

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540434

研究課題名(和文) ガラス転移を特徴づける新しいタイプの緩和時間の実験的研究

研究課題名(英文) An experimental study on a new type of relaxation time characterizing the glass transition

研究代表者

猿山 靖夫 (SARUYAMA, Yasuo)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：50162532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス転移の分子論的機構は、未だに解明されていない問題である。本研究は、ガラス転移の過程緩和時間が、試料温度の素早い変化に対して、新しい温度の値まで変化するのに要する時間( $\tau$ )とその温度依存性を実験的に調べることで、ガラス転移機構の解明を目指そうとするものである。代表者の研究室で開発した、温度変調非線形誘電測定装置を用いることにより、 $\tau$ がガラス転移温度付近で1 s程度であり、温度依存性はArrhenius型に近いことを見出した。この発見は全く新しい知見であり、ガラス転移機構解明に大きな刺激になる。

研究成果の概要(英文)：The molecular mechanism of the glass transition has not been understood. This work is aimed to elucidate the glass transition mechanism through experimental studies to measure the time ( $\tau$ ) necessary for the relaxation time of the alpha process to reach the new value after quick temperature change and its temperature dependence. A new experimental instrument, temperature modulated non-linear dielectric spectroscopy, has been developed. It was found that the  $\tau$  was ca. 1 s around the glass transition temperature and its temperature dependence was close to Arrhenius type. These results were obtained firstly in the world and will stimulate the studies on the glass transition in future.

研究分野：熱物性物理学

キーワード：ガラス転移 緩和時間 温度変調 非線形誘電測定

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始より以前の 20 年あまりの間に提案された、ガラス転移に関するモデルあるいは概念として、モード結合理論、動的不均一性、エネルギーランドスケープ描像などが知られていた。これらは全て理論あるいはシミュレーションによる研究を元にして提案されたものであった。何れも示唆に富んだ内容を含んだ優れた提案であるが、ガラス転移の包括的な理解には至っていない。一方、実験的研究からは、上記のようなモデル・概念に比肩し得る有用性を持った提案が、残念ながらなされていなかった。ガラス化した系における、物理エイジングと呼ばれる非常に遅い緩和については、メモリー効果、若返り現象という興味深い現象が見出されているが、過程緩和時間の急激な温度変化に直接に結びつく手がかりにはなっていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、研究代表者らが実験的に発見した新しいタイプの緩和時間について、更に精密且つ詳細に研究を進展させ、実験事実に基づいた新しいモデルを提案することを目的とした。

その緩和時間とは、ガラス転移の過程緩和時間が、試料温度の素早い変化に対して、新しい温度の値まで変化するのに要する時間である。通常予想では、試料の構造(分子配置およびパッキング)は過程緩和時間程度で変化すること、分子運動を支配する分子間力の特徴は構造で決まることを考えると、緩和時間の変化も温度変化に対して過程緩和時間程度の遅れを示すと考えられる。実際の実験結果では、緩和時間の変化は温度変化に対して遅れるが、その変化時間(緩和時間の緩和時間と言える)の温度依存性は、

過程緩和時間とは大きく異なることが見出された。このことから、この「緩和時間の緩和時間」( $\tau_r$ と呼ぶ)は、過程緩和時間( $\tau_a$ )とは異なった、新しいタイプの緩和時間であることが明らかになった。

具体的には、次の 3 点を目標とした。

(1) 次の測定上の技術的問題を解決する。次項 3 で述べるように、実験は非線形測定になるため信号が小さい。良好な S/N 比の測定が必須である。測定手法として用いる温度変調法(温度を 1K 以下の小さな振幅で変化させながら測定を行う実験手法)の周波数域が広くとれない状況の改善。(2) いろいろな物質についてのデータを集積する。(3)  $\tau_r$  の特徴を整理し、モデルを構築する。

### 3. 研究の方法

測定には、研究代表者らが開発した温度変調非線形誘電測定装置を用いた。図 1 にシステムの概略図を示す。基本的には Wheatstoneブリッジを用いた誘電測定装置であるが、試料温度を振幅 1 K 以下で正弦波的に変調できるようにしている。この温度変調が試料の

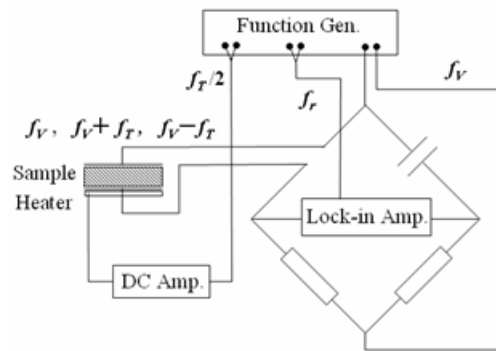


図 1 温度変調非線形誘電測定システム

緩和時間を、従って試料を含むコンデンサーの電気容量を変化させるため、試料コンデンサーは非線形素子となる。その結果生じる非線形応答成分に  $\tau_r$  の効果が含まれる。目標(1)のために、この測定システムを丁寧に改良、調整した。

目標(1)は、試料および試料ホルダーの物性で制限を受けるため、測定システムの技術的改良には限界がある。そこで、データ解析法の見直しという新たなアプローチを行うこととした。さらに、これまでは研究テーマの発想、即ち温度刺激に対する応答を測定するという発想を、そのまま行ってきた。これは  $\tau_r$  の存在と特徴を、信頼性の高い方法で示すためには不可欠な研究であった。しかし、本研究の進展によって、 $\tau_r$  の存在と特徴が明らかになった段階で、同じ量を電場周波数依存性から得ることが可能であろうという、新たな発想を得、その研究を重要なテーマとして追加した。

目標(2)は上記の新しいテーマのために着手が遅れ、本報告書を作成している時点で、これまでに試料としてきたポリ酢酸ビニールに加えて、ポリアクリロニトリルでも類似の実験結果が得られているという段階である。

本研究の成果を学会等で報告することで、理論研究者との議論も活発になり、特に東京電機大学の小田垣教授とは、詳細な議論を重ね、目標(3)の研究に大きな進展をもたらした。

### 4. 研究成果

目標(1)については、前項で述べたように小さな改良の積み上げを行った。温度安定性の改善のために、3重の断熱壁を有する試料セルを複数製作し、断熱壁間の熱交換の精密な制御を行った。これらの結果、温度安定性は大きく向上し、長時間測定の実現に貢献した。電気的には、表面絶縁加工のアルミニウム板を研究室で作成するなどの方法で、信号の混合等の外乱を大幅に低減させた。

目標(1)の温度変調周波数は、いろいろな工夫を試みたが、0.05Hz ~ 0.3Hz が限界であった。図 2 に試料および試料ホルダーの構造を示す。高周波側は、温度変調用ヒーター

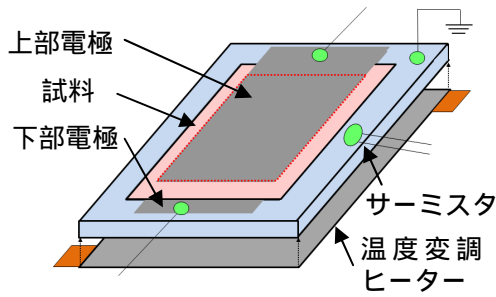


図2 試料および使用ホルダー

から試料までの熱拡散および試料内での熱拡散により、温度振幅が減衰すること、および試料内に温度分布が生じることが、周波数限界の原因である。低周波側は、ノイズの増加が周波数限界を決めている。

狭い周波数範囲に適したデータ解析法として、以下の方法を開発した。 $\tau_\alpha$ の温度変調に対する応答関数を $\sigma_\tau^*$ とする。 $\sigma_\tau^*$ の形を、例えば Debye 型であると仮定すると、 $\sigma_\tau^*$ の Cole-Cole プロットに対する接線の傾きを  $s$  としたとき、

$$\tau_\tau \omega_T = s + (s^2 + 1)^{0.5}$$

が成り立つ。 $\omega_T$ は温度変調の角周波数である。この式から、周波数範囲が狭くても測定点に直線フィッティングをすることで、緩和時間が求められる。本研究では、接線の傾きの大きさが1に近いものがあつたため、Debye型を仮定して解析を行った。

その結果を図3に示す。図3の縦軸は $\tau_\alpha$ および $\tau_\tau$ の逆数、横軸は絶対温度の逆数である。黒点とそのフィッティング曲線は $\tau_\tau$ 、曲線のみは $\tau_\alpha$ を示す。この結果は〔雑誌論文〕の3に示した結果よりばらつき大きく減少し、広い温度範囲での測定ができており、(1)

の装置改良と、上記のデータ解析法が顕著な成果を上げていることが分かる。

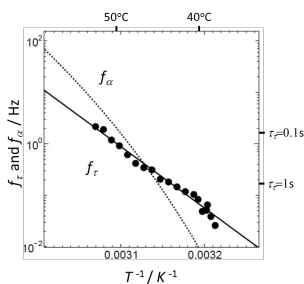


図3  $\tau_\alpha$ および $\tau_\tau$ の温度依存性

図3から、 $\tau_\tau$ の温度依存性は $\tau_\alpha$ よりもかなり小さく、Arrhenius型に近いことが分かる。この結果は 過程という協同性の非常に高い分子運動に密接に関連した $\tau_\tau$ が、協同性の弱い過程であることを示しており、ガラス転移の分子論的モデルの構築に非常に有用な知見が得られたと考えている。

以上のように温度変調周波数依存性を用いて大きな成果が得られたが、やはり周波数範囲が狭いことは得られる情報が限られる。

実際、 $\sigma_\tau^*$ の完全な形は得られていない。そこで前項で述べたように、当初の計画には含まれていなかった、電場周波数依存性を用いる実験を行った。電場周波数を広い範囲で変えたため、信号間のカップリング等の多くの問題が起こったが、それらを丁寧に解決した結果、電場周波数3桁(0.1Hz~100Hz)の範囲での測定結果が得られた。図4に試料コンデンサーの非線形電気容量の複素振幅を示す。モデル計算から、図4と類似の結果が得られており、周波数範囲が広いことからより豊かな譲歩が得られる見通しが出てきたが、現在のところ、モデルを確立する段階には至っていない。

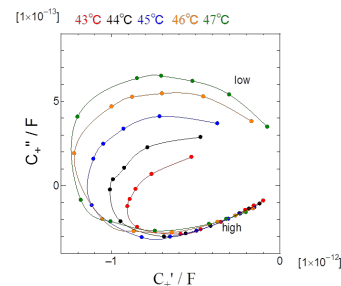


図4 試料コンデンサーの非線形電気容量の Cole-Cole プロット

目標(2)については、上記の電場周波数依存性の実験を行ったために十分な時間を取ることができず、前項で述べたように、ポリアクリロニトリルに関して、予備的な結果が得られている段階である。この研究は、本研究の研究期間終了後も継続する計画である。

目標(3)については、次項に記したように、小田垣教授との共同研究が進んでおり、これまでに簡単なモデルの研究成果を論文として報告している。これらのモデルは、ガラス形成物質の物理モデルの構成に関するものであり、 $\tau_\tau$ の効果は含まれていない。 $\tau_\tau$ を含んだモデルについては、現在も共同研究を継続しており、近い将来にモデルを議論できる段階にまで至ると考えている。

以上述べたように、本研究はガラス転移の新しいタイプの緩和過程について、大きな成果を上げることができた。今後、電場周波数依存性を用いたより詳細な実験を行うことにより、ガラス転移機構の理解に貢献をすることができると考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. Takashi Odagaki, Masatoshi Kuroda, Yasuo, Saruyama, "Non-linear Dielectric Responses of a Model Glass Former under Oscillating Temperature", Journal of the Physical Society of Japan, Full Paper, vol.81. 104714 1-5 (2012) (査読あり)
2. T. Odagaki, Y. Saruyama, T. Ueno, "Temperature-modulation spectroscopy of non-equilibrium systems", J.Non-Cryst. Solids, 407. 57-60 (2015) doi:

10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.047 (査読あり)

3. 下記は本研究の実効年度内の成果ではないが、直接関係するので以下に示す。

Akihiro HARADA, Takashi OIKAWA, Haruhiko YAO, Koji FUKAO, Yasuo SARUYAMA, "A Kinetic Study on the Response of the Relaxation Time of the Process to Quick Temperature Change around the Glass Transition", Journal of the Physical Society of Japan, Short Notes, vol. 81. 065001 1-2 (2012), DOI: 10.1143/JPSJ.81.065001 (査読あり)

[学会発表](計4件)

1.(invited) Y.Saruyama, M.Urushidani, H.Yao, "Temperature Modulated Dielectric Measurement as a Tool to Study Non-linear Response around the Glass Transition Temperature", 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, July 21st - 26th, 2013, Barcelona(Spain)

2. Y.Saruyama, M.Urushidani, H.Yao, "Response of the Relaxation Time of the Glass Transition to Quick Temperature Change Studied with Temperature Modulation Technique", 13th Lahnwitzseminar, June 15-20, 2014, Rostock(Germany)

3. 漆谷雅弘、八尾晴彦、猿山靖夫、「過程緩和時間の温度変調に対する追従性の速度論」、物理学会2014秋期大会、2014年9月7日~10日、中部大学(愛知県・春日井市)

4. Y.Saruyama, M.Urushidani, T.Yoshiuchi, S.Tatsumi, H.Yao, "Temperature Modulated Dielectric Measurement: a Non-linear Technique for Kinetic Study on the Response of the Relaxation Time to Quick Temperature Change", International Workshop on Dynamics in Viscous Liquids, May 4 -7, 2015, Montpellier(France)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

猿山 靖夫 (SARUYAMA, Yasuo)

京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・教授

研究者番号：50162532

### (2)研究分担者

八尾 晴彦 (YAO, Haruhiko)

京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・准教授

研究者番号：60212271