分子のガラス転移は、単に系の状態が平衡状態から非平衡状態に変化する転移ではなく、分子運動の緩和時間分布が広がる転移であることがわかる。その変化は観測のタイムスケールに依存するようなものではなく、見かけ上のものではない。このようなガラス転移は、平衡状態から平衡状態への転移であるので、 T_g 以下の状態は平衡状態にあるガラスと考えることができる。

§ 5 - 6 まとめ

通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度 T_g が 31°C であるポリ酢酸ビニル (PVAc) の誘電緩和測定を、 10^{-7}Hz から 10^6Hz の非常に広い周波数領域で行なった。その結果、試料を熱的平衡状態に保っておいても、誘電吸収の最大を与える周波数の温度変化は、 T_g より十分高い温度領域ではWilliams-Landel-Ferryの式で記述されるが、 T_g 以下ではそれからずれて、活性化エネルギーが 138 kcal/mol の単純なアレニウス型で記述できることがわかった。また T_g 付近では、誘電緩和時間の分布が急激に変化することもわかった。 T_g 以下では、高分子鎖の運動に伴うポテンシャル障壁の高さがいくらか分布する傾向がある。ガラス転移は分子運動の緩和時間が広がる、真の転移であることがわかった。

参考文献

1. W. Kauzmann, *Cem. Rev.*, 43, 219 (1948).
2. A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, 30, 131 (1958); J. M. Hutchinson and A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci. A-2*, 14, 1575 (1976).
3. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd ed. (Wiley, New York, 1970).
4. N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids" (Wiley, New York, 1967).
5. S. Mashimo, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Takeishi, *J. Chem. Phys.*, 77, 6259 (1982).
6. S. Mashimo, H. Nakamura, and A. Chiba, *J. Chem. Phys.*, 76, 6342 (1982).
7. S. Mashimo, *J. Chem. Phys.*, 67, 2651 (1977).
8. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701 (1955).
9. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164 (1959).
10. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 34, 120 (1961).
11. J. W. Gibbs and E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, 28, 373 (1958).
12. S. Takeishi and S. Mashimo, *Rev. Sci. Instrum.*, 53, 1155 (1982).
13. R. Nozaki and S. Mashimo, *J. Chem. Phys.*, 84, 3575 (1986).
14. K. H. Illers, *Z. Electrochem.*, 65, 679 (1961); H. Sasabe and C. T. Moynihan, *J. Polym. Sci. Poly. Phys. Ed.*, 16, 1447 (1987).
15. S. Havriliak and S. Negami, *Polymer*, 8, 161 (1967).
16. M. Yoshihara and R. N. Work, *J. Chem. Phys.*, 72, 5909 (1980).

17. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday. Soc.*, 66, 80 (1970).
18. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North, *Trans. Faraday. Soc.*, 67, 1323 (1971).
19. たとえば 本間仁、春日屋伸昌 “次元解析・最小2乗法と実験式” (コロナ社 1957) .
20. M. H. Cohen and G. S. Grest, *Phys. Rev. B*, 20, 1077 (1979).
21. N. O. Birge, Y. H. Jeong, Sindy R. Nagel, S. Bhattacharya, and S. Susman, *Phys. Rev. B*, 30, 2306 (1984).
22. R. D. de la Batie, J.-L. Viovy, and L. Monnerie, *J. Chem. Phys.*, 81, 567 (1984).
23. S. Mashimo, *Macromolecules*, 9, 91 (1976).
24. R. H. Boyd and S. M. Breitling, *Macromolecules*, 7, 855 (1974).
25. H. A. Kramers, *Physica (Utrecht)*, 7, 284 (1940).
26. H. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 54, 4651 (1971).
27. R. Nozaki, S. Mashimo, and R. N. Work, 未発表.

表5. I PVAcの誘電緩和パラメータ

	温度 [°C]	$\log \tau_0$ [s]	$\Delta \epsilon$	ϵ_∞	α	β
1	26.85	3.817	8.008	— ^a	0.608	0.693
2	28.01	3.473	7.719	— ^a	0.565	0.746
3	29.41	3.070	7.751	— ^a	0.510	0.783
4	30.98	2.498	7.850	— ^a	0.497	0.785
5	34.95	1.424	7.605	3.574	0.493	0.805
6	37.38	0.717	7.548	3.678	0.477	0.835
7	40.20	0.170	7.314	3.478	0.472	0.843
8	41.34	-0.116	7.148	3.552	0.475	0.852
9	42.34	-0.298	7.354	3.520	0.466	0.837
10	45.02	-0.735	7.226	3.342	0.453	0.841
11	50.20	-1.607	6.780	3.357	0.478	0.862
12	54.85	-2.299	6.392	3.358	0.501	0.856
13	58.80	-2.788	6.067	3.268	0.514	0.861
14	58.98	-2.799	6.064	3.363	0.512	0.870
15	61.23	-3.064	5.947	3.321	0.519	0.865
16	61.75	-3.115	6.045	3.239	0.512	0.868
17	63.70	-3.340	5.789	3.259	0.523	0.868
18	66.07	-3.603	5.801	3.270	0.528	0.867
19	68.91	-3.887	5.571	3.286	0.532	0.875
20	71.53	-4.149	5.500	3.261	0.539	0.876
21	77.62	-4.637	5.350	3.435	0.545	0.872
22	84.77	-5.230	5.181	3.528	0.558	0.873

a) 振動容量型エレクトロメータの応答速度が遅いため、DCTC法では ϵ_∞ の正確な評価ができない。

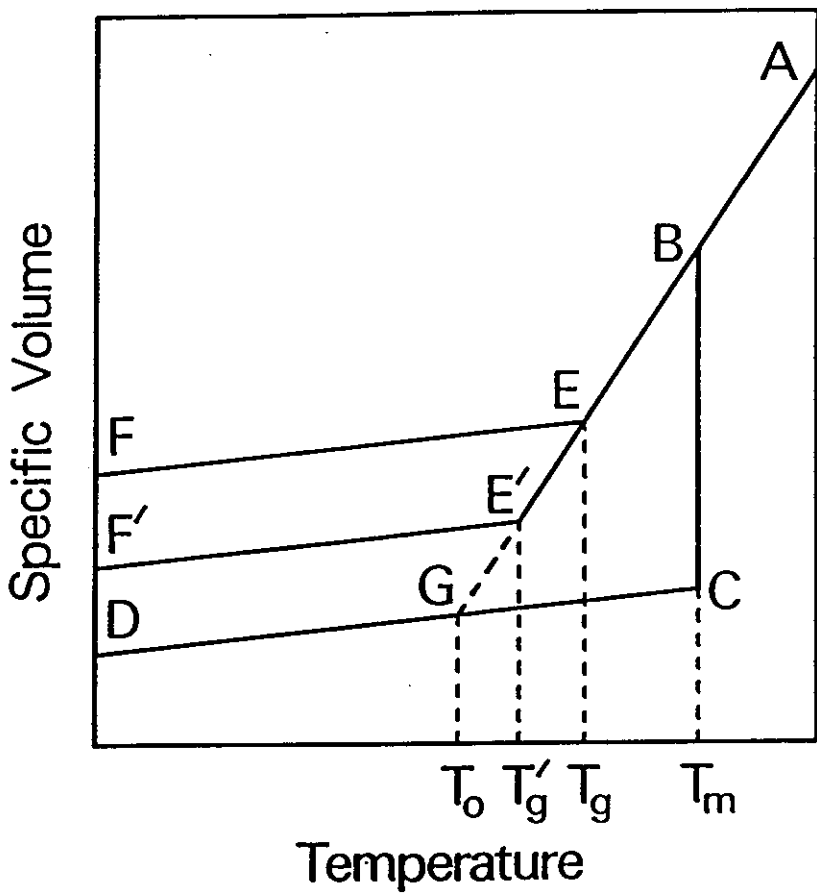


図5.1 物質の液体状態、過冷却液体状態、ガラス状態における比容の温度依存性の模式図。

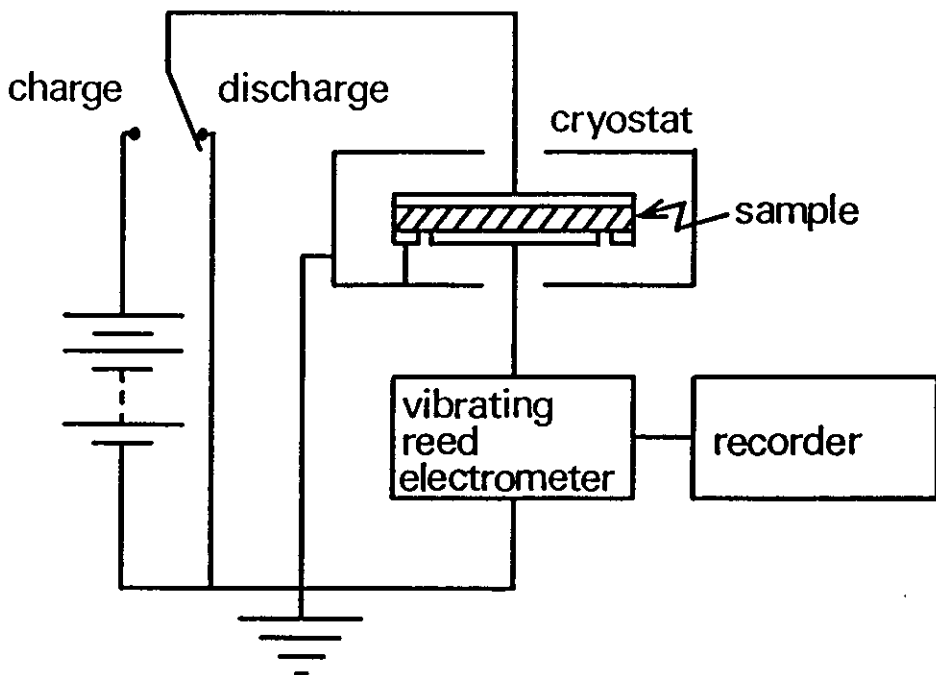


図5.2 DCTC測定装置のブロックダイアグラム。

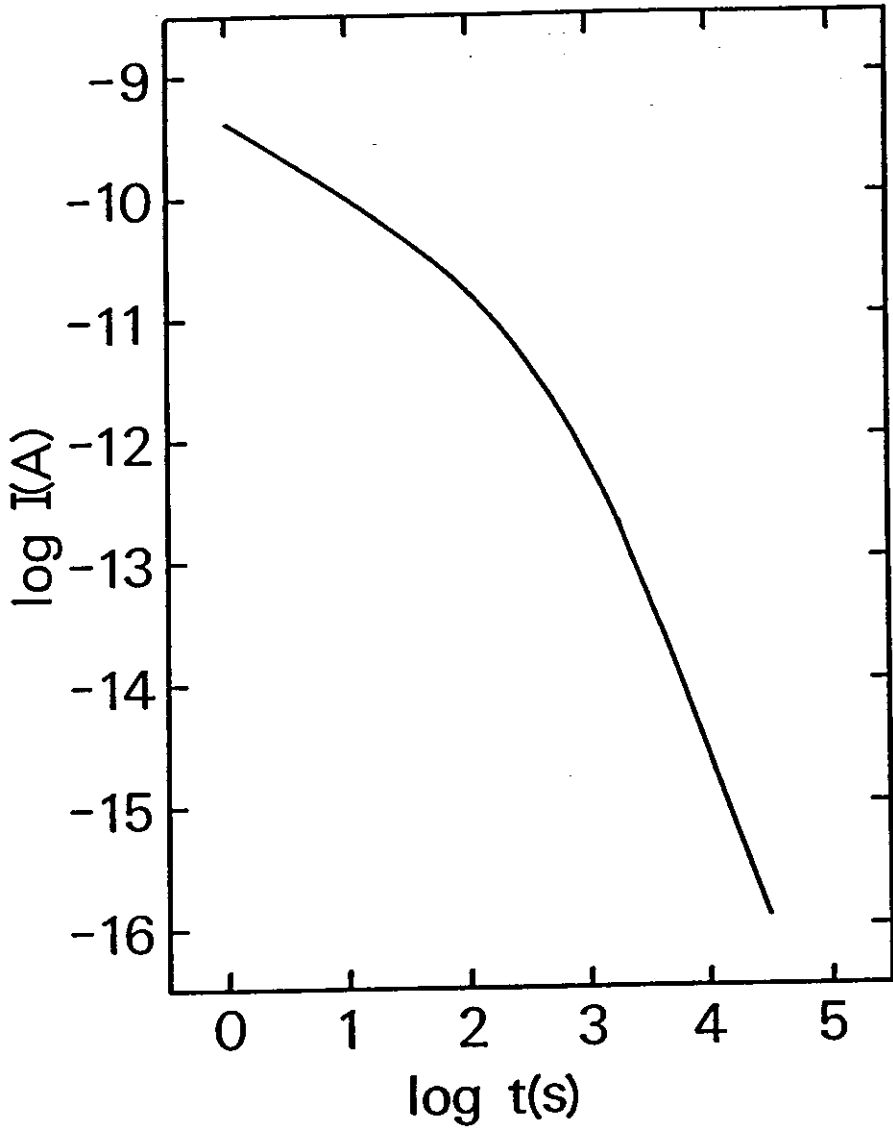


図5.3 30.98℃におけるPVAcの応答電流。

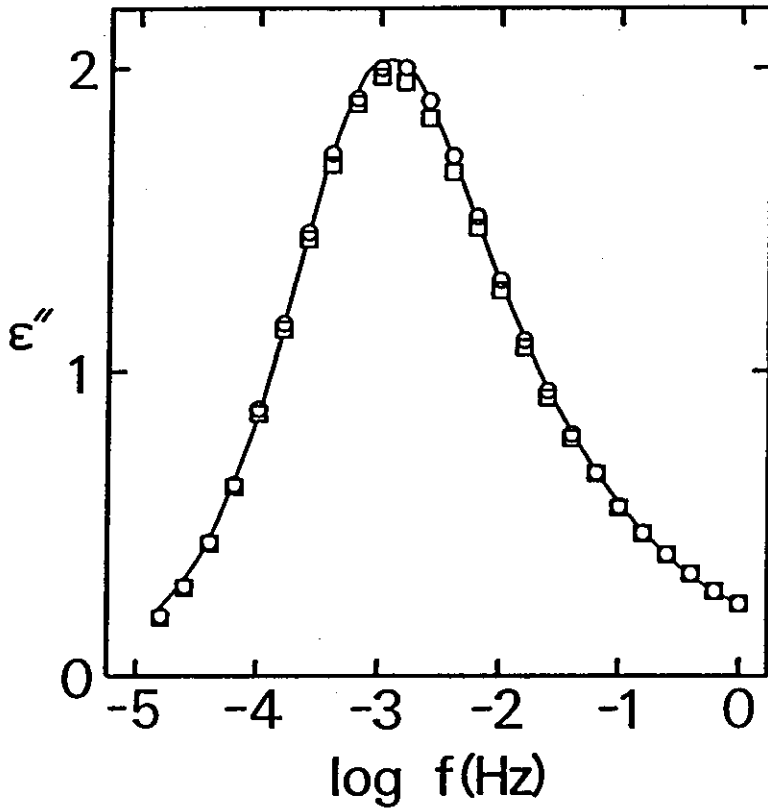


図5.4 30.98℃におけるPVAcの誘電吸収。○はこの温度で3日間熱処理した後に測定した値を表し、□は7日間の場合を表す。曲線は式(5.7)により計算した。

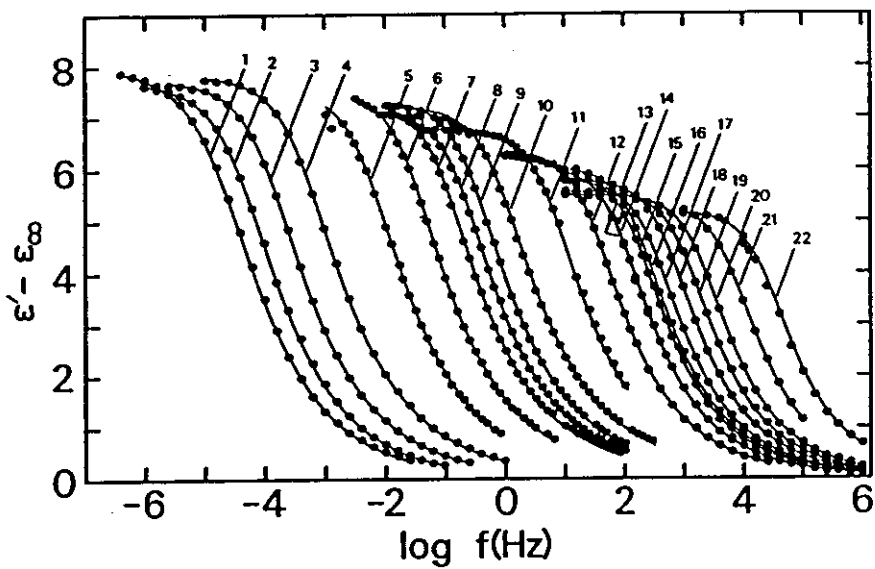


図5.5 各温度におけるPVAcの誘電分散。温度は表5. Iに掲げてある番号に対応している。曲線は式(5.7)により計算した。

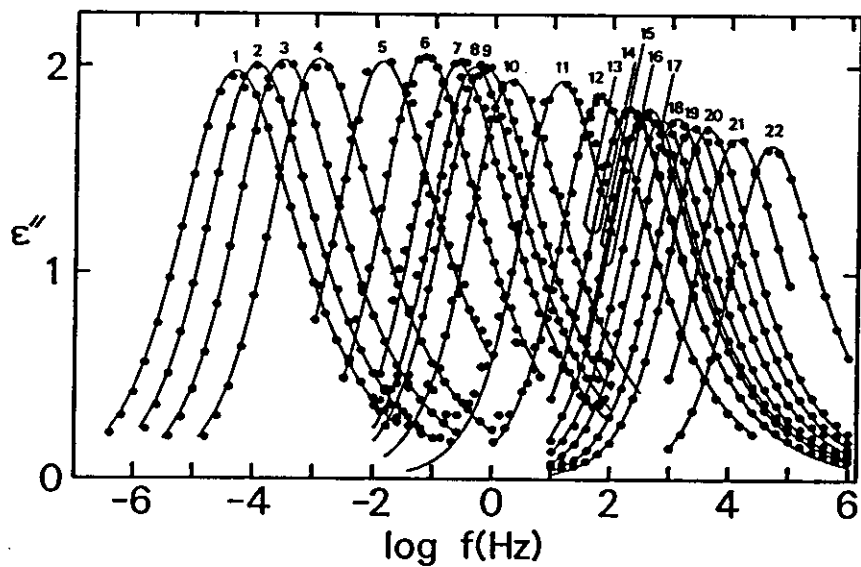


図5.6 各温度におけるPVAcの誘電吸収。温度は表5. Iに掲げてある番号に対応している。曲線は式(5.7)により計算した。

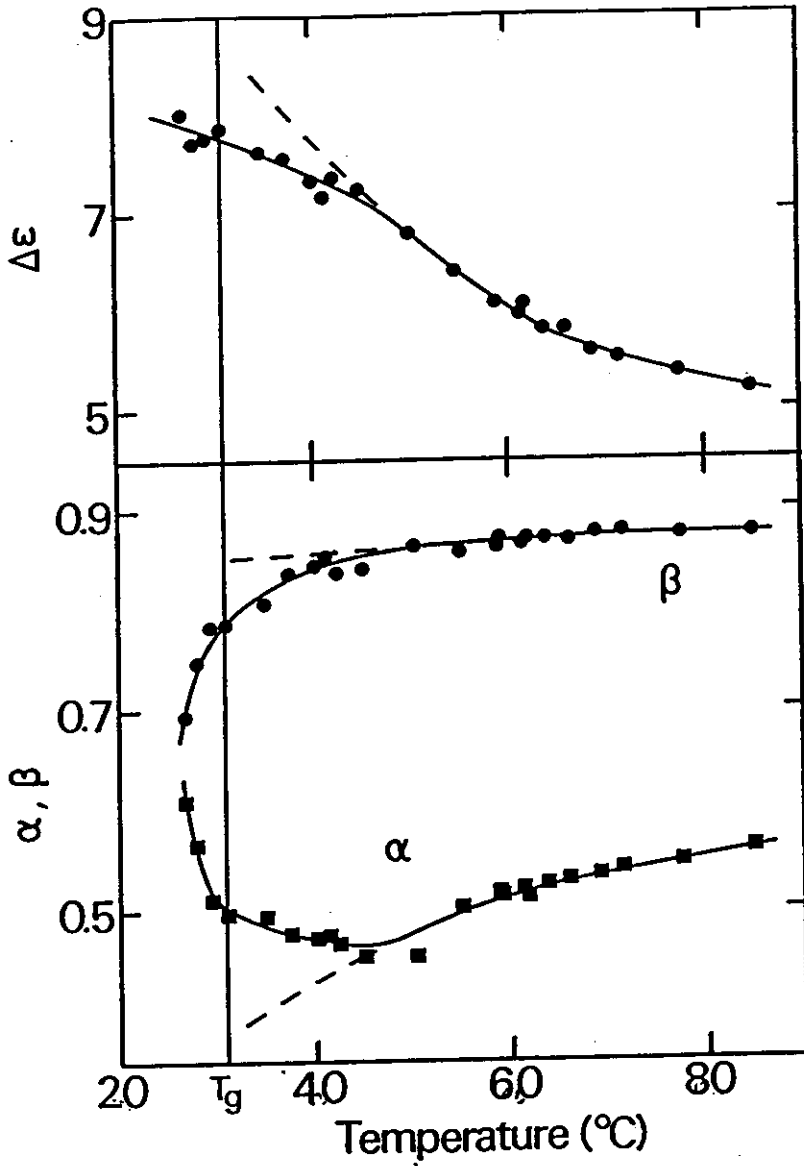


図5.7 α 、 β および $\Delta\varepsilon$ の温度依存性。

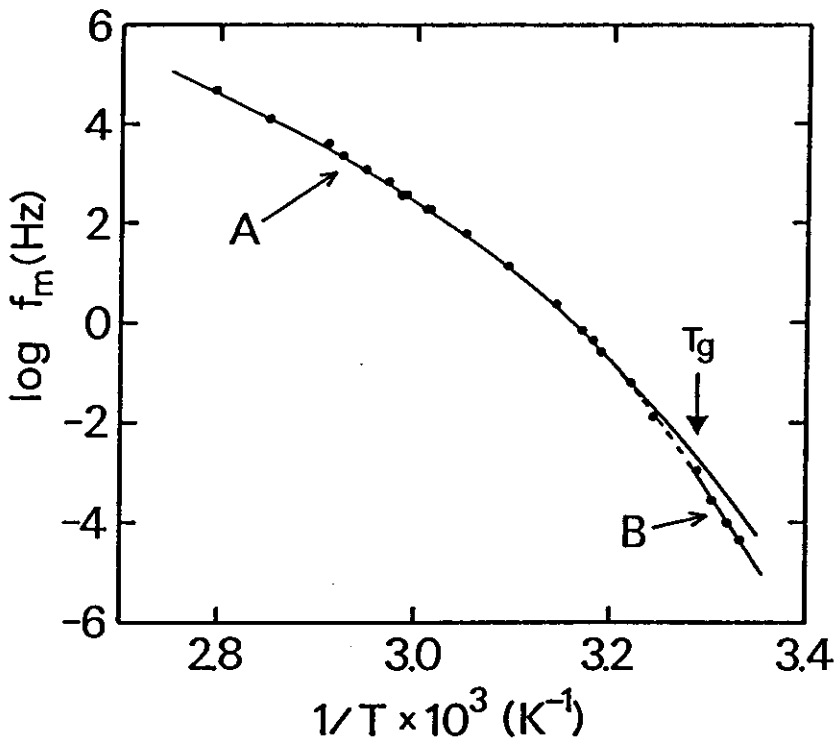


図5.8 $1/T$ に対する $\log f_m$ のプロット。曲線(A)および直線(B)はそれぞれ式(5.8)と式(5.9)によって表される。

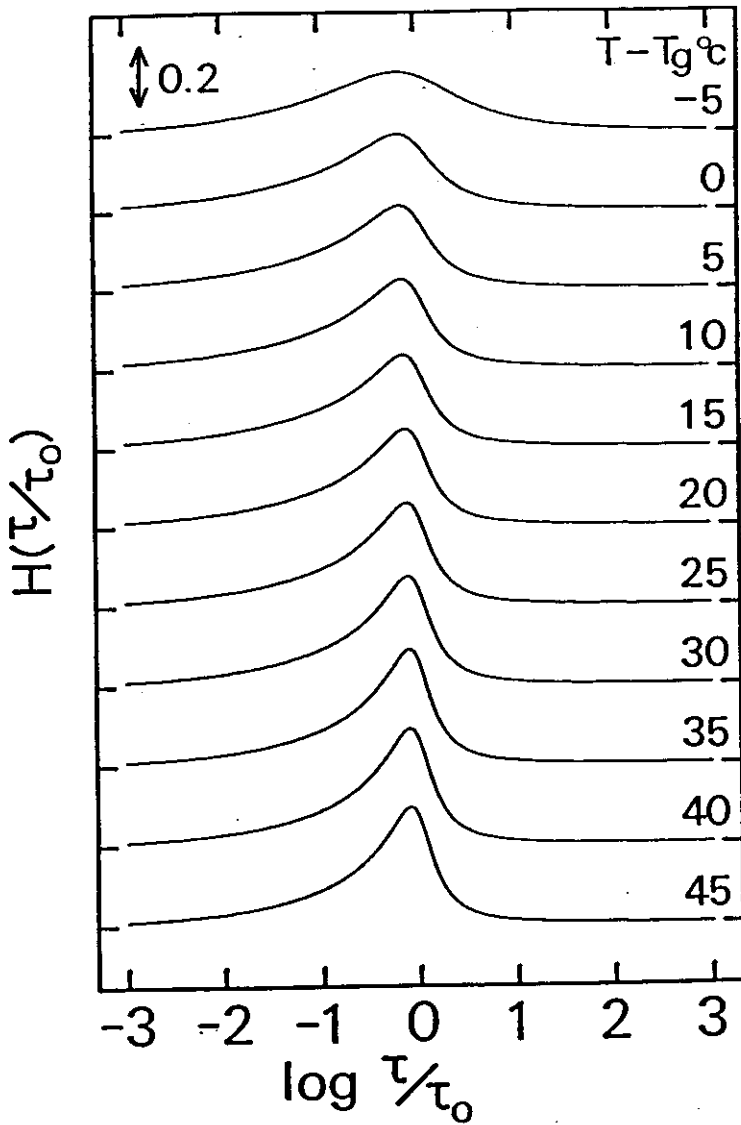


図5.9 誘電緩和時間分布の温度依存性。

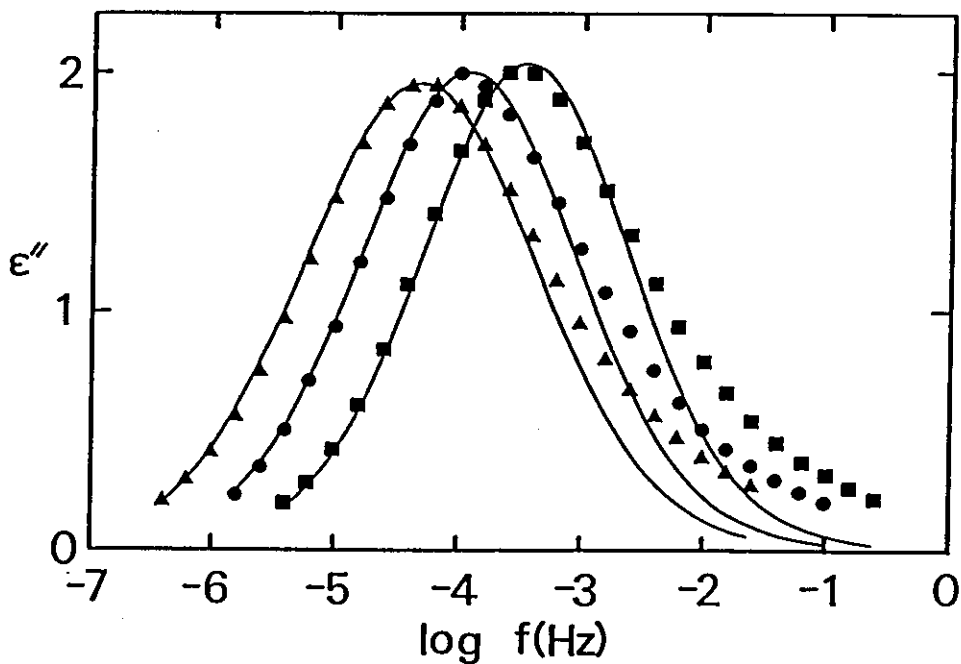


図5.10 ガラス転移温度以下のPVAcの誘電吸収。▲: 26.85℃; ●: 28.01℃; ■: 29.41℃。各曲線は式(5.13)によって計算した。その時使用したパラメータの値はそれぞれ $W=1.45, 1.30, 1.20 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta\epsilon_0=7.00, 6.70, 6.50$ である。

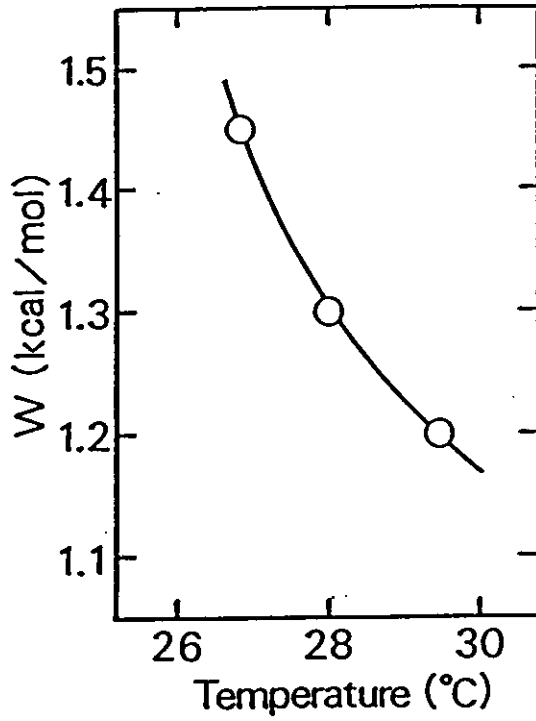


図5.11 Wの温度依存性。

第6章

総括

ガラス転移現象は、比容の温度依存性が特異性を示す現象として見いだされて以来、さまざまな角度から研究されてきた。特に高分子物質については、その工業的な用途に対する重要性和絡んでガラス転移温度に対する議論が避けられないため、ガラス転移現象の持つ意味は重要である。しかしその長い研究の歴史にもかかわらず、ガラス転移の本質についてはほとんど解明されていないと言ってよい。その最大の理由はガラス転移を分子レベルで観測した人が誰もいなかったためであると考えられる。

ガラス転移は熱力学的には平衡非平衡転移として理解されている。つまり冷却により分子運動の速度が小さくなり、観測にかかる時間内に平衡状態を実現できなくなるような温度がガラス転移温度と考えられている。それゆえ比容の温度依存性が変化する温度として定義されるガラス転移温度は冷却速度に依存し、非常に遅い速度で冷却した場合通常のタイムスケールでガラス転移を起こす温度には転移が見いだされなくなる。アモルファス高分子は結晶状態をとらないので、特にこのことを理解しやすい。それゆえアモルファス高分子を平衡状態を保ったまま冷却すれば、非平衡状態としてのガラス状態に移行しないので、この意味でガラス転移は見かけ上のものであると考えられているわけである。一方、平衡状態におけるアモルファス高分子の状態が分子運動のみでスケールされることが示唆されており、通常のタイムスケールの冷却においてある温度領域で非平衡状態としてのガラス状態に転移する原因は、分子運動の速度のスケージングのされ方がその温度領域で急激な温度勾配を持っているためであると考えられている。このようなスケージング則はWLF式として知られている。

ガラス転移温度領域では、物質を構成する分子が不規則に配置しているため、しばしば液体状態と同値に取り扱われる。しかし日常のタイムスケールでは各分子は止まっていると見なすことができるため、その意味では固体として取り扱う必要がある。ガラス転移が単なる平衡非平衡転移であるか、またはその裏に何か本質的な変化が隠されているかどうかは別にしても、通常のタイムスケールで見いだされるガラス転移

温度付近では、分子は乱れた配置をとりかつその運動は非常に遅い。ところが現在のところ規則性のない乱れを持つ分子配列を正確に同定することは難しい上、非常に遅い分子運動を正確に評価することもまた困難である。つまり今まではガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の特性を分子レベルで解明しようとしても、液体に対する手法も結晶固体に対する手法も使えなかったわけである。

本論文は、アモルファス高分子のガラス転移の本質を解明するために、 μHz 領域の分子運動を測定することができる装置を新たに開発し、通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の分子運動を正確に評価し、その領域における分子運動を分子レベルで議論した研究について述べたものである。研究の結果、超低周波数領域の分子運動を測定することが可能になり、またそれを用いたガラス転移温度領域におけるアモルファス高分子の分子運動の測定により、ガラス転移解明に関する重要な事柄がいくつか得られた。

第3章で述べたDCTC法により、永久電気双極子を持った分子の運動を μHz 領域で正確に測定できるようになった。これは、ガラス転移解明の重要な手段になるばかりでなく、樹脂製品やガラス製品などの経時変化などに対する研究にも有効であると考えられ、工業的にも重要な方法であると思われる。また μHz 領域における分子運動の測定は新しい分野であり、今後さまざまな分野で多くの研究が期待される。

第4章から得られた結果により、(B)型の極性を持ったアモルファス高分子の誘電緩和曲線の非対称的な広がり局所的な双極子構造と密接に関係していることがわかった。これは誘電緩和測定から得られる分子論的な情報がより緻密になる事を意味しており、高分子の分子構造の研究の上でたいへん重要なことである。

第5章から得られた結果は、ガラス転移現象に対する今までの理解を大幅に変えるものである。つまりアモルファス高分子においては、例え試料を平衡状態に保ちな

から冷却しても、従来ガラス転移温度と言われている温度領域で分子運動に変化が起きることがわかった。

ポリ酢酸ビニルの分子運動は、通常のタイムスケールで決定したガラス転移温度 T_g より 10°C 高い約 40°C より下の温度ではもはや WLF 式に従わない事がわかった。これは、 40°C 以下の高分子鎖の運動の素過程が、体積やエントロピーといった系の巨視的な熱力学的量で評価できる自由体積や配位エントロピーによって支配されるのではなくて、何か他の因子によって支配されていることを示唆している。

またポリ酢酸ビニルの誘電緩和時間スペクトルは約 40°C 以上の温度領域では非常に鋭く非対照的な形を持ちほとんど変化しないが、それ以下の温度では急激に変化し、非対称性が少ない平坦な形に移行することがわかった。これ分子運動の凍結には、例えば平衡状態を保っても、この温度を堺にして分子運動が急激に変化することを示唆している。

従来ガラス転移温度付近の分子運動の議論は温度時間換算則を使用した測定結果の上に展開されてきた。特にアモルファス高分子における研究としては、動的粘弾性測定による Hideshima らによるものが有名である。彼らは、ある一定の速度で試料を冷却した場合、つまり比容の温度依存性に変化が現れる場合について、分子運動をガラス転移温度よりかなり低い温度まで議論している。しかし本研究の結果からもわかるように、緩和時間スペクトルが変化するという事は、温度時間換算則が成り立たないことを意味している。実験条件における平衡状態と非平衡状態の違い、また局所的な運動のみを反映していると考えられる誘電緩和スペクトルと力学的スペクトルの違いもあり、本研究における議論と彼らの議論とを直接比較することはできないが、少なくともガラス転移温度領域における分子運動の議論に温度時間換算則を用いることは危険であると考えられる。

分子運動の凍結による非平衡状態としてのガラス状態は密度の揺らぎが大きいと考えられているので、分子運動も揺らいでいると考えられる。しかし統計力学が教えるところによれば、平衡状態に緩和する過程において各分子はエネルギーのやりとりをして運動は均一化され、平衡状態では分子運動の揺らぎが小さくなると考えられる。ところが本研究の結果、たとえ平衡状態でも40°C以下では分子運動の揺らぎが大きくなり、それは高分子鎖の運動の素過程に対するポテンシャル障壁の高さに分布があるとすると説明できることが分かった。

アモルファス高分子のガラス転移は単純な平衡非平衡転移ではなくて、分子運動の変化が起きる転移であることがわかった。その変化は比容の温度依存性には現れない。またそのような変化は約40°Cで始まることもわかった。この分子運動の変化は平衡状態においても現れるものであるので、見かけ上のものではない。つまり真の転移である。ゆえに40°C以下の温度領域におけるアモルファス高分子の状態は、従来の熔融状態とは区別して考えなければならない。それは一体どのようなカテゴリーに入るものであろうか。

従来の概念では、ガラス転移温度より高温側の熔融状態と低温側のガラス状態これら2つの状態における本質的な違いは、熔融状態は平衡状態であるのに対してガラス状態は非平衡状態である事と考えられてきた。本研究で見いだされたような分子運動が大きく揺らぐ状態は、非平衡状態特有のものであると考えられてきた。しかしその揺らぎが平衡状態においても存在するという事は、ガラス状態を非平衡状態としてのみ定義することができないことを示唆している。これはまた平衡状態にあるガラス状態という全く新しい概念を導入する必要があることを意味している。この場合ガラス状態と熔融状態の区別は分子運動の緩和時間分布の広がりによって判断する事ができる。つまり従来のガラス転移温度の定義は誤りであって、真のガラス転移温度は緩和時間分布の変化で定義されるべきであろう。

今後高分子以外の物質において同じような現象が起きるかどうかは重要な課題であるが、いずれにしてもアモルファス固体の本質に関わる重要な問題を投げかけるに違いない。

本研究が公表された後、本研究の結果を理論的に考察した研究がいくつかある。

Ngaiらは $\log f_{\beta}$ の温度依存性がWLF型からずれることと緩和時間分布が変化することは互いに無関係ではないと言っている。¹ 彼らの理論によれば、観測される平均的な緩和時間 τ^* ($= 1 / 2 \pi f_{\beta}$) は

$$\tau^* = [(1 - n) \omega_c^n \tau_0]^{\frac{1}{n-1}} \quad (5.14)$$

で表される。ここで $1 - n$ はWW式におけるパラメータ γ 、 τ_0 は従来の自由体積理論や配位エントロピー理論などで使われている緩和時間である。つまり式(5.14)は観測される f_{β} の温度依存性は緩和時間分布が変化すれば $1 / 2 \pi \tau_0$ で予想される値からずれることを示している。彼らは本章における実験結果の誘電吸収の形から n の値を決定し式(5.14)に代入すると、図5.8のプロットを良く説明できることを示した。

一方Edwards²は、棒状分子の分子運動を理論的に取り扱い、高分子鎖の分子運動がガラス転移温度領域で変化することを予測している。その理論によれば、 T_g より十分高温では高分子鎖の運動はおもに鎖に垂直な成分を持っているのに対し、温度が低くなり自由体積が小さくなると鎖の方向の成分が支配的な運動(レピュテーションモード)に変化する。彼は拡散定数を

$$D \sim (T - T_g) \xi \quad (5.15)$$

で表すと、高温では $\epsilon = 1$ となるがガラス転移温度領域では $\epsilon > 1$ となるため緩和時間の温度依存性がWLF型からずれるはずであると言っている。本研究の結果はこの理論の予測を定性的に支持しているようである。

参考文献

- 1 K. L. Ngai et al., 発表予定のこと.
- 2 S. F. Edwards, 私信.

付録

§ A - 1 誘電緩和基礎論

一般に温度、応力、電場などの外的条件を一定にした系を十分長い時間放置すると、その系は外的条件と釣り合った熱平衡状態になる。いま外的条件の1つあるいは複数を変化して異なる値で一定にした時、系は新しい外的条件によって記述される熱平衡状態に向いある有限な速度で変化する。この過程を緩和現象という。

熱平衡状態にある系は、上に述べたような外的条件を表す外部変数だけでその状態を記述することができるが、緩和過程にある系はそれだけでは記述できず、なにか新しく平衡状態からのずれを記述する内部変数を導入する必要がある。それをオーダーパラメータと呼ぶ。

ここでは、緩和過程にある非平衡状態を1つのオーダーパラメータ ξ で記述できる場合を考える。平衡状態では ξ はすべての外部変数で定まるある値 ξ_0 を持つ。すなわち

$$\xi_0 = \xi_0(T, X, E) \quad (\text{A.1})$$

ここでTは温度、Xは応力、Eは電場表わす。もちろんこれら以外に外部変数を考えてもよい(たとえば磁場など)。緩和過程にある系では ξ は ξ_0 からずれていて、ある有限な時間をかけて ξ_0 に近づく。いま最も簡単な場合として ξ の変化する速さが ξ_0 からのずれに比例すると仮定する。すると、比例定数をkとすれば

$$\frac{d\xi}{dt} = -k(\xi - \xi_0) \quad (\text{A.2})$$

という式が成立する。式 (A. 2) の意味からすると、 k は平衡に近づく速さを表す速度定数である。一般には $\tau = \frac{1}{k}$ で定義される時間を緩和時間と呼び、緩和にかかる時間を表す量として用いられる。この τ で式 (A. 2) を書きなおせば、

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi - \xi_0}{\tau} \quad (\text{A. 3})$$

となる。 $t = 0$ で $\xi = \xi_1$ として式 (A. 3) を積分すれば、

$$\xi = \xi_1 e^{-\frac{t}{\tau}} + \xi_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (\text{A. 4})$$

となる。式 (A. 4) は、その第2項からわかるように、式 (A. 2) の仮定の下では系は指数関数的に ξ_0 へ近付くことを示している。 $1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$ は系の応答関数と呼ばれる。

一般的には式 (A. 2) による仮定が成り立つとはかぎらないので、一般的応答関数 $\Psi(t)$ を導入する。ただし $\Psi(t)$ は $\Psi(0) = 0$ 、 $\Psi(\infty) = 1$ 、となるような関数であり、式 (A. 4) における $1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$ も同じ性質をしている。そして式 (A. 4) は

$$\xi = \xi_1 (1 - \Psi(t)) + \xi_0 \Psi(t) \quad (\text{A. 5})$$

と一般化される。

有極性分子（永久双極子を持った分子）を含む等方的な誘電体を考える。各双極子は絶えず熱運動をしていてでたらめな方向へ向おうとするので、その誘電体を外部電場がない状態で十分長い時間放置すれば、誘電体の分極がゼロという平衡状態になる。誘電体に一定の電場がかけられた場合、全双極子の平均的方向は熱運動に逆らって少しだけ電場の方向に傾こうとする。しかし各有極性分子はまわりの分子や溶媒などから一般的な意味での粘性抵抗を受けるので、すぐには電場の方向へは配向できない。十分時間がたてば一定の大きさの分極を生じて平衡状態になる。この過程はやはり緩和現象である。

このような双極子の配向緩和（現象論的には分極緩和）を考える場合は、外部変数として電場 \vec{E} を考えればよい。系の平衡からのずれは分極 \vec{P} で記述できるので、それをオーダーパラメータとして考える。但し等方的な誘電体を考えているので、外部電場 \vec{E} と分極 \vec{P} の向きは常に同じであるから、それぞれの大きさのみを考えればよい。外部電場がない状態で十分長い時間系を放置すれば、系が特別な構造をとらないかぎり $P = 0$ である。このような系に対して $t = 0$ で $E = E_0$ の一定の大きさの電場（ステップ電場）をかけた時のことを考えよう。式 (A. 5) における ϵ_1 は $P(0)$ で置き換えられ、ここでは $P(0) = 0$ である。また十分に時間がたった時の分極を $P(\infty)$ とすれば、それは E_0 存在下における平衡状態を表すので、 $P(\infty)$ が ϵ_0 に相当する。よって双極子配向緩和過程に対しては

$$P(t) = P(\infty) \Psi(t) \quad (\text{A. 6})$$

と書ける。式 (A. 6) は分極の時間変化が $\Psi(t)$ という関数で特徴づけられることを示している。

実際の誘電体における分極は、式 (A. 6) で記述されるような緩和効果を伴う部分と電場に対して全く遅れがない (または測定のタイムスケールに比べて緩和が十分に速い) 部分の2つに分けられる。後者を P_0 とすれば、全分極は

$$P(t) = P_0 + P(\infty) \Psi(t) \quad (\text{A.7})$$

で表わされる。 P_0 に寄与する系の誘電率 (比誘電率) を ϵ_∞ 、 $P(\infty)$ に寄与する誘電率を $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ 、また真空の誘電率を ϵ_0 とすれば、

$$P_0 = \epsilon_0 \epsilon_\infty E_0$$

$$P(\infty) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0 \quad (\text{A.8})$$

であるので、誘電体内の電束密度 (電気変位) $D(t)$ は

$$D(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Psi(t)] E_0 \quad (\text{A.9})$$

となる。式 (A. 9) はステップ電場をかけた後に観測される系の誘電率 $\frac{D(t)}{\epsilon_0 E_0}$ が $\Psi(t)$ という緩和効果に伴う時間依存性を持っていることを示しており、これが誘電緩和と呼ばれるゆえんである。

線型誘電体であれば、異なる時刻に加えられた電場による電束密度は重ね合せられる。 $t_i \leq t$ なる時刻につぎつぎと加えられた電場 E_i が存在するときの電束密度 $D(t)$ は式 (A. 9) より

$$D(t) = \sum_{t_i = -\infty}^{t_i = t} \epsilon_0 [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Psi(t - t_i)] E_i \quad (A.10)$$

で表わされる。したがって、連続した電場の変化 $E(t)$ に対しては、

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^t \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \Psi(t-s) \frac{dE}{ds} ds \quad (A.11)$$

となる。式 (A. 11) は部分積分により

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \Psi(t-s) E(s) ds \quad (A.12)$$

となり、式 (A. 12) の右辺第2項は時刻 t より前の電場による全履歴の効果を表している。 $\Psi(t)$ は $\Psi(\infty) = 0$ であるような減衰関数で、式 (A. 2) のような仮定の下では

$$\Psi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (A.13)$$

によって与えられる。式 (A. 12) を t で微分して式 (A. 13) を利用すると、系の電束密度に対して次のような微分方程式が得られる。

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) \quad (\text{A.14})$$

$E(t) = E_a e^{j\omega t}$ の実部で表されるような交番電場に対して位相差 δ で電束密度 $D(t) = D_a e^{j\omega(t-\delta)}$ が生じるような特別な場合は、式 (A.14) の解は

$$\frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} = \epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{A.15})$$

と書くことができ、これを Debye の分散式¹ という。複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ は

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{A.16})$$

であるので、式 (A.15) を実部と虚部に分ければ、

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{A.17})$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (\text{A.18})$$

となる。 $\epsilon'(\omega)$ は誘電分散といい誘電率の周波数依存性を表す。また $\epsilon''(\omega)$ は誘電吸収と呼ばれ、誘電体内に於ける電氣的エネルギーの損失を表す。誘電率は誘電体内に蓄えられる電氣的エネルギーを表すので、比 $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ は散逸係数と呼ばれ、位相差 δ と

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{A.19})$$

という関係で結ばれている。このエネルギー損失は有極性分子がそのまわりから受ける粘性のために与えられた電氣的エネルギーが力学的エネルギーをへて系に散逸されるために起る。また誘電率の緩和に寄与する部分 $\Delta \epsilon = \epsilon_S - \epsilon_\infty$ は誘電緩和強度を表し、 $\epsilon''(\omega)$ の下の部分の面積に等しい。

$$\Delta \epsilon(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln \omega) \quad (\text{A.20})$$

式(A.17)と式(A.18)の特徴を図A.1に示す。このような複素誘電率の振舞は双極子の配向過程が指数関数的であるという仮定の下に得られた直接的結果である。多くの極性液体に対する測定値はこの理論式でよく説明できるが、第2章で述べてあるようにアモルファス高分子にはこの式を直接応用することはできなくて、たとえば $\epsilon''(\omega)$ は一般に図A.1で描かれているよりもつぶれた形になる。しかし Debyeの分散式は誘電緩和を用いて分子運動を研究するうえで最も基本的な式である。複素誘電率の周波数依存性を測定すれば、図A.1に示すように $\epsilon''(\omega)$ の極大を与える周波数 $\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}$ から有極性分子の分子運動を定量的に検討することができるし、また § 2-6 に示してあるように $\Delta \epsilon$ からは分子の双極子モーメントの大きさと分子構造に関する知見が得られるからである。Debyeの分散式からのずれに対する議論は § 2-7 にて行なっている。

複数の緩和過程が同時に存在するときは、議論はより複雑になる。しかし各緩和過程が独立でしかも速度のスケールが大きく異なっていれば、各過程を容易に分離することができる。その場合の緩和時間と緩和強度の関係を図A.2にまとめておく。

§ A-2 ミクロブラウン運動の素過程

Mashimoら^{2,3}は希薄溶液中における(b)型の双極子を持った高分子による誘電的挙動の素過程をクランクシャフト運動とみなし、これにKramersのブラウン粒子の拡散速度定数に対する理論⁴を回転拡散へ拡張したものを適用して、定性的にも定量的にも(b)型の双極子緩和過程をうまく説明できることを示した。Kramersによれば、ポテンシャル障壁の高さ E^* で仕切られた2準位系の間をブラウン粒子が拡散するとき、その速度定数 k は

$$k = \frac{1}{2\pi m} \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{4}\xi^2 + m\gamma_B\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\xi \right] e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (\text{A.21})$$

で与えられる。ここで m は粒子の質量、 γ_A は粒子が反応前に存在するポテンシャルの極小付近の形を表すパラメータ、 γ_B はポテンシャル障壁の頂上付近の形を表すパラメータ、 ξ は粒子がポテンシャル障壁を越える時に受ける摩擦の大きさを表す係数、 k_B はボルツマン定数、そして T は絶対温度である。式(A.21)において ξ が $4m\gamma_B$ に比べて充分大きい場合は

$$k = \left[(\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}} / 2\pi \xi \right] e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (\text{A.22})$$

の形に書換えられる。いま軸のまわりに回転する原子団の中の1つの運動単位 i が軸から r_i だけ離れていて、まわりから ξ_i の摩擦摩擦を受けるとすれば、式(A.22)からクランクシャフト運動の回転速度定数 k_C に対して

$$k_C = [(\gamma_A \gamma_B)^2 / (2 \pi \sum_i \xi_i r_i^2)] e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (\text{A.23})$$

が得られる。運動単位 i が媒質から受ける摩擦がStokes則に従うとすれば

$$\xi_i = 6 \pi a \eta_0 \quad (\text{A.24})$$

とおいてもよいであろう。ここで a は運動単位の半径、 η_0 は媒質の粘度である。結局クラックシャフト運動に対する緩和時間 $\tau_C (= \frac{1}{k_C})$ として

$$\tau_C = [(12 \pi^2 a \sum_i r_i^2) / (\gamma_A \gamma_B)^2] \eta_0 e^{-\frac{E^*}{k_B T}} \quad (\text{A.25})$$

が得られる。

Mashimo¹⁸ は (b) 型の双極子を持ったビニル系高分子の溶液の誘電緩和時間の温度依存が、溶媒の粘度 η_0 として

$$\eta_0 = A e^{\frac{\Delta H_\eta}{k_B T}} \quad (\text{A.26})$$

を採用すれば式 (A. 25) で説明できることを示した。ここで A は定数、 ΔH_η は溶媒の粘性の活性化エネルギーである。また式 (A. 25) は、このような緩和時間が溶媒の粘度に比例するという実験結果とよく対応している。

§ A-3 自由体積理論 1

CohenとTurnbull^{5,6}はセグメントが移動するためにはその大きさに見合った空孔が存在しなければならないという考えに立って、そのような空孔ができる確率を計算した。そのような確率がミクロブラウン運動の緩和時間を支配しているものと考えられる。ある大きさの空孔は、系全体の体積から分子自身が占める体積を引いた残りである自由体積の揺らぎによって生ずるのであろう。1つのセグメント当りの平均自由体積を v_f とすると、揺らぎによって体積 v の空孔が現れる確率 $p(v)$ は

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v}{v_f}\right) \quad (\text{A.27})$$

で与えられる。ここで γ は自由体積のオーバーラップを表す1のオーダーのパラメータである。セグメントの移動度は、セグメントの移動に要する必要最小限の体積 v^* より v が大きいという確率に比例する。それを $p(v^*)$ とすれば

$$p(v^*) = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (\text{A.28})$$

と表されるので、セグメントのミクロブラウン運動に対する抵抗係数 ζ は

$$\zeta = \zeta_0 \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \quad (\text{A.29})$$

と考えてよい。いま自由体積分率として

$$\alpha(T) = \frac{V_f}{\gamma V^*} \quad (\text{A.30})$$

を定義する。 $\alpha(T)$ の温度係数を κ とすると、第2章で述べているように比容が温度の1次関数となるので、 T_g を基準にして

$$\alpha(T) = \alpha(T_g) + \kappa(T - T_g) \quad (\text{A.31})$$

と書くことができる。式(A.29)と式(A.31)により、 τ が緩和時間に比例するとすれば

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = (\log e) \frac{-\left(\frac{1}{\alpha(T_g)}\right)(T - T_g)}{\frac{\alpha(T_g)}{\kappa} + (T - T_g)} \quad (\text{A.32})$$

が得られ、これは式(2.5)と同じ形をしている。つまりCohenとTurnbullの自由体積理論は、 T_g 以上におけるWLF型の緩和時間の振舞を温度に対する体積の1次関数的減少によって説明できることを示している。また式(A.32)が有効であることは、系の微視的な性質であるミクロブラウン運動の緩和時間が巨視的な性質と直接結びついていることを示唆している。

§ A-4 自由体積理論 2

MashimoはCohenとTurnbullの自由体積理論をKramersの反応速度定数の理論に組み入れ、アモルファス高分子のミクロブラウン運動の素過程にクランクシャフト運動

を仮定すると、 T_g 以上における誘電緩和時間の温度依存性を定量的に説明できることを示した。⁷ 高摩擦の極限におけるKramersの反応速度定数 k はクラックシャフト運動に対しては式 (A. 23) の様に

$$k = [(\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}} / (2 \pi \xi r_0^2)] \exp \left(\frac{-E^*}{k_B T} \right) \quad (\text{A. 33})$$

で与えられる。パラメータの意味は式 (A. 23) と同じであるが、ここでは軸を中心に回転する原子団を1つのまとまりと考える。CohenとTurnbullによれば、液体の自己拡散係数は

$$D = g a^* u \cdot \exp \left(\frac{-b v^*}{v_f} \right) \quad (\text{A. 34})$$

で与えられる。ここで g は分子構造の幾何学的因子、 a^* は球形分子の直径、 u は拡散速度、 b はオーバーラップパラメータ、 v^* は臨界体積そして v_f は平均自由体積である。一方自己拡散係数はEinsteinの関係式

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (\text{A. 35})$$

で与えられるから、摩擦係数 ξ は式 (A. 34) および式 (A. 35) より

$$\xi = k_B T g^{-1} a^{*-1} u^{-1} \cdot \exp \left(\frac{b v^*}{v_f} \right) \quad (\text{A. 36})$$

と表される。この式を式 (A. 33) に使うとすれば、 u は軸のまわりの回転運動にたいする慣性モーメントを I とすれば

$$u = r_0 [k_B T / (2\pi I)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A. 37})$$

となる。ここで $g = 1$ とした。一方クランクシャフト運動が 3 つの極小を持った 3 回転ポテンシャル (状態 1、2、3 を持ち、極小におけるエネルギーは $E_1 = E_2 > E_3$) 内の転移 ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) で表されるとすると、観測される緩和時間 τ_{\blacksquare} は

$$\tau_{\blacksquare} = \frac{X}{k_{12}} \quad (\text{A. 38})$$

となることが知られている。ここで k_{12} は状態 1 から状態 2 へ転移するときの速度定数であり、 x は $\frac{1}{3} \leq x \leq 1$ なる定数である。 k に対して k_{12} を採用すれば誘電吸収を与える $f_{\blacksquare} (= \frac{1}{2\pi\tau_{\blacksquare}})$ は、式 (A. 33)、(A. 36)、(A. 37) より

$$f_{\blacksquare} = X T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E^*}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-V^*}{V_f}\right) \quad (\text{A. 39})$$

$$X = a^* \left[(\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}} / (4\pi^2 x r_0) \right] (2\pi I k_B)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A. 40})$$

となる。

純粋なアモルファス高分子では自由体積分率は次のように定義される。

$$\alpha(T) = \frac{V_f}{V^*} = \frac{\rho^*}{\rho} - 1 \quad (\text{A.41})$$

ここで、 ρ は温度 T における密度、 ρ^* は臨界体積の逆数である。 T_g 以上の温度では密度は一般的に次の式により得られる。

$$\rho^{-1} = \rho_{T_g}^{-1} + \sigma(T - T_g) \quad (\text{A.42})$$

ここで、 ρ_{T_g} は T_g における密度、 σ は定数である。よって $\alpha(T)$ は

$$\alpha(T) = \alpha(T_g) + \kappa(T_g)(T - T_g) \quad (\text{A.43})$$

$$\kappa(T_g) = [1 + \alpha(T_g)] \sigma \rho_{T_g} \quad (\text{A.44})$$

と表すことができる。

最近の研究によると、 T_g における誘電吸収の最大を与える周波数の対数 $\log f_{\square}$ は -3 であるという報告があるので、これを基準に採用すれば式(A.39)、(A.41)、(A.43)から $\alpha(T_g)$ に対する表式として次の式が得られる。

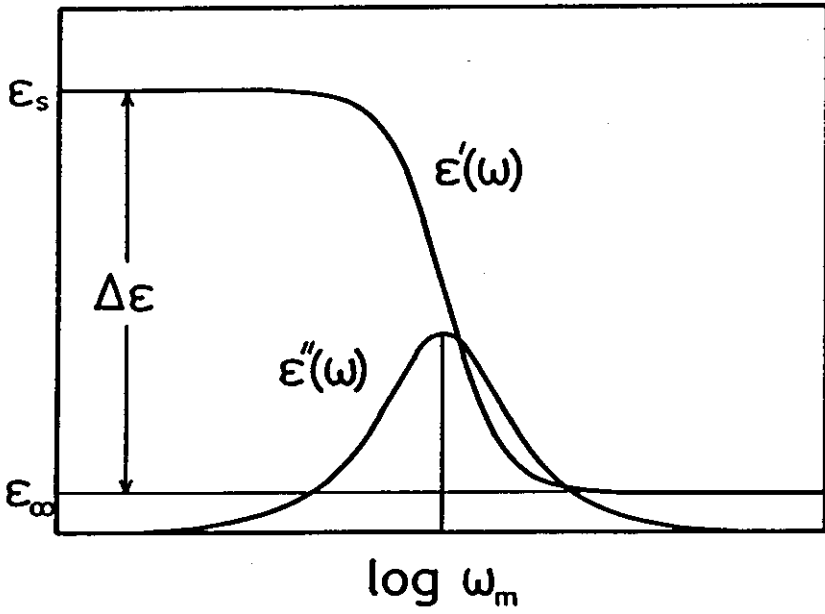
$$\alpha(T_g) = 0.4343 \left\{ \log \left[X T_g^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E^*}{k_B T_g}\right) \right] + 3 \right\}^{-1} \quad (\text{A.45})$$

結局 f_{\square} の温度依存性は次のようになる。

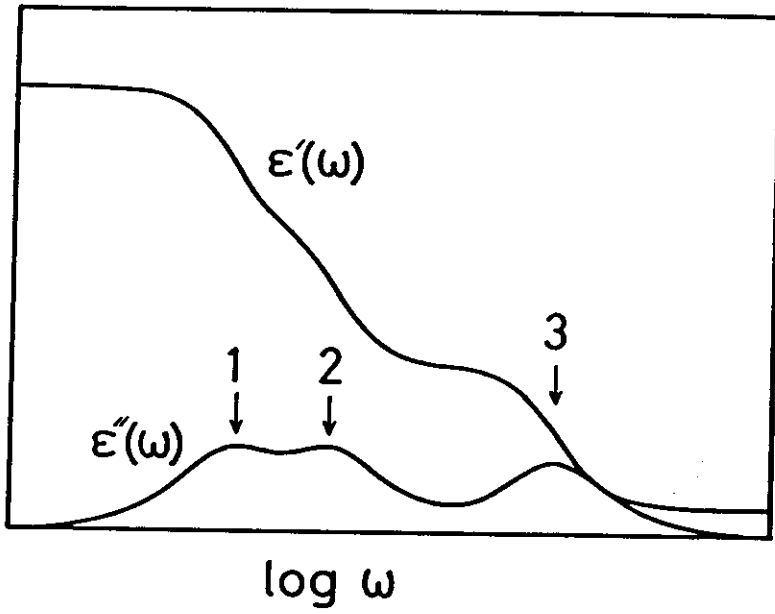
$$\log f_{\square} = \log \left[X T^{-\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-E^*}{k_B T} \right) \right] - 0.4343 \left[\alpha (T_g) + \kappa (T_g) (T - T_g) \right]^{-1} \quad (\text{A.46})$$

参考文献

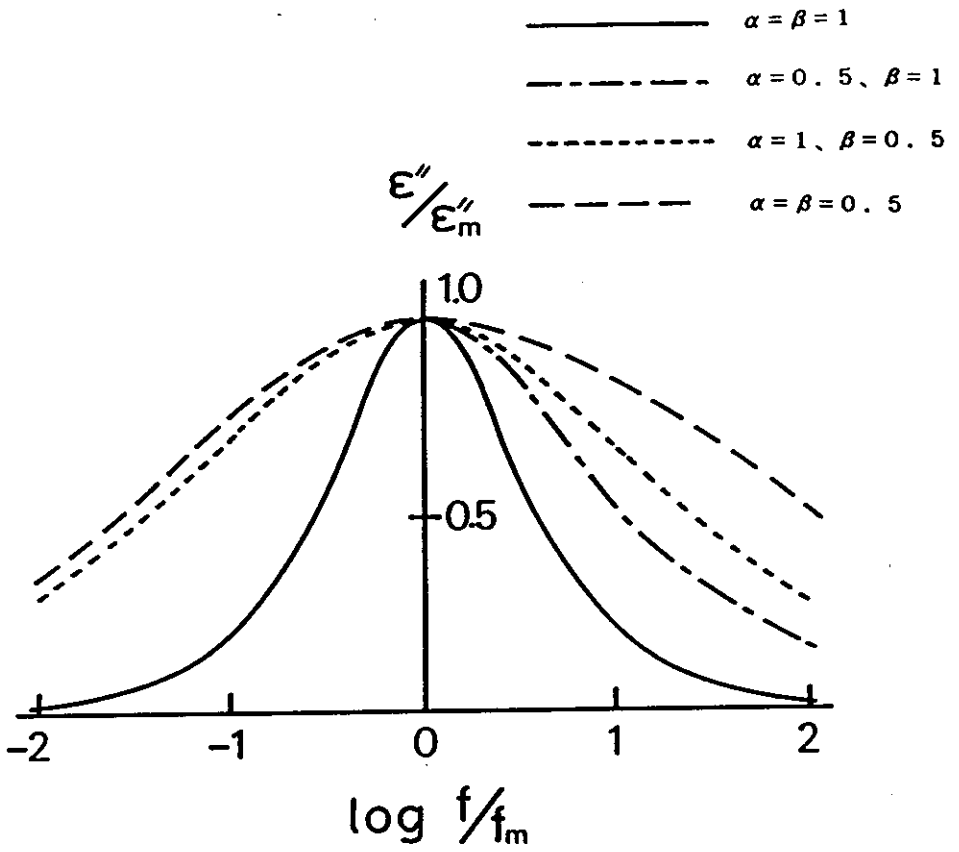
1. P. J. W. Debye, "Topics in Chemical Physics" (Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1962).
2. S. Mashimo, *Macromolecules*, **9**, 91 (1976).
3. 岩佐 保男、"博士論文" (早稲田大学、東京、1977)。
4. H. A. Kramers, *Physica (Utrecht)*, **7**, 284 (1940).
5. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
6. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961).
7. S. Mashimo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 231 (1981).



図A-1 Debye型の誘電緩和の周波数分散。各パラメータの意味を図示してある。



図A-2 ある観測周波数領域に3つの緩和過程が独立に存在する場合の例。



図A-3 Havriliak-Negamiの式が示す誘電緩和の周波数分散の虚数部分。パラメータ α と β の変化に対する吸収曲線の変化を示してある。

研究業績

I. 発表論文

1. S. Mashimo, R. Nozaki, and R.N. Work, "Temperature coefficient of the dipole moment of poly(4-chlorostyrene, 4-methylstyrene) copolymers in benzene solutions", J. Chem. Phys., 77, 2663 (1982).
2. S. Mashimo, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Takeishi, "Dielectric relaxation of poly(vinyl acetate)", J. Chem. Phys., 77, 6259 (1982).
3. R. Nozaki, S. Yagihara, S. Takeishi, and S. Mashimo, "Evaluation of Dielectric Permittivity by DC Transient Current Method", Proc. Fac. Sci. Tokai Univ., 17, 141 (1983).
4. S. Takeishi, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Mashimo, "Dielectric relaxation measurements in the ultralow frequency region", Rev. Sci. Instrum., 54, 639 (1983).
5. S. Yagihara, R. Nozaki, S. Takeishi, and S. Mashimo, "Evaluation of dielectric permittivity by dc transient current", J. Chem. Phys., 79, 2419 (1983).
6. R. Nozaki, S. Yagihara, S. Takeishi, and S. Mashimo, "Dielectric Relaxation of Poly(vinyl acetate) below Glass Transition Temperature", Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., 26, 445 (1983).
- 7.* S. Yagihara, R. Nozaki, S. Mashimo, and K. Hikichi, "Elementary Processes in Side-Chain Motions of Poly(α -amino acids)", Macromolecules, 17, 2700 (1984).
- 8.* S. Yagihara, R. Nozaki, S. Mashimo, and K. Higasi, "DIELECTRIC RELAXATION OF 1-PROPANOL IN 1,4-DIOXANE AND CYCLOHEXANE", Chem. Lett.,

1985, 137 (1985).

9. R. Nozaki and S. Mashimo, "Anomalous dielectric behavior of poly(vinyl acetate) below glass transition temperature", J. Chem. Phys., 84, 3575 (1986).
10. * K. Imamatsu, R. Nozaki, S. Yagihara, S. Mashimo, and M. Hashimoto, "Evaluation of dielectric relaxation spectrum of phospholipids in solution by time domain reflectometry", J. Chem. Phys., 84, 6511 (1986).
11. R. Nozaki and S. Mashimo, "Dielectric relaxation measurements of poly(vinyl acetate) in glassy state using the frequency range 10^{-6} - 10^6 Hz", J. Chem. Phys., to be published.

*) 本論文には直接関係ないもの。

II. 研究発表

1. 野嵯 龍介、真下 悟、R. N. Work、"共重合高分子鎖上の双極子相関"、日本物理学会第37回年会、横浜、1982年3月。
2. 野嵯 龍介、八木原 晋、武石 勝治、真下 悟、"ポリ酢酸ビニルの局所構造と誘電緩和スペクトル"、日本物理学会第38回年会、東京、1983年3月。
3. 八木原 晋、野嵯 龍介、武石 勝治、真下 悟、"吸収電流を用いた誘電緩和パラメーターの評価"、日本物理学会第38回年会、東京、1983年3月。
4. 野嵯 龍介、八木原 晋、武石 勝治、真下 悟、"ガラス転移温度以下におけるポリ酢酸ビニルの分子運動"、日本物理学会1983年秋の分科会、岡山、1983年10月。
5. * 八木原 晋、野嵯 龍介、武石 勝治、真下 悟、"TDR法を適用した双極子相関の研究"、日本物理学会1983年秋の分科会、岡山、1983年10月。
6. * 野嵯 龍介、八木原 晋、真下 悟、"GHz領域の固体TDR"、日本物理学会第39回年会、福岡、1984年4月。
7. * 八木原 晋、野嵯 龍介、真下 悟、"TDR法によるポリアミノ酸側鎖の分子運動の研究"、日本物理学会第39回年会、福岡、1984年4月。
8. * 今松 一矢、野嵯 龍介、八木原 晋、真下 悟、橋本 政雄、"超高周波領域におけるレシチン希薄溶液の誘電緩和"、日本物理学会第39回年会、福岡、1984年4月。

9. * M. Hashimoto, K. Imamatsu, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Mashimo, "DIELECTRIC STUDY OF INTERNAL MOTIONS IN LECITHIN HEAD GROUP BY TIME DOMAIN REFLECTOMETRY", 国際生物物理学会, England, Aug. 1984.
10. * 今松 一矢、野寄 龍介、八木原 晋、橋本 政雄、真下 悟、"リン脂質-水系の誘電緩和"、日本物理学会1984年秋の分科会、富山、1984年10月。
11. 野寄 龍介、八木原 晋、真下 悟、"ガラス転移温度以下でのポリ酢酸ビニルの分子運動の研究"、高分子学会第34回年次大会、京都、1985年5月。
12. 塩谷 禎継、小田 恒雄、八木原 晋、真下 悟、野寄 龍介、"ポリ酢酸ビニルの分子運動とガラス転移"、日本物理学会1985年秋の分科会、千葉、1985年10月。
13. 塩谷 禎継、八木原 晋、真下 悟、野寄 龍介、"ガラス転移温度以下におけるポリ酢酸ビニルの分子運動(熱処理温度依存性)"、日本物理学会第41回年会、東京、1986年3月。
14. * 小田 恒雄、真下 悟、野寄 龍介、"タンパク質水溶液の高周波誘電緩和"、日本物理学会第41回年会、東京、1986年3月。
15. * 梅原 利宏、真下 悟、野寄 龍介、"DNA水溶液の高周波誘電緩和"、日本物理学会第41回年会、東京、1986年3月。

*) 本論文には直接関係ないもの。