

1-プロパノールと3-メチルペンタンのガラス転移への圧力効果 — ガラス転移温度とエントロピーの相関 —

一般に、結晶化しにくい過冷却液体を急冷するとガラス転移温度 T_g で構造が凍結し、非平衡なガラス状態に移ります。一方、図1に示されるように、もし T_g 以下でも平衡状態を保ったまま液体を冷却できるとすれば、有限の温度で液体と結晶のエントロピーが等しくなるように見えます。この温度をカウツマン温度 T_0 と

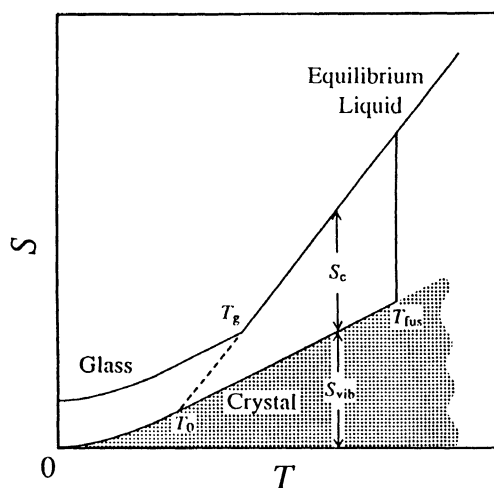


Fig. 1 A schematic entropy diagram of glass-forming system.

呼びます。 T_g や T_0 の圧力依存性についてはこれまで多くの議論がなされてきました。特に T_g は液体の構造緩和時間 τ が 10^3 秒程度の大きさになる温度であり、 T_g の圧力依存性より τ を支配する内部パラメータが何かという問題についての情報を得ることが出来ます。

私達はこれまでも高圧下におけるガラス転移について研究してきました。今回は T_g と T_0 の圧力依存性を決定するため、高圧下断熱型熱量計 (本レポートNo.6参照) を用い、0.1 MPa, 108 MPa, 199 MPa において1-プロパノールと3-メチルペンタンのガラス、液体および結晶の熱容量を測定しました。ガラスは各圧力において過冷却液体を急冷することにより作製しました。

図2に測定結果の一例として、1-プロパノールの108.4 MPaにおけるガラス、液体(○)および結晶(●)の C_p を示します。ただし、この C_p は圧媒体として用いたセル中のHe気体の C_p を含んでいます。液体の構造エントロピー S_c はガラスと液体の C_p の差、および融解エントロピーから求めることが出来ます。各圧力にお

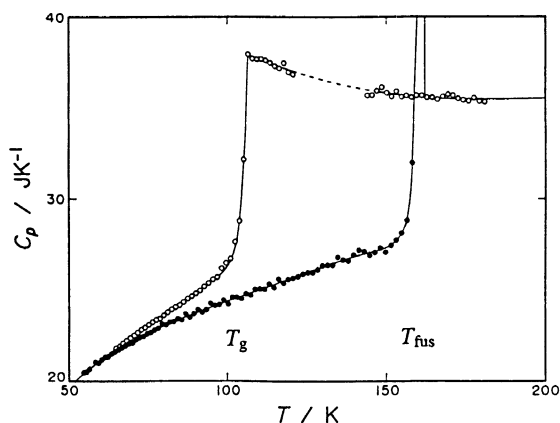


Fig. 2 Heat capacity of 1-propanol at 108.4 MPa.

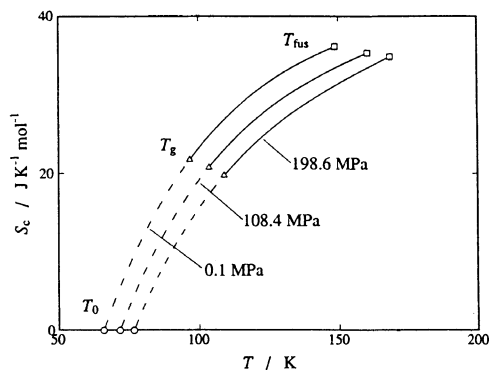


Fig. 3 Temperature dependence of S_c at each pressure for 1-propanol.

Table 1 Pressure dependence of thermal quantities associated with glass transition.

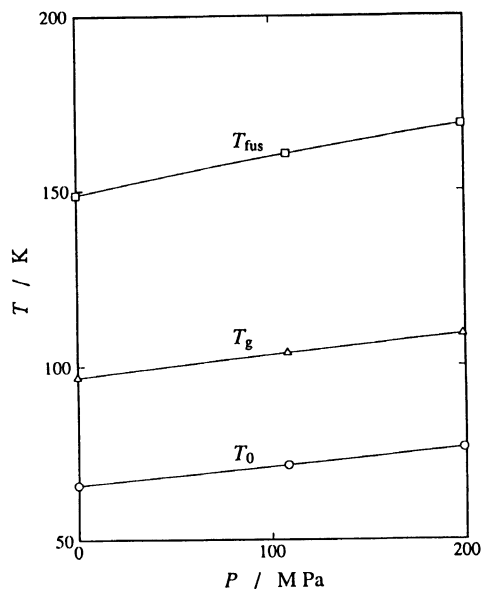
Compound	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{T_g}{\text{K}}$	$\frac{T_0}{\text{K}}$	$\frac{T_g - T_0}{\text{K}}$	$\frac{S_c - T_g}{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_c - T_g - T_g}{\text{kJmol}^{-1}}$
1-propanol	0.1	96.8	66.0	30.8	21.72	2.103
	108.4	103.8	71.7	32.1	20.76	2.155
	198.6	109.1	76.7	32.4	19.75	2.155
3-methylpentane	0.1	77.0	55.5	21.5	25.25	1.944
	108.1	85.3	61.9	23.4	24.89	2.123
	198.5	91.8	67.4	24.4	23.56	2.163

ける1-プロパノールの S_c の温度依存性を図3に示します。図中の○, △および□は、それぞれ T_g , および T_{fus} をあらわしています。 T_0 は $S_c = 0$ となる温度として求めました。表1に各圧力における T_0 , T_g , および T_g での S_c の値などを掲げます。図4に1-プロパノールの T_0 , T_g および融点 T_{fus} の圧力依存性を示します。この図より、 T_0 と T_g の差は圧力によってあまり変わらないことがわかります。

Adam と Gibbs の理論によれば、構造緩和時間 τ は次式で与えられます。

$$\tau = A \exp(B/TS_c)$$

定数 A , B が温度、圧力によって変化しないとすると、各圧力下での T_g ($\tau = 10^3 \text{ s}$) における $S_c T$ は一定となることが期待されます。一方、 S_c が一定の温度でガラス転移が起こるとする議論もあります。表1を見ると両物質とも T_g における S_c とおよび $S_c T$ は、圧力によらずほぼ一定であることがわかります。今回の結果から、 S_c と $S_c T$ のどちらが τ を支配しているのか判断するのは難しいと思いますが、いずれにしても S_c と τ に強いつながりがあるという結果が得られました。ちなみに高圧下における T_0 や S_c の正確な値の決定は高圧 DSC などでは難しく、今回のような研究は高圧下断熱型熱量計の独壇場と言えるでしょう。

Fig. 4 Pressure dependence of T_0 , T_g and T_{fus} for 1-propanol.

参考文献

高原周一, 山室 修, 菅 宏, 第25回熱測定討論会(大阪) 3114A (1989).