

エンタルピー・体積同時測定で見た ポリスチレンガラスの構造緩和 —非平衡熱力学の原理に迫る—

平衡状態にある液体の外部変数（温度 T 、圧力 P など）を急激に変化させると構造緩和が起こります。この構造緩和現象は非平衡熱力学の問題として古くから興味を持たれ、多くの研究がなされてきましたが、その本質はいまだ説明されていません。私達は基本的な熱力学量であるエネルギー E と体積 V に注目し、 E - V 平面上での構造緩和経路を支配する法則を見出すことで、この問題にアプローチしようと考えました。 E - V 平面上での緩和経路を実験的に決定するためには、 E と V の同時測定を行う必要があります。これは、同じ緩和過程を別々の測定で再現することが原理的に不可能であるためです。しかし、 E と V の同時測定は技術的に難しく、これまで行われてきませんでした。私達は最近、高圧下熱・体積同時測定装置の開発に成功しました。（本レポート中の「新しい装置の開発」記事参照）。これを用いて、今回アタクチックポリスチレンの構造緩和の研究を行いました。

緩和経路を支配する法則を明らかにする上で、大きく異なる非平衡状態（ E - V 平面上の異なる点）からの緩和を比較することが有効だと思われます。そこで、今回私達はガラス転移点付近

での温度ジャンプ（TJ）と圧力ジャンプ（PJ）により異なるガラス状態（非平衡状態）を得て、両者の緩和を比較しました。その際、両者の緩和中の T 、 P を共通にする必要がありますので、図1に示したような TJ と PJ の経路を選びました。

図2に高圧下熱・体積同時測定装置を用いて測定した 0.1 MPa（○）および 21 MPa（●）におけるポリスチレンの熱容量 C_p 、熱膨張率 α 、圧縮率 κ の温度依存性を示します。それぞれの物理量でガラス転移に伴うジャンプが観測され、その変化量 ΔC_p 、 $\Delta \alpha$ 、 $\Delta \kappa$ が決定されました。

図3に同温同圧下（359 K、21 MPa）での

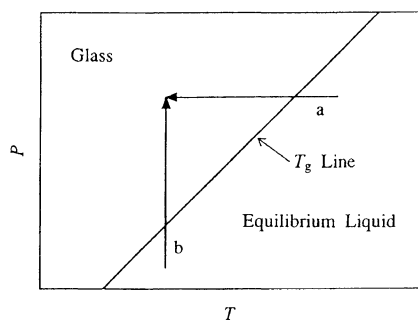


Fig.1 A schematic P - T diagram for glass formation. The paths of the TJ and PJ are shown by the arrows a and b, respectively.

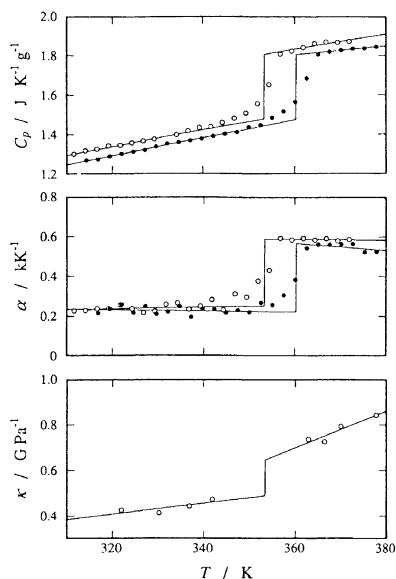


Fig.2 Heat capacities (upper), thermal expansivities (middle) and compressibilities (lower) of atactic polystyrene at 0.1 MPa (○) and 21 MPa (●). The solid straight lines represent the extrapolations of the data used for the determination of ΔC_p , $\Delta \alpha$ and $\Delta \kappa$ at T_g .

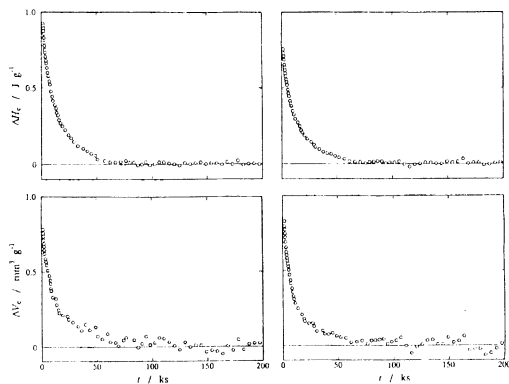


Fig.3 Enthalpy (upper) and volume (lower) changes due to the structural relaxations of the TJ glass (left) and the PJ glass (right). Enthalpy and volume were measured simultaneously.

TJ ガラスと PJ ガラスの構造緩和をエンタルピー・体積同時測定により観測した結果を示します。横軸にはジャンプ時刻からの経過時間、縦軸にはエンタルピーと体積の平衡値からのずれをとっています。ジャンプ後、試料容器の温度が均一になるのに 30 分 (1.8 ks) かかりますので、測定はその後から始めました。このようにエンタルピー緩和と体積緩和が同時測定されたのは今回が初めてです。

図 4 に図 3 で示した TJ ガラス (○) と PJ ガラス (●) の E - V 平面上での緩和経路を示します。縦軸に構造エネルギー、横軸に構造体積の平衡値からのずれ (それぞれ ΔE_c , ΔV_c をとっていますので、原点が緩和の終点 (平衡状態) になります。エンタルピーからエネルギーへの変換は実測の圧力と体積のデータを用いて行いました。図中の直線 A は圧力一定で温度を変化させたときの平衡液体の E_c - V_c 関係、直線 B は温度一定で圧力を変化させたときの平衡液体の E_c - V_c 関係を示しています。また、等高線は構造ギブズエネルギーを表しています。直線 A, B と構造ギブズエネルギーは、実測の ΔC_p , $\Delta \alpha$, $\Delta \kappa$ より計算しました。緩和の始点はジャンプ前には平衡状態だったことを考えると直線 A, B 上にあるはずですが、既に述べたようにジャンプ後 30 分間は測定が出来ませんので、その間に点線で示したような経

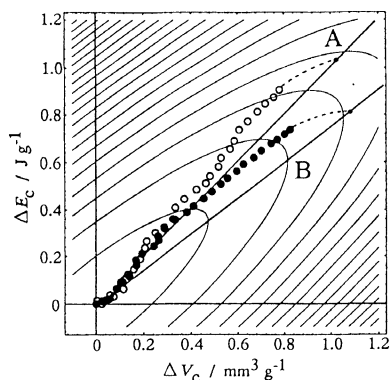


Fig.4 Relaxation paths of the TJ glass (○) and the PJ glass (●) in the ΔE_c - ΔV_c plane. The solid lines A and B represent E_c - V_c relations of the equilibrium liquid at constant pressure and constant temperature, respectively. The contours represent isoconfigurational-Gibbs-energy lines.

路で緩和が進行していると考えられます。しばしば構造緩和はガラス形成経路 (直線 A, B) に沿って進行すると考えられていますが (仮想温度モデルなど), 図 4 を見ると TJ ガラスと PJ ガラスの両方でこれが正しくないことがわかります。また, TJ ガラス, PJ ガラスの緩和経路はどちらも上に凸になっています。これは, エネルギーに比べ相対的に体積の方が先に緩和するということを意味します。さらに, 緩和経路とギブズエネルギーの関係を見ますと, 緩和がギブズエネルギーの最急勾配方向に進行していないことがわかります (特に TJ ガラス)。これは E と V の緩和がカップルしているためと考えられます。このことを定量的に研究するため, 線形非平衡熱力学に基づいた解析を進めているところです。

(高原周一)

参考文献

- 高原周一, 山室修, 石川真理子, 松尾隆祐, 分子構造総合討論会 (仙台), 4Pb82(1995).
石川真理子, 高原周一, 山室修, 松尾隆祐, 第 31 回熱測定討論会 (名古屋), 1A03(1995).