

温度変調誘電測定法の基礎理論

猿山靖夫

京都工芸繊維大学 材料化学系

ガラス転移は誘電緩和、力学緩和などの緩和時間が、温度低下に伴い急激に増加するという、速度論的現象である。緩和時間の温度依存性は詳細に研究されているが、緩和時間自身の変化の速度論は研究例が極めて少ない。本研究では、速い温度変化に誘起される緩和時間の変化が、温度変化に対してどの程度の遅れを示すかを測定する目的で、温度変調誘電測定法を開発した。この方法をポリ酢酸ビニルに対して適用し、これまでに T_g 付近で 1 秒程度の遅れを示すこと、Arrhenius 型に近い温度依存性を持つことを見出した。この遅延時間を τ_r と呼ぶ。本講演では、この研究に用いた温度変調誘電測定法の基礎理論について述べる。

ガラス転移近傍では、温度低下に伴って誘電測定、力学測定などの緩和時間 τ_α は増加する (Fig.1)。速い冷却に対して τ_α の増加は遅れを示すか。遅れを示すならば、その遅延時間 τ_r はどの程度か。また τ_r は温度にどのように依存するかを実験的に調べることが、温度変調誘電測定法の目的である。実際の測定では、Fig.1 の温度ジャンプの代わりに、周期的な温度変調 (振幅 0.5K 以下、周波数 0.1~0.3Hz) を用いた。Fig.2 に温度変調誘電測定装置の構成図を示す。Wheatstone bridge にかかる電圧は角周波数 ω_E の純粋な正弦波であるが、lock-in amp. で測定する信号には、角周波数 ω_E の線形成分に加えて、 $\omega_E + \omega_T$ および $\omega_E - \omega_T$ の非線形成分が含まれる。これは温度変調 (角振動数 ω_T) により試料の緩和時間が変化するため、試料コンデンサーが非線形素子になっているためである。 τ_r の測定にはこれらの非線形成分を用いるため、データ解析のためには、非線形系に即した理論が必要になる。本講演ではそのための理論的枠組みと、非線形特有の注意点についても述べる。

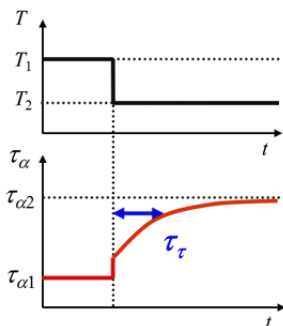


Fig.1 Schematic time dependence of τ_α accompanying a stepwise temperature change.

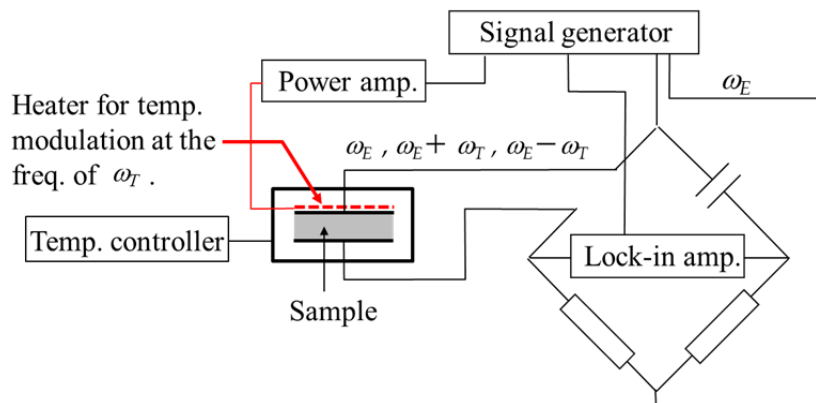


Fig.2 A diagram of the temperature modulated dielectric measurement system.