

## 水・グリセロール2成分系のガラス転移と2段階結晶化 ( 阪大院理 ) 稲葉 章, Ove ANDERSSON

【 序 】 一昨年(2007)の討論会で、われわれは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。昨年(2008)の討論会で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い、その結果を報告した。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ことである。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というものである。今回は、これらの結果をまとめ、その解釈を試みたので報告する。

【 実験結果と考察 】 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 K の温度域で熱容量測定を行った。断熱型熱量計の利点は、熱容量の絶対値に信頼がおけることに加え、わずかな発熱や吸熱を感度よく捉えることができるため非平衡状態の特定に非常に役立つということがある。図1は、熱容量測定の中で、熱量計内の内部平衡が達成した後の温度ドリフトを温度に対してプロットしたものであり、グリセロール濃厚水溶液の結果である。ここで、発熱ドリフトから吸熱ドリフトに変わる現象はガラス転移に特有の挙動で、ここではその交差温度をガラス転移温度とする。濃厚水溶液では均一なガラス ( $T_{g, \text{homogeneous}}$ ) が生成していることが分かる。一方、60%溶液ではガラス転移の高温側で2段階の結晶化に対応する発熱現象が観測された。低温側の結晶化では、中性子回折で明らかとなっ

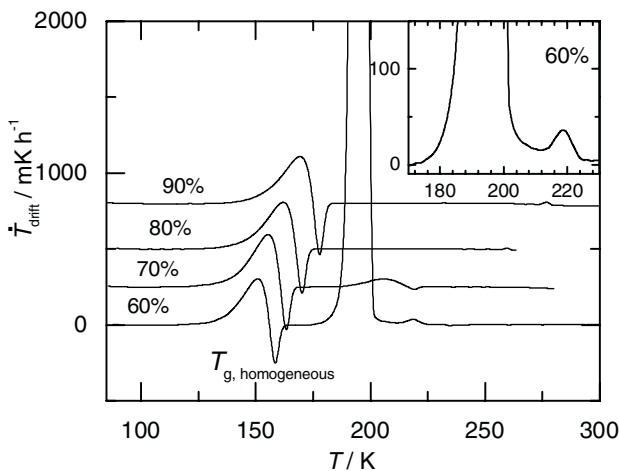


図 1 .

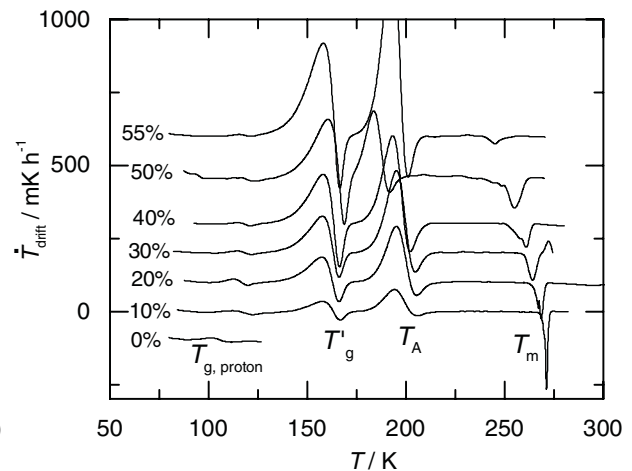


図 2 .

た2次元秩序構造をもつ氷が生成し、その後、通常の氷(六方晶氷)に転移したものと考えられる。後者のエンタルピー変化は極めて小さい。

グリセロール希薄水溶液のドリフト結果を図2に示す。氷のプロトンの位置凍結ガラス( $T_{g,proton}$ )の他に、ガラス転移温度が濃度にほとんど依存しないもの( $T_g$ )とガラス転移類似の異常( $T_A$ )が観測された。この系が少なくとも2領域からなる不均一系であることは明らかであるが、解釈は2通りある。1)氷と一定組成をもつガラス(1種)と考えるか、2)もう一つ別のガラス存在が存在すると考えるかである。

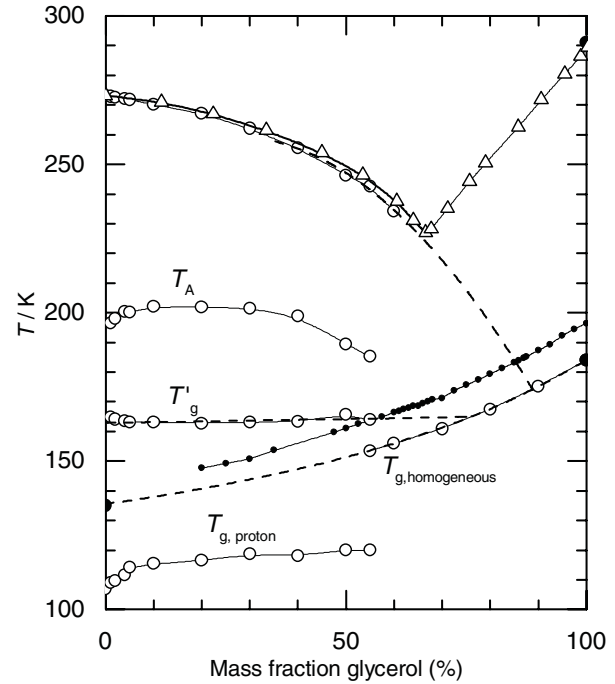
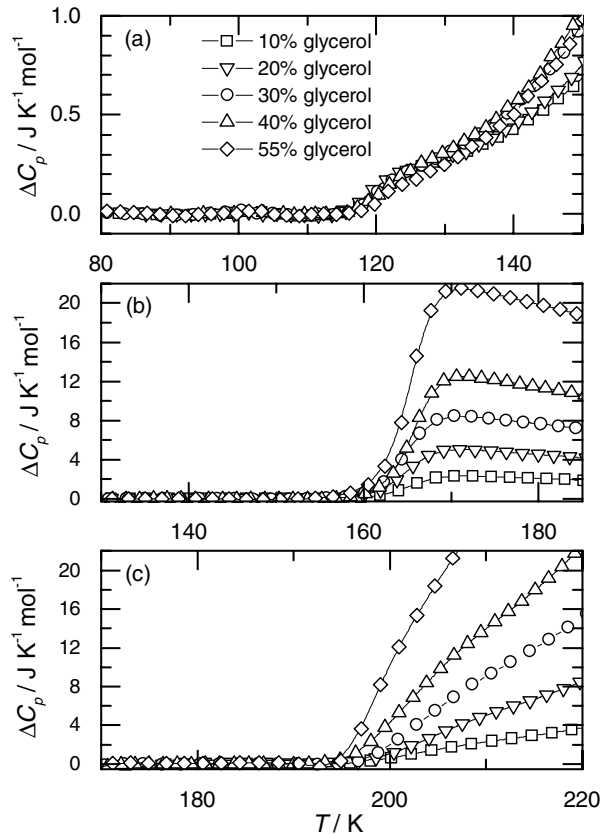


図 4 .

図 3 .

ガラス転移を含む異常部分で観測された熱容量のステップを図3に示す。これらを手掛かりに非平衡相を含めた相挙動をまとめたのが図4である。グリセロール希薄域の解釈は、現時点では解釈1を採用しており、ガラス転移の高温側で過冷却液体となったグリセロール水溶液に対し氷が溶解することにより発熱が起こり、その後、温度上昇と共に氷の融解が始まる(吸熱と過剰熱容量)というものである。しかし、解釈2を排除する積極的な証拠は現時点では得られていない。同様の系(水・スクロース2成分系など)でも決着はついていない。

【 参考文献 】

- 1) “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).
- 2) “Structure and Phase Behavior of Two-Dimensional Solids Formed at Interfaces”, A. Inaba, *Pure Appl. Chem.* **78**(5), 1025 (2006).