

# 温度変調誘電測定法の開発とガラス転移への応用

京工織大高分子 ○漆谷雅弘・及川孝・八尾晴彦・猿山靖夫

**緒言** ガラス転移温度域において、物性量が外部からの刺激に対して遅れを示し、その緩和時間は温度によって大きく変化することが知られている。本研究は、緩和時間が速い温度変化に対して遅れを示すかを、実験的に調べることを目的としている。Fig.1 に段階的な温度変化に対する緩和時間 $\tau_\alpha$ の応答を示す。 $\tau_{\alpha g}$ は $\tau_\alpha$ の緩和の応答の速い成分であり、温度変化に対して遅れずに応答する。そこから $\tau_\alpha$ はその温度における平衡値へと収束する。このときの緩和時間を $\tau_r$ として図に示した。本研究では温度変調誘電測定という新たな測定方法を開発し、 $\tau_\alpha$ の温度変化に対する複素感受率 $\sigma_r^*$ の解析方法について計算を行った。

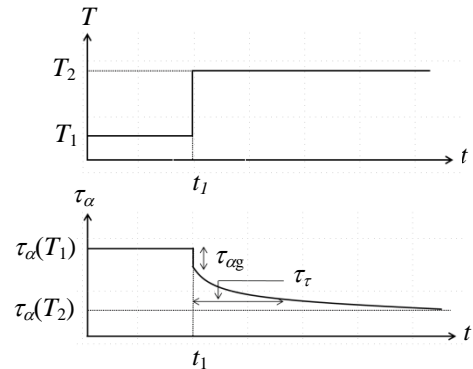


Fig.1 Time dependence of  $\tau_\alpha$  induced by a stepwise temperature change.

**実験** 温度変調誘電緩和測定装置の回路図を Fig.2 に示す。

試料の温度を周波数 $f_T$ で正弦波的に変化させながら、周波数 $f_E$ の電場をブリッジに印加した。このとき試料の両端には周波数 $f_E$ 成分以外に、 $f_E + f_T, f_E - f_T$ 成分の応答が表われる。非線形電気容量 $C_+^*$ を $f_E + f_T$ の極板電荷と周波数 $f_E$ の電場の比と定義すると、 $C_+^*$ と、Fig.2 のロックインアンプで測定される周波数 $f_E + f_T$ の電圧 $A_{\Delta+}^*$ は、次式で関係づけられる。

$$C_+^* = \frac{A_{\Delta+}^*}{A_V^*} \frac{(1 + i(\omega_V + \omega_T)C_0^*(\omega_V)R)(1 + i\omega_V C_0^*(\omega_V)R)}{i(\omega_V + \omega_T)R} \exp(-i\omega_T t) \quad (1)$$

$A_V^*$ はブリッジに印加した電圧の複素振幅、 $R$ は抵抗、 $C_0^*$ は線形電気容量である。また、 $\tau_r$ の存在を仮定して、温度変調と試料を含むコンデンサーの非線形電気容量の関係を求めると、次のようになる。

$$C_+^* = -\frac{i}{2} \frac{\omega_V}{\omega_T} (C_0^*(\omega_V + \omega_T) - C_0^*(\omega_V)) \sigma_r^* A_T^* \exp(-i\omega_T t) \quad (2)$$

$\sigma_r^*$ は緩和時間の温度変調に対する複素感受率である。(1)、(2)より、 $\tau_r$ と測定量の関係式が得られる。

**結果** その結果 $\tau_\alpha$ の緩和時間の存在が明らかになった。また $\tau_r$ の温度依存性について検討を行った。

## Development of a New Technique of Temperature Modulated Dielectric Measurement and Application to Glass Transition

M. URUSHIDANI, T. OIKAWA, H. YAO and Y. SARUYAMA, (Kyoto Inst. of Tech., Sakyo, Kyoto 606-8585) Tel/Fax: 075-724-7738, E-mail: saruyama@kit.ac.jp

**Key Word:** glass transition, temperature modulated dielectric measurement, relaxation time

**Abstract:** A new experimental technique, temperature modulated dielectric measurement, has been developed. A kinetic study on the response of the relaxation time to quick temperature change has been carried out.

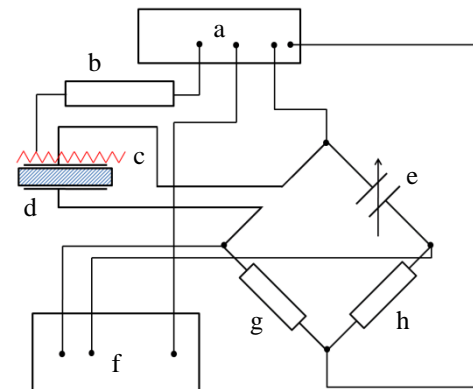


Fig.2 A diagram of the measurement system: a: function generator, b: power amplifier, c: heater, d: sample, e: electric capacitor, f: lock-in amplifier, g and h: electric resistance.