

炭化水素二成分系に見る混合系の配置エントロピーとガラス転移

過冷却液体の分子運動は、分子間や分子内モード間の強いカップリングにより非常に複雑になっています。このことはガラス転移温度領域におけるダイナミクスを分子論的に理解する上で大きな困難をもたらします。そのような複雑な応答を示す系の運動は、これまでに幾つかの理論的解釈がなされてきましたが、現在のところ決定的な結論は出ていない状態です。

エントロピーはマクロに観測される量と分子論的な情報とを結び付ける重要な物理量です。この量を用いて過冷却液体のダイナミクスを理解しようとする試みもなされています。これがエントロピー理論であり、ある程度定量的な検証もされてきました。Adam-Gibbs (*J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965))によれば、過冷却液体の分子運動のタイムスケール（緩和時間）は、次式により与えられます。

$$\tau = A \exp(B/T S_c) \quad (1)$$

ここで T は絶対温度、 S_c は配置エントロピー、 A と B は定数です。ガラス転移は、液体の分子運動のタイムスケールが人間の観測のタイムスケールと一致する温度で起りますから、Adam-Gibbs 理論を用いれば配置エントロピーの温度

依存性からガラス転移温度をある程度予測できることになります。この様なアイデアに基づき、Gordon ら (*J. Chem. Phys.*, **66**, 4971 (1976)) は二成分系正則溶液のガラス転移温度の予測を試みました。実際には、純成分のガラス転移温度が T_{g1} 、 T_{g2} である系のガラス転移温度の組成依存性が、経験的に知られた、

$$T_g(x) = \frac{x T_{g1} + C(1-x) T_{g2}}{x + C(1-x)} \quad (2)$$

により再現できるものとし、配置エントロピーが消失する Kauzmann 温度 $T_K(x)$ も $T_g(x)$ と共通の定数 C を用いた同様の式で表されると仮定しています。エントロピーの温度変化から $T_K(x)$ を計算し、式(2)に適合させて定数 C を求めるというわけです。

今回、単純な分子構造をもつ鎖状炭化水素の二成分系を用いて、ガラス転移温度の組成依存性を測定しました。その結果をGordonらと同じ方法で解析してみました。まずDTA曲線の一例として(Propene)_x(Propane)_{1-x}系の結果を図1に示します。測定した全ての組成でガラス転移が観測されました。ガラス転移温度以上の複雑な熱異常は、結晶化や融解に伴うものです。今回測定した他の系では、ガラス転移による熱異常以外観測されませんでした。(Propene)_x(Propane)_{1-x}系と(1-Butene)_x(1-Pentene)_{1-x}系のガラス転移温度を組成に対してプロットしたのが図2と図3です。どちらも単調な組成依存性となっていますが、(Propene)_x(Propane)_{1-x}系ではやや下に凸の曲線になっています。図中、Gordonらの正則溶液モデルから予測されるガラス転移温度の組成依存性を実線で、実測データを式(2)に適合させて得られる曲線を破線でそれぞれ示しています。(1-Butene)_x(1-Pentene)_{1-x}系では両者は非常によく一致しているのに対して、(Propene)_x(Propane)_{1-x}系ではあまりよく一致していないことが判ります。このことは後者が正則溶液モデルでは説明

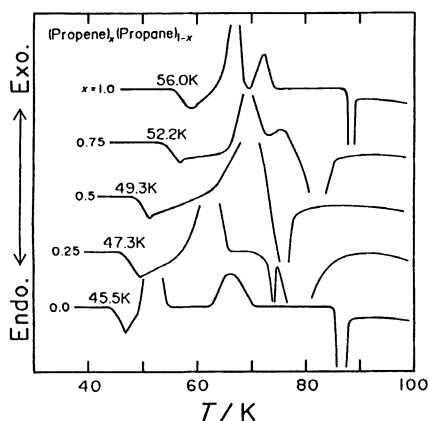


Fig. 1 Schematic drawings of DTA curves of amorphous (propene)_x(propane)_{1-x} systems.

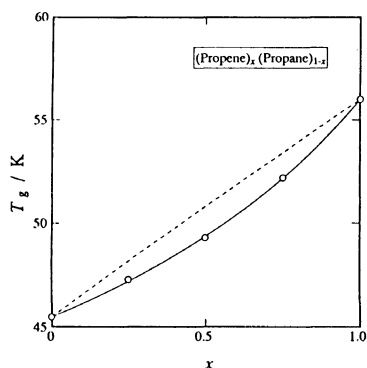


Fig. 2 Composition dependence of the glass transition temperature in the (propene)_x (propane)_{1-x} system.

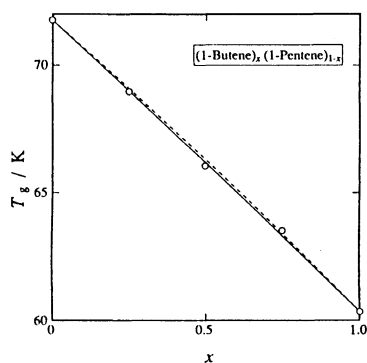


Fig. 3 Composition dependence of the glass transition temperature in the (1-butene)_x (1-pentene)_{1-x} system.

できないということを意味しています。即ち混合のエントロピーとして、理想混合のエントロピー以外に過剰エントロピーも考慮に入れないと説明できないということです。

ガラス転移を支配しているのは配置エントロピーであり、今の場合、その過剰部分 S_c^E が重要になっていることになります。この量は、実線と点線の温度差から見積もることが可能です。そのようにして得られた S_c^E の値を組成に対して示したのが図4です。先に触れなかった残りの二つの系に対しても示してあります。(Propene)_x(Propane)_{1-x}系で特に大きな値が得られました。この値は、最大値で約 $2.2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、理想混合のエントロピーの最大値 ($R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の約4割に達します。この値は同様な系の混合のエントロピーと

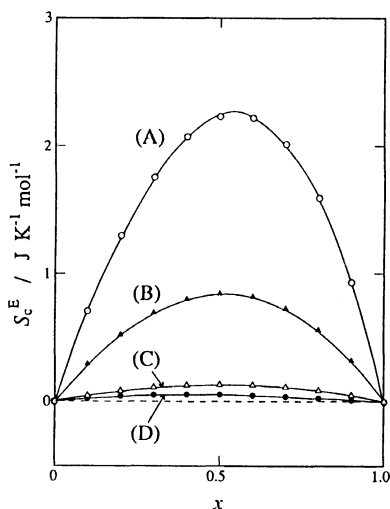


Fig. 4 Estimated excess configurational entropy S_c^E .

- (A) : (propene)_x (propane)_{1-x}
 (B) : (propene)_x (1-pentene)_{1-x}
 (C) : (1-butene)_x (1-pentene)_{1-x}
 (D) : (1-propene)_x (1-pentene)_{1-x}

比較してみても異常に大きな値です。この理由としては、ガラス転移温度領域では液体の構造が発達し、第二成分の混合によってその構造が崩れることによって考えることができます。事実、(Ethane)_x(Propane)_{1-x}系では、低温で徐々に過剰混合エントロピーが大きくなる (*J. Chem. Thermodyn.*, 19, 39 (1987)) ことが観測されていることとも符合しています。

今回の解析ではGordonらの用いた解析方法が、正則溶液の仮定を除いてはまったく正しいものとし、その範囲内で議論を進めました。しかしながら、彼らの理論は他にも幾つかの仮定(たとえば上述の $T_K(x)$ と $T_g(x)$ の関係など)を含んでおり、結論を急ぐ前にそれらの妥当性を検証する必要があるかも知れません。とは言うものの、エントロピー理論から単純ながらも今回の様な描像を得ることが可能である、と言うことがこの理論を魅力的なものとしているのです。

参考文献

武田 清, 山室 修, 菅 宏, 第26回熱測定討論会 (福岡), S008A (1990).

K. Takeda, O. Yamamuro and H. Suga, submitted to *J. Thermal Anal.*