

広帯域誘電分光法による高分子水溶液の 分子ダイナミクスとガラス転移

宮良政彦, 佐々木海渡, 桜松陽平, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

〒 259-1292

神奈川県平塚市北金目 4-1-1

東海大学 理学部 物理学科

E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(2012 年 9 月 21 日受付; 2012 年 11 月 14 日受理)

Molecule Dynamics and Glass Transition of Polymer-Water Mixture

by

Masahiko MIYARA, Kaito SASAKI, Yohei SAKURAMATSU, Rio KITA, Naoki
SHINYASHIKI and Shin YAGIHARA

Department of Physics, Tokai University,

4-1-1 KitaKaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received on Sept. 21, 2012; accepted on Nov. 14, 2012)

Abstract

Broadband dielectric measurements of PVP-water mixture were performed in a frequency range of 10 mHz – 50 GHz and at temperatures between 118 K and 318 K covering from liquid to glassy states of the mixture. The relaxation processes caused by the reorientational motion of water molecules and the local chain motion of PVP were observed without crystallization of water. The relaxation process of water was observed in entire temperature range measured. On the other hand, relaxation process of PVP was observable above 263 K. The relaxation time of PVP process, τ_{PVP} , obeys the Vogel-Fulcher law, and the glass transition temperature, T_g , of PVP in the mixture, at which τ_{PVP} being 100 s is 237 K. Relaxation time of water obeys the Vogel-Fulcher law above $T_g = 237$ K. However, it turns to obey the Arrhenius law below T_g . The relaxation strength of the PVP process increases with decreasing temperature. The relaxation strength of the water

process increases with decreasing temperature above 263 K ($T_g + 26$ K), and it turns to be almost constant below 263 K. The temperature dependences of the relaxation times of the PVP and water processes are the same as these of the α and the secondary processes observed in various kinds of water mixtures. The temperature dependence of the strength of the relaxation process of water is different from that observed in various kinds of water mixtures. The characteristic property could be related to the highest T_g of neat PVP in those of the solutes of other water mixtures.

1 研究背景

高分子溶液の誘電分光による観測は、無極性溶媒を用いた高分子溶液から行われた。無極性溶媒中では一つ、あるいは複数の誘電緩和として高分子鎖の運動が観測されるが、溶媒分子の運動は誘電的に不活性なため観測できない。そのため、高分子と溶媒の分子運動の関係を調べるのが難しい [1]。また、高分子水溶液では水分子の運動による緩和が観測されるが、電極分極や直流電気伝導成分 (dc) の影響により、高分子鎖の分子運動に起因する緩和の観測は困難であった。

poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) は、多くの誘電分光による観測例がある合成高分子である。PVP は、極性溶媒中で柔軟なランダムコイル状の形態をとり、様々な種類の液体に溶かすことができる。水 [2, 3], アルコール [3], エチレングリコールオリゴマー [4] およびクロロホルム [5] といった様々な溶媒の PVP 溶液の誘電緩和は、広い周波数範囲で観測されてきた。近年我々は、298 K で水やアルコールなどの水素結合性液体を溶媒とする PVP 溶液で、溶媒分子および高分子の分子運動に起因する緩和を同時に観測した [3, 5]。PVP 水溶液において 100 MHz よりも高周波側で観測される緩和は、純粋な水で観測される緩和との比較により、水分子の双極子モーメントの回転拡散運動に起因する緩和である [3]。水の緩和の緩和強度や緩和時間は、水素結合などの分子間相互作用の影響を受けて形成される水の局所的な動的構造を反映したものである。一方 100 MHz よりも低周波側で観測される緩和は、水の緩和に比べて 3 桁ほど低い周波数域に存在し、無極性溶媒中で観測される高分子鎖緩和の周波数域に近い。また緩和強度が高分子濃度にはほぼ比例する。これらの特徴が、無極性溶媒中の高分子鎖緩和の特徴と共通であることから、この緩和は溶液中の高分子鎖の局所的な揺らぎに起因すると考えることができる [3, 4]。このように我々は PVP 水溶液において、298 K で水分子の運動による緩和と PVP 高分子鎖の局所的な揺らぎによる緩和を同時に観測した [3]。しかしこれらの緩和の温度依存性に関して、水の緩和は 218 K から 318 K まで観測しているが [2], PVP の緩和は 298 K のみしか観測していない [2, 3]。一方 Cerveny らは、140 K から 250 K の PVP 水溶液の複素誘電率を測定し、水の緩和を観測している。しかし PVP の緩和は観測されていない。これは、PVP の緩和が電極分極や dc の寄与に隠されているためであると推測することができる [6]。

近年、様々な物質の水溶液の誘電分光によるガラス転移に関する研究が行われてきた。グリセロール、エチレングリコールオリゴマー、ポリエチレングリコール、フルクトースおよびプロパノールなどの様々な物質の水溶液での 80 – 300 K, 10 μ Hz – 10 GHz の広い温度域、周波数域の複素誘電率測定によると、約 200 K 以上では緩和が 1 つ観測される [7, 8]。また約 200 K 以下では、 α 緩和と高周波側の ν 緩和の 2 つの緩和が観測される。このように、ある温度を境に高温域で緩和が 1 つ観測され、低温域では緩和が 2 つ観測される。この温度をクロスオーバー温度 (T_C) と呼ぶ。 α 緩和はガラス転移をもたらす溶質分子と水分子の協同的な分子運動に起因し、 ν 緩和は主に水溶液中の水分子の局所的な分子運動によるものである。 α 緩和の緩和時間 τ は温度の低下とともに急激に大きくなり、みかけの活性化エネルギーが低温側で大きくなる Vogel-Fulcher(VF) 型 [9, 10] の温度依存性を示す。VF 型の温度依存性の緩

和時間 τ は, (1) 式で表される。

$$\log_{10} \tau = \log_{10} \tau_{\infty VF} + \frac{A}{T - T_0} \quad (1)$$

ここで T は温度, $\tau_{\infty VF}$ は $T \rightarrow \infty$ のときの緩和時間, A は定数, T_0 は τ の値が無限大になる温度である。 α 緩和の緩和時間が 100 秒になる温度を α 緩和のガラス転移温度 $T_{g\alpha}$ と定義することができ, $T_{g\alpha}$ は熱分析によって得られるガラス転移温度とほぼ一致する。 ν 緩和の緩和時間は $T_{g\alpha}$ 以上では VF 型, $T_{g\alpha}$ 以下では活性化エネルギーが温度によって変化しない Arrhenius 型の温度依存性を示す。Arrhenius 型の温度依存性の緩和時間 τ は, (2) 式で表される。

$$\log_e \tau = \log_e \tau_{\infty Arr} + \frac{\Delta E}{RT} \quad (2)$$

ここで $\tau_{\infty Arr}$ は $T \rightarrow \infty$ のときの緩和時間, R は気体定数, ΔE は活性化エネルギーである。 ν 緩和の緩和強度は, 約 200 K 以上では温度の低下とともに増加するが, α 緩和が現れる約 200 K 以下では温度の低下とともに小さくなる。また α 緩和の緩和強度は, 温度の低下とともに大きくなる。これは温度の低下とともに, 水分子の運動が溶質分子との協同的な運動に変化していくことを意味している。さらに, T_g 以下で ν 緩和の緩和強度はほぼ一定となる。

本研究では広帯域誘電分光法により複素誘電率測定を行い, 液体からガラス状態までの温度範囲において, 広い周波数範囲で水分子の運動による緩和と PVP 高分子鎖の局所的な揺らぎによる緩和を同時に観測し, 2つの緩和の関係を明らかにすることが目的である。また PVP 水溶液では, 298 K 付近で水の緩和と PVP の緩和がそれぞれ観測されるが, 従来ガラス転移に関する議論を行ってきた水溶液では, 液体状態の比較的高温域で緩和が 1 つしか観測されない [7, 8]。これらの水溶液で観測されてきた緩和の特徴と PVP 水溶液で観測される緩和の特徴を比較する。

2 実験方法

本研究で用いた PVP は, 重量平均分子量約 10,000 のもので, Sigma-Aldrich 社から購入した。測定に用いた溶媒は純水である。純水は, Simplicity UV (MILLIPORE, SIMSV0000) で精製した比抵抗が $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用した。PVP 試料は不純物やイオンを取り除くために, SPECTRUM LABORATORIES 社製の透析膜 (分画分子量 100 – 500, 平面幅 31 mm, 直径 19.7 mm) を用い, 透析を行った。透析は, 粉末状の PVP を PVP 濃度 20 wt% の水溶液に調製して透析膜に入れ, 蒸留水が 2 L 入ったビーカーに浸して行った。透析初日はビーカー内の蒸留水を 2 回交換し, その後は 1 日 1 回ビーカー内の水を交換し, 透析を 5 日間続けた。透析後に凍結乾燥した PVP の粉末試料は, シリカゲルの入ったデシケーターに乾燥した状態で保存した。この PVP 試料と純水を混合し, PVP 濃度 65 wt% の水溶液に調製した。

本研究で用いた広帯域誘電分光法 (Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS)) は, 誘電体に交流電圧を印加したときの電流を測定し, インピーダンスから複素誘電率 ϵ^* の周波数依存性を得るものである。10 mHz – 10 MHz の周波数領域は Alpha-A Analyzer (Novocontrol), 1 MHz – 3 GHz の周波数領域は Impedance/Material Analyzer (IMA) (Agilent Technologies, E4991A), 10 MHz – 50 GHz の周波数領域は Network Analyzer (NA) (Agilent Technologies, N5230C) と, 3つの測定器を用いて, 10 mHz – 50 GHz の広い周波数範囲における複素誘電率を 118 – 318 K の温度範囲で測定した。

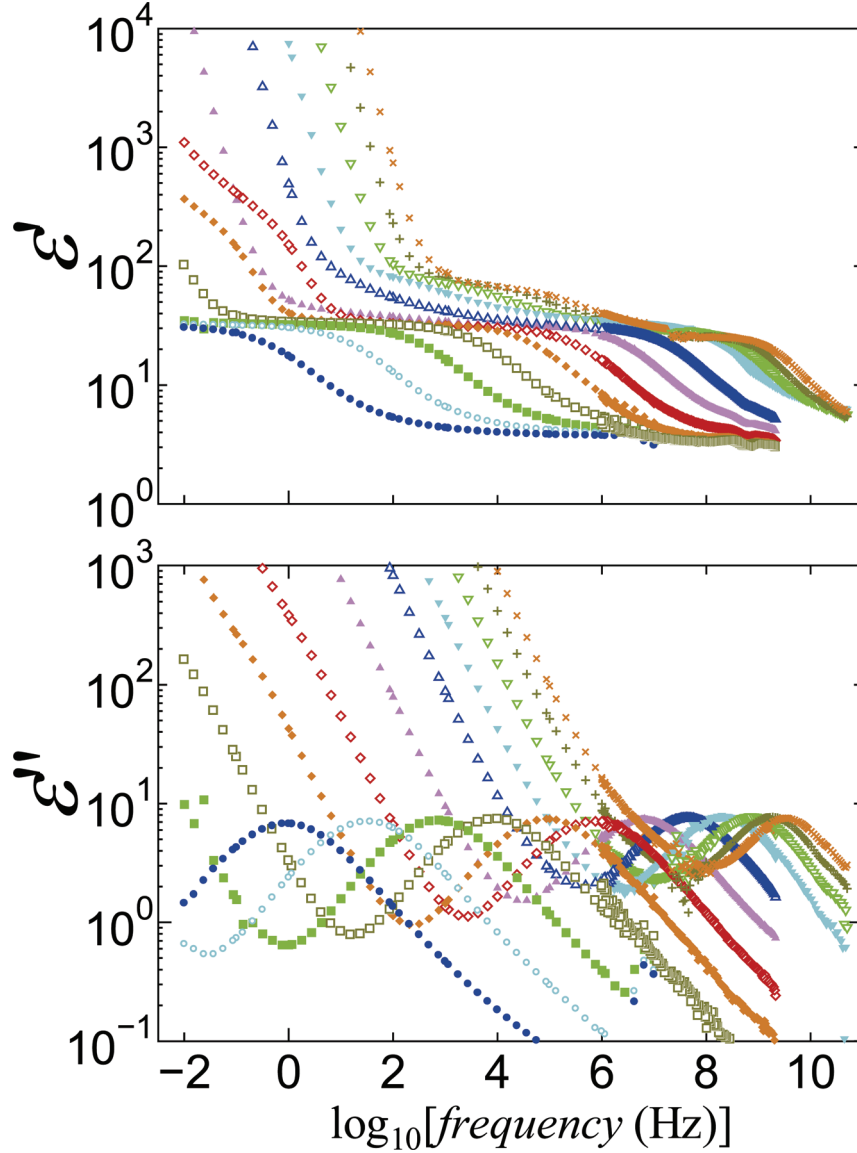


図 1: 様々な温度における 65 wt% PVP 水溶液の誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' 。(プロットの形はそれぞれ● 148 K, ○ 163 K, ■ 178 K, □ 193 K, ◆ 208 K, ◇ 223 K, ▲ 238 K, △ 253 K, ▼ 268 K, ▽ 283 K, + 298 K, × 313 K の温度を示す。)

3 結果および考察

図 1 に, 様々な温度における 65 wt% PVP 水溶液の誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' を示す。高温側から説明すると, まず 313 K の ϵ' において 2 つの緩和が同じ温度で同時に観測された。一つは 1 GHz 付近で観測される h 緩和で, もう一つは 1 MHz 付近で観測される m 緩和である。これら 2 つの緩和は温度の低下とともに, 低周波側に移動する。そして 263 K 以下では, m 緩和が低周波側に存在する電極分極や dc の寄与に隠れ, 観測できなくなる。

これらの緩和を特徴づけるために, カーブフィットを行った。様々な温度における PVP 水溶液の ϵ' と ϵ'' において, 測定周波数範囲で明確に観測したのは, h 緩和と m 緩和の 2 つの緩和であるが, 測定

周波数よりも低い周波数域に存在する 1 緩和を含め、3 つの緩和と dc の寄与を仮定することによって、これらの和の (3) 式により様々な温度における PVP 水溶液の ε' と ε'' を記述することができた。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_h}{1 + (j\omega\tau_h)^{\beta_h}} + \Delta\varepsilon_m \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi_m}{dt} \right) \exp(-j\omega t) dt + \frac{\Delta\varepsilon_l}{1 + (j\omega\tau_l)^{\beta_l}} - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3)$$

ただし

$$\Phi_m = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_m^K} \right)^{\beta_K} \right]$$

ここで、 ω は角周波数、 t は時間、 j は $j^2 = -1$ で与えられる虚数単位、 ε_0 は真空中の誘電率、 ε_∞ は高周波限界の誘電率、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間、 β は緩和の対称な広がりを表すパラメーター ($0 < \beta \leq 1$)、 β_K は Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数 [11, 12] の非対称な広がりを表すパラメーター ($0 < \beta_K \leq 1$)、 σ は電気伝導度である。下付きの h, m, l は、それぞれ h 緩和、m 緩和、l 緩和を示している。上付きの K は、KWW 関数を表している。

h 緩和は、Cole-Cole 型 [13] の対称な緩和関数で表すことができる。一方、m 緩和の低周波側の広がり、電極分極や dc の存在により、正確には評価することができない。一般に高分子に由来する緩和は KWW 型、Davidson-Cole 型、あるいは Havriliak-Negami 型などの緩和の高周波側が低周波側より広がった緩和関数で表される。PVP クロロホルム溶液で観測された PVP の緩和は、高周波側に大きな広がりを持ち、低周波側には高周波側ほどではないがいくらか広がりを持つ [5]。PVP 水溶液の場合、m 緩和の低周波側を正確に評価できていないことを踏まえると、1 つの広がりを持つパラメーターで低周波側の広がりが高周波側のより大きな広がりを記述できる KWW 関数が最も適していると考えた。l 緩和は、その高周波側の裾しか観測していないが、Cole-Cole 型の緩和関数を仮定した。以上のように、h 緩和と l 緩和は Cole-Cole の式、m 緩和は KWW 関数を仮定することによって様々な温度における PVP 水溶液の ε' と ε'' を記述することができた。

図 2 に、(3) 式によって得られた緩和および dc 成分とその和の曲線、298 K における 65 wt% PVP 水溶液の誘電率 ε' と誘電損失 ε'' のプロットを一例として示す。最も高い周波数域で観測される h 緩和は水分子の運動による緩和、中間の周波数域で観測される m 緩和は PVP 高分子鎖の局所的な揺らぎによる緩和、低い周波数域の l 緩和は電極分極である [3]。h 緩和と m 緩和の緩和パラメーターを正確に得るために、l 緩和の誘電損失のピークを低周波側の測定範囲外に仮定し、その高周波側の裾のみが現れているので緩和強度と緩和の広がりを持つパラメーターを与えた。したがって、l 緩和の緩和パラメーターは正確に決めることはできない。 ε' の低周波側は l 緩和を仮定することで記述することができたが、 ε'' の低周波側を記述するために dc の寄与を仮定する必要がある。PVP アルコール溶液など他の PVP 溶液でもこれらの特徴は同じように観測された [3, 4]。ここで、カーブフィットによって得られた h 緩和と m 緩和の緩和時間と緩和強度に着目する。

図 3 に、65 wt% PVP 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性を示す。h 緩和は 143 – 318 K、m 緩和は 263 – 318 K の温度域で観測することができた。そして 263 – 318 K の温度域で、h 緩和と m 緩和の温度依存性を初めて同時に観測することができた。m 緩和の緩和時間は、VF 型の温度依存性を示す。この温度依存性をより低温側に外挿し、緩和時間が 100 秒になる温度をガラス転移温度と定義した。図 3 より、h 緩和のガラス転移温度は 127 K、m 緩和のガラス転移温度は 237 K であることが分かった。これ以降、m 緩和のガラス転移温度 237 K を T_g と示す。h 緩和の緩和時間については、318 K から T_g 付近までは VF 型の温度依存性を示し、 T_g 以下で Arrhenius 型の温度依存性を示した。従って m 緩和の T_g で、h 緩和の緩和時間の温度依存性が変化することが分かる。

PVP 水溶液で観測された h 緩和と m 緩和の緩和時間と比較するために、図 3 の挿入図に従来観測した水溶液の一例として、65 wt% トリエチレングリコール (3EG) 水溶液で観測された緩和の緩和時間の

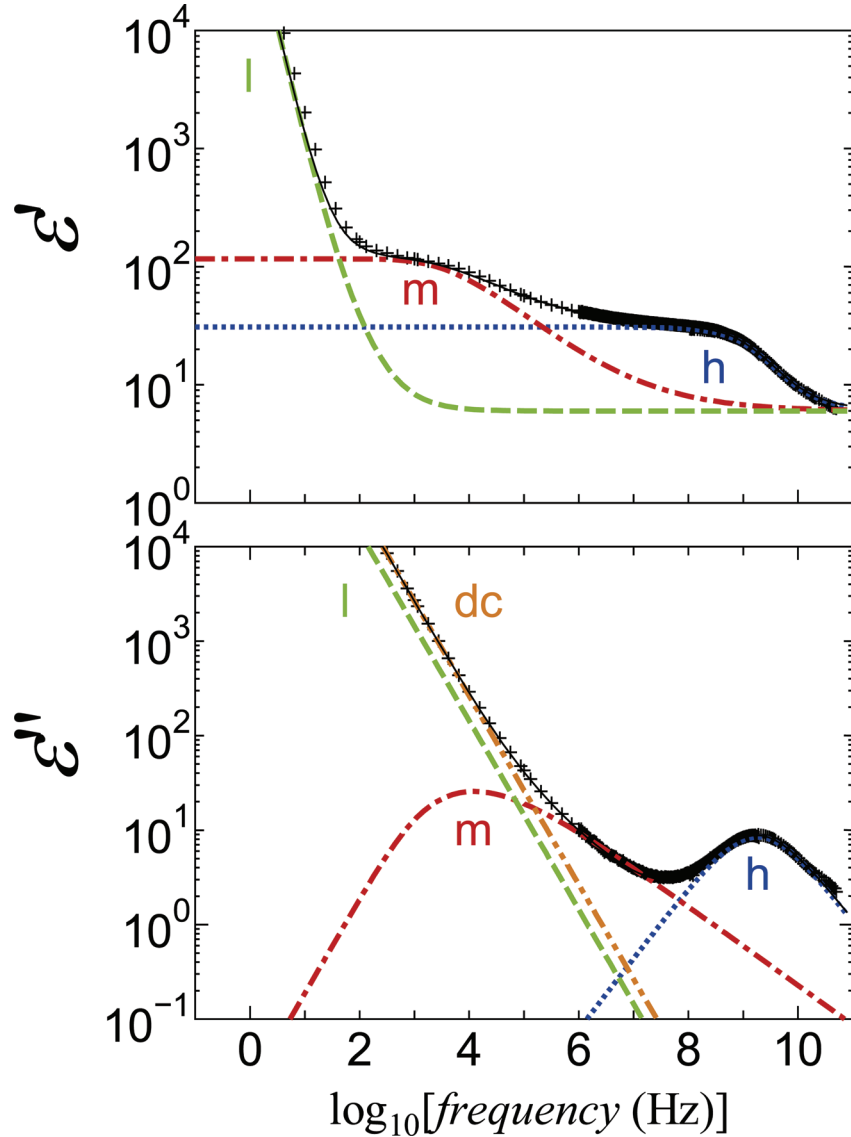


図 2: 298 K における 65 wt% PVP 水溶液の誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' 。(曲線は, (3) 式によるカーブフィットによって得られたものである。点線は h 緩和, 一点破線は m 緩和, 破線は l 緩和, 二点破線は dc の寄与を表している。)

温度依存性を示す [7]。主に水溶液中の水分子の局所的な回転拡散運動による ν 緩和が 143 – 298 K の温度域で, 3EG と水分子の協同的な分子運動に起因する α 緩和が 161 – 203 K の温度域でそれぞれ観測された。 α 緩和の緩和時間は, VF 型の温度依存性を示す。また ν 緩和の緩和時間は T_g 以上で VF 型の温度依存性を示し, T_g 以下では Arrhenius 型の温度依存性を示す。このことから PVP 水溶液で観測された h 緩和と m 緩和の緩和時間は, 従来観測されてきた様々な水溶液の ν 緩和と α 緩和の緩和時間の温度依存性と特徴が同じであることが分かる。また 65 wt% 3EG 水溶液では, T_C 以上で ν 緩和 1 つのみが観測されたが, 65 wt% PVP 水溶液では 2 つの緩和が同時に観測された。3EG 水溶液の場合, T_C 以上で α 緩和の強度が小さく, α 緩和が現れる周波数が ν 緩和と近いため, 仮に α 緩和が存在したとしても ν 緩和に隠れてしまう。そのため 298 K 付近では, ν 緩和のみ観測される。一方 PVP 水溶液の場合, 2 つの緩和の緩和時間に 4 桁もの違いがあり, m 緩和が h 緩和に隠れてしまうことがないため, 298

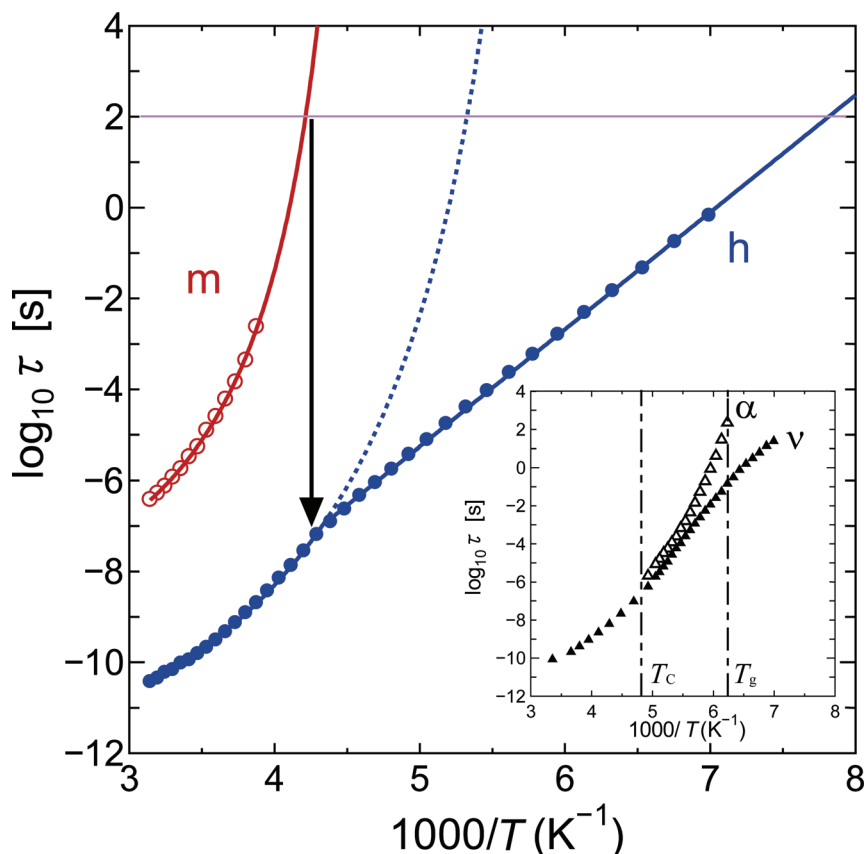


図 3: 65 wt%PVP 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性。(●は h 緩和, ○は m 緩和である。 $\log_{10}\tau=2$ の線はガラス転移温度になる緩和時間, 矢印は PVP のガラス転移温度を示している。) 挿入図: 65 wt% triethylene glycol 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性。(▲は ν 緩和 (水の緩和), △は α 緩和を表している。)

K では m 緩和と h 緩和を同時に観測することができる。言い換えれば, 298 K 付近で 3EG と水分子の運動の速さは同等であるが, PVP と水分子の運動の速さは大きく異なることが分かる。

図 4 に, 65 wt% PVP 水溶液で観測された緩和の緩和強度の温度依存性を示す。263 K ($T_g + 26$ K) 以上では温度の低下とともに h 緩和の強度は大きくなり, 263 K 以下ではほぼ一定の値となる。一方 m 緩和は, 温度の低下とともに強度が大きくなることが分かる。

PVP 水溶液で観測された緩和の強度と比較するために, 図 4 の挿入図に従来観測した水溶液の一例として, 65 wt% 3EG 水溶液で観測された緩和の緩和強度の温度依存性を示す [7]。 ν 緩和の強度は, T_C 以上では温度の低下とともに大きくなり, T_C 以下では温度の低下とともに小さくなる。そして T_g 以下では一定となる。一方, α 緩和は T_C 以下で現れ, 温度の低下とともに大きくなる。そこで α 緩和の強度と ν 緩和の強度の和をプロットすると, T_C 以上の ν 緩和の強度から連続的に単調に増加することが分かる。これは T_C で 3EG と水が協同的に運動することが可能となって α 緩和が現れ, 温度の低下とともにその協同的な運動である α 緩和への水分子運動の寄与が増加していると解釈することができる [14]。さらに ν 緩和の強度は, T_g 以下ではほぼ一定の値となる。これは, T_g 以下では協同的な運動が凍結したため, 温度が低下しても ν 緩和の強度が変化しなくなるためと考えられる。一方 PVP 水溶液では, h 緩和の強度が 263 K より高い温度域で温度の低下とともに増加し, 263 K よりも低い温度域ではほぼ一定の値となる。従って, PVP 水溶液で観測された h 緩和は, 従来観測されてきた様々な水溶液の ν 緩和

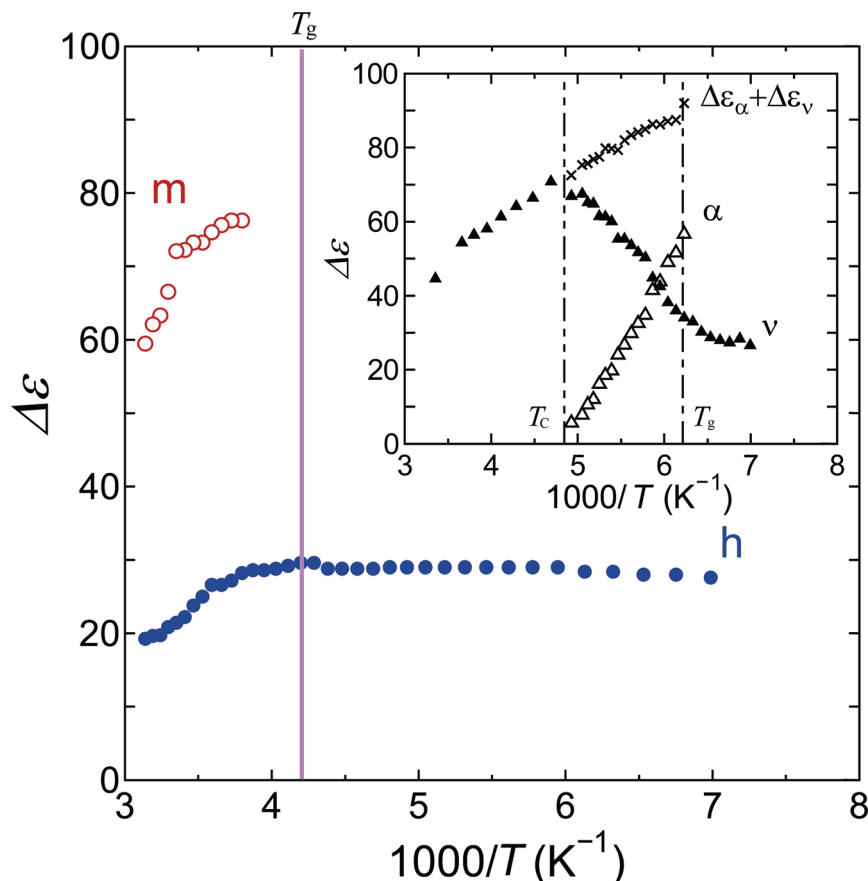


図 4: 65 wt%PVP 水溶液中で観測された緩和の緩和強度の温度依存性。(●は h 緩和, ○は m 緩和である。図中の縦線は PVP のガラス転移温度を示している。) 挿入図: 65 wt% triethylene glycol 水溶液中で観測された緩和の緩和強度の温度依存性。(▲は ν 緩和, △は α 緩和, ×は α 緩和と ν 緩和の緩和強度の和を表している。)

の強度の T_g 以上の温度域での温度依存性と特徴が異なることが分かる。PVP 水溶液の場合, ガラス状態に近づいても, 水分子の運動が PVP との協同的な運動に変化しにくいいため, 3EG をはじめとする他の水溶液中でみられたような T_c と T_g の間の温度低下にともなう水分子運動に起因する緩和の強度低下が現れないと解釈することができる。

表 1 に, 従来観測した様々な水溶液の α 緩和および ν 緩和から得られた T_c と T_g を示す。これらの水溶液の T_c と T_g を比較すると, T_g が高いほど T_c も高いことが分かる。65 wt% PVP 水溶液の T_g は, 他の 65 wt% 付近の濃度の水溶液の T_g と比べ高い。また水を含まない PVP の T_g は 436 K であり [15], ここに示した溶質の中では PVP が最も T_g が高い。現段階では, PVP 水溶液の h 緩和の強度に関して, 他の水溶液と異なる温度依存性を示す理由は明らかにできていないが, PVP の T_g が他の水溶液の溶質の T_g に比べて高いことがその理由であると推測している。

4 まとめ

広帯域誘電分光法による高分子水溶液の複素誘電率測定から明らかになったこととして, 以下の 3 項目が挙げられる。

表 1: 様々な水溶液のクロスオーバー温度とガラス転移温度.

溶質	溶質濃度 C (wt%)	クロスオーバー温度 T_C (K)	ガラス転移温度 T_g (K)
Poly(vinyl pyrrolidone)	65	-	237
Diethylene glycol [7]	65	195	155
Triethylene glycol [7]	65	206	162
Tetraethylene glycol [7]	65	218	168
Pentaethylene glycol [7]	65	215	172
Hexaethylene glycol [7]	65	222	174
Poly(ethylene glycol) 400 [7]	65	231	179
Poly(ethylene glycol) 600 [7]	65	243	178
Ethylene glycol [7]	60	166	139
Glycerol [7]	70	208	163
Fructose [8]	70	280	198
Fructose [8]	74	302	207
Fructose [8]	77.8	292	218
Fructose [8]	86.5	328	237
Fructose [8]	88.2	334	244
Fructose [8]	94.6	351	271

*溶質名の添え字は、引用した文献を示す。

- 1) 65 wt% PVP 水溶液において、水分子の運動による緩和 (h 緩和) と PVP の局所的な分子運動による緩和 (m 緩和) を、263 – 318 K の温度範囲で初めて同時に観測し、2つの緩和の温度依存性を比較することができた。263 K 以下では、電極分極・dc の寄与などに隠れ、m 緩和を観測することができなかった。緩和時間が 100 秒になる温度をガラス転移温度と定義し、水のガラス転移温度は 127 K、PVP のガラス転移温度は 237 K であることが分かった。
- 2) m 緩和の緩和時間は Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示す。h 緩和の緩和時間は T_g 以上で Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示し、 T_g 以下では Arrhenius 型の温度依存性を示す。このことから PVP 水溶液で観測された緩和の緩和時間の温度依存性の特徴は、他の水溶液で観測された緩和と同じであることが判った。さらに、h 緩和の特徴は様々なガラス形成物質で観測される JG 緩和の特徴と同じである [16, 17]。
- 3) h 緩和の強度は、263 K 以上で温度の低下とともに大きくなり、263 K 以下ではほぼ一定の値となる。このことから、他の水溶液で観測された ν 緩和の強度の温度依存性の特徴と異なることが分かった。 ν 緩和の強度に対する従来の解釈をふまえると、水分子と PVP は協同的に運動しにくいと推測することができる。

3) の理由は現段階では明らかではないが、PVP の T_g は他の水溶液の溶質の T_g に比べて高いことが関係していると考えている。今後は様々な濃度の PVP 水溶液で広い周波数領域、温度域で複素誘電率の測定を行い、緩和強度の温度依存性の他の水溶液との違いを明らかにする。

謝辞

本研究の一部は, JSPS 科研費 22540420, 東海大学プロジェクト研究「水構造プロジェクト」, 科学技術振興機構研究成果展開事業・先端計測分析技術プログラムの支援を得て遂行された。関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] S. Mashimo, J. Chem. Phys. **67**, 2651 (1977).
- [2] N. Shinyashiki, Y. Matsumura, N. Miura, S. Yagihara, and S. Mashimo, J. Phys. Chem. **98**, 13612-13615 (1994).
- [3] N. Shinyashiki, D. Imoto, and S. Yagihara, J. Phys. Chem. B, **111**, 2181-2187 (2007).
- [4] N. Shinyashiki, R. J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, and S. Yagihara, J. Phys. Chem.A, **110**, 4953-4957 (2006).
- [5] N. Shinyashiki, A. Spanoudaki, W. Yamamoto, E. Nambu, K. Yoneda, A. Kyritsis, P. Pissis, R. Kita, and S. Yagihara, Macromolecules, **44**, 2140-2148 (2011).
- [6] S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero, J. Chem. Phys. **128**, 044901 (2008).
- [7] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis and P. Pissis, J. Phys.: Condens. Matter **19** 205113 (12pp) (2007).
- [8] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli, J. Phys. Chem.B, **112**, 15470-15477 (2008).
- [9] H. Vogel, Phys. Z. **22**, 645 (1921).
- [10] G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **8**, 339 (1923).
- [11] R. Kohlrausch, Prog. Ann. Phys. **91**, 179-214 (1854).
- [12] G. Williams, Watts, D. C. Trans. Faraday Soc. **66**, 80-85 (1971).
- [13] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341-351 (1941).
- [14] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki, J. Phys. Chem. B, **111**, 8197-8209 (2007).
- [15] A. Spanoudaki, N. Shinyashiki, A. Kyritsis, and P. Pissis, AIP Conference Proceedings, **982** (1), 125-130 (2008).
- [16] G. P. Johari and M. Goldstein, J. Chem. Phys. **53**, 2372 (1970).
- [17] K. L. Ngai and M. Paluch, J. Chem. Phys. **120**, 857 (2004).