

グリセロール水溶液における複数のガラス転移

(阪大院理) 稲葉 章 , Ove ANDERSSON

【 緒言 】 長年認められてきた純水のガラス転移温度 (T_g) について、最近になって異論がでている。すなわち、冷却表面に蒸着したアモルファス氷 (ASW) について、昇温速度 20 K min^{-1} で行われた DTA 測定 (McMillan and Los, 1965) では $T_g = 139 \text{ K}$ であった。直後の断熱熱量計での測定では (Sugisaki *et al.*, 1968) $T_g = 135 \text{ K}$ と報告されている。それ以後に行われた DSC 測定でも、これに近いガラス転移温度が報告されてきた。しかしながら、最近になって (2001, 2003) Angell らにより $T_g = 165 \text{ K}$ 、あるいはもっと高い $T_g = 188 \text{ K}$ が真のガラス転移温度であるという報告がなされたのである。これに対する反論もまたあり (Johari, 2002, 2003) 議論が絶えない。これに関連して水溶液のガラス転移温度を調べた研究では、純水へと外挿したところ $T_g = 165 \text{ K}$ であったという報告もある。水が関与した現象には興味が尽きない。

われわれは今年の討論会で種々の過冷却水溶液からの水の結晶化、とりわけその初期過程に注目し中性子回折実験を行い、構造的な側面から得られた知見について報告した。今回は、特にグリセロール水溶液を取り上げ、濃度変化したときの熱力学的挙動を調べるために熱測定を行った。よく知られているように純粋なグリセロールは結晶化しにくい代表的なガラス形成物質であり、これに対し純水は緩慢な冷却では直ちに結晶化が起こる。これらの挙動に水素結合が重要な役目をしていることはよく指摘されるところである。この両者からなる 2 成分系について“非平衡相図”を作成したところ、興味深い多重ガラス転移が観測されたので報告する。

【 実験と結果 】 研究室既設の断熱型熱量計により、種々の濃度のグリセロール水溶液について $80 - 300 \text{ K}$ の温度域で熱容量測定を行った。代表的な結果を図 1 に示す。ガラス転移で観測される熱容量のステップと特

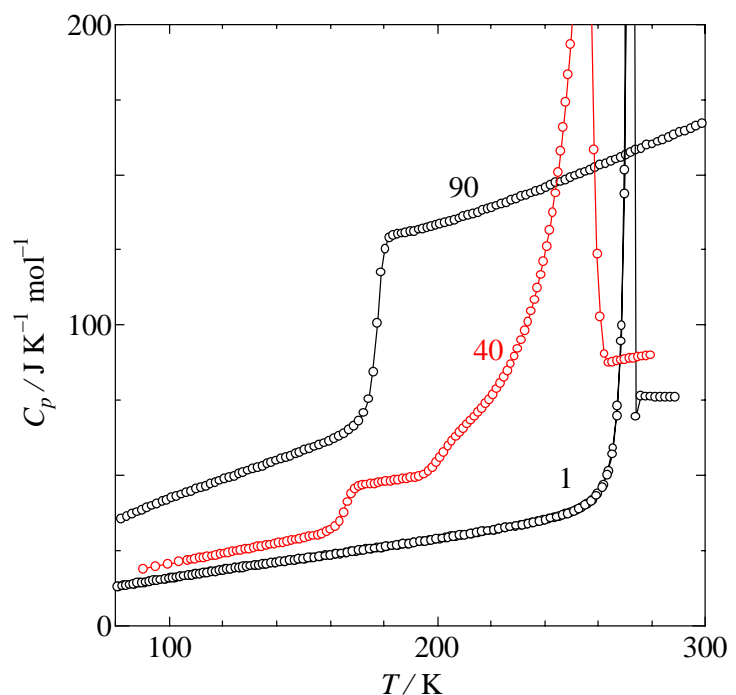


図 1. グリセロール / 水系の熱容量

異的な温度ドリフト（自発的な吸発熱現象）を手掛かりに相挙動をまとめたのが図2である．高濃度試料では唯一のガラス転移が観測され，純グリセロールと同様，結晶化は見られなかった．これに対して低濃度試料では多重ガラス転移が観測された．最も低温で観測されたものは，氷のプロトンの位置の凍結によるガラス転移である．

【まとめ】 質量比 0～55%では，グリセロール - 水の混合物は複雑なガラス転移挙動を示す．この領域では冷却時の結晶化が関与しており，80 K から昇温したとき3つのガラス転移が観測された．

約 115 K のガラス転移 (T_{g3}) は，六方晶氷における H_2O 分子の再配向が凍結することによるものである．そのガラス転移は，グリセロールの濃度増加とともに温度値がわずかに上昇している．すなわち，グリセロール分子が水分子の再配向速度を減少させているように見える．約 163 K に観測されたガラス転移 (T_{g2}) は，固溶組成をもつガラス性液体によるものである．

質量比 60%の試料では，冷却時には結晶化を阻止しておきながら，昇温時に結晶化過程を観測することができた．その結果は，昨年報告した構造研究の結果と矛盾なく理解することができた．すなわち，グリセロール水溶液の均一な過冷却液体から，大きなエンタルピー変化を伴う結晶化が2次元的に起こり，中性子回折で確認されたような秩序構造が生成される．さらに昇温したとき，この2次元構造が六方晶氷へ転移する際のエンタルピー変化は，比較的小さいと考えられる．

より高濃度のグリセロール水溶液では，ランダムなまま均一に凍結したガラス性液体が実現できるから，ガラス転移温度の濃度依存を Gordon - Taylor の式を用い素直に外挿すれば，純水のガラス転移温度として 135 K を狙っているように見える．

【参考文献】

“Two-Dimensional Solids Formed at Interfaces”, A. Inaba, N. Sakisato, A.K. Bickerstaffe and S.M. Clarke, *J. Neutron Research* **13**(1-3), 87-90 (2005).

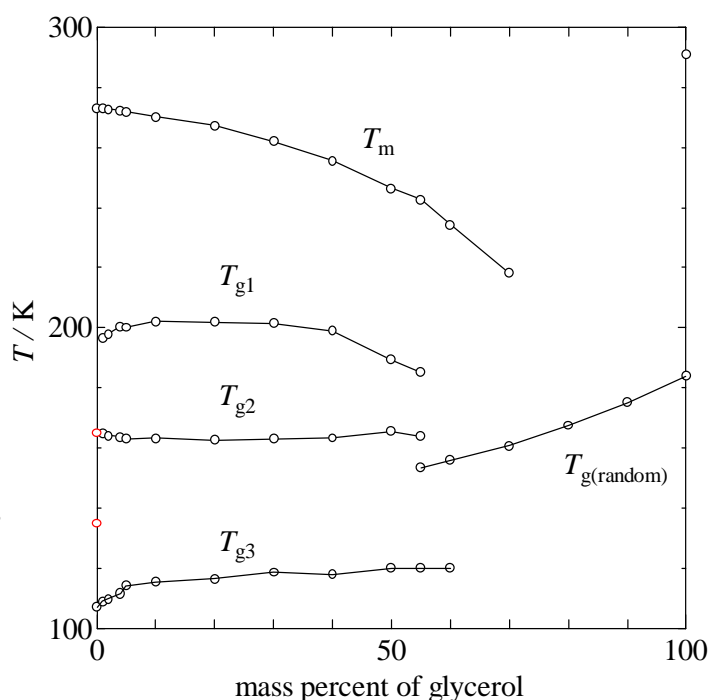


図2. グリセロール / 水系の相図