

## 無機および有機ガラスのガラス転移特性の比較考察

加熱によるガラスの密度変化 (第8報)

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社中央研究所)

Comparative Consideration on Glass Transition Characteristics  
of Organic and Inorganic Glasses

Density Change of Glass Caused by Heating, Part 8

By

Toru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

Glass transition is observed on almost all materials in glassy state. Some properties change abruptly at glass transition temperature,  $T_g$ , which itself changes with experimental conditions, and in glass transition region properties or structure of glasses change with time to approach to their own equilibrium states respectively. It has been an unsolved problem whether glass transition is a thermodynamical one such as second order transition or is originated from relaxation phenomenon in freezing-in of glass structure.

Results of many investigators on glass transition characteristics of various kinds of glasses (organic high polymer, chalcogenide or inorganic oxide glasses) are examined and compared. Similarities are found in the following situations, namely; 1. Glass transition is related to several mechanisms with different relaxation times and activation energies, 2.  $T_g$  changes with experimental condition in a similar fashion, 3. Many thermodynamical functions show similar behaviors in transition region and 4. "Cooperativeness" is recognized in a resembled form. On the other hand, there are some differences, namely; 1. Change of  $T_g$  with experimental condition is far more distinct in inorganic glasses, 2. Change of viscosity or relaxation time with temperature is more striking in organic glasses, 3. Cooperativeness is better distinguished in organic glasses and 4. Linear relations between temperature and log viscosity or equilibrium specific volume are realized in larger temperature range by inorganic glasses.

As a result, glass transition characteristics of organic glasses are resembled to those of thermodynamical transition, and in inorganic oxide glasses transition seems to be a mere consequence of relaxation phenomenon.

Following the author's opinion, these differences are originated from 1. Difference of flow-units which take part in transition, 2. Distinction in bonding forces and interference between flow-units and 3. Different degree in tendency of glass structure to freeze-in at relatively low temperatures.

[Received Sept. 18, 1964]

## I. 結 言

ほとんどすべてのガラスは、有機、無機を問わず、それぞれガラス転移点  $T_g$  と呼ばれる温度 (または温度域) を持ち、ここで比容、比エンタルピーなどの温度係数、すなわち膨脹係数、比熱などが変化する。また  $T_g$  附近では、いろいろの性質が時間とともに変る。これらは転移現象と呼ばれ、その機構などの点ではガラス特有のものと考えられる。

著者は珪酸塩または硼珪酸塩ガラスの密度に現われた転移現象を観察して二、三の特異現象を見出した。またこれらを、上記のガラスが特有のエネルギー準位構造を

持つことによるとして説明した。

ところで、無定形高分子物質、すなわち有機ガラスについても、無機ガラスと同様な現象が見出されるようになった。従って、有機ガラスに対しても上記の準位構造を拡張、適用することができようとの希望が生じてきた。しかし、両者の転移特性を詳しく調べると、類似性と同時に相違点もあって、上記の一般化を無条件に行なうことはできないと考えられる。

この報文では、両種物質の転移特性について類似点、相違点を論じ、かつ相違点の生ずる理由について著者の意見を述べたい。

## II. ガラス転移の本質に関する議論

広義のガラスとは、高温の融液が結晶化する余裕なしに急冷されて、固体になったものをいう。従って非晶質である。ガラス化する物質は、珪酸塩、硼酸塩、燐酸塩、炭酸塩、硫黄、セレン、カルコゲン (S, Se, Te) 化合物、有機化合物、有機高分子化合物などにわたって多数知られている。

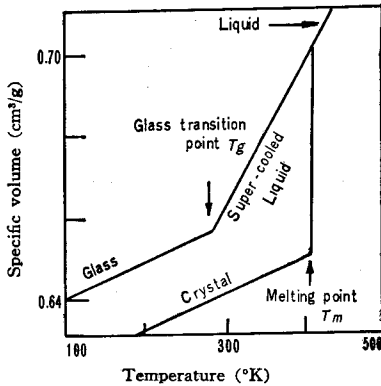


Fig. 1. Change of specific volume of glucose with temperature.

たとえばグルコースの場合、ガラス化にともなう比容変化は図-1<sup>1)</sup> のようである。液が冷却されて融点  $T_m$  に達すると、結晶化し比容が急減する。しかし異物の混入や機械的衝撃を防ぎ、結晶核発生を促進しないよう注意して徐冷すると、 $T_m$  以下でも過冷却液体として存在しうる。これは温度低下とともに粘度が増し、 $T_g$  ではほとんど固体になる。この時に比容の温度係数が急減し、温度-比容曲線に折点  $T_g$  が現われる。

$T_g$  は実験条件により多少変化することが認められているので、 $T_g$  の本質について次のような2つの説がある：

A. 緩和現象説  $T_g$  以下で膨脹係数が減少するのは、過冷却液体の粘度が高まり、構造変化の速度が遅くなるからである。もし十分な時間をかけ構造変化を完了させながら冷却すれば、膨脹係数の減少はなく、比容は過冷却液体のその延長上に沿い変化する。冷却速度が大きいと構造の凍結は高温で起き、 $T_g$  は高い。冷却速度小ならばその逆である。

B. 熱力学的転移説 熱力学または統計力学によってガラスの転移は説明されるべきものであって、実験条件により  $T_g$  が多少変化するにしても、 $T_g$  における性質の急変は、根本にある熱力学的な転移を反映したものである。

以上の2つの説のいずれが正しいかを定めるのは、たとえば極端に長い時間をかけた実験を要するなどの困難があって、現在では不可能である。無機ガラスの研究者間には、緩和現象説が有力であった<sup>11)</sup> 時期があり、そ

の後はこの問題について論ぜられることが少なくなった。ただし、Winter は熱力学的転移説を引き続いて主張している<sup>9)</sup>。有機ガラスの研究者の間では、ガラス転移を緩和現象と仮定して解析した例もある<sup>6)-9)</sup> が、多くは単なる緩和現象ではないとしており<sup>10)-13)</sup>、さらに熱力学的転移が根本にあると積極的に主張する研究者もある<sup>13), 14)</sup>。

このような事情になったのは、III~IX に記すように、両種ガラスの転移特性に、類似点とともに相異点があるからだと考えられる。

## III. 転移域でのガラスの挙動

転移域でのガラスの性質変化は、次のように解釈される<sup>15)</sup>。たとえば比容  $V$  を例とする (図-2)。各温度  $T$  に対応する平衡値  $V_e$  がある。高温から一定速度で冷却すると、始めは  $V_e$  曲線に沿って収縮するが、やがて構造の凍結のためこれからそれる。冷却速度大なら高温でそれ (CD)、小なら低温でそれる (EF)。

$V_e$  曲線からはずれたものは、常に  $V_e$  に近づくように変化する。変化速度は高温で大 (a, b)、低温で小 (c, d) である。この性質があるため、試料を加熱した時には、その熱履歴、加熱速度などにより、膨脹特性がかなり変る (p, q, u, v)。

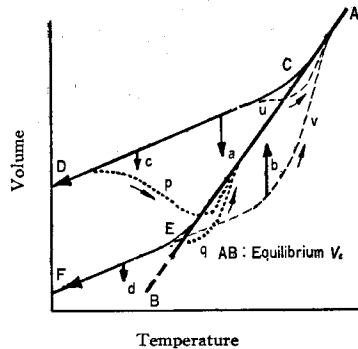


Fig. 2. Schematic representation of temperature-volume characteristics of glassy materials near glass transition point<sup>15)</sup>. ACD: rapid cooling, AEF: slow cooling, a, b, c, d; soaking at constant temperatures, p, q: slow heating, u, v: rapid heating.

$T-V_e$  曲線は、緩和現象説に従えば、かなり低温までほとんど屈曲なしに延びているであろう。熱力学的転移説では、ある温度に屈曲点が存在する。冷却速度を小にすると、前者の場合  $T_g$  はいくらでも低下するし、後者の場合は、 $T_g$  は一定の温度より下ることはないと予期される。

## IV. 転移機構の多様性に見られる類似

### IV. 1 定温度保持の場合の特異な比容変化

鉛ガラスを転移域附近の温度で熱処理した後、やはり

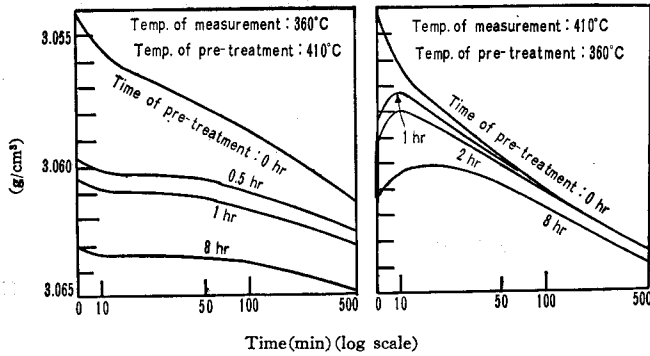


Fig. 3. Isothermal density change of a lead glass with various thermal histories (Kishii<sup>11</sup>).

転移域に属する他の温度で保持して密度を測り、図-3のような結果を得た<sup>11)</sup>。密度Dの複雑な変化は、緩和時間τを異にするいくつかの機構が同時に生起するからだとして説明された。Dの変化は

$$D = D_{\infty} + D_1 e^{-t/\tau_1} + D_{II} e^{-t/\tau_2} + \dots$$

で表わされる。tは時間、D<sub>∞</sub>はDの平衡値である。D<sub>∞</sub>, τは保持温度だけの関数、D<sub>I</sub>, D<sub>II</sub>, …は処理条件および保持温度の双方の関数である。同様な現象は各種の実験条件下に、しばしば見出された<sup>16)~18)</sup>。

いろいろの処理を受けたポリスチレンの、60°Cにおける比容変化は図-4のようである<sup>19)</sup>。この曲線群は、図-3のものを組み合わせたものとよく似ており、鉛ガラスの場合と同様な説明を与えることができると思われ

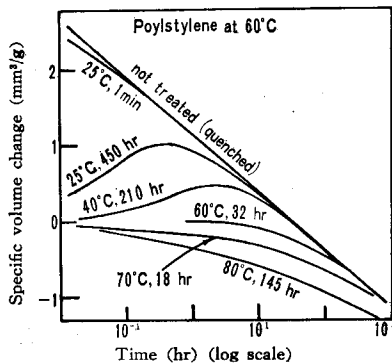


Fig. 4. Isothermal volume change curves of polystyrene with various thermal histories showing peculiarities in the processes (Kovacs<sup>19)</sup>). Letters by the curves show conditions of pre-treatment.

Table 1. Experimental activation energies E of volume relaxation processes of various glassy materials.

	Poly- styrene <sup>19)</sup>	Polyvinyl <sup>19)</sup> alcohol	Lead glass <sup>11)</sup>	Amorphous <sup>21)</sup> selen
T <sub>g</sub> (°C)	88	32	420	33
E <sub>1</sub> (kcal/mol)	235	160	95~60	140
E <sub>2</sub> (kcal/mol)	12.5	10	30	

E<sub>1</sub>: activation energies of processes with long relaxation time.

E<sub>2</sub>: activation energies of processes with relatively short relaxation time.

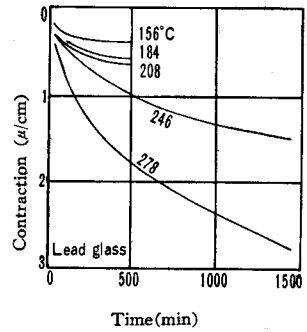


Fig. 5. Isothermal contraction curves of a lead glass (T<sub>g</sub> = 430°C) at relatively low temperatures showing a rapid change of volume in the initial period of soaking (Kishii<sup>11</sup>).

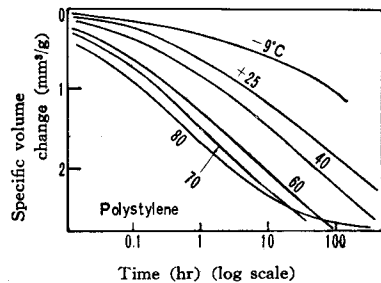


Fig. 6. Isothermal contraction curves of quenched polystyrene (T<sub>g</sub> = 88°C) in wide range of temperature showing rather rapid volume change at relatively low temperatures (Kovacs<sup>19)</sup>).

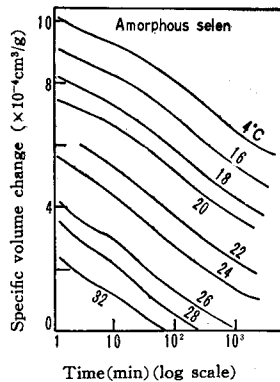


Fig. 7. Isothermal volume change of amorphous selen (T<sub>g</sub> = 33°C) in wide range of temperature (Sekiguchi<sup>21)</sup>).

る。  
τの順序をτ<sub>1</sub>>τ<sub>2</sub>>…と置いた時、これらの温度による変化から求めた見かけの活性化エネルギーE<sub>1</sub>, …を表-1に示す。いずれの物質でも比容変化が異なるEとτを持ついくつかの機構の重なりによると言える。

#### IV. 2 低い温度での比容変化

比容変化には活性化エネルギーの小さい機構も関与し、これは低温度になってもτが比較的小さいので、かなり顕著な比容変化を起こす<sup>18), 20)</sup>

たとえば、鉛ガラス (T<sub>g</sub> = 430°C) では 150°C (図-5)<sup>11)</sup>、ポリスチレン (T<sub>g</sub> = 88°C) で -9°C (図-6)、ポリビニルアルコール (T<sub>g</sub> = 32°C) で -100°C<sup>19)</sup>、無定

形セレン ( $T_g=33^\circ\text{C}$ ) で  $4^\circ\text{C}$  (図-7)<sup>21)</sup> というように、 $T_g$  よりかなり低い温度でいずれも収縮が認められている。

V. 緩和現象による転移点の変動特性の差

熱膨脹曲線に現われる  $T_g$  は、III で述べた理由によって、加熱または冷却速度によって変わる。もしも比容変化の緩和時間  $\tau$  が温度とともに指数関数的に変るならば、 $T_g$  は冷却速度の対数の一次関数として変ることが理論的に予想される<sup>7)</sup>。この変化量を実測してみると、有機と無機のガラスの間にかんりの差がある。

ソーダ石灰ガラス試料について、冷却速度  $\sigma$  を  $0.007 \sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$  の範囲で変えた実験では、 $T_g$  に相当する温度が  $\log_{10}\sigma$  の変化1につき  $19^\circ\text{C}$  変わった<sup>22)</sup>。光学用硼珪酸ガラスでも、 $\sigma$  が  $0.01 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$  の間で  $\log_{10}\sigma$  の変化1につき約  $20^\circ\text{C}$  変わった<sup>23)</sup>。 $T_g$  の全変化量は  $80^\circ\text{C}$  にも達するが、いずれも  $\log \sigma$  との一次関係は成立していた。また、加熱速度  $\sigma_h$  を変えて  $T_g$  を求めて

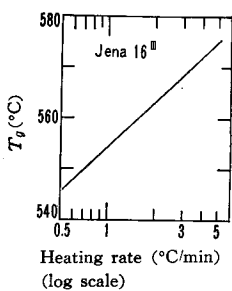


Fig. 8. Change of glass transition point of Jena 16<sup>III</sup> glass with heating up rate (Rahlfs, Zobel<sup>24)</sup>).

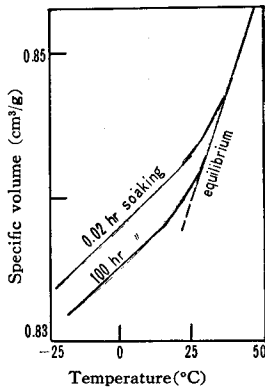


Fig. 9. Temperature-volume relation of polyvinylalcohol with soaking time as parameter showing rather small change of glass transition point (Kovacs<sup>19)</sup>).

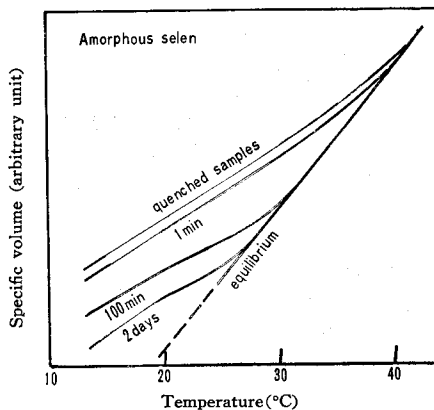


Fig. 10. Temperature-volume relation of amorphous selen with soaking time as parameter (Sekiguchi<sup>21)</sup>).

も、図-8 のように、やはり  $\log_{10}\sigma_h$  の変化1について約  $20^\circ\text{C}$  の変化があった<sup>24)</sup>。

高温から急冷されたポリビニルアルコールを定温度に保ち、保持時間をパラメータとした温度-比容曲線を求める(図-9)と、保持時間を  $0.02 \sim 100$  時間と  $10^{3.5}$  倍の範囲で変えても、 $T_g$  の変化は  $8.5^\circ\text{C}$  に過ぎなかった<sup>19)</sup>。

無定形セレンで同じ実験をしてみると、保持時間を1分~2日と約  $10^{3.5}$  倍変えて、 $T_g$  は約  $13^\circ\text{C}$  変化した(図-10)<sup>21)</sup>。

このように、実験条件による  $T_g$  の変化の大きさは、物質によって非常に違う。無機ガラスでは  $T_g$  が変わりやすく、緩和現象としての性質が強いが、有機ガラスでは定点としての性格が強い。無定形セレンはこれらの中間にある。

合金の秩序-無秩序転移は、各温度に対応した平衡秩序度があること、平衡接近に有限の緩和時間  $\tau$  を要し、 $\tau$  は温度低下とともに指数関数的に増大することの各点で、ガラス転移と現象的には同じである<sup>25)</sup>。従って、転移点が冷却速度により見かけ上変わる。有機および無機ガラスと合金の転移点と  $\sigma$  との関係を表-2 に示す。転移点を  $10^\circ\text{C}$  変えるに要する  $\log_{10}\sigma$  の変化は、有機ガラスで  $3 \sim 7$ 、無機ガラスで  $0.5$ 、合金で  $0.15$  で、前者程  $T_g$  を定点と見なしやすい。

Table 2. Results of calculations or experiments on change of transition points with cooling rate.

Cooling rate ( $^\circ\text{C}/\text{sec}$ )	High polymer ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>10)</sup> (temp. difference)	Alloy <sup>25)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	Glass <sup>25)</sup> ( $^\circ\text{C}$ )
$10^3$		852	
10		685	565
1		619	540
$10^{-2}$	+9.8	509	505
$10^{-3}$	+6.3	464	
$10^{-5}$	0		
$10^{-9}$	-9.2		
$10^{-14}$	-16.9		

VI. 転移域における熱力学的量の挙動の類似性

比容  $V$  とエンタルピー  $H$  はいずれも自由エネルギーの一次微量量なので、温度によって同じような変化をする例が多い。これらの微量量である熱膨脹係数と比熱  $c_p$  についても同様である。そうして、特に定速度加熱時の比熱の温度による変化は、吸熱量ないし発熱量の変化をとめない、これに対応する変動が熱分析曲線上に現われる。熱分析曲線は比熱の変化を定性的に表現すると見なされる。

硼珪酸ガラスおよびポリスチレンを、加熱しながら熱分析、比熱測定、膨脹係数測定をした例を 図-11 に示す<sup>6), 8), 26), 27)</sup>。熱処理の影響がほとんど同じ形式で現われている。熱膨脹とエンタルピーについての同様な比較

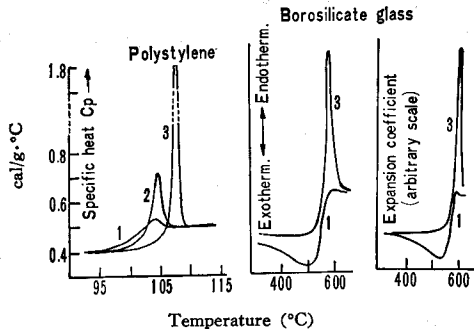


Fig. 11. Comparison of behaviours of polystyrene and borosilicate glass near their transition points (Sharonov, Vol'kenshtein<sup>21</sup>, Tool<sup>22</sup>), 1: quenched, 3: annealed, and 2: slightly annealed samples.

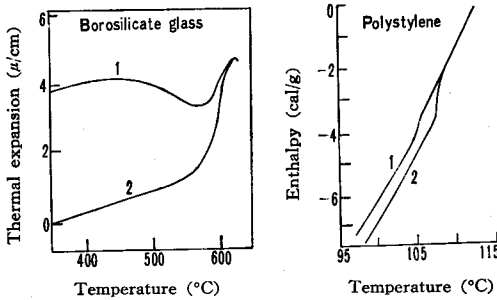


Fig. 12. Comparison of behaviours of volume or enthalpy of borosilicate glass and polystyrene during heating (Tool<sup>22</sup>, Sharonov, Vol'kenshtein<sup>21</sup>), 1: quenched samples, 2: annealed samples.

をFig-12に示す。

VII. 温度と平衡比容との関係に見られる相異

すべての温度において比容の平衡値が求められたとする。もしも  $T_g$  が熱力学的な意味を持つ温度ならば、温度-平衡比容曲線はここで折点を示すであろう。また  $T_g$  が見かけのものならば、折点は無いかまたはそれ程顕著に現れないかであろう。比容の平衡値を求めるのは、低温では実際上不可能だから、折点の有無について断定することは、現在の段階ではできない。それ故、この問題に関連する実験事実を、有機および無機ガラスについて列挙、比較しておく。

嶺はソーダ石灰ガラスに 600 時間までの定温保持処理を加え(すなわち平衡到達に 600 時間を要するような低温まで実験し)、保持温度と平衡密度との直線関係を認めた<sup>22</sup>。Ritland も数週間までの定温保持によって、光学用硼珪酸ガラスについて同じことを確かめた<sup>23</sup>。これらの場合、直線関係の成立する温度域は 100°C にも達していた。一方、Daragan は板ガラスについて 600 時間までの処理実験をし、低温側で温度-平衡密度曲線が僅かに屈曲する徴候を見出した (Fig-13)<sup>23</sup>。

無定形セレンでは、 $10^{3.5}$  分までの保持時間内で、また

約 15°C の温度範囲内で温度と平衡比容とが直線関係を示した (Fig-7)。さらに外挿により 10' 分までの範囲で同じことが成り立つと予測されたが、実験的にはまだ確認されていない<sup>21</sup>。

無定形高分子では、 $T_g$  以上における温度と平衡比容との直線関係がしばしば確かめられている。しかし  $T_g$

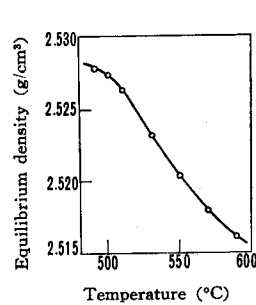


Fig. 13. Soaking temperature-equilibrium density (at room temperature) curve of a soda-lime glass showing slight inflection at lower temperature (Daragan<sup>23</sup>).

以下の温度では、現実の実験によって到達しうる比容の最低値にはある限界があり、これらをつなぐ線の温度係数は  $T_g$  以上での平衡比容曲線のそれより小さく、かつ平衡比容曲線と  $T_g$  付近で交わると仮定して議論されることが多い<sup>23)~21</sup>。たとえばポリスチレンの場合、高温から急冷されたものと、0.2°C/min の速度で徐冷されたものとで 2 個の収縮曲線が得られる (Fig-14) が、前者を 60°~74°C の範囲で定温保持しても、後者の比容以下にすることができなかった。ポリスチレンの等温比容変化曲線 (Fig-6) によると、温度が 10°C 下ると、平衡到達に要する時間は  $10^3$  倍程度増大するので、 $T_g$  以下の広い温度域で平衡比容を求めることの困難さがわかる。

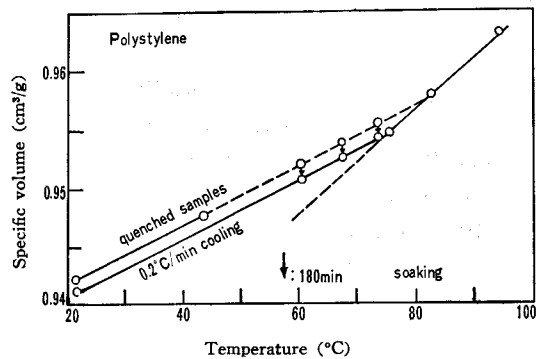


Fig. 14. Temperature-specific volume relation of polystyrene (Alfrey, Goldfinger, Mark<sup>20</sup>).

このように、温度と平衡比容との直線関係が実験的に認められる温度域が、無機ガラスでは広く、有機ガラスでは狭い。従って、前者の研究者は直線関係をさらに低温まで外挿しようとの意見を持ち、後者の研究者は屈曲点の出現は避けられないとの印象を受けるのであろう。

VIII. 粘度または緩和時間と温度との関係における類似と相異

有機および無機ガラスの  $T_g$  は、粘度  $\eta$  が約  $10^{13}$  pois

になる温度に相当するとされている。ガラスに温度変化または外力が加えられた時に、これに応じて性質の変化、変形、応力緩和などを起すが、これらの場合の緩和時間  $\tau$  は、 $\eta$  に比例すると考えられる。 $\eta$  が  $10^{13}$ pois 以上になると  $\tau$  が長くなり、温度や外力の変化に対応した挙動を短時間内には完了しえないので、各種の性質の温度特性には  $T_g$  で見かけ上屈曲点が現われる。

### VIII.1 Williams, Landel, Ferry 式の係数

Doolittle は、比較的低分子量の有機液体の粘度  $\eta$  に比容  $V$  が大きく影響することを認め

$1/\eta = A \exp(-B V_0/V_f)$ ,  $A, B$ : 常数,  $V_0$ : 分子が占める体積,  $V_f$ : 空孔となっている自由体積という実験式を提出した<sup>32)</sup>。Williams, Landel, Ferry は

$V_f = V_0 \{f_g + \alpha_f(T - T_g)\}$ ,  $T$ : 温度,  $V_0$ :  $T_g$  における比容,  $\alpha_f = f(=V_f/V)$  の熱膨脹係数,  $f_g$ :  $T_g$  での  $f$  の値

という式が成立し,  $f_g = 0.025$ ,  $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  と置けることを示した<sup>33)</sup>。

珪酸塩ガラスにこの式を適用しようとする,  $f_g$  は  $0.023 \sim 0.033$  で, 高分子の場合と同じく  $T_g$  は  $f$  が  $0.025$  位になる温度と見てよいことがわかる<sup>34)</sup>。しかし  $\alpha_f$  は  $0.9 \sim 1.3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$  で, 高分子の数分の一に過ぎない。その結果, 温度による  $\eta$  の変化ははるかにゆるやかである。このことは, 無機ガラスの  $T_g$  が実験条件によって広範囲に変動し, 緩和現象としての面が顕著であることの一因であろう。

各種ガラスの  $\alpha_f, f_g, T_g$  を表-3 に比較した<sup>34)</sup>。無定形セレンの  $\alpha_f, f_g$  は有機高分子のそれに近い。

### VIII.2 緩和時間の温度特性

Tool は, ガラスの内部構造が転移域附近のいずれかの温度  $\theta$  での平衡状態に対応させようと仮定し,  $\theta$  を仮想温度と呼んだ<sup>26)</sup>。転移域でのガラスの性質変化は, 内部構造が保持温度  $T$  での平衡状態に近づく, すなわ

Table 3. Parameters in WLF equation for organic and inorganic glasses.<sup>34)</sup>

	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$f_g$	$\alpha_f$ ( $10^{-4}/^\circ\text{C}$ )
WLF eq.	—	0.025	4.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass	260	0.0235	0.96 *
Soda-lead glass	488	0.031	1.1 *
Soda-lime glass	515	0.033	1.3 *
Glucose	32	0.025	5.0 *
Selen	30	0.031	5.4 *
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub>	56	0.033	11.2 *
Polyethyl methacrylate	62	0.024	**
Poly- <i>n</i> -butyl methacrylate	27	{0.021 0.026}	{1.2 2.6} **
Poly- <i>n</i> -octyl methacrylate	-20	0.027	2.5 **

\*: viscosity, \*\*: viscoelasticity

ち  $\theta$  が  $T$  に近づくことによる。 $\theta$  の変化速度  $d\theta/dt$  は

$$\frac{d\theta}{dt} = A e^{T/\theta} e^{h/(T-\theta)}, \quad A, g, h: \text{常数} \dots (1)$$

と表わされる。この式は,  $T_g$  を含む広い温度範囲で,

熱膨脹<sup>26)</sup>, 屈折率<sup>35)</sup>, 密度<sup>36), 23)</sup>, 応力緩和<sup>37)</sup>, 弾性率<sup>38)</sup> などについて成立つことが認められた。これら各種の量の変化の緩和時間は, 一応粘度に比例すると考えられる<sup>37), 39), 40)</sup>。

この式によると,  $\theta$  の変化に要する緩和時間は,  $\theta$  の関数でもあるが,  $T$  の低下に従って指数関数的に増大するだけで,  $T_g$  を特長づけるような不連続性が見られない。それ故,  $T_g$  が緩和現象によって現われるという見解に導くことになる。

無定形高分子の粘弾性の性質から求められた緩和時間は, 温度とともにほぼ指数関数的に変わり, しかも  $T_g$  以上の温度域では Williams, Landel, Ferry の式によく合う(表-3 下半)。特定の温度での緩和時間を標準として表現した値  $a_T$  (移動係数と呼ばれる) の例を図-15 に示す<sup>10)</sup>。温度  $T - \log a_T$  曲線は  $T_g$  附近に屈曲点があり, その上下で, 見かけの活性化エネルギーがかなり違う。この屈曲点は, 比容が平衡曲線からずれる温度ともほぼ一致していて,  $T_g$  以下で比容, すなわち  $f$  が凍結し, 平衡状態に到達しえないのが原因だとされている<sup>10), 29)</sup>。VII. で述べたように, 無定形高分子では, 温度-比容曲線の屈曲点は熱力学的な定点としての性質が強いので,  $T - \log a_T$  曲線の屈曲点も同様であろう。逆に無機ガラスでは, 緩和現象としての特性の方が目立つことになる。

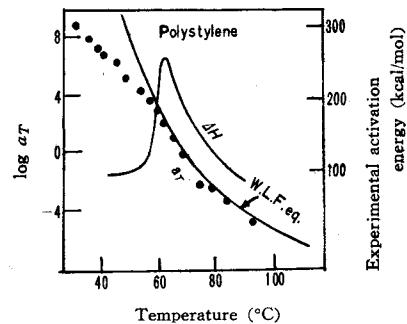


Fig. 15. Relation between temperature and shift factor  $a_T$  or activation energy  $4H$  of polystyrene showing distinct inflection near glass transition point (Hideshima<sup>10)</sup>).

### VIII.3 無機ガラスの温度-粘度特性の問題

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの粘度と, その見かけの活性化エネルギーの例を図-16 に示す<sup>41)</sup>。無定形高分子の場合の図-15 との類似が顕著である。

一方, 実用ガラスについての結果を図-17 に掲げる<sup>42)</sup>。測定初期には粘弾性などの影響で粘度が低く出るが, 十分長い時間をかけて平衡値を得ると, 粘度が  $10^{16}$ pois になるまで特に屈曲点らしいものは見られない<sup>23), 42)</sup>。これは  $T_g$  (粘度が約  $10^{13}$ pois である) より約  $50^\circ\text{C}$  低い温度まで折点がないことを示していて, 無定形高分子とは違っている。

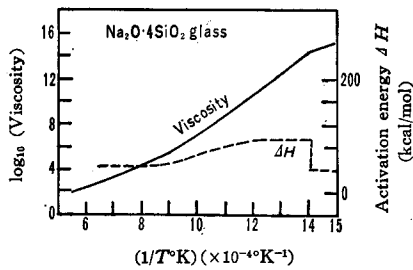


Fig. 16. Viscosity and activation energy of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$  glass (Moriya<sup>41)</sup>).

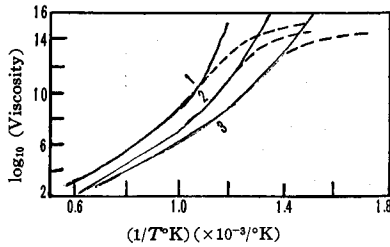


Fig. 17. Temperature-viscosity relations of some commercial glasses showing rather smooth course up to  $10^{16}$  pois in equilibriumstates (full lines) (Zijlstra<sup>42)</sup>, 1: borosilicate glass, 2: soda-lime glass, 3: lead glass...: initial values.

ガラスの種類によって温度-粘度特性が違うのは、X. D で論ずるように、粘性流動の流動単位が違っているからかも知れない。

IX. 協同性の問題

ガラスの性質、たとえば比容  $V$  が平衡値  $V_0$  と違っていると、 $V$  は  $V_0$  に接近しようとする。接近速度  $dV/dt$  が  $(V_0 - V)$  に比例すると  $dV/dt = (V_0 - V)/\tau$ ,  $V = V_0 + (V_0 - V_0)\exp(-t/\tau)$   $\tau$ : 緩和時間,  $V_0$ :  $t=0$  での比容という式に従って変化する。 $\tau$  は温度  $T$  だけの関数である。 $V$  を仮想温度  $\theta$  と読み替えても、同様なことが言える。

実際の有機および無機ガラスについて調べると、 $\tau$  は  $T$  だけでなく、 $V, \theta, \dots$  などによっても変わることがわかる。この性質は協同性 (cooperativeness) と訳されることがある。

光学用珪酸ガラスの場合、前出の式 (1) が成立し、 $g=19.8^\circ\text{C}$ ,  $h=43.2^\circ\text{C}$  となる。この式は、 $\tau$  が  $e^{-T/g} \cdot e^{-\theta/h}$  に比例することを示す。 $\tau$  は保持温度  $T$  の変化  $50^\circ\text{C}$  に対し 1 桁変わる。また  $|T-\theta|$  は実験条件によっては  $100^\circ\text{C}$  程度に達したが、 $\theta$  の変化  $100^\circ\text{C}$  に対して、 $\tau$  は 1 桁変化する。

ポリスチレン ( $T_g=99^\circ\text{C}$ ) では次のようになる<sup>9)</sup>。 $T_g$  以下の温度、すなわち  $89.5^\circ\text{C}$  および  $79.5^\circ\text{C}$  で保持して、エンタルピー  $H$  が平衡値  $H_0$  へ接近して行く状況を測ると図-18 のようであった。この曲線から見か

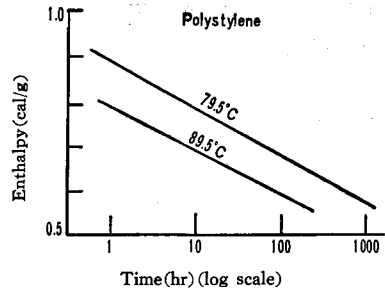


Fig. 18. Isothermal change of enthalpy of quenched polystyrene ( $T_g=99^\circ\text{C}$ ) showing considerable lengthening of relaxation time with soaking time (Sharonov, Vol'kenshtein<sup>9)</sup>).

けの緩和時間  $\tau$  を求めると、 $\tau$  は  $H$  が  $H_0$  に近づくにつれて次の実験式に従い指数関数的に長くなる。

$$\tau = \tau_0 e^{-a(H-H_0)}, \quad a=20\sim 24 \text{ g/cal}$$

図-18 によると、保持時間 1~1000 時間の間に  $H$  が  $0.3\sim 0.4 \text{ cal/g}$  変るが、それにつれて  $\tau$  が  $10^{2.5\sim 4}$  倍に伸びてしまう。従って、 $T_g$  より僅か  $10^\circ\sim 20^\circ\text{C}$  低い温度でも、平衡到達には著しく長い時間が必要になる。無機ガラスに比べて、協同性の程度が著しいといえる。

ポリスチレンの  $T_g$  以上で求めた実験式は

$$\tau = \tau_0 e^{-mT} e^{-a(H-H_0)}, \quad m=0.64/^\circ\text{C}, \quad a=2.8 \text{ g/cal}$$

であった。 $T_g$  以下での値に比べ、係数  $a$  は数分の 1 で協同性は顕著でなくなっている。しかし、 $T$  の変化  $4^\circ\text{C}$  に対し  $\tau$  は 1 桁変る。これは式 (1) に従かう無機ガラスに比べて、30 倍ぐらゐも急激であり、やはり  $T_g$  附近での平衡到達の困難さを示すものといえる。

X. 考 察

A. 今まで記したように、有機および無機ガラスの転移特性は、次の点でよく似ている。すなわち、活性化エネルギーの違ういくつかの緩和機構の重なりと考えられること、転移点、膨脹曲線、熱分析曲線などが、熱履歴や実験条件の影響を同じ形式で受けること、協同性が似た形で存在することなどである。しかし、その特性を表現するパラメータが数倍から十数倍の程度に違って、観察される挙動に大きな差を引き起こしていると言える。

B. この差の原因の一つは、両者の結合様式であろう。転移に関係する結合の種類は、無機ガラスでは  $\text{O}^{2-}$  と  $\text{Si}^{4+}, \text{B}^{3+}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \dots$  との化学結合であり、無定形高分子では分子間のファンデルワールス力などで、化学結合に比べれば弱い結合である。カルコゲン元素または化合物のガラスも、鎖状または板状の分子や原子集団の間の比較的弱い二次的結合が主で、高分子に似ていると考えられる。そのために、高分子では温度上昇による自由容積率  $f$  の膨脹率  $\alpha_f$  が大きく、Williams, Landel, Ferry の式に従かう粘度の温度による変化が急激である。また温度低下により  $f$  が急減し、構造変化の

自由度が急激に小さくなるので、 $T_g$  の変動範囲が狭くかつ実験条件を大幅に変えてもある温度以下にするのが難しい。

C. 第二の原因は、両者の流動機構の差である。無定形高分子の流動は分子、あるいはかなり大きい原子集団（たとえば 25 原子程度<sup>43)</sup> の変位によるものと考えられる。これらが周囲のものを押し分け、あるいはそれらから抜け出して移動するのは、幾何学的にも難しいし、また高分子では分子間の結合エネルギーが大きい<sup>44)</sup> という事情の下では、なおさらそうである。そうして、温度低下、自由容積減少によって構造がかなり完全に凍結し、 $T_g$  を生ずる。 $T_g$  以下で構造変化をさせるには非常な長時間を要する。従って、 $T_g$  はある限度以下には、実際上下げられない。

他方たとえば珪酸塩ガラスの場合、一定の分子というべきものは存在しないと考えられる。各種の縮合珪酸塩が混在し、その流動が粘性に寄与することは認められている<sup>45)~49)</sup>。しかしこれらはそれぞれ、あるいは相互に解離、縮合を繰り返しており、これらの存在比は熱振動の結果として統計的に定まるに過ぎない<sup>46)47)50)</sup>。それ故、温度が下り自由容積が減っても、小分子量の珪酸塩が大きいものから解離して流動し、さらには個々のイオンが流動単位になることも予想される。従って、かなり低温度で粘度が高くても構造の凍結が起きず、ガラス転移が緩和現象だと見なしうるのであろう。

簡単な成分系に属する無機ガラスが、研究の対象にされることが多い。これらはしばしば失透（結晶化）しやすい。最近、積極的に結晶化しやすいガラスを研究しまた実用化する例が増した。その場合、ガラスには結晶化の前駆現象としてある種の原子集団が形成されて、それがかなりの恒常性を持つと予想される。その場合、転移特性は無定形高分子のそれに似てくるであろう。図-16 の結果はその一例であるとの解釈ができる。

D. ガラス転移が熱力学的なものか、緩和現象によるのかという問題の実験的な解決は、非常に困難だと予想される。実験とともに理論も重要であり、かつこれらの結果を正しく評価する必要があるが、現在では結論を出し得ない。たとえば著者は、ガラス転移を緩和現象だと近似して理論を提出したが、それにもかかわらず、温度と平衡比容との関係が必ずしも直線的でなく、転移域附近で多かれ少なかれ屈曲することが予想された<sup>52)</sup>。この例から、実験事実の解釈さえかなり難しいことがわかる。

## XI. 結 論

現在までに報告された無機および有機ガラスのガラス転移特性を比較すると、次のような共通点がある。

1. 転移現象は緩和時間、活性化エネルギーを異にする

いくつかの機構によって生ずる。

2. 転移点は、徐冷または長時間保持により測定すれば低く、急冷または短時間保持の場合は高くなる。

3. 各種の熱力学的量の転移点附近での挙動は、熱履歴、実験条件の影響を同じ形式で受ける。

4. いわゆる協同性が、似た形式で存在する。

しかし、これらの特性を記述する式のパラメータが、しばしば著しく違っており、その結果、次のような差異が認められる。

(i) 実験条件による転移点の変動は、無機ガラスのほうが顕著である。

(ii) 保持温度と平衡比容との直線関係が実験的に認められている温度範囲は、無機ガラスのほうがはるかに広い。

(iii) 温度による粘度、緩和時間の変化は、無機ガラスのほうがかなりゆるやかである。

(iv) 協同性は、有機ガラスのほうが非常に顕著である。

これらのことから、無機ガラスの転移は緩和現象に似た特性を示し、有機ガラスのそれは熱力学転移に似た特性が顕著である。

このようなことの原因としては、

a. 転移に関与する流動単位は、有機ガラスでは一定の分子であるが、無機ガラスでは温度、履歴などによってそれぞれ異なる各種の原子集団ないしイオンである。

b. 流動に抵抗する結合力は、有機ガラスでは分子間のファンデルワールス力など二次的なものであり、無機ガラスではイオン間のイオンあるいは共有結合である。これらの結合強度はかなり違っている。

c. 有機ガラスでは、流動単位である分子間の相互作用が大きく、構造が凍結しやすい。

などが考えられる。

追記 最近では、有機ガラスの転移は緩和現象だとの見解が有力になってきたとのことである<sup>53)</sup>。

謝辞：転移現象に関する著者の研究に指導を続けられた東京工業大学 森谷太郎教授に謝意を表す。また第13回高分子討論会および1964年秋季化学関係学協会連合講演会において討論して下さった、東京大学 和田八三九教授、東京工業大学 畑敏雄教授を始めとする方々に謝意を表す。

## 文 献

- 1) W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, **43**, 219 (1948).
- 2) H.R. Lillie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **16**, 619 (1933); *Proc. Intern. Comm. on Glass*, **2**, 11 (1955).
- 3) F. Simon, F. Lange, *Z. Phys.*, **38**, 227 (1926); F. Simon, *Ergeb. Exakt. Naturwiss.*, **9**, 222 (1930); *Z. anorg. allgem. Chem.*, **203**, 219 (1931).
- 4) R.O. Davies, G.O. Jones, *Advance in Physics*, **2**, 370 (1953); *Proc. Roy. Soc.*, **A 217**, 26 (1953).
- 5) A. Winter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 189 (1943); *ibid.*, **26**, 277 (1943); *Compt. Rend.*, **250**, 3000 (1960); *Ver. Réfract.*, **17**, 88 (1963).
- 6) Y.A. Sharonov, M.V. Vol'kenshtein, *Soviet Phys.*



- Solid State*, **5**, 429 (1963).
- 7) M.V. Vol'kenshtein, O.B. Ptitsyn, *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **1**, 2138 (1957).
  - 8) B. Wunderlich, D.M. Bodily, M.H. Kaplan, *J. Appl. Phys.*, **35**, 95 (1964).
  - 9) 中田修, 日立評論別冊, Sept. p. 74 (1962).
  - 10) 秀島光夫, 材料試験, **10**, 246 (1961).
  - 11) 中川鶴太郎, 電気化学, **31**, 188 (1963).
  - 12) 岩柳茂夫, 物理学会誌, **9**, 11 (1954).
  - 13) J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958); "The Vitreous State" Vol. 1 Chap. 7 (1962) edited by J.D. Mackenzie.
  - 14) M.H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959); D. Turnbull, *ibid.*, **34**, 120 (1961).
  - 15) A.Q. Tool, *J. Res. National Bur. Standard*, **5**, 627 (1930).
  - 16) 鶴見一郎, 応物, **25**, 420 (1956).
  - 17) 末利志郎, 原守久, 旭硝子研, **5**, 126 (1955).
  - 18) I. Peychès, *J. Soc. Glass Tech.*, **36**, 164 (1952); *Glass Ind.*, **32**, 17, 77, 123 (1951).
  - 19) A.J. Kovacs, *J. Polymer Sci.*, **30**, 131 (1958); *Compt. Rend.*, **250**, 109 (1960); **243**, 50 (1956); **235**, 1127 (1952).
  - 20) 宗像元介, 電試, **18**, 122 (1954).
  - 21) T. Sekiguchi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research*, **55**, 148 (1961).
  - 22) 嶺正男, 窯協, **63**, 692 (1955); (Thesis Kyoto Univ.) (1952).
  - 23) H.N. Ritland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 370 (1954).
  - 24) P. Rahlfs, K.G. Zobel, *Glastech. Ber.*, **28**, 310 (1955).
  - 25) W.L. Bragg, E.J. Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, **145 A**, 699 (1934).
  - 26) A.Q. Tool, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 240 (1946); A.Q. Tool, C.G. Eichlin, *J. Opt. Soc. Am.*, **4**, 340 (1920); *J. Res. National Bur. Standard*, **6**, 523 (1931); *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 276 (1931).
  - 27) W. Geffcken, N. Neuroth, *Glastech. Ber.*, **32 K**, V/48 (1959).
  - 28) B. Daragan, *Glass Ind.*, **33**, 69 (1952); Proc. 3th Intern. Congress on Glass, 411 (1953).
  - 29) T. Hideshima, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research*, **53**, 36 (1959).
  - 30) J. Alfrey, O. Goldfinger, H. Mark, *J. Appl. Phys.*, **14**, 700 (1943).
  - 31) T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581 (1950); *J. Polymer Sci.*, **14**, 315 (1954).
  - 32) A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951); **23**, 236 (1952).
  - 33) M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Phys. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
  - 34) A.B. Bestul, Proc. 5th Intern. Congress on Glass, VI/59 (1959).
  - 35) P.W. Collyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 338 (1947).
  - 36) E. Kanai, T. Satoh, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 417 (1954); **10**, 1002 (1955).
  - 37) H.N. Ritland, *J. Soc. Glass Tech.*, **39**, 99 (1955).
  - 38) S. Spinner, A. Napolitano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 390 (1956).
  - 39) H.R. Lillie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 45 (1936).
  - 40) P. Gilard, J.D. Bast, *Advances in Glass Technol.*, 442 (1962).
  - 41) 森谷太郎, 工化, **42**, 774 (1939).
  - 42) A.L. Zijlstra, *Phys. Chem. Glass*, **4**, 143 (1963).
  - 43) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" p. 498 (1941).
  - 44) 牧島象二, 科学, **30**, 96 (1960).
  - 45) J.O'M. Bockris, J.D. Mackenzie, J.A. Kitchner, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 1734 (1955); J.O'M. Bockris, D.C. Lowe, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 226**, 423 (1954); J.O'M. Bockris, J.W. Tomlinson, J.L. White, *Trans. Farad. Soc.*, **52**, 299 (1956).
  - 46) 田中雅美, 窯協, **68**, 204 (1960).
  - 47) 森谷太郎, *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **B [2]** 47 (1954).
  - 48) J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 598 (1961).
  - 49) S. Kumar, *Phys. Chem. Glass*, **4**, 106 (1963).
  - 50) 渡辺宗男, 高分子, **10**, 277 (1961).
  - 51) 岸井貫, 窯協, **65**, 201 (1957); **66**, 88, 117, 170 (1958); **67**, 178 (1959); **68**, 63, 231 (1960); 東芝レビュー, **15** 909 (1960); *Glastech. Ber.*, **33**, 47 (1960).
  - 52) 岸井貫, 窯協, **66**, 117 (1958) Fig. 5 などから導びかれる。
  - 53) 和田八三九, 第 13 回高分子討論会における討論 Nov. (1964) (9/18/64 受付)