

イソシアノシクロヘキサンのガラス転移 ——電気分極カロリメーターによる研究——

標題の電気分極カロリメーターとは、電極板を内蔵した断熱型カロリメーターであり、試料に電圧を印加して分極させたり、試料の電気分極の変化を観測できる機能を合わせ持った熱量計です。これにより、エンタルピーと電気分極が同時に測定でき、従来の熱量計よりも多くの情報を得ることができます。特に、私たちが興味を持っている低分子のガラス性物質の緩和現象の研究において威力を発揮します。なお装置の構造等については、本レポートNo.9において詳しく紹介しました。

試料のイソシアノシクロヘキサン ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$) は、シクロヘキサンや他のいくつかのシクロヘキサン誘導体と同じく、柔粘性結晶を形成します。また、分子内の自由度として、ともに椅子型構造のアキシアル型とエクソリアル型の二つのコンフォメーションが考えられ、赤外吸収の研究により液相、柔粘性相において、これら二つのコンフォーマーが共存することが報告されています。この物質について、Gonthier-Vassal ら (*Chem. Phys. Lett.*, **129**(1), 5 (1986)) は DSC 測定を行い、129 K にガラス転移に伴う大きな熱容量の異常を見だし、柔粘性結晶相が過冷却してガラス性結晶になることを示しました。また、彼らは 170 K 付近に小さな熱異常を見つけ、これはアキシアル型とエクソリアル型間の変換運動の凍結によるガラス転移であると示唆しました。

私たちは断熱型の電気分極カロリメーターにより定量的にエンタルピー緩和を観測し、また同時に分極緩和を観測することにより、さらに詳しく二つのガラス転移について研究しました。

電気分極カロリメーターでは、温度と電場の変化のさせ方の組合せでいくつもの実験方法が考えられるのですが、ここでは代表的な三つの実験法の結果を示します。

カロリメーターとしての機能のみを使い熱容量を測定しました。その結果を図 1 に示します。279.62 K に融解が見られ、融解エンタルピーは

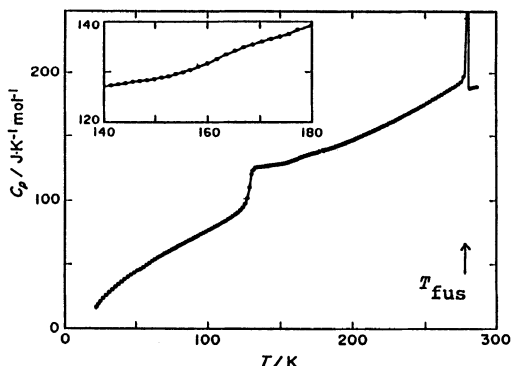


Fig. 1 Molar heat capacity of isocyanocyclohexane. The inset shows an expanded view of the anomaly at 160 K.

4.21 KJ mol⁻¹と決定されました。また、130 K と 160 K に熱容量の急激な増大が観測され、それぞれの温度の前後でガラス転移特有の発熱から吸熱への温度ドリフトの変化が見られました。

図 2 は TSDC (熱刺激脱分極電流) 曲線と呼ばれるものです。電場をかけながらガラス転移温度以下まで冷却した試料は、電場を取り去っても分極が残っています。この状態の試料を昇温してゆくとガラス転移付近から分子運動が励起され、電気分極が分子配向の緩和にともなって減少します。この時、電極間を電流が流れま

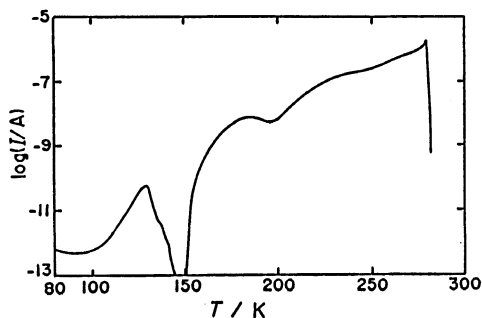


Fig. 2 TSDC curve of isocyanocyclohexane cooled under electric field.

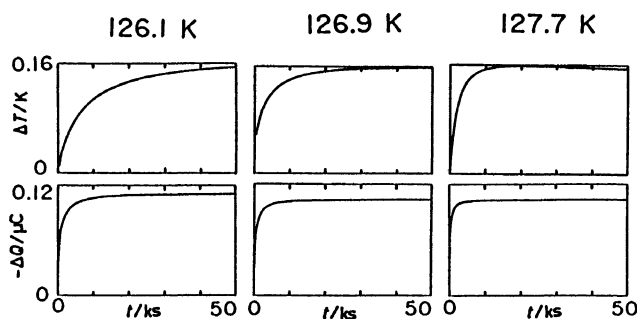


Fig. 3 Spontaneous temperature rise (upper frames) and spontaneous depolarization (lower frames) of isocyanocyclohexane at the three temperatures in the main glass transition region.

す。この電流がTSDCであり、分子運動が目立って励起されはじめる温度でTSDC曲線は極大を持ちます。熱容量測定においてガラス転移が観測された130 Kに脱分極のピークが観測されました。また185 Kの極大は高温側のガラス転移と関連があると考えられます。

最後に、電気分極カロリメーター独自の実験の結果を示します。試料をガラス転移点直下まで急冷すると自発的な発熱が観測されます。また分極した試料をガラス転移点直下で脱分極させると、脱分極電流として分極緩和が見られます。エンタルピー緩和も分極緩和もその速度は分子の運動状態を反映しています。しかし両者の反映の仕方は異なります。そこで二つの緩和の同時測定を行いました。低温側のガラス転移点直下の三つの温度で、発熱緩和と脱分極緩和を同時測定した結果を図3に示します。それぞれの緩和挙動は単純な指数関数では表現できず、次のようなKohlrausch-Williams-Watts関数で解析しました。 $\phi(t) = \phi(0) \exp[-(t/\tau)^\beta]$ 決定された緩和時間を図4に示します。エンタルピー緩和と分極緩和の間に明白な系統的差異が認められます。何故このような違いが生じるかは非常に興味深いところです。この実験は大変時間のかかる測定ですが、さらにデータ

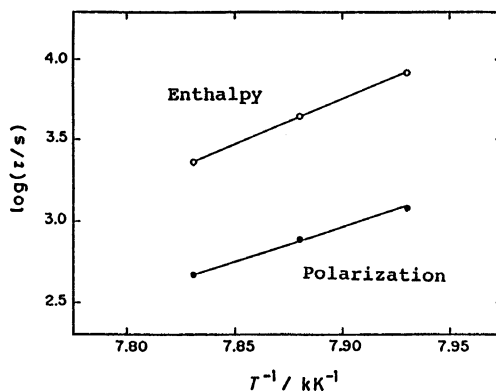


Fig. 4 Arrhenius plots of the enthalpy and polarization relaxation times defined by the Kohlrausch-Williams-Watts function fitted to the data plotted in Fig. 3.

を積み重ね、何らかの解析を行いたいと考えています。

参考文献

岸本勇夫, J.-J. Pinvidic, 松尾隆祐, 菅 宏, 第25回熱測定討論会(大阪), 3115A (1989).