

東海大学大学院 平成29年度 博士論文

誘電分光法によるポリエチレングリコール
水溶液の凍結と融解に関する研究

指導 新屋敷 直木 教授

東海大学大学院

総合理工学研究科総合理工学専攻

宮良 政彦

目 次

緒 言	・ ・ ・ 1
第1章 序 論	
第1節 研究背景	・ ・ ・ 4
1.1.1 高分子溶液の誘電緩和	
1.1.2 高分子水溶液のガラス転移と誘電緩和	
1.1.3 熱測定による氷結した高分子水溶液の融解	
1.1.4 氷結した高分子水溶液の凍結と誘電緩和	
1.1.5 氷結したタンパク質水溶液の凍結・融解と誘電緩和	
第2節 研究目的	・ ・ ・ 14
第3節 解 説	・ ・ ・ 15
1.2.1 水	
1.2.2 氷	
1.2.3 PEG	
1.2.4 結晶化、凍結、融解	
1.2.5 一次相転移、潜熱	
1.2.6 共晶	
1.2.7 Temperature Concentration Diagram	
1.2.8 ガラス転移	
1.2.9 水の誘電緩和	
第2章 誘電緩和	
第1節 誘電緩和	・ ・ ・ 38

2.1.1 誘電体と誘電率	
2.1.2 分極	
2.1.3 複素誘電率	
2.1.4 緩和時間と緩和強度	
2.1.5 双極子モーメントの大きさ	
2.1.6 緩和	
第2節 複素誘電率の計測方法	・・・54
2.2.1 Impedance/Material Analyzer	
2.2.2 Network Analyzer	
第3章 実験方法	・・・60
第4章 PEG 水溶液の凍結過程における誘電緩和	・・・65
第1節 結果および考察	
第2節 結論	
第5章 PEG 水溶液の融解過程における誘電緩和	・・・83
第1節 結果および考察	
第2節 結論	
第6章 総括	・・・107
研究業績	・・・108
謝辞	・・・113

緒 言

物理学は、物質の構造を探求し、自然現象を支配する法則を、物質間の相互作用として捉えて探求する自然科学の最も基礎的な学問である。現代における物理学の研究対象は幅広く、物質の大きさが小さい素粒子から原子核・原子・分子、それらが集合した物質や生物、さらには物質の大きさが大きい天体や宇宙まで含んでいる。この物理学の多様な研究領域の中に、分子物性物理学という分野がある。そして生命現象にとって重要な水や低分子量液体、高分子などは、複雑系物質として扱われる。

特に水は身近な物質で、様々な液体の中では特異な性質を示すことが知られている。特異な性質を示す理由として、水分子の分子間にはたらく水素結合によるものだと考えられている。また、水と混合する物質の分子構造、分子サイズ、濃度、温度などにより、水分子の運動は大きく変化する。また水は、双極子モーメントを持っているため、誘電分光法という手法を用いて、水の分子運動による誘電緩和を観測することができる。

水は冷却されて 0 °C 以下になると、水の一部が凝固して氷になる。しかし水と他の物質を混ぜた水溶液では 0 °C よりも低い温度で、溶液中の水が凝固し始める。つまり水溶液の凝固点が純粋な水の凝固点よりも低くなる凝固点降下という現象が起こる。0 °C 以下の凝固点温度における水の誘電緩和は、水に溶ける高分子を用いた高分子水溶液で研究されてきた。この研究のほとんどは、高分子濃度が高い(含水率の低い)系におけるガラス転移に関する議論であった。これらの系では、水は結晶化せず、ガラス転移温度以下まで冷却するとガラス状態にすることができる。そのため液体状態からガラス状態までの水分子のダイナミクスが広く議論されてきた。一方で、高分子濃度が低い(含水率が高い)系では、水が凝固点温度で結晶化する。また温度履歴によって水の誘電緩和スペクトルが変化し、凍結および融解に関する議論は容易ではない。しかし凝固点温度における水の分子運動のメカニズムを解明することによって、

医療における臓器や食品の低温保存に関する様々な現象のメカニズムの理解、生体適合素材などの新素材の開発に大きな影響を与えることが期待される。部分的に凍結した系では相分離が起こり複雑であるが、水の分子ダイナミクスを議論する価値は高い。

これまでに poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)、poly(ethylene imine) (PEI)、poly(vinyl methyl ether) (PVME)、poly(vinyl alcohol) (PVA)を溶質とした水溶液で観測される水の誘電緩和が報告されている。これらの水溶液では、凝固点以下でほとんどの水が結晶化し、それ以外の部分の水は結晶化せず液体状態の不凍水のままでいることが分かっている。これら4種類の高分子以外に、poly(ethylene glycol) (PEG)水溶液の誘電率測定が行われてきたが、PEG水溶液は2段階の凍結が起こり、他の高分子水溶液と比べて特異的である。このように複雑な凍結が起こるため、PEG水溶液中の不凍水の分子ダイナミクスについては詳しく調べられていなかった。凍結したPEG水溶液の融解現象に関する研究は、主に熱測定で行われてきた。しかし、凍結および融解は水と溶質分子の再配置に基づいているため、融解現象のメカニズムの解明には分子運動の情報が必要不可欠である。そこで誘電分光法を用いることにより、熱測定で解明できなかった水の分子運動と融解現象との関係を解明できることが期待される。

16 桁の観測時間域(周波数領域)を持つ広帯域誘電分光法による複素誘電率測定によって、水を含んだ物質中の水の分子運動を観測することができる。室温付近で GHz帯の高周波に存在する自由な水から低温でも凍らない水(不凍水)までを誘電緩和として観測することができる。また複素誘電率という一つの物理量から、不凍水量や緩和時間として、それぞれの温度における分子運動の情報を得ることができる。本研究では、PEG水溶液の複素誘電率測定により、水の分子運動を直接観測し、PEG鎖の影響を受けた水の動的構造を明らかにした。

本論文の目的は、以下の 3 点である。

1. PEG 水溶液中の水の分子運動によって引き起こされる誘電緩和を観測する。
2. PEG 水溶液の 2 回の凍結および融解と水分子のダイナミクスとの関係を明らかにする。
3. PEG 水溶液の共晶の形成と水分子のダイナミクスとの関係を明らかにする。

本論文は 6 章で構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章 序論

本研究を行うに当たっての研究背景を示し、物理現象を解説した。

第 2 章 誘電緩和

誘電分光法による誘電緩和の観測、複素誘電率の計測方法について説明した。

第 3 章 実験方法

試料や複素誘電率測定の方法について説明した。

第 4 章 PEG 水溶液の凍結過程における誘電緩和

降温過程における PEG 水溶液の不凍水の誘電緩和と凍結との関係についての結果と考察を述べた。

第 5 章 PEG 水溶液の融解過程における誘電緩和

昇温過程における PEG 水溶液の不凍水の誘電緩和と融解との関係についての結果と考察を述べた。

第 6 章 総括

本研究で得られた知見をまとめた。

各章の終わりに、引用した文献を記載した。

第1章 序 論

第1章では、現在までに行われていた高分子水溶液の誘電緩和に関する研究による知見を述べる。その中で、従来の高分子水溶液の凍結と融解に関する研究による知見についても説明し、poly(ethylene glycol) (PEG)水溶液の凍結と融解に関する研究の意義と本研究の目的を述べる。また本研究で関連する物理現象を、基礎知識として解説した。

第1節 研究背景

1.1.1 高分子溶液の誘電緩和

誘電分光法による高分子溶液の誘電緩和の初めての観測は、無極性溶媒を用いた高分子溶液で行われた^[1-3]。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ことができない。無極性溶媒中の高分子鎖の分子運動は、溶媒と高分子鎖との間にファンデルワールス力程度の弱い相互作用が存在するのみであり、高分子を均一な粘性流体中に置いた状態に近い^[4-6]。一方、有極性溶媒の高分子溶液では、溶媒の低分子量分子と溶質の高分子の両方が双極子モーメントを持つため、それぞれの分子運動が誘電緩和として観測される。これらの分子運動は、高分子の構造と溶媒-高分子間の相互作用に強く依存する。例えば、溶質と溶媒のそれぞれの分子運動が大きく異なる場合、溶質分子と溶媒分子の運動に起因する緩和が独立に観測される。しかし、両方の分子運動の速さが近い場合には緩和と緩和が重なり合い、それぞれの分子運動を見分けることが困難である。また、2種類の物質が協同的に運動する場合、あるいは一方の物質に他方の物質の運動性が完全に支配されると、純物質とは異なった緩和時間を持つ2種類の物質の運動が単一の緩和として観測される。そのため、高分子鎖に隣り合った溶媒分子はその相互作用の結

果として高分子鎖と一緒に運動するが、高分子から離れた溶媒分子は元々の運動の速さを維持する。このように分子運動を観測することによって、液体の特性が分かる。

高分子水溶液の誘電分光を用いた研究では、無極性溶媒の高分子溶液の場合とは対照的に、溶媒としての水の分子ダイナミクスが最初に観測された^[7-10]。まず時間領域反射測定法によって、1 MHz–10 GHz における PVP 水溶液と PEG 水溶液のダイナミクスに関する研究が行われてきた^[10]。PVP 水溶液では、2 つの緩和が観測された。高周波側の緩和は水の回転運動によって引き起こされ、低周波側の緩和は高分子に結合した水分子に起因する。PEG 水溶液では主に水クラスターの回転拡散によって引き起こされる単一の緩和が観測された。PEG 鎖の運動による緩和ははっきりと観測されなかった。

1990 年代までの水溶液系の誘電緩和の研究では、周波数域が狭いため、水と高分子の分子運動に起因する両方の緩和を見るのが難しかった。また水自身が強度の大きな緩和を示し、同時に微量な不純物やイオンなどによる電極分極や直流電気伝導成分(dc)などの寄与も大きいため、水の緩和の低周波側に存在する高分子の緩和は隠れていた。そのため水溶液における高分子鎖の分子運動に起因する緩和の観測は非常に難しく、ほとんど報告されていなかった。

水やアルコールを含んだ高分子溶液では、高分子と溶媒の分子運動が同時に観測された^[11-13]。水および 1~10 個の炭素原子を持つモノアルコールを溶媒とした PVP 溶液では、40 Hz–30 GHz の周波数範囲において、25 °C で誘電率測定が行われた^[11, 12]。その結果、濃度の異なる PVP 溶液において、溶媒の緩和は 10 MHz–10 GHz の周波数範囲で観測された。また PVP 鎖の運動によって引き起こされた緩和が、10 kHz–10 MHz で観測された。また PVP 水溶液およびアルコール溶液において、無限希釈した高分子鎖の運動は、溶媒の粘度によって決定されることが示された。一方、アルコールや水などの水素結合性液体の分子運動の速さは、高分子溶液中の溶媒分子と高分子の両方の水素結合部位の密度によって決まる。そして水は様々なアルコールと比

べ、共存する高分子によって最も大きく分子運動の速さを変える物質であることが明らかになった。また PVP 繰り返し単位当たりの実効双極子モーメントの大きさは、PVP の緩和の高周波側の誘電率によって変化することが明らかにされた^[14]。

さらに、アルコールよりも誘電率が低いクロロホルムを溶媒とした PVP 濃度 5-40 wt%PVP クロロホルム溶液で、298-210 K の温度域で PVP の緩和を観測した^[15]。PVP 濃度 10 wt%以下の溶液では、観測された PVP の緩和がピークに対して対称的に広がる。20 wt%以上では PVP の緩和が 10 wt%以下のものと比べて、ピークに対して非対称な広がりを示した。10 wt%以下では、クロロホルムが多く、高分子鎖間の相互作用が小さいため、PVP 鎖の運動の協同運動性が小さく、濃度揺らぎが大きい。一方、20 wt%以上では PVP 密度が高く、高分子鎖間の相互作用が大きいため、PVP 鎖の協同運動性が大きく濃度揺らぎが小さいことが PVP 緩和の広がりが変化する理由であると解釈されている。

1.1.2 高分子水溶液のガラス転移と誘電緩和

誘電分光法により、glycerol^[16], ethylene glycol^[17], 繰り返し単位数 2~6 の ethylene glycol oligomer (EGO)^[18-20], PEG^[21], propanol^[22], PVP^[23], fructose^[24]などの様々な物質の水が凍らない濃度の水溶液で、80-300 K の温度域、1 mHz-30 GHz の周波数域の複素誘電率が測定されてきた。これらの水溶液では、約 200 K 以上では緩和が 1 つ観測されるが、約 200 K 以下では溶質と水の協同的な運動による α 緩和と、水の局所的な運動による ν 緩和の 2 種類の緩和が観測され、その特徴が示された^[25]。 α 緩和の緩和時間は温度の低下とともに急激に大きくなる。つまり、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^[26, 27]の温度依存性を示す。緩和時間 τ の VF 型の温度依存性は、式(1.1)で表される。

$$\log_{10} \tau = \log_{10} \tau_{\infty \text{VF}} + \frac{A}{T - T_0} \quad (1.1)$$

ここで T は温度、 $\tau_{\infty \text{VF}}$ 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 緩和をもたらす構造ゆらぎのガラス転移温度 T_g と定義すると、 T_g 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 以上では Vogel-Fulcher 型、 T_g 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。緩和時間 τ の Arrhenius 型の温度依存性は、式(1.2)で表される。

$$\log_e \tau = \log_e \tau_{\infty \text{Arr}} + \frac{\Delta E}{RT} \quad (1.2)$$

ここで $\tau_{\infty \text{Arr}}$ 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。

また含水率の違いや溶質の分子構造、ガラス転移温度の違いがあるにもかかわらず、全ての水溶液で ν 緩和が存在し、次のような共通の性質を持つことが分かった。溶液の T_g 以下、つまり溶液がガラス状態では、多くの溶液において ν 緩和の緩和時間は同じ程度であり、Arrhenius 型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは 50 kJ/mol 程の値である。緩和時間の Arrhenius 型の温度依存性は T_g 以上では続かず、 T_g を境に高温側では緩和時間の温度依存性が強くなる。 ν 緩和の緩和強度の温度依存性の変化も、 T_g 以下では小さいが、 T_g 以上ではエンタルピー、エントロピー、体積の温度依存性と同様に大きくなる。水溶液で見られた ν 緩和の特徴は、水系以外の van del Waals 液体の混合溶液で観測された副緩和でも観測されている^[28]。van del Waals 液体の混合溶液では、この副緩和の様々な挙動から、この副緩和はガラス転移をもたらす協同的な運動の素過程である Johari-Goldstein (JG)緩和であることが考えられている^[29]。水系以外の溶液の副緩和と、水溶液の ν 緩和の多くの共通な性質から ν 緩和が水溶液では JG 緩和としてふるまうという考えが示された。また ν 緩和のスペクトル

の形状は、溶質の分子量に依存する^[30-34]。先に述べたように水溶液では、 ν 緩和が、VF型から活性化エネルギーがおおよそ 50 kJ/mol の Arrhenius 型の温度依存性に変化する。この温度依存性の変化は、水の Fragile-to-Strong 転移(FST)と呼ばれる。

PVP 濃度 60~70 wt%の PVP 水溶液で、123~298 K の温度域で誘電率測定が行われ、その分子ダイナミクスについて議論された^[13]。そして高分子と水分子の運動を、液体からガラス状態までの幅広い温度域で初めて同時に観測された。様々な中性子散乱法による研究から、水を含んだ物質で見られる水の FST が、2つの液体状態の間の液-液の相転移とし、それが第2臨界点に近い温度である 225 K (T_L)で起こると考えられた。しかし誘電分光法で観測された水の FST は、 T_L ではなく、水溶液の T_g で起こることが明らかになった。

EGO 水溶液については、EGO 濃度 65 wt%、温度 128~298 K で誘電率測定が行われ、その分子ダイナミクスについて議論された^[19]。繰り返し単位 1, 2 の小さな EGO の水溶液では、ある温度(クロスオーバー温度)以上では損失ピークに対し、非対称な広がりを持つ緩和が観測された。この緩和は、クロスオーバー温度以下で低周波側に観測される非対称な α 緩和につづき、その高周波側に損失ピークに対し対照的に広がった β 緩和(前述の ν 緩和に相当)が現れた。一方、繰り返し単位 3 以上の大きな EGO を用いた EGO 水溶液では、クロスオーバー温度以上の温度で誘電損失のピークが対称な広がりを示した。この緩和は、クロスオーバー温度以下で高周波側に観測される β 緩和につづき、対称的な広がりを持つ。この β 緩和の低周波側に、損失ピークに対し非対称に高周波側に広がった α 緩和が現れた。このような低温域における α - β 分離と、クロスオーバー温度以上の温度域の緩和の広がり方の関係は、水分子と EGO 分子の運動の協同運動性に起因している。小さな EGO と水との混合系において、クロスオーバー温度以上では小さな EGO 分子と水分子が協同的に運動する。その協同的な運動によってもたらされる緩和は、非対称な広がりを示し、クロスオーバー温度以下の α 緩和に続く。一方、大きな EGO と水との混合系において、クロスオーバー温度以上

では大きな EGO 分子によって空間的に制約を受けた水分子の運動が対称な緩和を示し、それが T_c 以下の β 緩和に続く。これは高温側で観測される誘電損失のピークの対称、非対称性が 2 成分系を構成する分子の協同運動性および低温域における α , β 緩和の分子機構と密接に関連していることを示すものである。これらの結果は、従来観測されてきた単一系における α 緩和と β 緩和の分離のメカニズムを解明する手がかりとなる重要な結果であると考えられている。

PEG 水溶液については、PEG 濃度 65 wt %、温度 300~133 K の範囲で誘電率測定が行われ、その分子ダイナミクスについて議論された^[21]。65 wt%PEG 水溶液は凍結せず、液体から 192 K のガラス転移温度を経て、ガラス状態の固体へと変化した。誘電率測定の結果、測定した全ての温度で、対称的な広がりを持つ誘電損失ピークが観測された。この損失ピークの温度依存性は、温度の低下とともに見かけの活性化エネルギーが増大する Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示すが、熱測定によって定義されたガラス転移温度以下では、見かけの活性化エネルギーが温度に依存しない Arrhenius 型の温度依存性を示した。また低温域で観測された緩和は β 緩和であり、ガラス転移に関係する α 緩和は直流電気伝導成分や電極分極に隠れて観測できないということが明らかになった。PEG 水溶液で観測された β 緩和は、Vogel-Fulcher 型の緩和時間の温度依存性から Arrhenius 型へ変化することが分かった。

1.1.3 熱測定による氷結した高分子水溶液の融解

熱測定による氷結した水溶液の融解の研究は、示差走査熱量測定 differential scanning calorimetry (DSC) を用いて行われてきた。我々の研究グループにおいては PVP, PVME, poly(acrylic acid) (PAA), poly(acrylic acid) sodium salt (PAA(Na)), PEI, PEG, PEG のモノマーである ethylene glycol (EG) と繰り返し単位数 2~6 の ethylene glycol oligomer (EGO) を溶質とした水溶液で行われてきた^[35, 36]。氷結した高分子水溶液の DSC カーブは 3 種類に分類された^[35]。PVP, PVME, PAA, PAA(Na) 水溶液の

DSC 曲線では、1つの吸熱過程とガラス転移に似たベースラインのステップが現れ、PEI, EG, EGO, 分子量 400 以下の PEG を用いた PEG 水溶液の DSC 曲線では1つの吸熱過程のみが現れた。一方、分子量 900 以上の PEG 水溶液の DSC 曲線では他の水溶液と違って 2 つの吸熱過程が現れた^[35, 36]。これらはそれぞれ、一次転移とガラス転移が各 1 回起こるもの、一次転移のみが起こるもの、一次転移が 2 回起こるものを意味している。この中でも、一次転移が 2 回現れる PEG 水溶液は、他の高分子水溶液と比べて特異的である。氷結した高分子水溶液の氷の融解温度は、高分子濃度の増加に伴って低温側にシフトする。また転移エンタルピーについては、高分子濃度の増加とともに減少する。そして高分子繰り返し単位当たりの不凍水量は、繰り返し単位の分子量に比例することが分かっている。

PEG 水溶液の融解現象は、熱測定で広く研究されてきた^[36-42]。PEG 水溶液の融解現象は、PEG の重量平均分子量(M_w)によって、①低分子量($M_w=200\sim 900$)の PEG、②中間の分子量($M_w=1,000\sim 2,000$)の PEG、③高分子量($M_w=70,000$)の PEG の 3 つのグループに分類され、DSC カーブの特徴が異なることが報告された^[36-38]。①の低分子量の PEG 水溶液では、吸熱過程が 1 つ観測される。一方、②と③の中間の分子量および高分子量の PEG 水溶液では、2 つの吸熱過程が観測されるが、50 wt%PEG 水溶液では吸熱過程が 1 つだけ観測された。高温側の吸熱ピークは、氷の融解によって引き起こされる。この氷の融解温度は、PEG 濃度の増加に伴って低下するが、低温側の吸熱ピークは PEG 濃度にほとんど依存しない。この低温側の吸熱ピークは PEG と水との共晶の融解によるものと考えられている^[40]。共晶は PEG 濃度 48 wt%以下の PEG 水溶液において形成される^[38]。

DSC の結果によると、様々な分子量の PEG を用いた PEG 水溶液の融解温度から相図を描くことができる^[37]。実験的に得られた氷と共晶のそれぞれの融解曲線は、共晶点温度 T_c で一致する。 T_c は分子量の増加とともに高温側および PEG の低濃度側にシフトする。PEG の繰り返し単位当たりの水和水分子数は相図から算出された。

それは PEG の分子量 400, 1,540, 4,000, 70,000 の PEG 水溶液でそれぞれ 1.6, 2.4, 2.7, 3.3 であり、PEG の分子量とともに増加する。しかし分子量 400 の PEG 水溶液では、共晶が形成されない。これは、分子量 400 の PEG 分子の大きさでは、安定した共晶を形成することができる高分子鎖の長さよりも短いためと考えられている。

分子量の異なる PEG の水和数の比較により、共晶を形成するための最小の水和数は PEG 繰り返し単位当たり 2 であると推測されている。分子量 400 の PEG を用いた PEG 水溶液の水和数は 1.6 で 2 を下回るため共晶は形成されない。分子量 1,540, 4,000, 70,000 のように分子量が大きい PEG では、より多くの水分子を保持するような分子間構造が存在するため、水和数が 2 以上になると考えられている^[37]。この結果から、より大きい分子量の PEG になると多くの水分子と共に共晶を形成する構造をとることができると考えられる。

1.1.4 高分子水溶液の凍結と誘電緩和

誘電分光法による部分的に氷結した高分子水溶液中の水のダイナミクスに関する研究は、PVP, PEI, PVME, PVA の 4 種類の高分子を溶質とした高分子水溶液を用いて行われた^[43, 44]。高分子水溶液の水の凝固点温度(T_c)以下の -2°C から -26°C の温度範囲で、水溶液中の一部の水が氷結し、それ以外の水が液体のまま不凍水となり、不凍溶液相と呼ばれる液相を保つことが報告されている。 T_c で多くの水が氷結すると水の緩和強度は急激に減少し、 T_c 以下の温度で不凍水の緩和が観測され、その強度は温度の低下とともに徐々に減少する。これは、温度の低下とともに不凍水が徐々に氷結するためである。また緩和時間は、 T_c 以上では高分子の化学構造および調製された高分子濃度に依存するが、 T_c 以下では、これらに依存しない。これらの温度依存性は、水の結晶化に伴う不凍溶液相における高分子濃度の増加によって説明することができる。また、氷の結晶を形成するか不凍水としてとどまるかどうかを決めている要因が水分子の運動に関係していると考えられた。

1.1.5 氷結したタンパク質水溶液の融解と誘電緩和

Kawai, Suzuki, Oguni らによる断熱カロリメトリーを用いた 20%ウシ血清アルブミン(BSA)水溶液の熱容量とエンタルピー緩和速度の測定により、いくつかの分子運動の過程による複数のエンタルピー緩和(ガラス転移)が観測された^[45]。急冷した BSA 水溶液では、110 K に一つ、120–190 K の広い温度範囲にもう一つのエンタルピー緩和が観測された。300 K から 80 K に急冷後、200–240 K でアニールした BSA 水溶液では、100 K, 135 K, および 180 K 以上の温度で 3 つのエンタルピー緩和が観測された。断熱カロリメトリーで観測できる緩和は時間領域が比較的長い 1000 s に限定される。これらの緩和を十分に知るためには、広い温度および周波数域の分子ダイナミクスを観測する必要があった。そこで 80–270 K の温度域で BSA 水溶液の広帯域誘電分光測定が、2 mHz–1.8 GHz の 13 桁の周波数域で行われた^[46]。その結果、3 つの緩和が観測され、3 つの緩和の緩和時間が 100 s となる温度は、おおよそ 110, 135, 200 K であり、断熱カロリメトリーで観測された T_g とよく一致した。緩和時間が 100 s あるいは 1000 s となる温度が 110 K 付近の最も速い緩和は水和層にある不凍水の分子運動による緩和である。緩和時間が 100 s になる温度が 135 K 付近の中間の速さの緩和は氷によるものである。そして緩和時間が 100 s になる温度が 200 K 付近の最も遅い緩和は、水和した BSA の局所的な分子鎖のコンフォメーションの揺らぎによるものと解釈された。

また BSA と同様に様々な濃度の部分的に氷結したゼラチン水溶液の熱測定と広帯域誘電分光測定が行われた^[47, 48]。熱測定は–55 °C から 25 °C の温度域、誘電率測定は 10 mHz–50 GHz の周波数域、–160 °C から 25 °C の温度域で、それぞれ行われた。その結果、不凍水、氷、水和したゼラチンの 3 つの緩和が観測され、ゼラチン水溶液でも 0 °C 以下でも液体のままのままでいる不凍水が存在することが確かめられた。その不凍水緩和の緩和強度の温度依存性から、–10 °C 以下での不凍溶液相におけるゼラチン濃度は 75–90 wt%であることが分かった。そしてゼラチン水溶液中の水のダイナミ

クスは、不凍溶液相におけるゼラチン濃度によって決定されると解釈された。熱測定と誘電率測定では、温度履歴の違いにより不凍溶液相のゼラチン濃度が異なる。BSAおよびゼラチンの水溶液における不凍水の緩和については、その緩和時間が、低温で凍結しない他の高分子水溶液で観測された不凍水の緩和時間よりも小さいことが分かっている。

第2節 本研究の目的

第1節で述べたように、誘電分光法を用いた高分子水溶液の凍結は、PVP, PEI, PVME, PVA を溶質とした水溶液で研究された^[44]。PEG 水溶液においては、降温過程および昇温過程において2回の凍結および融解が起こり複雑なため、詳細な分子ダイナミクスについては報告されていない。この氷結したPEG水溶液の融解現象についての研究は、熱測定で盛んに研究されてきた^[36-42]。熱測定では、氷の融解熱から氷結した水溶液の融解の特徴や融解温度などが明らかになっていたが、不凍水の分子運動を直接観測できていない。そこで誘電分光法を用いることによって、水分子の運動を誘電緩和として直接観測し、水の緩和の緩和強度からより正確な融解温度や温度ごとの不凍水量が得られ、水の緩和の緩和時間とその分布から分子運動に関する情報が得られる。これらの情報からPEG周辺の不凍水の特徴が明らかになることが期待できる。

本研究では、誘電分光法を用いて、凍結(降温)過程と融解(昇温)過程の両方でPEG水溶液中の水の分子運動に起因する緩和を観測する。そして、水の凝固点および氷の融解温度よりも低い温度での2回の凍結・融解における不凍水の分子ダイナミクスを明らかにすることが目的である。

第3節 解説

1.2.1 水^[49-51]

水は生命活動において必要不可欠なものである。水分子は1個の酸素原子と2個の水素原子が結合している3原子分子であり、化学式は H_2O である。また水分子は図1.1のような構造であり、図1.1(a)のような構造を雲モデル(球充填モデル、空間充填モデル)、図1.1(b)のような構造を球棒モデル(棒球モデル)と呼ぶ。図1.1(b)で示すように、 H-O-H の結合角は 104.5° で2つの水素原子が酸素原子に結合している。このような構造は、水蒸気の赤外線吸収スペクトルやラマンスペクトルおよび電子回折で調べられ、水素と酸素の原子間の距離は 0.957 \AA であることが分かっている。電子対間の静電的な反発力を考えると、水分子の構造は4対の電子対が最も遠ざかる形である四面体構造が考えられる。その2つの頂点はプロトン(水素の原子核)が占め、残りの2つの頂点は2対の非結合電子対が占める。非結合電子対同士の反発力は、結合電子対同士の反発より強いため、非結合電子対同士の反発力が O-H 結合対を追いやる。そのため H-O-H の結合角が、正四面体角の 109.5° より小さい 104.5° になると考えられている。水分子自身は、約 10^{-13} 秒の周期で振動している。そのため上記の値は平均値である。ファンデルワールスによって決められたO原子、H原子の半径と、上述の構造パラメーターを用いて水分子の外形を示すと図1.2のようになる。この外形は、直径 3 \AA の球形に近い。水の双極子モーメントの大きさは 1.85 Debye である。

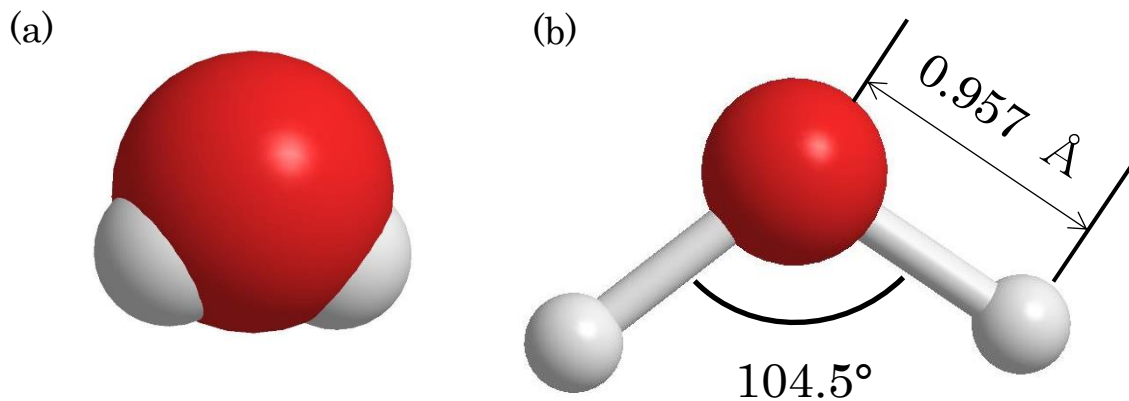


Figure 1.1. Structure of water molecules, (a) Cloud model, (b) Spherical rod model.

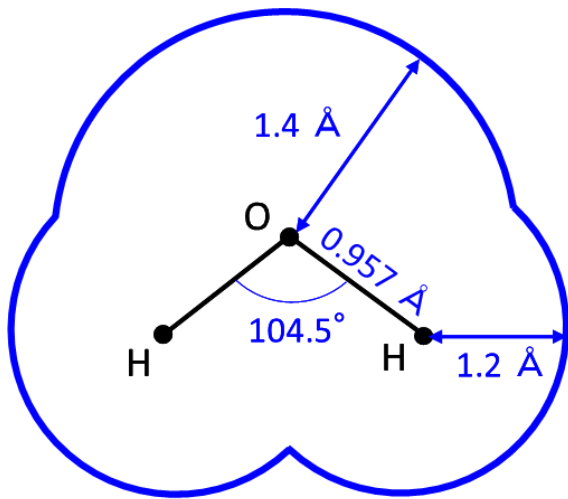


Figure 1.2. Shape of water molecule

1.2.2 氷^[49-51]

水が結晶化すると氷になる。氷になった水分子は、図 1.3(a)のように常圧下では六方晶系の結晶構造をもつ。これは、X線解析や中性子回折実験の結果から定めたものである。酸素原子は約 2.76 Å の距離にある 4 個の酸素原子によって四面体を形成するように囲まれていて、それぞれの水分子と隣接の水分子の間は水素結合によって結ばれている。また図 1.3(b)のように、各酸素は 4 つの水素によって四面体的に囲まれている。1 対の酸素の間に 1 個の水素が存在し、その 4 個の水素のうち 2 個の水素が真ん中の酸素に近づいてくると、他の 2 個の水素はそれぞれ別々の酸素に近づいて他の水分子と水素結合をつくる。氷における水分子の向きは一定ではなく回転し、常に隣りあう酸素原子の間に 1 個ずつ水素が入っている。各酸素は他の 4 つの酸素で囲まれている。氷は温度や圧力によって、様々な結晶構造がある。気圧 1 atm で形成される氷は Ih とよばれる。水と氷は 1 atm の圧力では 0 °C で平衡になるが、圧力が高くなると、水と氷が共存する温度が次第に低くなる。また氷と水と水蒸気の 3 相が平衡状態で共存する点を 3 重点という。この点の温度は 0.01 °C、圧力は 6.026×10^{-3} atm (6.106×10^2 Pa) である。これ以下の温度及び圧力では、氷を温めても水にはならず、直接水蒸気になる。

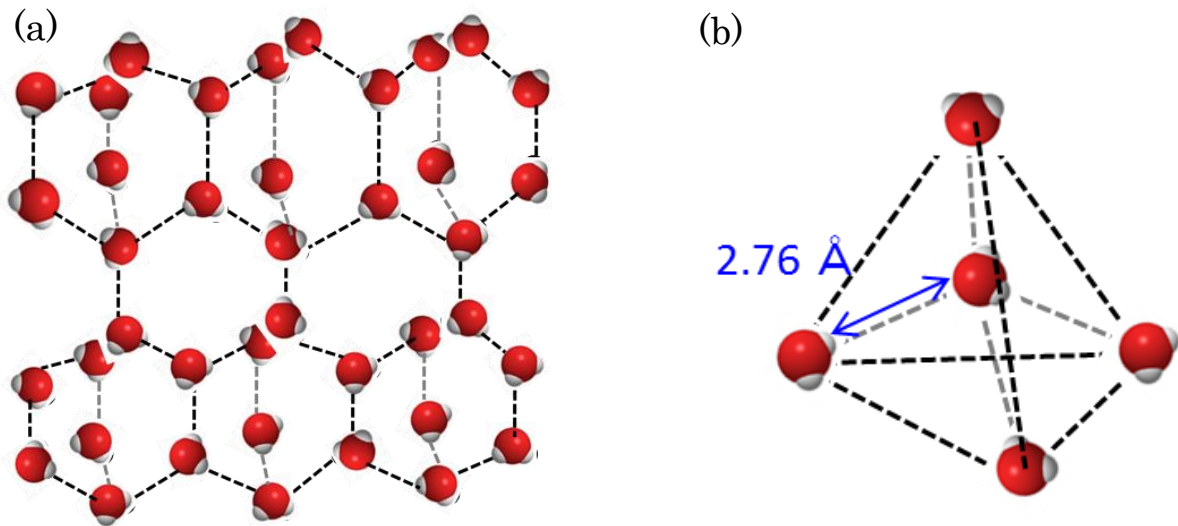


Figure 1.3. (a) Structure of ice, (b) Arrangement of nearest water molecules.

1.2.3 PEG^[52-73]

本研究では、溶質として高分子を用いる。高分子とは、多くの原子が共有結合してできる巨大分子のことである。一般的に、原子の数が千個程度以上で分子量が 10,000 以上の化合物を高分子という。これらの高分子は、分子量の小さな分子(低分子)が多数結合してできている。高分子を合成する際、用いる低分子量の物質を単量体(モノマー)といい、単量体が多数結びついてできた化合物を重合体(ポリマー)という。高分子よりも分子量が小さく、比較的少数の単量体で形成されるものはオリゴマーと呼ばれる。単量体が互いに結合して重合体ができる反応を重合といい、重合体を構成する単量体の繰り返し数を重合度という。合成高分子の場合、重合度を一定にして合成することが難しく、様々な分子量をもった分子の集合体となり、ある範囲で分子量分布を持つ。そのため、高分子の分子量は数平均分子量、または重量平均分子量として表現される。

PEG は、以下のようにエチレンオキシドを開環重合することで作られる。まずエチレンオキシドを水に反応させることで、エチレングリコールになる。そのエチレングリコールに、エチレンオキシドを連続的に添加させることで、PEG ができる。PEG は、poly(ethylene oxide) (PEO)とも呼ばれる。通常分子量が 2 万程度までのものを

PEG、数十万以上のものを PEO と呼んでいる。本研究では PEG と呼ぶ。PEG は、水に溶解する直鎖状の合成高分子で、水との相互作用において幅広く研究されてきた。水溶液の PEG は、医療品、食品、化粧品などに使われている。PEG の化学構造は、図 1.4 で示すように $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ で、疎水性のエタンの部分と親水性のエーテルの部分を含んでおり^[1]、直鎖状の高分子である。また PEG と似た化学構造をもつ高分子として poly(methylene glycol) (PMG) や poly(propylene glycol) (PPG) がある。PMG の化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ で炭素が 1 個存在し、PPG の化学構造は $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ で炭素が 3 個存在する。両方ともモノマーあたりに酸素が存在するが、水に溶けにくい。これは、PEG では繰り返し単位間の酸素と酸素の距離 (2.88 Å) は、2 つの水分子の間の酸素と酸素の距離 (2.85 Å) に近く水分子と水素結合をとりやすいが、PMG と PPG では繰り返し単位間の酸素と酸素との距離が近くなく水分子と水素結合をとりにくいからだと考えられる。PEG の水に対する高い溶解性は、PEG の酸素原子と 2 つの水分子の水素原子との間の水素結合の結果である。PEG と水とが共晶形成するために必要な最小水和数は、PEG 繰り返し単位の酸素と酸素の間に 2 つの水分子が橋渡しできるような構造をとることから、PEG 繰り返し単位あたり 2 つの水分子と考えられている。

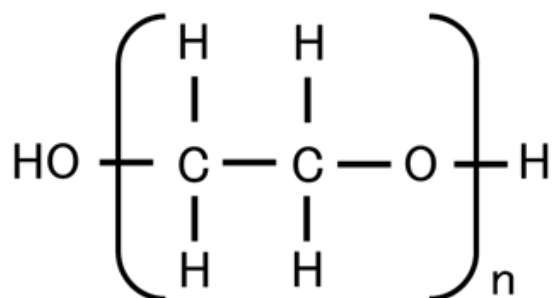


Figure 1.4. Structure of repeat unit of PEG.

PEG 水溶液の水和構造は、ラマン分光法、赤外分光法、光散乱法、準弾性中性子散乱法、粘土測定法、核磁気共鳴法、ブリルアン散乱法、断熱熱量測定法、DSC など、様々な手法で研究されてきた。そして PEG と水との相互作用、水和した PEG 分子の構造、PEG 繰り返し単位当たりの水分子の水和数が議論されてきた。これらの研究から、PEG 繰り返し単位あたりの水和数は、0.9~3.7 と算出されている。

1.2.4 結晶化、凍結、融解^[74, 75]

温度の低下とともに分子が規則正しく配列し、液体状態から固体状態になることを結晶化という。逆に結晶を加熱していくと、ある温度で結晶の一部が壊れ、流動性を示す液体になる。この現象を融解といい、そのときの温度が融点となる。これらは一次転移に分類され、体積、エンタルピー、エントロピー、比熱と温度の関係が 1 階微分で不連続点を持つ。

水の凍結とは液体状態である水が結晶化し、固体状態である氷になることである。水の融点は 0 °C であるが、純水は実際には 0 °C では凍らない。水を熱平衡状態に保ちながら冷却すると、理論的に気圧 1 atm (1.01325×10^5 Pa)においては、0 °C で水分子が格子点に規則正しく配列し、結晶化することで水は氷になる。しかし転移温度に達しても相転移が起こらず、元の液体状態を保つことがある。この状態を準安定状態という。0 °C 以下で氷が形成されていない状態は、熱力学的には平衡にまだ達していない準安定な状態である。このように凍結点以下の温度に冷却されても氷にならず、液体の状態を保つ現象を過冷却という。

融解とは、固体を加熱して温度を上昇させていくと、ある温度で固体の一部が融け始めて液体になることである。このときの温度を融点という。純粋な物質では、融解が始まってから、物質全体が完全に液体になるまで、一定の圧力で温度は一定に保たれる。

1.2.5 一次相転移、潜熱^[76-78]

氷が水になるときには、融解熱とよばれる熱を放出し、逆に水が氷になるためには融解熱と等しい熱(潜熱)を吸収する。潜熱の放出や吸収を伴う相転移を一次相転移という。一定温度、一定圧力の下で、物質の状態をある状態から他の状態へと一次相転移によって変化させるときに費やされる、あるいは得られる熱を潜熱という。

系の内部エネルギーを U 、絶対温度を T 、エントロピーを S 、圧力を p 、体積を V としたとき Gibbs の自由エネルギー G は

$$G(p,T) = U - TS + pV$$

で与えられ、Gibbs の自由エネルギー G の全微分は

$$dG = dU - TdS - SdT + Vdp + pdV = -SdT + Vdp$$

である。一定圧力で転移温度において、Gibbs の自由エネルギー G は連続である。エントロピー $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ が不連続の場合は、一次相転移である。一方、転移温度において

Gibbs の自由エネルギー G 、エントロピー S が連続で、 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$ が不連続の場合は

二次相転移である。

1.2.6 共晶^[76]

温度の低下とともに溶媒と溶質の二成分で形成された微結晶を共晶という。溶液の凝固では、先に溶媒だけが凝固するので、溶液の濃度はしだいに濃くなっていく。やがて、ある一定濃度の溶液となると、あたかも純物質であるかのように溶媒の凝固と溶質の析出が同時に起こる。このように、ある決まった温度以下になると、一定の割合になった各成分があたかも純物質のように共に結晶化する。この温度を共晶点(共融点)という。溶液の凝固以外においては、金属どうしで金属間化合物をつくる場合(合金)に、共晶合金と呼ばれるものも存在する。

1.2.7 Temperature Concentration Diagram

図 1.5 は、水溶液系における溶質濃度と温度の関係を示した状態図 (Temperature Concentration Diagram または solid-liquid state) である。赤の曲線はガラス転移曲線 T_g 、青の曲線は融解曲線 T_m を表している。融解曲線から分かるように、溶質濃度の増加とともに融点は低くなる。これは溶液の凝固点が純溶媒の凝固点よりも低くなることを意味し、凝固点降下という。また縦の青点線 C_g から低濃度側では温度を下げると、水溶液は凍結する。逆にその高濃度側では水溶液は凍結せず、ガラス状態になる。低濃度側では、温度を下げた凍結させることによって、一部の水が氷の結晶を形成し、氷と溶液に分けられる。つまり氷の相と凍らない相(不凍溶液相)の 2 つに相分離する。不凍溶液相においては、溶質と結晶化しなかった水が液体状態を保っている。このとき、水溶液において、結晶化し氷になった水があるにも関わらず、溶質分子の周りで結晶化しない水が存在する。この水を不凍水という。また温度の低下とともに氷の結晶が成長し氷の相の体積が大きくなり、不凍溶液相の体積は小さくなっていく。そのため不凍溶液相における溶質の密度が高くなり、溶質濃度は高くなっていく。この現象を凍結濃縮という。さらに共晶を形成するような溶液では、温度を下げた凍結させることによって、氷の結晶と共晶を形成し、氷と共晶、溶液に分けられる。つまり氷の相と共晶の相、不凍溶液相の 3 つに相分離する。さらにガラス転移温度以下では液体がガラスになり、氷と共晶、ガラスに分けられる。図 1.5 の T_e は共晶が融解する温度、 C_e は共晶点(共晶点濃度)を表している。 T_e は溶質濃度に依存しないことが分かる。また C_e 以上の溶質濃度では、氷を形成せず、共晶のみを形成する。

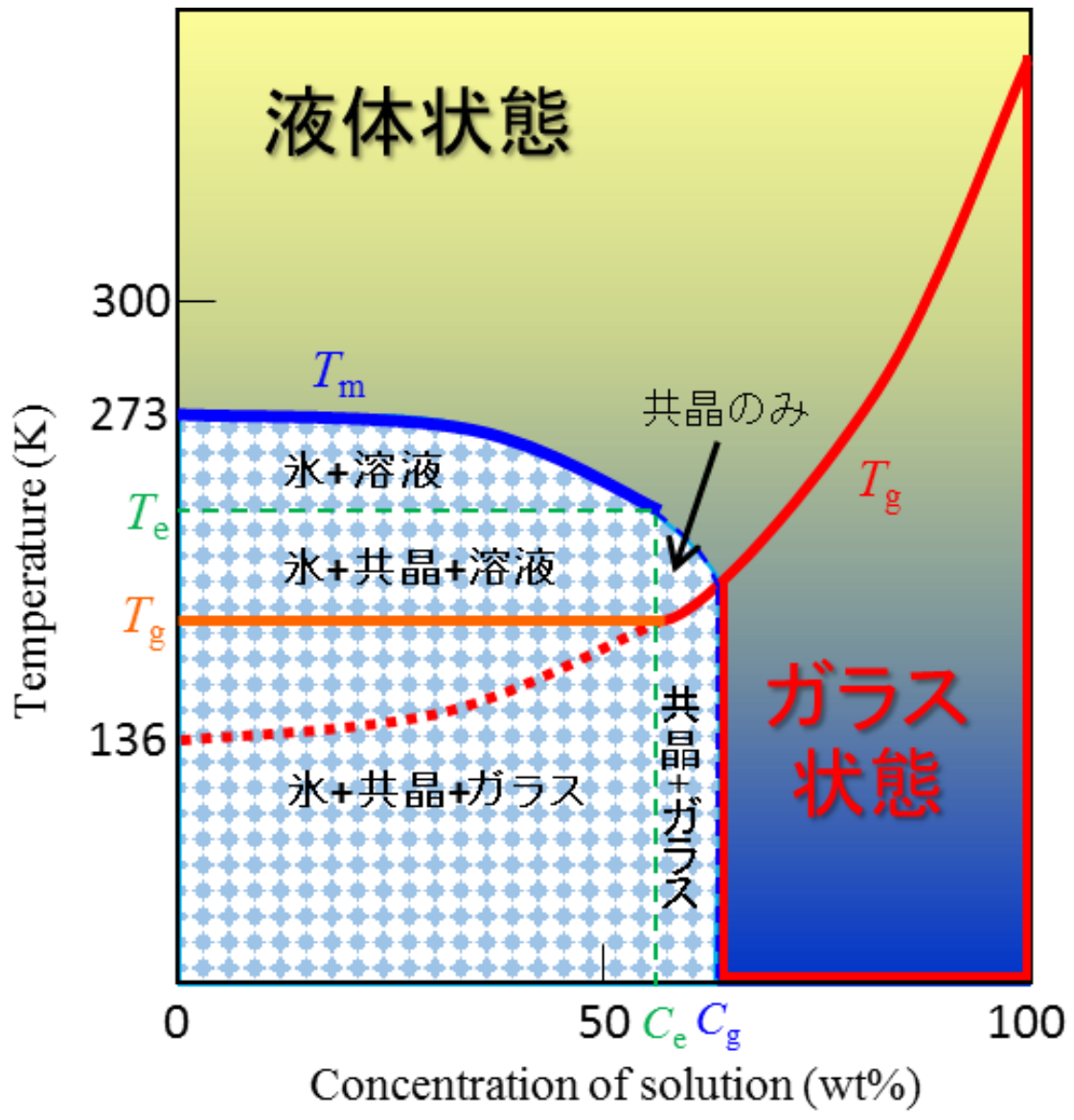


Figure 1.5. Temperature Composition Diagram of aqueous system.

1.2.8 ガラス転移^[79, 80]

液体を準静的に冷却させると、液体は融点以下で分子が規則正しく配列し、結晶化して固体になる。これに対し、液体を急冷すると過冷却状態を経て、分子の運動が不規則な構造のまま凍結されてガラス状態になる。このように結晶化することなく、過冷却液体からガラス状態に変化することをガラス転移という。また、冷却液体からガラス状態に変化する温度をガラス転移温度といい、 T_g で表わす。

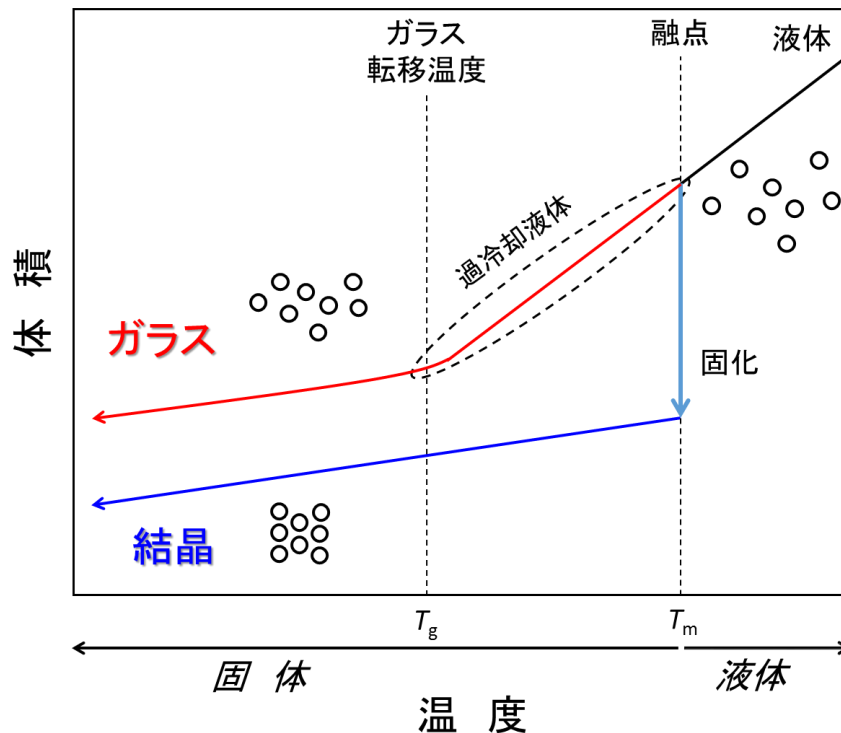


Figure 1.6. Temperature dependences of volume for crystallization and glass transition.

図 1.6 は、結晶化とガラス化での温度に対する体積を示したものである。図 1.6 において、 T_m は融点、 T_g はガラス転移点(ガラス転移温度)を表している。液体状態からゆっくり冷却すると、融点 T_m で固化し、結晶状態に移る。一方で、液体状態から急冷すると、過冷却液体の状態を経て、 T_g でガラス状態に移る。また水溶液の場合、冷却することによって水の体積が小さくなるが、急冷するとガラス転移温度以下では体積変化率が小さくなる。これがガラス転移の特徴である。

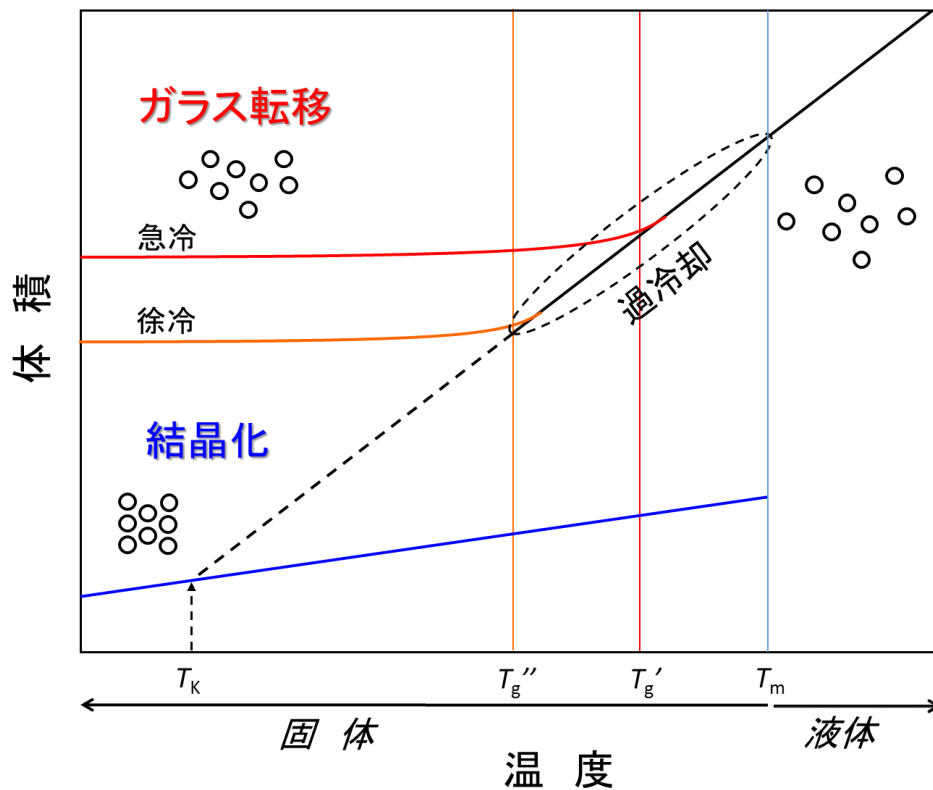


Figure 1.7. Schematic diagram of temperature dependence of volume for crystallization and glass transition.

図 1.7 は、図 1.6 の T_m , T_g 付近を拡大した図である。図 1.7 において、 T_g' は急冷した場合のガラス転移温度、 T_g'' は徐冷した場合のガラス転移温度、 T_K はカウツマン温度を表している。ペンテンやブテンなどの炭素数が 4 個以上のアルケン(2 重結合有り)、プロパノールやグリセロールなどの炭素数が 3 個以上のアルコール(OH 基有り)は、ガラスになりやすい液体であり、普通に冷却(~ 0.1 K/s)しただけでは結晶化しない。また、エタノールやトルエンといった炭素数が少ない分子、ベンゼン環を含む分子では、 $1\sim 10$ K/s 程度で急冷すればガラスとなる。さらに炭素数が少ないメタノールやベンゼンになると、ガラスを作るには蒸着法などの特殊な手法が必要になる。特に水は分子構造がより単純で、 10^7 K/s 以上の速さで急冷する蒸着をしなければガラスにはならない。一方で、エチレンやメタンなどはこれまでガラスになったことがないことが報告されている[81]。

1.2.9 水の誘電緩和

Buchner, Barthel, Stauber らは、導波路干渉計を用いて 0.2 °C と 35 °C との間の温度における純水の複素誘電率の測定を行った^[82]。導波路干渉計で得られたデータだけでは周波数の限度があり、他のデータと組み合わせて、0.2-410 GHz における水の緩和の温度依存性を解析した。水の緩和については、最も簡単な式で表される単一の Debye 型緩和(第 2 章参照)だけでは実験データを記述するのに十分ではなく、2 つの Debye 型緩和の重ね合わせが必要であることを示した。精密な水の誘電率測定については、Kaatze が行っている^[83]。Kaatze は、マイクロ波二重ビーム干渉計を用いて -4.1~60 °C の温度域、1.1-57 GHz の周波数域における複素誘電率の測定を行った。一方で Fukasawa らは、誘電分光法とラマン分光法を用い、50 MHz から 18 THz までの高周波側の広い範囲で、水の緩和を観測した^[84]。

図 1.8 に、我々が Network Analyzer (NA)によって得た純水、Kaatze が観測した純水の 25 °C における複素誘電率の実数部 ϵ' と虚数部 ϵ'' の周波数依存性を示す。誘電率が 1 GHz において、約 78 であることが分かる。NA はリファレンス法で、水の文献値で校正されている。そのため実験手法が異なっても、実数部および虚数部はほぼ一致していることが分かる。

図 1.9 は、図 1.8 における NA で得られた純水のデータについて、Debye の式を仮定してカーブフィットしたものである。水の緩和を特徴づける緩和時間 τ 、緩和強度 $\Delta\epsilon$ が得られる。図 1.10 に、カーブフィットの結果として NA で得られた 25 °C における純水の緩和の緩和時間と緩和強度、比較としての Kaatze や Buchner らが観測した純水の緩和の緩和時間と緩和強度の温度依存性を示す。25 °C においては、実験手法が異なっても、水の緩和時間と緩和強度の値がほぼ一致している。0~35 °C の温度域においても、Kaatze が観測した水の緩和と Buchner らが観測した水の低周波側の緩和(I 緩和)の緩和時間と緩和強度の値がほぼ一致している。またそれらとは別に、水の高周波側の緩和(II 緩和)が存在する。

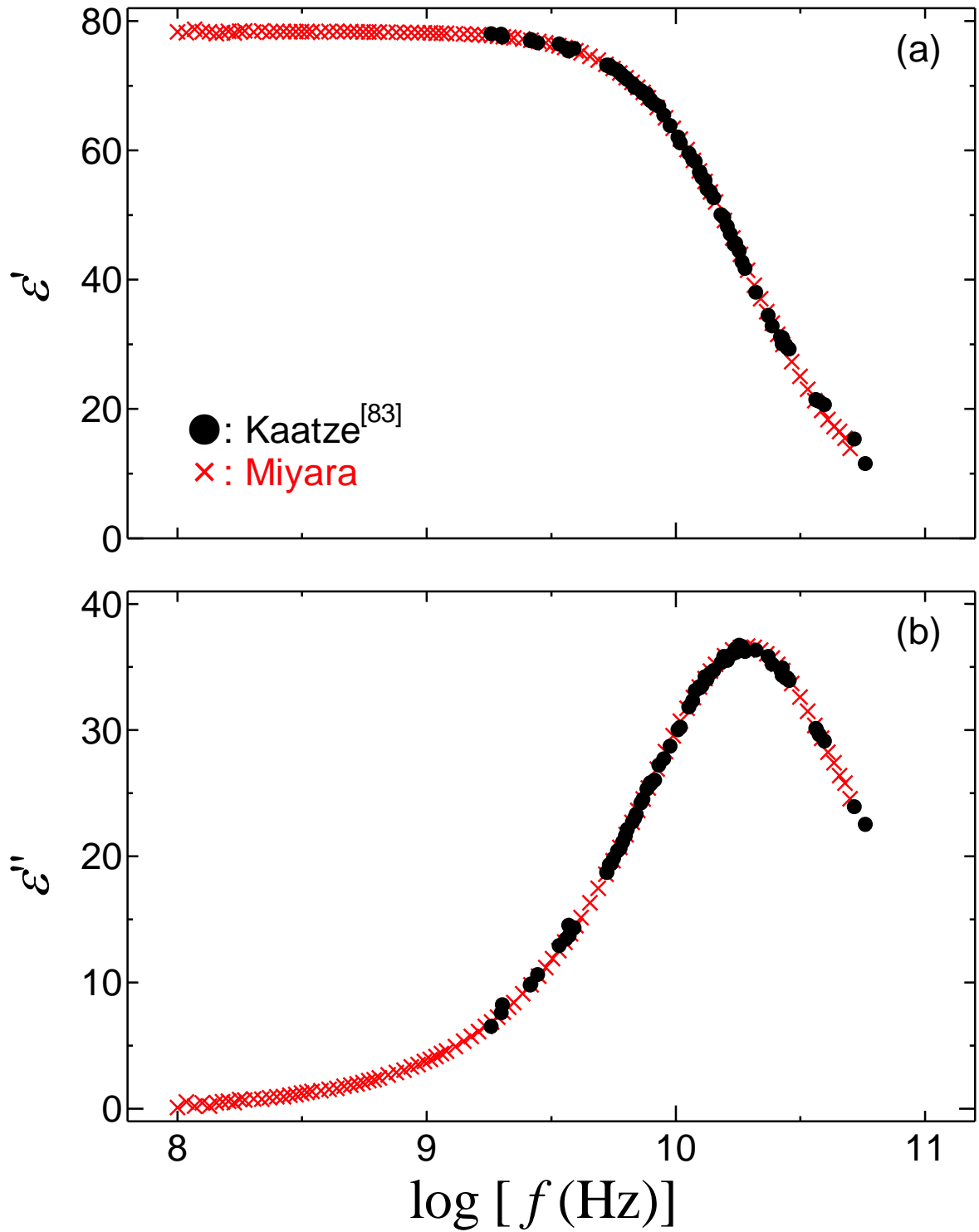


Figure 1.8. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of pure water at 25 °C.

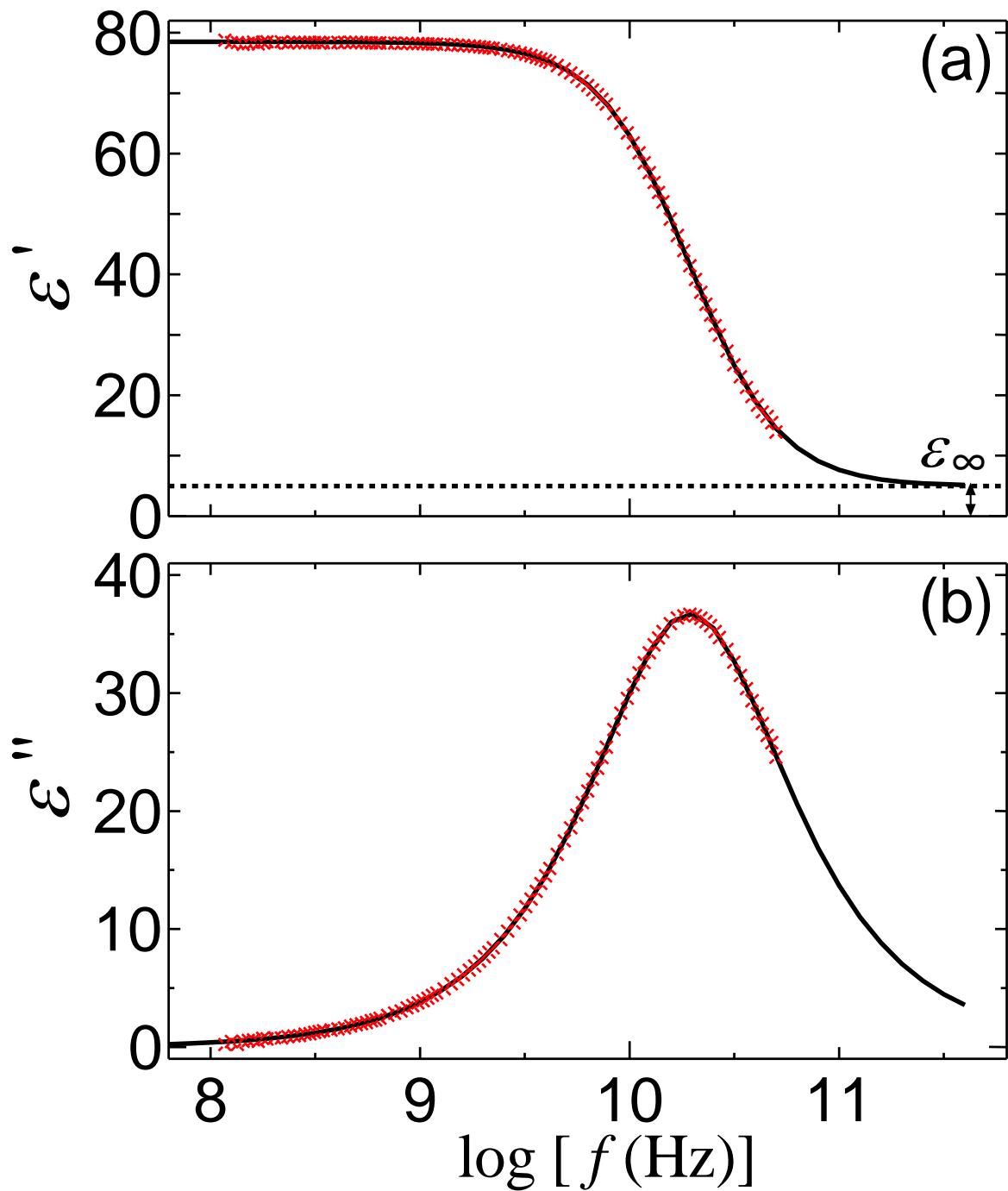


Figure 1.9. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of pure water at 25 °C. The plots were obtained experimentally. The lines were drawn using Debye equation. The blue dotted line indicate the relaxation process of water. The black line indicate the sum of relaxation process of water and ϵ_∞ .

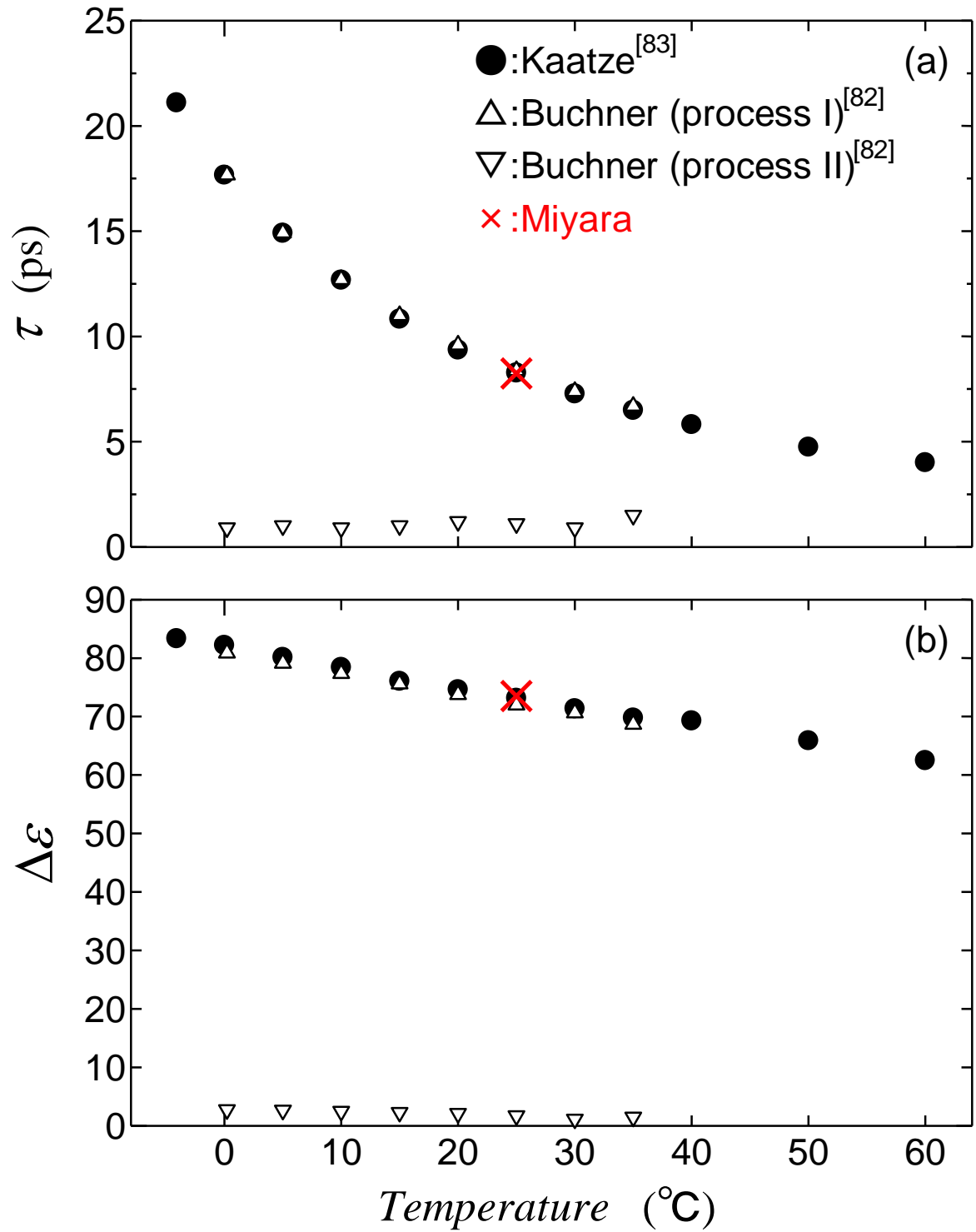


Figure 1.10. Temperature dependence of (a) relaxation time, τ , and (b) relaxation strength, $\Delta\epsilon$, of water at temperatures between -4.1 and 60 °C.

参考文献

- [1] WH. Stockmayer, Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers, *Pure Appl Chem*, **15**(3-4):539-554 (1967).
- [2] S. Mashimo, Dielectric study of chain motion of poly(p-chlorostyrene) in dilute solution, *Macromolecules*, **9**(1):91-97 (1976).
- [3] K. Adachi, I. Fujihara, Y. Ishida, Diluent effects on molecular motions and glass transition in polymers. I. Polystyrene-toluene, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **13**(11):2155-2171 (1975).
- [4] K. Ono, K. Ueda, M. Yamamoto, Local chain dynamics of poly(cis-1,4-isoprene) in dilute solutions studied by the fluorescence depolarization method, *Polym J*, **26**:1345-1351 (1994).
- [5] S. Mashimo, Effect of diluent on dielectric relaxation time of polymers, *J Chem Phys*, **67** (6):2651-2658 (1977).
- [6] DB. Adolf, MD. Ediger, T. Kitano, K. Ito, Viscosity dependence of the local segmental dynamics of anthracene-labeled polyisoprene in dilute solution, *Macromolecules*, **25** (2):867-872 (1992).
- [7] U. Kaatze, Dielectric relaxation in aqueous solutions of polyvinylpyrrolidone, *Adv Mol Relax Process*, **7**:71-85 (1975).
- [8] U. Kaatze, O. Gottmann, R. Podbielski, R. Pottel, U. Terveer, Dielectric relaxation in aqueous solutions of some oxygen-containing linear hydrocarbon polymers, *J Phys Chem*, **82** (1):112-120 (1978).
- [9] SK. Jain, GP. Johari, Dielectric studies of molecular motions in the glassy states of pure and aqueous poly(vinylpyrrolidone), *J Phys Chem*, **92**(20):5851-5854 (1988).
- [10] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo, S. Yagihara, Dielectric study on dynamics of water in polymer matrix using a frequency range 10^6 – 10^{10} Hz, *J Chem Phys*, **93** (1):760-764 (1990).

- [11] N. Shinyashiki, D. Imoto, S. Yagihara, Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly(vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures, *J Phys Chem B*, **111**(9):2181-2187 (2007).
- [12] N. Shinyashiki, R.J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, S. Yagihara, Broadband dielectric study of dynamics of poly(vinyl pyrrolidone)-ethylene glycol oligomer blends, *J Phys Chem A*, **110**(15):4953-4957 (2006).
- [13] K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Glass Transition and Dynamics of Polymer and Water in Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 6882-6889 (2016).
- [14] N. Shinyashiki, M. Miyara, S. Nakano, W. Yamamoto, M. Ueshima, D. Imoto, K. Sasaki, R. Kita, S. Yagihara, Dielectric relaxation strength and magnitude of dipole moment of poly(vinyl pyrrolidone) in polar solutions, *J Mol Liq*, **181**:110-114 (2013).
- [15] N. Shinyashiki, A. Spanoudaki, W. Yamamoto, E. Nambu, K. Yoneda, A. Kyritsis, P. Pissis, R. Kita, S. Yagihara, Segmental relaxation of hydrophilic poly(vinylpyrrolidone) in chloroform studied by broadband dielectric spectroscopy, *Macromolecules*, **44** (7):2140-2148 (2011).
- [16] S. Sudo, M. Shimomura, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Broadband dielectric study of α - β separation for supercooled glycerol-water mixtures, *J Non-Cryst Solids*, **307-310**:356-363 (2002).
- [17] S. Sudo, N. Shinyashiki, S. Yagihara, The dielectric relaxation of supercooled ethyleneglycol-water mixtures, *J Mol Liq*, **90**(1-3):113-120 (2001).
- [18] S. Sudo, M. Shimomura, T. Saito, T. Kashiwagi, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Dielectric study on α - and β -processes in supercooled diethyleneglycol- and pentaethyleneglycol-water mixtures, *J Non-Cryst Solids*, **305**(1-3):197-203 (2002).

- [19] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Dielectric study of the alpha and beta processes in supercooled ethylene glycol oligomer-water mixtures, *J Chem Phys*, **121**(15):7332-7340 (2004).
- [20] S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Arima, S. Yagihara, Broadband dielectric study on the waterconcentration dependence of the primary and secondary processes for triethyleneglycol-water mixtures, *Phys Rev E*, **78**(1):011501-011507 (2008).
- [21] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-water mixture, *J Chem Phys*, **124** (4):044901 (2006).
- [22] S. Sudo, S. Tobinai, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Broadband Dielectric study on glass transition of 1-propanol-water mixture, In: Tokuyama M, Maruyama S (eds) *AIP Conf Proc*, **832**:149–152 (2006).
- [23] M. Miyara, Y. Sakuramatsu, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Glass transition and dynamics of poly(vinyl pyrrolidone)-water mixture, In: Tokuyama M, Oppenheim I (eds) *AIP Conf Proc*, **1518**:300-303 (2013).
- [24] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, KL. Ngai, S. Capaccioli, The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures, *J Phys Chem B*, **112**(48):15470-15477 (2008).
- [25] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, P. Pissis, Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy, *J Phys Condens Matter*, **19**(20):205113 (205112 pp) (2007).
- [26] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature, *Phys Z*, **22**:645-646 (1921).
- [27] GS. Fulcher, Analysis if recent measurements of the viscosity of glasses, *J Am*

Ceram Soc, **8**(339-355):789-794 (1925).

[28] S. Capaccioli, N. L. Ngai, and N. Shinyashiki, The Johari-Goldstein beta-relaxation of water, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 8197-8209.

[29] N. L. Ngai and M. Paluch, Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamics properties, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 857-873.

[30] N. Shinyashiki, S. Sudo, W. Abe, S. Yagihara, Shape of dielectric relaxation curves of ethylene glycol oligomer water mixtures, *J Chem Phys*, **109**(22):9843-9847 (1998).

[31] N. Shinyashiki, S. Yagihara, I. Arita, S. Mashimo, Dynamics of water in a polymer matrix studied by a microwave dielectric measurement, *J Phys Chem B*, **102**(17):3249-3251 (1998).

[32] N. Shinyashiki, S. Yagihara, Comparison of dielectric relaxations of water mixtures of poly(vinylpyrrolidone) and 1-vinyl-2-pyrrolidinone, *J Phys Chem B*, **103**(21):4481-4484 (1999).

[33] S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Kitsuki, S. Yagihara, Dielectric relaxation time and relaxation time distribution of alcohol-water mixtures, *J Phys Chem A*, **106**(3):458-464 (2002).

[34] Y. Hayashi, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Dynamical structure of water around biopolymers investigated by microwave dielectric measurements using time domain reflectometry method, *J Non-Cryst Solids*, **305**(1-3):328-332 (2002).

[35] M. Shimomura, T. Ushiyama, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Estimation of Amount of Unfreezable Water in Aqueous Solutions of Polymers, *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **41** (1998).

[36] M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Calorimetric Study on structure and Property of Water in Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol), *Reports on Progress in Polymer Physics in Japan*, **42** (1999).

- [37] L. Huang, K. Nishinari, Interaction Between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 496-506 (2001).
- [38] S. L. Hanger and T. B. Macrury, Investigation of Phase Behavior and Water Binding in Poly(alkylene Oxide) Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 1559-1571 (1980).
- [39] T. de Vringer, J. G. H. Joosten, and H. E. Junginge, A study of the hydration of polyoxyethylene at low temperatures by differential scanning calorimetry, *Colloid Polym Sci*, **264**, 623-630 (1986).
- [40] B. Bogdanov, and M. Mihailov, Melting of Water/Poly(ethylene oxide) Systems, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, **23**, 2149-2158 (1985).
- [41] N. B. Graham, M. Zulfigar, N. E. Nwachuku and A. Rashid, Interaction of poly(ethylene oxide) with solvents: 2. Water-poly(ethylene glycol), *Polymer*, **30**, 528-533 (1989).
- [42] M. J. Hey and S. M. Ilet, Poly(ethylene oxide) Hydration studied by Differential Scanning Calorimetry, *J Am Chem Soc, Faraday Trans*, **87**, 3671-3675 (1991).
- [43] N. Shinyashiki, Y. Matsumura, N. Miura, S. Yagihara, and S. Mashimo, Dielectric Study of Water Structure in Polymer Solution, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13612-13615 (1994).
- [44] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara, Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 10079-10087 (2007).
- [45] K. Kawai, T. Suzuki, M. Oguni, Low-temperature glass transitions of quenched and annealed bovine serum albumin aqueous solutions, *Biophys J*, **90**(10):3732-3738 (2006).

- [46] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, KL. Ngai, S. Capaccioli, Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin), *J. Phys. Chem. B*, **113**(43):14448-14456 (2009).
- [47] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **140**, 124506-1-7 (2014).
- [48] K. Sasaki, A. Panagopoulou, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, A. Kyritsis, and P. Pissis, Dynamics of Uncrystallized Water, Ice, and Hydrated Protein in Partially Crystallized Gelatin-Water Mixtures Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 265-272 (2017).
- [49] 伊勢村壽三 水の話 培風館 (1984).
- [50] 鈴木啓三 水の話・十講【その科学と環境問題】化学同人 (1997).
- [51] 川瀬義矩 水の役割と機能化 その多様性と利用 工業調査会 (2007).
- [52] 高分子学会編 基礎高分子科学 東京化学同人 (2006).
- [53] 中村亦夫 監修、水溶性高分子、化学工業社 (1973).
- [54] G. M. Powell, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins (ed. Davidson, R. L.) Ch. 18, 1-31 (McGrawHill, New York, 1980).
- [55] J. Maxfield and I. W. Shepherd, Conformation of Poly(ethylene oxide) in the Solid State, Melt and Solution Measured by Raman Scattering, *Polymer*, **16**, 505-509 (1975).
- [56] R. Kjellander and E. Florin, Water Structure and Changes in Thermal Stability of the System Poly(ethylene oxide)-Water, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2053-2077 (1981).
- [57] M. Gemmei-Ide, T. Miyashita, S. Kagaya, and H. Kitano, Mid-Infrared Spectroscopic Investigation of the Perfect Vitrification of Poly(ethylene glycol) Aqueous Solutions, *Langmuir*, **31**, 10881–10887 (2015).

- [58] M. Gemmei-Ide, T. Motonaga, R. Kasai, and H. Kitano, Two-Step Recrystallization of Water in Concentrated Aqueous Solution of Poly(ethylene glycol), *J. Phys. Chem. B*, **117**, 2188-2194 (2013).
- [59] K. Devanand and J. C. Selser, Polyethylene Oxide does not necessarily aggregate in Water, *Nature*, **343**, 739-741 (1990).
- [60] H. Venohr, V. Fraaije, H. Strunk, and W. Borchard, Static and Dynamic Light Scattering from Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions, *Eur. Polym. J.* **34**, 723-732 (1998).
- [61] A. Maconnachie, P. Vasudevan, and G. Allen, Molecular Dynamics of Poly(ethylene oxide) in Concentrated Solution, *Polymer*, **19**, 33-38 (1978).
- [62] J. Breen, D. Huis, J. de Bleijser, and J. C. Leyte, Solvent Dynamics in Aqueous studied by Nuclear Magnetic Relaxation, *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans*, **84**, 293-307 (1988).
- [63] M. J. Hey, and S. M. Ilet, Water in Poly(ethylene oxide): Differential Scanning Calorimetry and Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 2673-2674 (1990).
- [64] M. Pochylski and J. Gapinski, Brillouin Scattering Study of Polyethylene Glycol/Water System below Crystallization Temperature, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2644-2649 (2010).
- [65] A. Nagoe, H. Kusukawa, and M. Oguni, Enhancement of Proton Ordering in the Hexagonal Ice in Contact with Polyethylene Glycol Crystal, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23910-23916 (2015).
- [66] M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Calorimetric Study on structure and Property of Water in Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol), *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.* **42**, 249-252 (1999).
- [67] L. Huang and K. Nishinari, Interaction Between Poly(ethylene glycol) and

Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **39**, 496-506 (2001).

[68] S. L. Hanger and T. B. Macrury, Investigation of Phase Behavior and Water Binding in Poly(alkylene Oxide) Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1559-1571 (1980).

[69] T. de Vringer, J. G. H. Joosten, and H. E. Junginge, A Study of the Hydration of Polyoxyethylene at Low Temperatures by Differential Scanning Calorimetry, *Colloid Polym Sci*, **264**, 623-630 (1986).

[70] B. Bogdanov and M. Mihailov, Melting of Water/Poly(ethylene oxide) Systems, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **23**, 2149-2158 (1985).

[71] N. B. Graham, M. Zulfigar, N. E. Nwachuku, and A. Rashid, Interaction of poly(ethylene oxide) with Solvents: 2. Water-poly(ethylene glycol), *Polymer*, **30**, 528-533 (1989).

[72] M. J. Hey and S. M. Ilet, Poly(ethylene oxide) Hydration Studied by Differential Scanning Calorimetry, *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans*, **87**, 3671-3675 (1991).

[73] B. Zobrist, U. Weers, and T. Koop, Ice Nucleation in Aqueous Solutions of Poly[ethylene glycol] with Different Molar Mass, *J. Chem. Phys.* **118**, 10254 (2003).

[74] W. Kauzmann, D. Eisenberg 著、関集三、松尾隆祐 訳、水の構造と物性、みすず書房 (1983).

[75] 荒田洋治、PNE モノグラフ 水の書、共立出版 (1998).

[76] 物理学辞典編集委員会、物理学辞典、培風館 (1992).

[77] 藤原邦夫・兵頭俊夫、熱学入門、マクロからミクロへ、東京大学出版会 (1995).

[78] C. Kittel 著、山下次郎・福地充 訳、熱物理学、丸善 (1971).

[79] 高分子学会編 高分子科学の基礎 第2版 東京化学同人 (1994).

- [80] 中浜精一、野瀬卓平、秋山三郎、讃井浩平、辻田義治、土井正男、堀江一之
エッセンシャル高分子科学 講談社サイエンティフィック (1988).
- [81] 山室修、水野勇希、古府麻衣子 低温蒸着法で作製した単純分子ガラスの構造
日本結晶学会誌 第58巻 第1号 13-17 (2016).
- [82] R. Buchner, J. Barthel, and J. Stauber, The dielectric relaxation of water
between 0 c and 35 c, *Chemical Physics Letters*, **306**(1):57-63 (1999).
- [83] U. Kaatz, Complex permittivity of water as a function of frequency and
temperature, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **34**(4):371-374 (1989).
- [84] T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, and R. Buchner,
Relation between dielectric and low-frequency raman spectra of hydrogen-bond
liquids, *Physical Review Letters*, **95**, 197802-1-4 (2005).

その他、参考にした図書

荒川泓、4°C の謎 水の本質を探る (1991).

第2章 誘電緩和

本研究における誘電緩和は誘電分光法 (Dielectric Spectroscopy) によって観測した。誘電分光法とは、誘電体に電場を印加したときの電流を測定し、測定試料のインピーダンスから複素誘電率の周波数依存性を得る方法である。本研究では、1 MHz から 50 GHz の周波数範囲、0.16 μ s から 3.2 ps の緩和時間に対応する時間スケールでの水分子の運動を観測することができた。

第1節 誘電緩和

2.1.1. 誘電体と誘電率^[1]

誘電体とは、物理的には伝導電子を持たない構造を持ち、電場を加えると、誘電分極が起こる固体・液体・気体物質の総称である。誘電体には、双極子モーメントを持たない無極性分子と双極子モーメントを持つ有極性分子がある。誘電緩和が観測されるのは、有極性分子である。

一般的に、誘電体の電気的な性質は誘電率によって表される。誘電率は、電場に関する各種の問題を取り扱う際の基本量であり、誘電材料または絶縁材料として実用する際の重要な性質の1つである。誘電体の誘電率の大きさは、その分極の大きさで決まる。交流電場のもとでは、外部電場の変化に追いつけず、分極の形成に時間がかかり、分極の位相が遅れる。その位相差を表現するため、誘電率に複素数が用いられ、複素誘電率として取り扱われる。そのときに内部での電気的な摩擦のようなものによるエネルギー吸収が起こり、誘電損失といわれる電力損失が生じる。

ここで、面積 S 、電極間距離 d の平行平板コンデンサーがあるとする。電極間が真空のときコンデンサーの電気容量 C_0 は以下のように定義される。

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \tag{2.1}$$

ϵ_0 は真空の誘電率で、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m という値である。電極間に物質がある場合、

誘電率は ϵ という記号を使用し、式(2.2)のように定義される。

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (2.2)$$

印加直流電圧 V と電極間に蓄えられる電荷 Q との間には

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.3)$$

の関係がある。誘電体の誘電率と真空の誘電率との比は、

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \quad (2.4)$$

で表される ϵ_r を比誘電率という。誘電体の比誘電率は常に 1 より大きい。本論文では比誘電率 ϵ_r を単に「誘電率」と呼ぶこととする。

2.1.2. 分極^[1]

図 2.1 に示すように誘電体を静電場の中に置くと、誘電体中の正電荷は電場の方向に、負電荷は電場と反対の方向に変位して、双極子モーメントを誘起する。この状態を分極したという。分極が起こると、図 2.1 に示すように誘電体の表面には電極と反対の符号の電荷が現れる。また誘電体中の電場 E に垂直な単位面積を通過する電荷量にその大きさが等しく、電場と同じ方向をもつベクトル P を分極という。分極と誘電率には密接な関係がある。

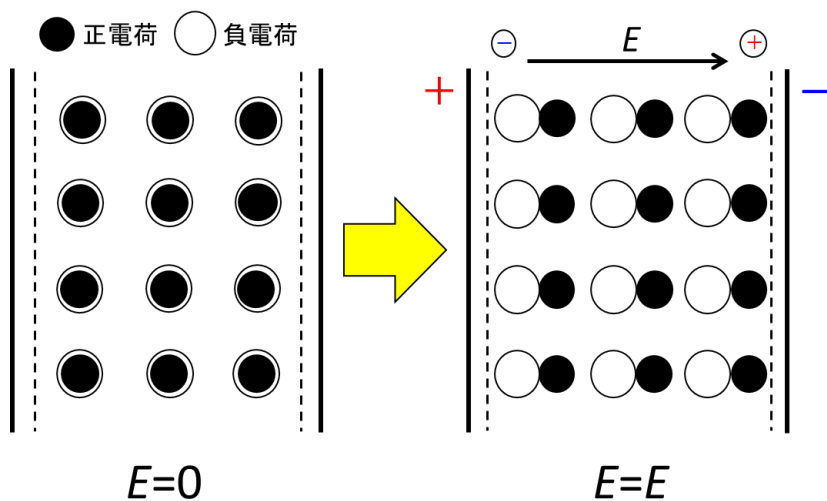


Figure 2.1. Polarization

真空中に、電極面積が S 、その間隔が d の平行平板コンデンサーを考える。それぞれの電極に、表面密度 $+q$ および $-q$ の電荷を与えると、電極面に垂直で、かつ電極間で一様な電場 E_0 が生じる。

$$E_0 = \frac{q}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

次に電荷の表面密度を変えずに、電極間を均質な誘電体で満たすと、誘電体内部の電場 E は、その強さ E のみが前よりも小さい値になる。

$$E = \frac{q}{\varepsilon} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.6)$$

すなわち誘電体を挿入することによって、見かけ上、表面密度がもとの q から、

$$P = q \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r} \right) \quad (2.7)$$

だけ減少したことになる。誘電体の挿入によって、誘電体表面に分極電荷が現れる。これは電極と符号が反対であるから、もともと電極にあった電荷のうち、分極電荷に等しい量が分極を補償するのに使われる。その結果、誘電体中には、残りの電荷による電場のみが生じる。もともと電極にあった電荷を真電荷、真電荷のうち分極を補償する電荷を束縛電荷、電場の形成にあずかる電荷を自由電荷という。

次にもう一つの量として、電束密度 D がある。その方向は電場の方向と一致し、大きさ D は真電荷に等しい。

$$D = q \quad (2.8)$$

式(2.6), (2.7), (2.8)から、次の関係が得られる。

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P \quad (2.9)$$

またこの式から、比誘電率と分極との関係が導かれ、次のようになる。

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \equiv \chi \quad (2.10)$$

式(2.10)で表される χ を電気感受率という。電気感受率が大きい物質ほど、比誘電率が大きい。

誘電体の分極には、電子分極、原子分極、配向分極(双極子分極)、界面分極(空間電荷分極)の4種類がある。これらの分極のうち、本研究では配向分極が関係する。配向分極とは、有極性分子の双極子モーメントの配向による分極である。Figure 2.2のように、有極性物質を形成する多数の有極性分子の双極子モーメントは、電場が作用しないうちは熱運動によって、さまざまな方向をとるため、物質全体として分極は零である。電場が作用すると、双極子モーメントはトルクを受け、熱運動に逆らって電場の方向に向きを変える傾向が強まる。その結果、物質全体としては電場の方向に双極子モーメントを誘起し、分極が起こる。

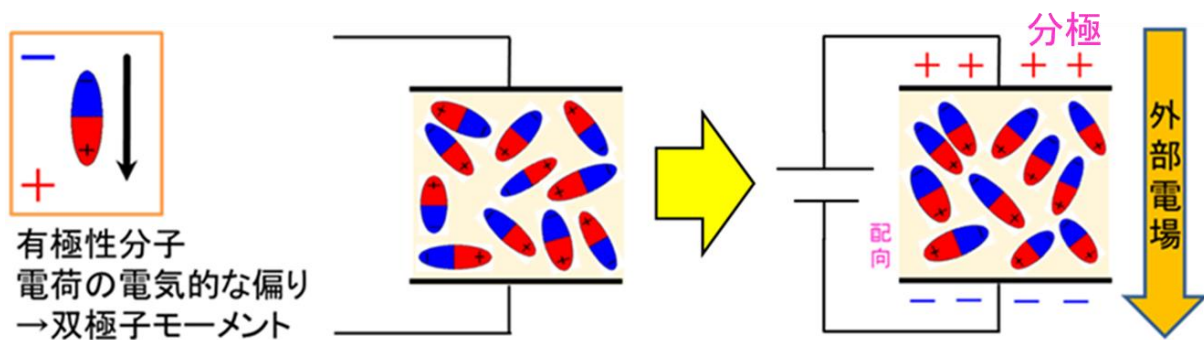


Figure 2.2. Orientational polarization

配向分極は、双極子モーメントの配向運動に対して、周囲の分子からそれを妨げようとする作用が生ずるので、粘性のある媒質における双極子モーメントの運動と同様に考えることができる。すなわち、運動に際して粘性抵抗を受けるために、静電場が作用すると、分極は比較的長時間かけて平衡状態に達する。電場を取り去ると、分極は徐々に消滅する。このような現象を誘電緩和という。

放電時の分極の時間変化は、図 2.3 のようになる。また電場を取り去った後、平衡状態の分極の $1/e$ に減少するまでの時間を緩和時間という。緩和時間は分極形成の速さの尺度としてよく用いられる量である。

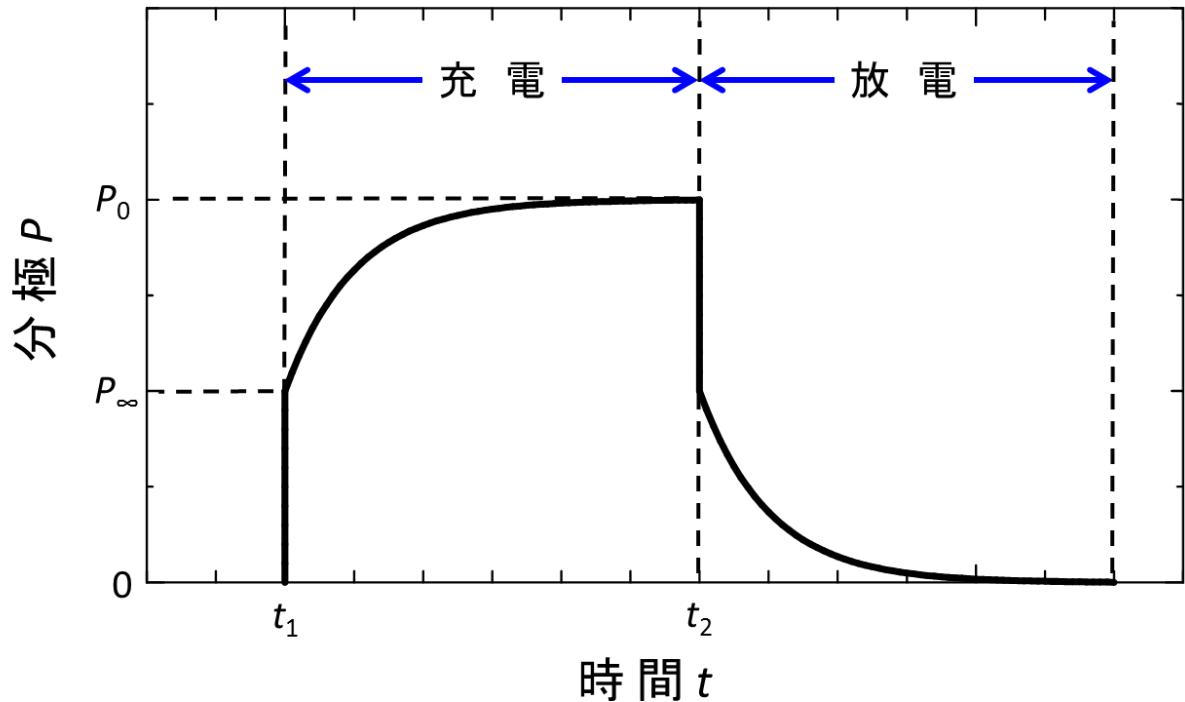


Figure 2.3. Temporal change of orientation polarization.

2.1.3. 複素誘電率^[2]

誘電体の緩和現象を扱うにあたって、誘電体に刺激として印加する交流電場を $E^*(\omega)$ とし、それに対する応答としての誘電体の電束密度を $D^*(\omega)$ とする。この交流電場と電束密度を結び付ける関数として、複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega)$ を次のように定義することができる。

$$D^*(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) E^*(\omega) \quad (2.11)$$

このとき、加える電場に対して電束密度には遅延が生じる。これを誘電緩和現象という。電場に対して電束密度が遅延するので、位相のずれも生じる。この位相のずれを、複素数を用いることで記述することができる。そこで、ここでも遅延現象を記述するために複素数を用いた。誘電率に複素数を用いる理由は、電場と電束密度の位相差を表わすためである。このことから複素誘電率と呼ぶ。この複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega)$ を

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (2.12)$$

と定義する。この式において、複素誘電率 $\varepsilon^*(\omega)$ の実数部 $\varepsilon'(\omega)$ は誘電率、虚数部 $\varepsilon''(\omega)$ は誘電損失、 j は虚数単位 ($j^2 = -1$) とよばれる。誘電率は誘電体の分極により蓄積される電荷の量、誘電損失は誘電体中でエネルギー損失に関係する量とも表現される。

角周波数 ω で変動する外部電場を誘電体に印加すると、誘電体の複素誘電率は

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \int_0^\infty \left(-\frac{df(t)}{dt} \right) e^{-j\omega t} dt \quad (2.13)$$

と書ける。ここで $\varepsilon(0)$ と $\varepsilon(\infty)$ はそれぞれ非常に低い周波数での誘電率、非常に高い周波数での誘電率である。式(2.13)の右辺の第一項は外部電場に追従する応答を、第二項は遅延の効果を表す。第二項の積分中の $f(t)$ は余効関数と呼ばれ、誘電体の種類によって種々の形があると考えられており、その物質の誘電率の周波数依存性を記述する際に重要な意味を持つ。複素誘電率の周波数依存性を表す式はいくつかあり、最も簡単な式は Debye の式と呼ばれている。Debye の式の導出には、「有極性分子が持つ双極子モーメントの配向が電場とブラウン運動の影響を受けると考えて分子運動論的に導く方法」^[1]と「分極の電場応答が指数関数で与えられると仮定し、そのラプラス変換により導く方法」がある。ここでは、後者の方法による Debye の式の導出を紹介する。

電場に対する分極の形成が単一の指数関数型で表される場合、余効関数を

$$f(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.14)$$

と仮定する。ラプラス変換 $F(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt$ を使うことによって、式(2.13)の複素誘電率は

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \int_0^\infty \left(-\frac{d}{dt} e^{-\frac{t}{\tau}} \right) e^{-j\omega t} dt \\ &= \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot e^{-j\omega t} dt \\ &= \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \frac{1}{\tau} \left[-\frac{\tau}{1 + j\omega\tau} e^{-\left(\frac{1+j\omega\tau}{\tau}\right)t} \right]_0^\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \varepsilon(\infty) + [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau} \\
&= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + j\omega\tau} \\
&= \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

となる。ここで、 τ は緩和時間、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 ω は角周波数($\omega = 2\pi f$)を示す。緩和時間は分子の回転運動の遅さを示す量であり、緩和強度は緩和に寄与する分子の数を反映した量である。式(2.15)は Debye の式であり、この式の実数部 $\varepsilon'(\omega)$ と虚数部 $\varepsilon''(\omega)$ は、それぞれ

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.16}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.17}$$

となる。Figure 2.4 に Debye 型の複素誘電率の周波数依存性を示す。Figure 2.4 のように、1つの緩和時間からなる緩和を Debye 型の単一緩和という。多くの有極性液体で Debye 型の緩和が観測されている。Debye の式以外は、この後の緩和を表す関数に記述してある。

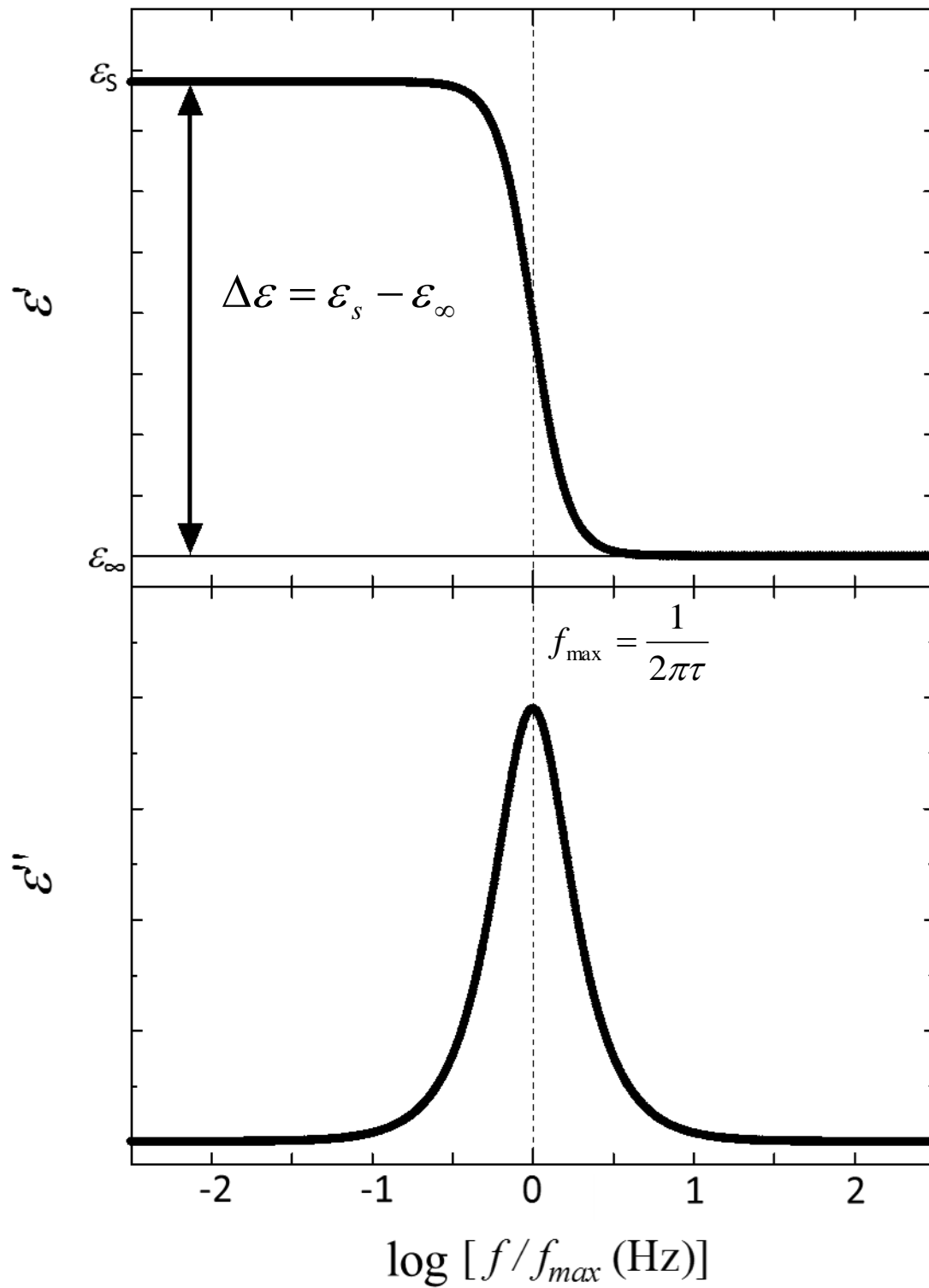


Figure 2.4. Relaxation process of Debye type.

2.1.4. 緩和時間と緩和強度^[1, 2]

緩和時間 τ は、Figure 2.4 に示すように誘電損失のピーク周波数 f_{\max} から得られ

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.18)$$

と表せる。緩和時間は緩和現象において、非平衡状態から平衡状態に向かって変化するとき、変化に要する時間のことをいう。緩和時間は分子運動の速さの特性を示す。

緩和強度 $\Delta\varepsilon$ は、Figure 2.4 に示すように

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (2.19)$$

と表される。 $\varepsilon(0)$ は緩和の低周波側の誘電率 ε_s を、 $\varepsilon(\infty)$ は緩和の高周波側の誘電率 ε_∞ を示す。緩和強度は、単位体積当たりの双極子の数や双極子モーメントの大きさ、双極子間の相関などの要因によって決まる。

2.1.5. 双極子モーメントの大きさ^[1]

緩和に寄与する双極子モーメントの大きさは、以下の **Onsager** の式^[3]で示されている。

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \left[\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right]^2 \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad (2.20)$$

この式において、 ε_s は静的誘電率、 ε_∞ は高周波側での誘電率、 N は分子密度、 μ は双極子モーメントの大きさ、 ε_0 は真空の誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を示す。一般的に、**Onsager** の式を用いて得られる双極子モーメントの大きさは、真空中の双極子モーメントの大きさと一致しない^[4]。そこで **Kirkwood** は、**Onsager** の式を一般化し、最近接分子同士の近距離的な相互作用を統計的に扱った。それは **Kirkwood-Fröhlich** の式^[5-12]と呼ばれており、以下の式(2.21)である。

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \left[\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right]^2 \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} g \quad (2.21)$$

ここで、 g は双極子の相互作用によって決まる最近接分子間の構造因子(**g-factor**)で、

$$g = 1 + Z \overline{\cos \gamma} \quad (2.22)$$

と表される。この式(2.22)において、 Z は注目する分子の最近接分子数、 $\overline{\cos \gamma}$ は Z 個の分子の双極子モーメントと注目する分子の双極子モーメントとなす角 γ の余弦の平均値であり、これらの双極子モーメントの方向の相関を表す。**Kirkwood-Fröhlich**の式は、様々な種類の物質の双極子モーメントの大きさおよび **g-factor** を参考にして、緩和強度の議論に幅広く使われてきた。**Onsager** の式および **Kirkwood-Fröhlich** の式でも示すように、緩和強度は温度 T の逆数に比例するため、温度の低下とともに緩和強度は大きくなることが分かる。

2.1.6. 緩和を表す関数

緩和には上記で示したように、単一の緩和時間 τ からなる Debye 型の緩和(式(2.15)参照)がある。Debye 型の緩和は純水などの緩和過程をうまく記述できることが知られている。しかし、観測されている多くの誘電緩和は Debye 型の緩和で記述できない。そこで経験式として、緩和時間 τ に分布をもつ緩和関数がいくつか提案されている。

K. S. Cole と R. H. Cole は、誘電損失のピーク周波数に対して高周波側および低周波側に対称に広がった緩和を表す経験式として

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(j\omega\tau)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (2.23)$$

を提案した^[13]。この経験式は Cole–Cole の式と呼ばれている。 β は周波数領域で緩和の対称な広がりを表すパラメーターであり $0 < \beta \leq 1$ の範囲をとり、 $\beta = 1$ のとき単一の緩和時間の Debye 型緩和となる。

D. W. Davidson と R. H. Cole は、誘電損失のピーク周波数に対して高周波側により広く非対称に広がった緩和を表す経験式として

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+j\omega\tau)^\alpha} \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (2.24)$$

を提案した^[14]。この経験式は Davidson–Cole の式と呼ばれている。 α は周波数領域で緩和の非対称な広がりを表すパラメーターであり $0 < \alpha \leq 1$ の範囲をとり、 $\alpha = 1$ で Debye 型緩和となる。

S. Havriliak と S. Negami は、Cole – Cole 型と Davidson – Cole 型の 2 つの特徴をあわせ持つ緩和を表す経験式として

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(j\omega\tau)^\beta]^\alpha} \quad 0 < \alpha, \beta \leq 1 \quad (2.25)$$

を提案した^[15]。この経験式は Havriliak – Negami の式と呼ばれている。 α 、 β はそ

れぞれ Davidson – Cole 型と Cole – Cole 型の緩和曲線で述べたものと同様である。

この式は観測された緩和が Cole – Cole 型や Davidson – Cole 型では記述できない場合によく利用される。

この他に、高分子や低分子量分子などの緩和を記述するのに良く用いられる Kohlrausch – Williams – Watts (KWW) の式

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \left[-\frac{d\varphi(t)}{dt} \right] \exp(-j\omega t) dt \quad (2.26)$$

$$\varphi(t) = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta_{KWW}} \right] \quad 0 < \beta_{KWW} \leq 1 \quad (2.27)$$

がある^[16, 17]。 β_{KWW} は指数関数からのずれを表すパラメーターで、誘電損失のピーク周波数に対して高周波側に非対称に広がった緩和となる。この KWW の式には Ngai の coupling model による理論的な裏付けがある。

Figure 2.5 に Cole – Cole 型の、Figure 2.6 に Davidson – Cole 型の、Figure 2.7 に Havriliak – Negami 型の、Figure 2.8 に KWW 型の緩和を示す。

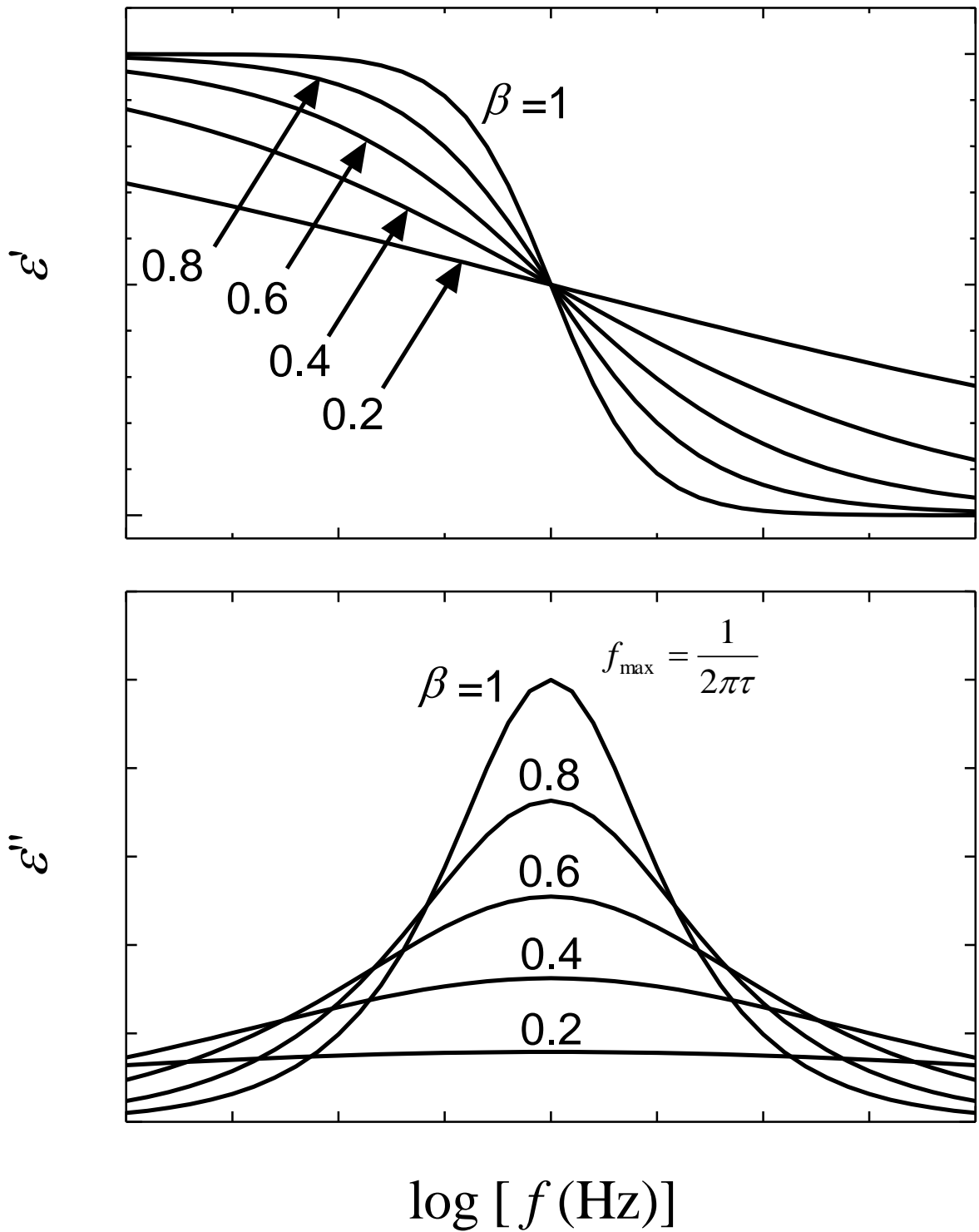


Figure 2.5. Relaxation process of Cole-Cole type.

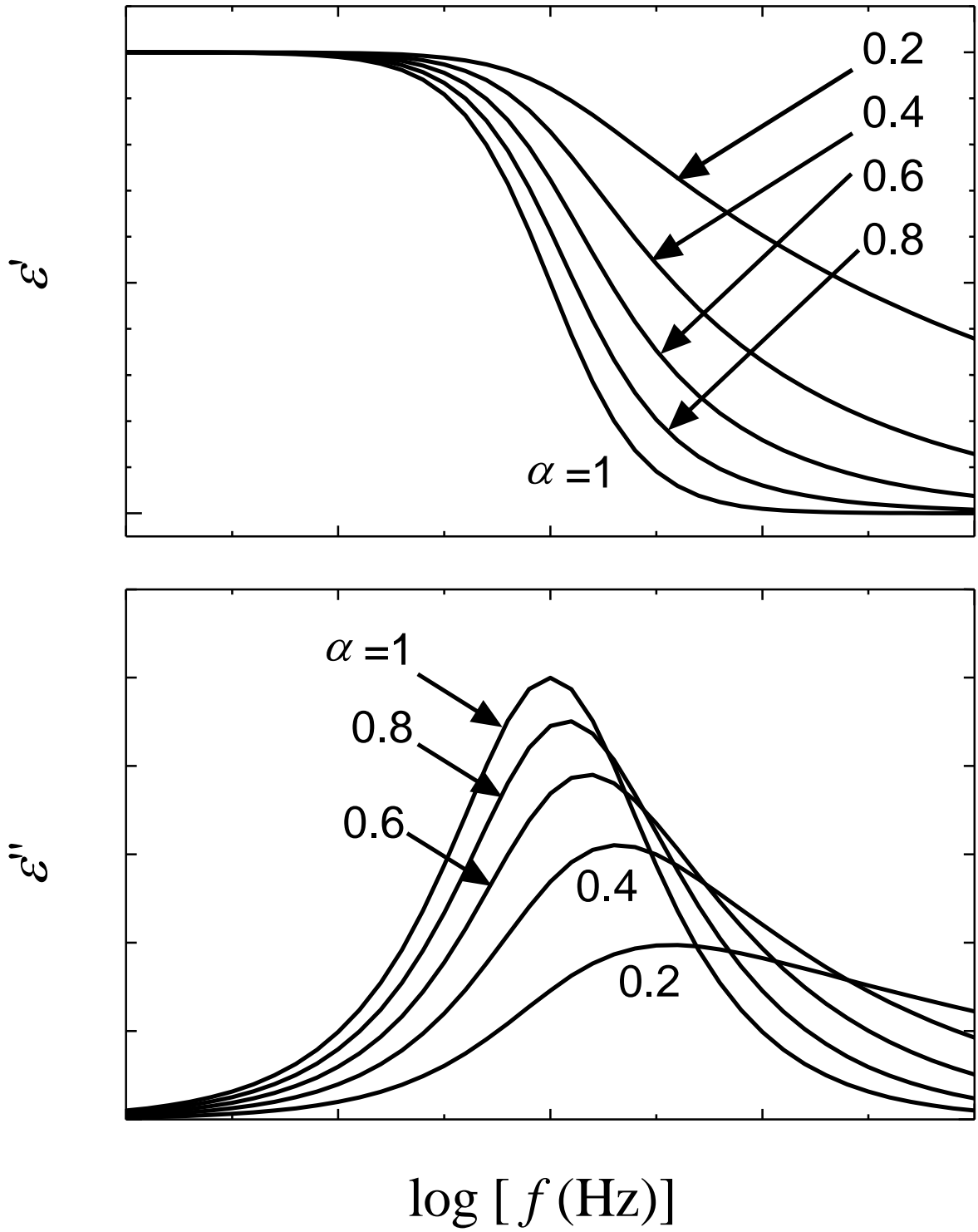


Figure 2.6. Relaxtion process of Davidson – Cole type.

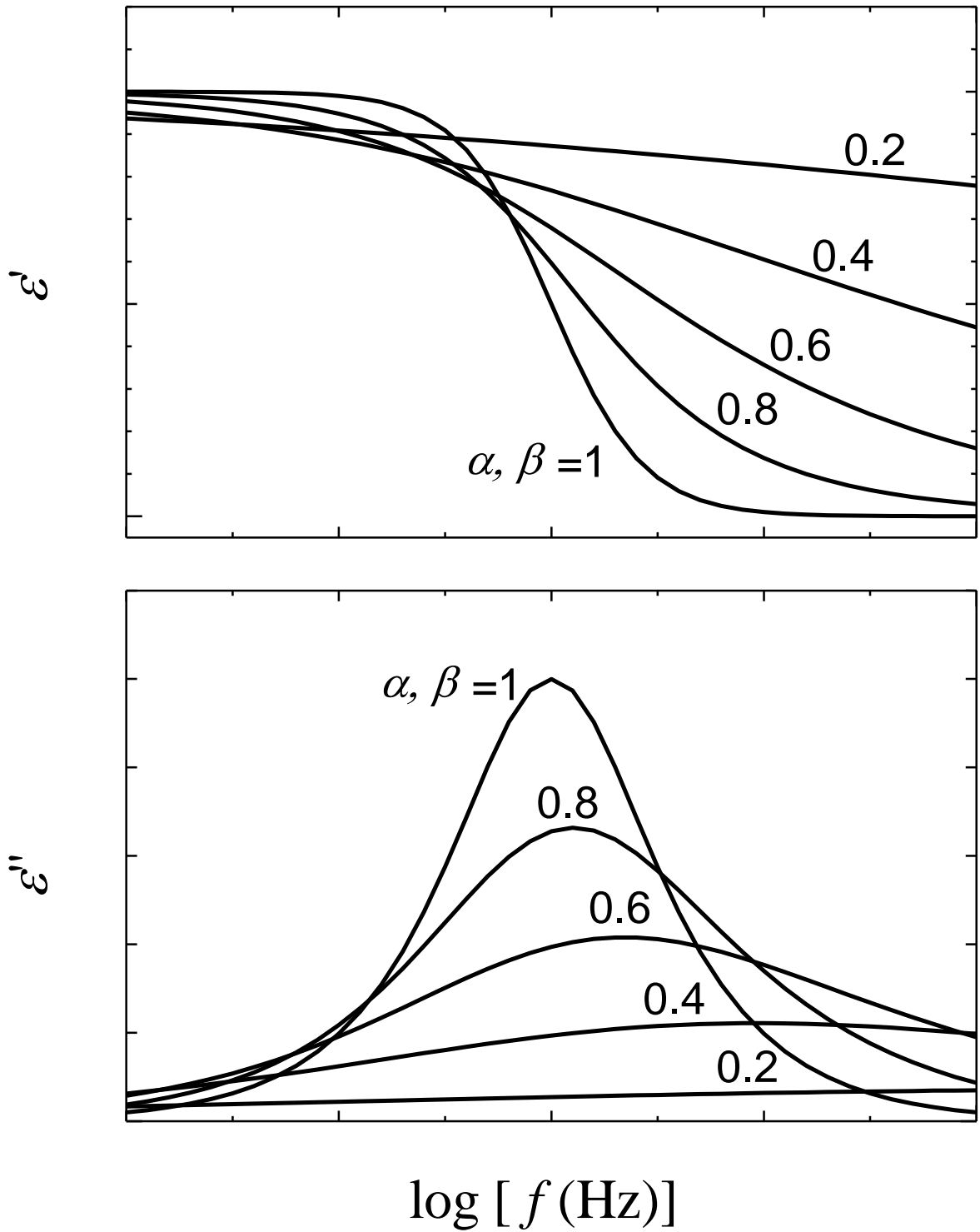


Figure 2.7. Relaxtion process of Havriliak – Negami type.

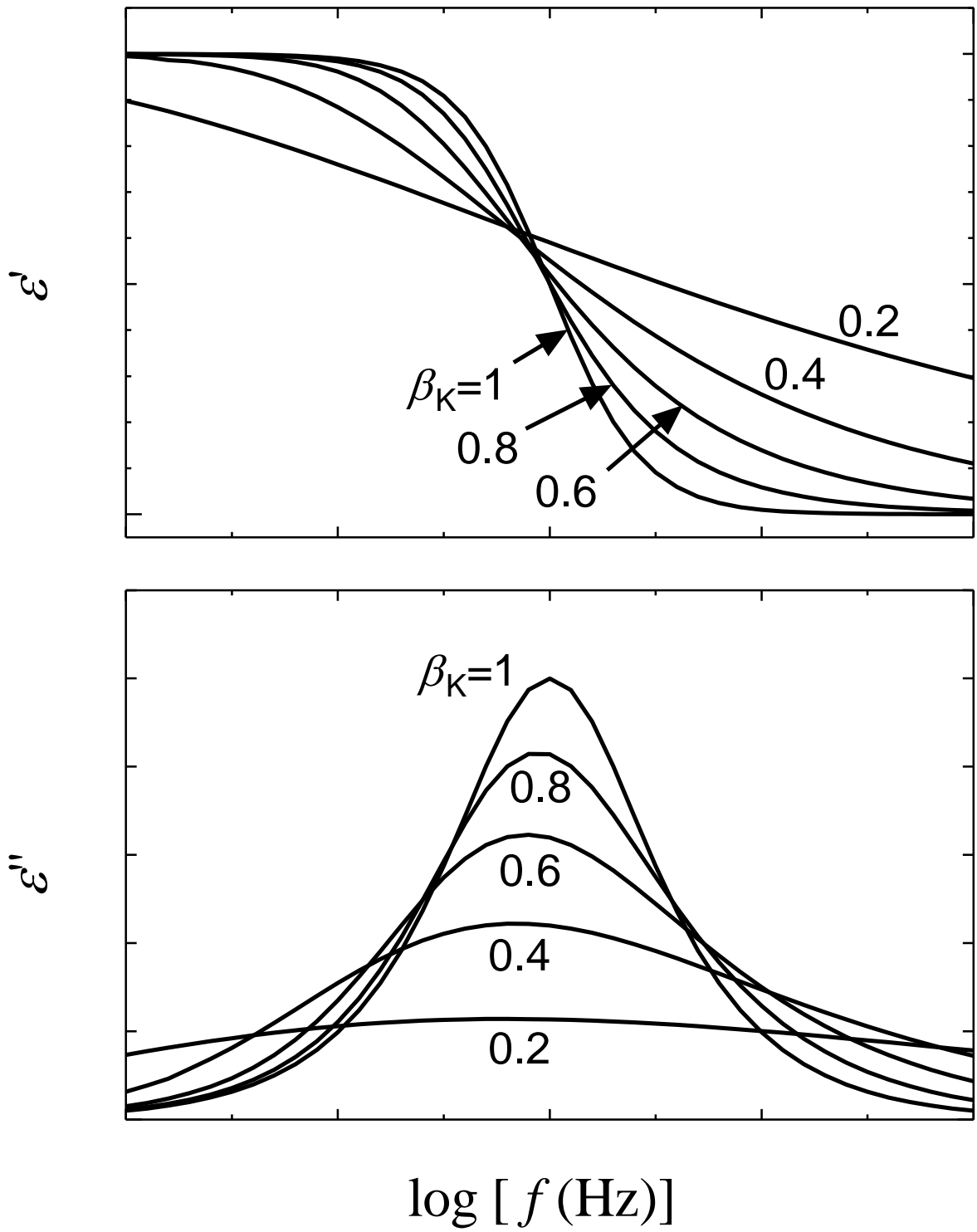


Figure 2.8. Relaxation process of KWW type.

第2節 複素誘電率の計測方法

2.2.1. Impedance/Material Analyzer

RF Impedance/Material Analyzer (IMA)は、電圧と電流の精密測定ができる装置である。そのため、インダクター、コンデンサー、ダイオードなどの回路素子、および誘電体、磁性体などの電気回路及び材料の評価に活用される。本研究で用いた IMA (Hewlett Packard 4291A)は 1 MHz~1.8 GHz の周波数範囲で電気容量 C_p 、電気抵抗 R_p が得られ、 C_p 、 R_p から複素誘電率を算出した。

複素誘電率 ϵ^* の誘電体が挿入された電極の電氣的性質は、理想的なコンデンサーと抵抗の並列回路と等価であり、等価回路のコンデンサー部分が複素誘電率の実部に、抵抗部分が虚部に対応する。つまり誘電体を挿入したコンデンサーのアドミッタンス Y は次のように表現できる。

$$Y = j\omega C \quad (2.28)$$

ここで ω は角周波数、 C は誘電体を挿入した電極の静電容量を示している。電極に挿入した誘電体の複素誘電率を $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ とすると、 $\epsilon^* = \frac{C}{C_0}$ より式(2.28)は

$$Y = j\omega C_0 \epsilon^* = j\omega C_0 (\epsilon' - j\epsilon'') = \omega C_0 \epsilon'' + j\omega C_0 \epsilon' \quad (2.29)$$

となる。一方、誘電体を挿入した電極の等価回路は、RC 並列回路と考えることができる。RC 並列回路の Y は、次のようになる。

$$Y = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (2.30)$$

ここで式(2.29)と式(2.30)の実部、虚部それぞれを対応させることで、誘電体の複素誘電率は次のように求められる。

$$\epsilon' = \frac{C_p}{C_0} \quad (2.31)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad (2.32)$$

以上から、内部に測定試料を挿入した電極の C_p と R_p を測定することで複素誘電率を求めることができる。

IMA は、図 2.9 で示されるように、メインフレームと高インピーダンステストヘッドが装着されたテストステーションで構成されている。テストステーションの測定素子は PC7 型のコネクターで、キャリブレーションキットの open、short、load を用いてテストステーションの校正を行った。テストステーション校正後に、PC7-SMA 変換アダプター、SMA 端子マイクロ波用同軸ケーブルを取り付けた。この同軸ケーブルの側面に J-J コネクターを取り付けて open 補正、J-J コネクターに SMA 校正キットの short、load を用いて short、load の補正を行った。同軸ケーブル校正後に、J-J コネクターに白金で作られた中心導体と外部導体を取り付けた。本研究では直径 $\phi=2.55$ mm、高さ $d=3.7$ mm の中心導体を使用した。図 2.10(a)に電極部分の構造図、(b)に中心導体の形状をそれぞれ示した。この電極の幾何容量 C_0 と浮遊容量 C_{stray} は、誘電率が既知である標準試料(air、acetone、methanol、water)を用い、 $C_0=0.63\pm 0.03$ pF と $C_{\text{stray}}=0.014\pm 0.018$ pF を決定した。メインフレームは測定精度を向上させるために、測定周波数ごとに通常 256 回のポイントアベレージを行い、1 MHz~1.8 GHz の周波数領域で C_p 、 R_p の測定を行った。

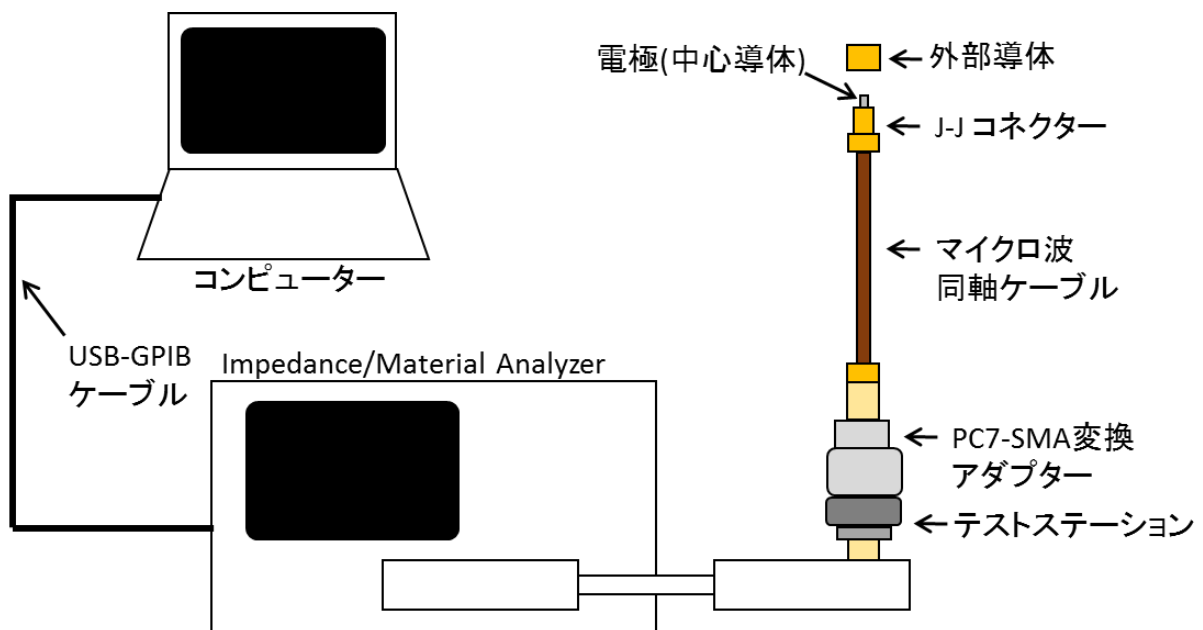


Figure 2.9. Impedance/Material Analyzer

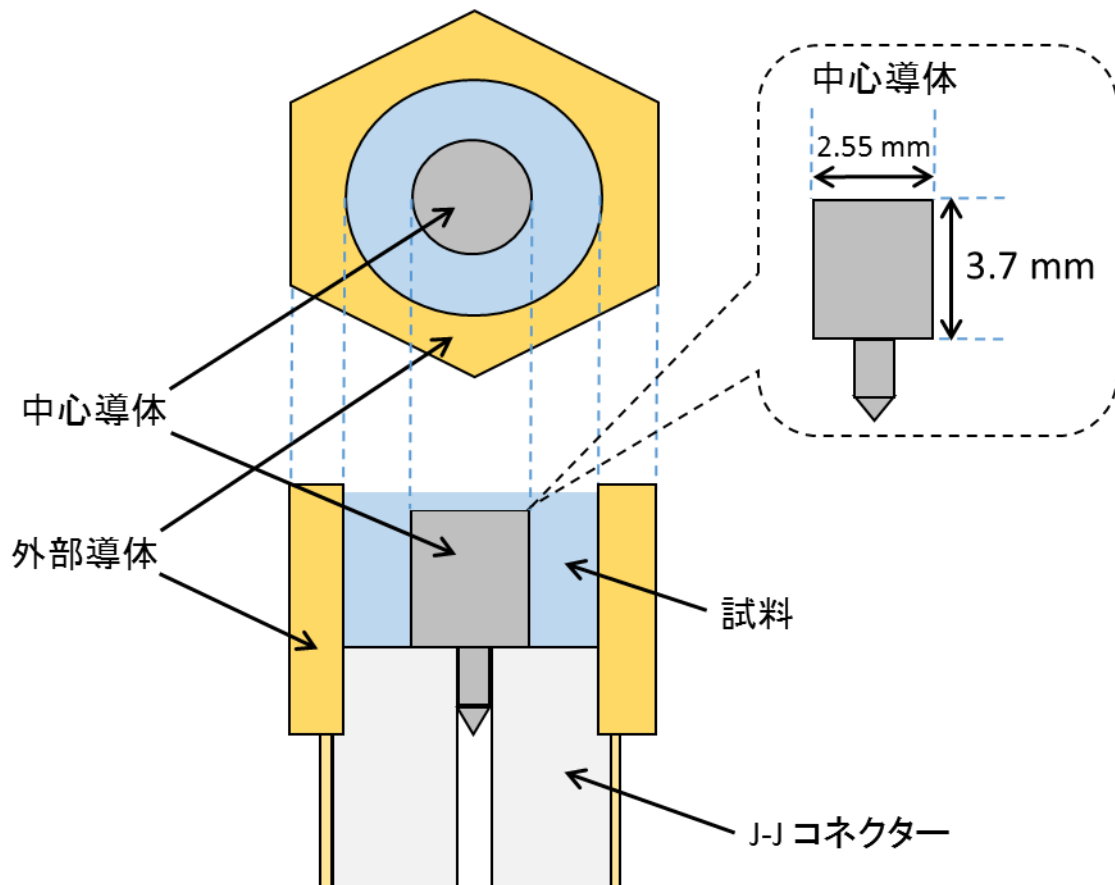


Figure 2.10. Schematic diagram of electrode and Central conductor

2.2.2. Network Analyzer

Network Analyzer (NA)は、一般的に高周波回路網の透過波、反射波の周波数依存性を測定する装置である。NAは被測定物のインピーダンスの絶対値と位相を測定することができるため、複素誘電率の周波数依存性を求めることが可能である。本研究では、Agilent N5230CのNAを用いた。NAでは複素誘電率の計算の際に、 S パラメーターを用いる。 S パラメーターは入射波 A の振幅 $\text{Mag}(A)$ 、位相 θ_A 、測定試料からの反射波 B の振幅 $\text{Mag}(B)$ 、位相 θ_B により、以下のように表される。

$$S = \frac{A}{B} = \frac{\text{Mag}(A)}{\text{Mag}(B)} (\theta_B - \theta_A) \quad (2.33)$$

これより、試料のインピーダンス Z は S パラメーターと特性インピーダンス Z_0 を用いて

$$Z = \frac{S - Z_0}{S + Z_0} \quad (2.34)$$

となる。NA は 100 MHz~50 GHz の周波数範囲で誘電率測定が可能である。

NA は図 2.11 で示されるように、本体、電子校正(Ecal)モジュール(Agilent Technologies, N4693) と接触式のハイパフォーマンスプローブ(接触式同軸開放端電極, Agilent Technologies, 85070E)で構成されている。このハイパフォーマンスプローブの先端に、試料を接触させることで、誘電率測定ができる。NA での誘電率測定の前には、Air、Short (水銀)、25 °C の純水を用いて校正を行った。

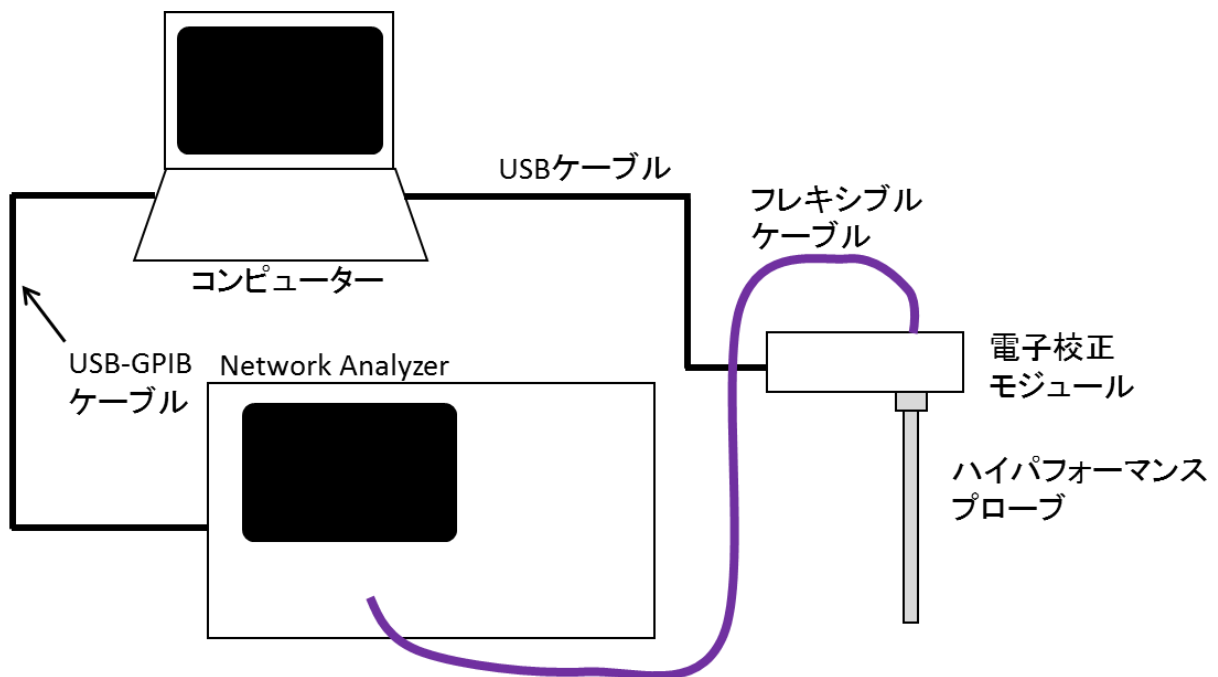


Figure 2.11. Network Analyzer

参考文献

- [1] 犬石嘉雄 誘電体現象論 電気学会 (1998).
- [2] A. R. Blythe 著、三宅彰・瀬川渡 訳、高分子の電氣的性質、培風館 (1982).
- [3] L. Onsager, Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486-1493 (1936).
- [4] N. Shinyashiki, M. Miyara, S. Nakano, W. Yamamoto, M. Ueshima, D. Imoto, K. Sasaki, R. Kita, and S. Yagihara, Dielectric relaxation strength and magnitude of dipole moment of poly(vinyl pyrrolidone) in polar solutions, *Journal of Molecular Liquids*, **181**, 110-114 (2013).
- [5] N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price, M. Davies, Dielectric properties and molecular behaviour, The Van Nostrand Series in Physical Chemistry, Van Nostrand Reinhold, London, 280-461 (1969).
- [6] N.G. McCrum, B.R. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley & Sons, London, 57-101 (1967).
- [7] A. Schönhal, in: F. Kremer, A. Schönhal (Eds.), A Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer, Berlin, 225-293 (2003).
- [8] M. Yada, M. Nakazawa, O. Urakawa, Y. Morishima, K. Adachi, Effect of Local Heterogeneity on Dielectric Segmental Relaxation of Poly(vinyl acetate) in Concentrated Solution, *Macromolecules*, **33**, 3368-3374 (2000).
- [9] K. Adachi, I. Fujihara, Y. Ishida, Diluent effects on molecular motions and glass transition in polymers. I. Polystyrene-toluene, *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, **13**, 2155-2171 (1975).
- [10] R. Diaz-Calleja, E. Riande, in: J. P. Runt, J. J. Fitzgerald (Eds.), Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 139-173 (1997).

- [11] J. P. Runt, in: J. P. Runt, J. J. Fitzgerald (Eds.), Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 283-302 (1997).
- [12] J. G. Kirkwood, The Dielectric Polarization of Polar Liquids, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911-919 (1939).
- [13] K. S. Cole and R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351 (1941).
- [14] D. W. Davidson and R. H. Cole, Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484 (1951).
- [15] S. Havriliak and S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation process in some polymers, *Polymer*, **8**, 161-210 (1967).
- [16] R. Kohlrausch, Theorie des elektrischen rückstands in der leidener flasche, *Ann. Der Phys.*, **167**, 179-214 (1854).
- [17] G. Williams and D. C. Watts, Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80-85 (1970).

その他、参考にした図書

フレーリッヒ 著、永宮健夫・中井祥夫 訳、誘電体論、吉岡書店 (1960).

下沢隆 誘電率の解釈 共立出版 (1967).

第3章 実験方法

本研究で溶質として用いた PEG は、和光純薬工業株式会社から入手した MP Biomedicals 社製の重量平均分子量が 8,000 のものである。溶媒は純水で Simplicity UV (Millipore, Milli-Q Lab.) で精製した比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用した。この PEG と純水を混合し、PEG 濃度 10 – 50 wt% の水溶液を調製した。

10 – 50 wt% PEG 水溶液の複素誘電率の測定は、1 MHz – 50 GHz の周波数域、 $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ と $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の間の温度域で降温過程と昇温過程の両方で行った。この複素誘電率の測定には、impedance/material analyzer (IMA) (Hewlett Packard, 4291A) と network analyzer (NA) (Agilent Technologies, N5230C) の 2 つの装置を用いた。1 MHz – 1.8 GHz の周波数域は IMA、100 MHz – 50 GHz の周波数は NA を使用した。IMA での誘電率測定には、第 2 章の図 2.10 に示すような同軸円筒型のセル電極を用いた。IMA では、電気抵抗 R_p や電気容量 C_p を計測し、誘電率が得られる。誘電率が既知の標準試料 (air、acetone、methanol、water) を用い、周波数ごとの C_p を計測した。そして周波数ポイント 150~170 の範囲における C_p の値を用い、図 3.1 のようにそれぞれの標準試料の誘電率 ϵ の文献値に対する計測された電気容量 C_p の図を作成することができる。これらのプロットに対して、最小二乗法で直線を引き、その直線の傾きと切片から、使用した電極の幾何容量 $C_0=0.63\pm 0.03 \text{ pF}$ と浮遊容量 $C_{\text{stray}}=0.014\pm 0.018 \text{ pF}$ をそれぞれ決定した。

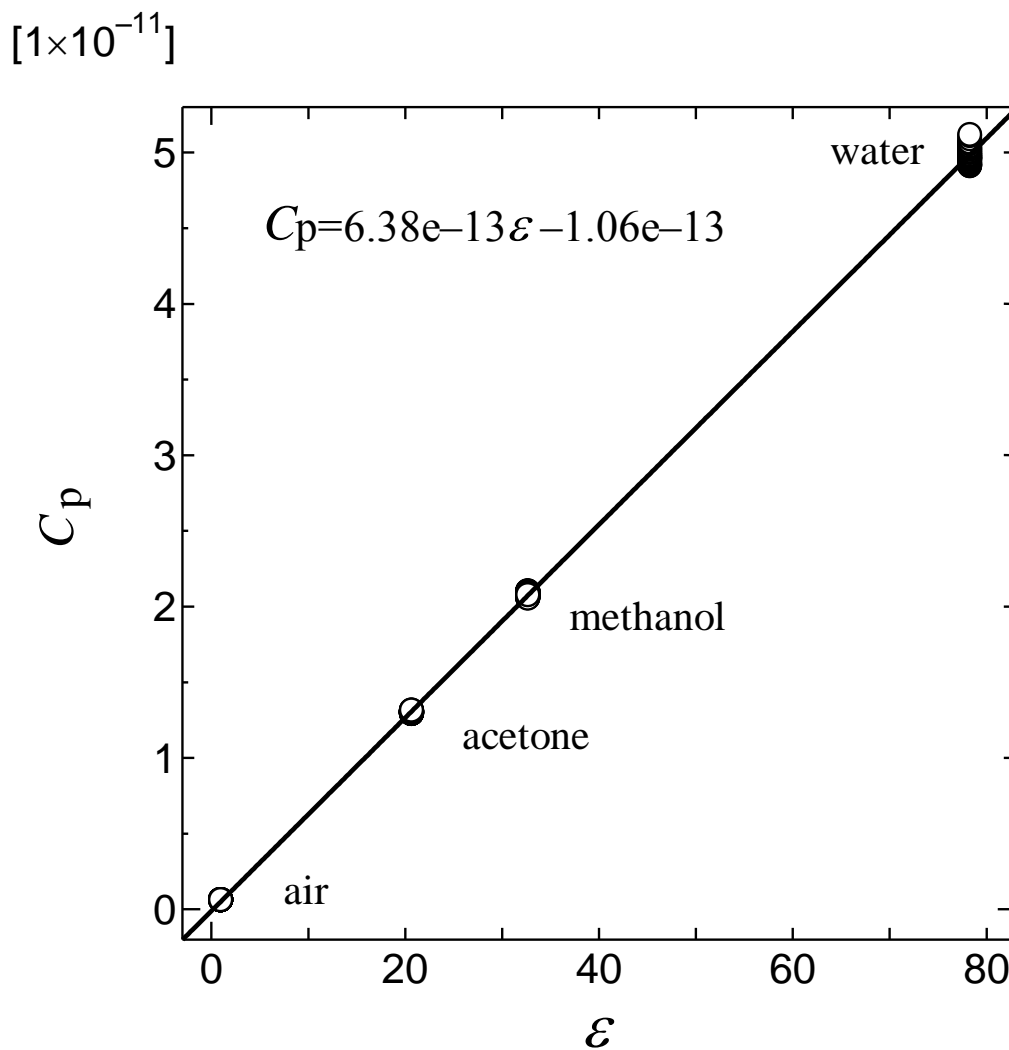


Figure 3.1. Capacitance, C_p , against dielectric constant at air, acetone, methanol, water.

NAでの誘電率測定には、第2章の図2.11に示すようなハイパフォーマンスプローブ (Agilent Technologies, 85070E) と電子校正 (Ecal) モジュール (Agilent Technologies, N4693) を用いた。実際の測定回路内には浮遊アドミタンスや残留インピーダンスなどの誤差成分があるため、IMA と NA を用いた誘電率測定の前に校正を行い、誤差成分を除いた。IMA の校正には専用のキャリブレーションキットを使用し、open、short、load を用いて校正した。NA では open、水銀、25 °C の純水を用い校正を行った。

IMA での誘電率測定では、図 3.2 で示されるような PID 調節計(Shimaden, SR83)と投げ込みクーラー(Eyela, ECS-80)を組み合わせた冷却システムで温度調節を行った。降温過程での誘電率測定は、25 °C から-60 °C までの温度域で、5 °C 刻みで行った。試料は-0.02 ~ -0.24 °C/min の冷却速度で 5 °C ごとに冷却した。一方で、昇温過程での誘電率測定は、-60 °C から 25 °C までの温度域で行った。試料は、-60 °C から-30 °C までの温度域では 0.13 ~ 0.23 °C/min の加熱速度で 5 °C ごとに、融解が 2 回起こると思われる-30 °C から 1 °C までの温度域では 0.05 ~ 0.30 °C/min の加熱速度で 1 °C ごとに、5 °C から 25 °C までの温度域では 0.18 ~ 0.22 °C/min の加熱速度で 5 °C ごとに加熱した。なお、全ての温度で温度が ± 0.5 °C 以内で安定した後、20 分の待機時間後に誘電率測定を行った。この 1 MHz ~ 1.8 GHz の誘電率測定は、おおよそ 2 分で行った。図 3.3 に、一例として 20 wt%PEG 水溶液の IMA での誘電率測定の温度履歴を示した。

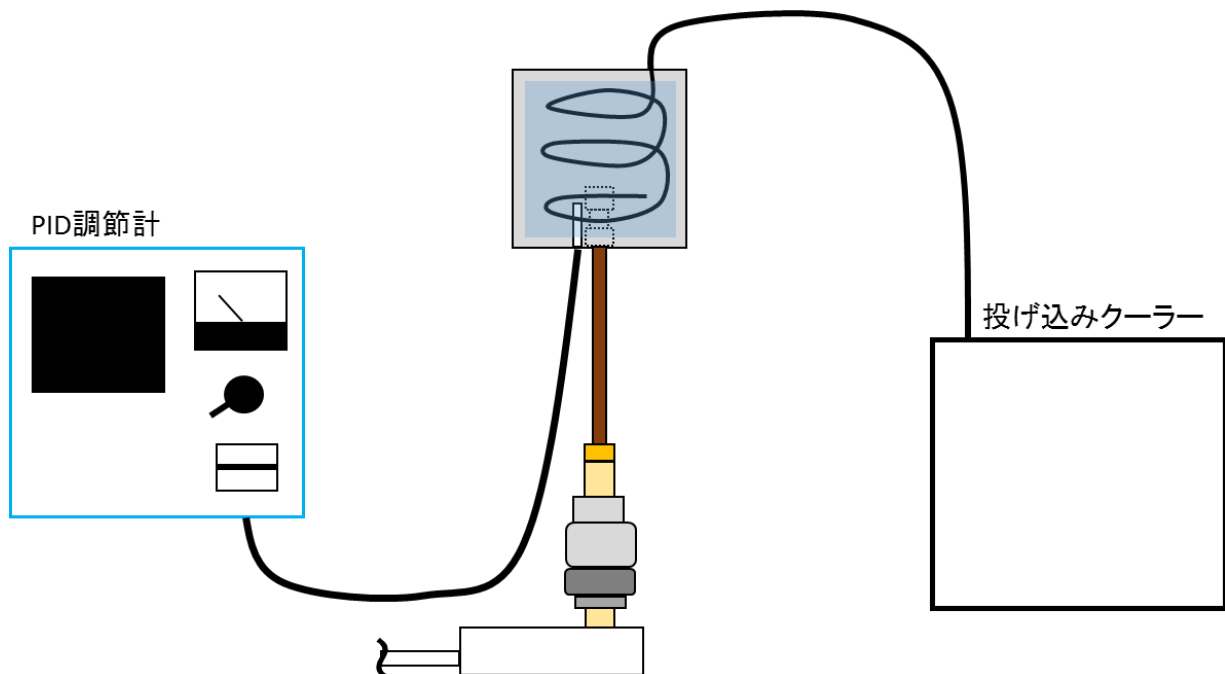


Figure 3.2. Cooling system for dielectric measurement.

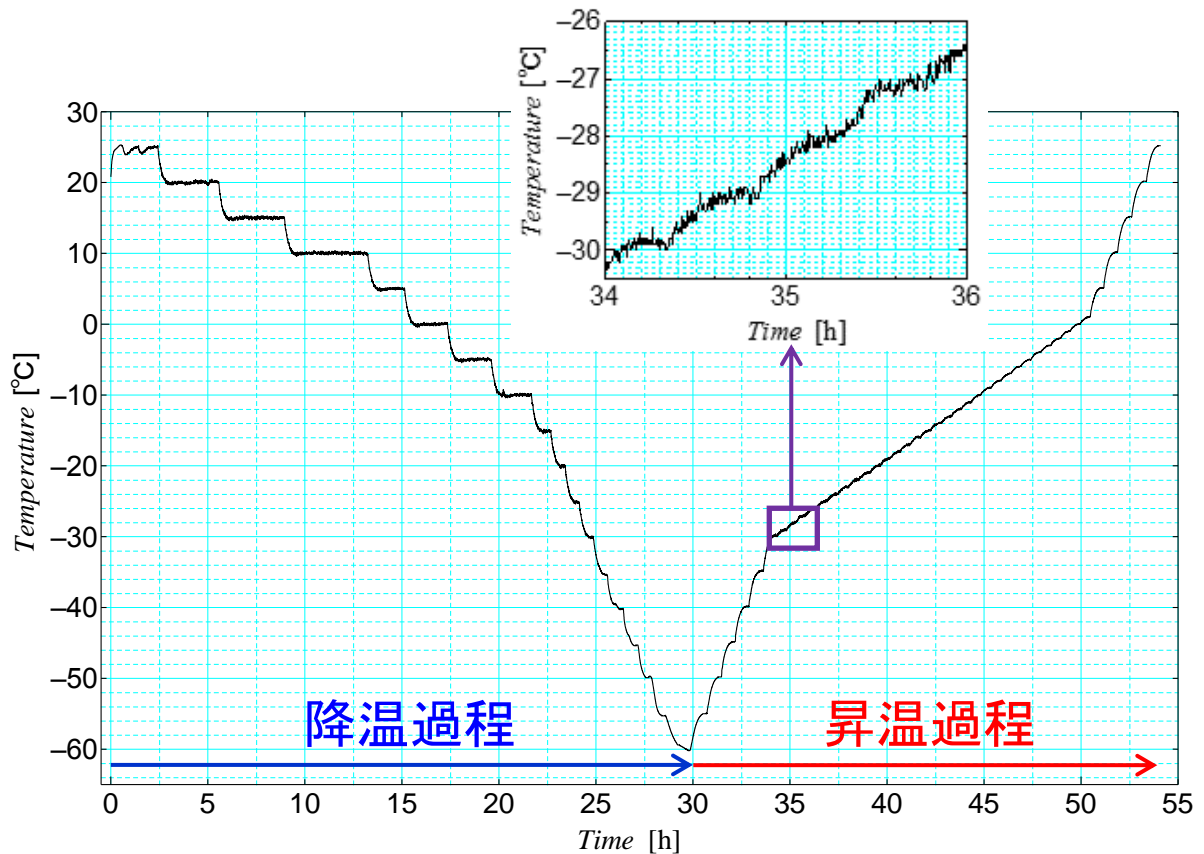


Figure 3.3. Temperature history of dielectric measurement of 20 wt% PEG–water mixture by IMA.

NA を用いた誘電率測定では、恒温槽(Lauda, PROLINE RP845)で温度調節をした。降温過程での誘電率測定は 25 °C から -15 °C までの温度域で 5 °C 刻みで行った。試料は -0.1 ~ -0.3 °C/min の冷却速度で 5 °C ごとに冷却された。一方、昇温過程での誘電率測定は -15 °C から 25 °C までの温度域で行った。試料は -15 °C から 1 °C までの温度域では 0.01 ~ 0.07 °C/min の加熱速度で 1 °C ごとに、5 °C から 25 °C までの温度域では 0.21 ~ 0.25 °C/min の加熱速度で 5 °C ごとに加熱した。全ての測定温度で温度が ± 0.05 °C 以内で安定した後、20 分の待機時間後に行った。この 100 MHz – 50 GHz の誘電率測定は、おおよそ 10 秒で行われた。図 3.4 に、一例として 20 wt% PEG 水溶液の NA での誘電率測定の温度履歴を示した。

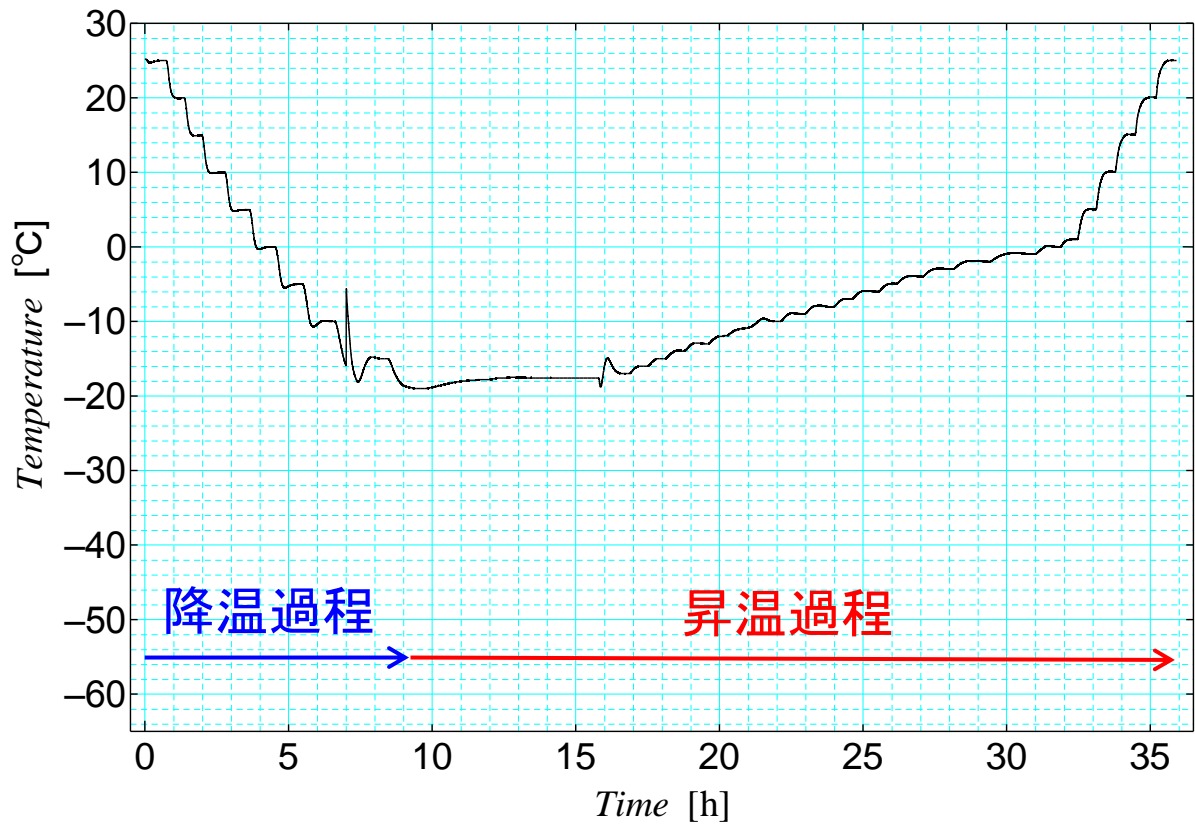


Figure 3.4. Temperature history of dielectric measurement of 20 wt% PEG–water mixture by NA.

降温過程では PEG 水溶液中の水の凍結現象、昇温過程では PEG 水溶液中の氷の融解現象というように、観測している現象がそれぞれ異なる。そこで本論文では、降温過程での測定結果を第 4 章に、昇温過程での測定結果を第 5 章に分けて説明する。

第4章 PEG水溶液の凍結過程における誘電緩和

この章では、降温過程での誘電率測定の結果から分かる PEG 水溶液の凍結現象と、その考察を述べる。

第1節 結果および考察

図 4.1 に、降温過程の様々な温度における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の周波数依存性を示す。図 4.1 において、1 MHz – 1.8 GHz の ϵ' と ϵ'' は IMA による誘電率測定で得たもので、100 MHz – 50 GHz の ϵ' と ϵ'' は NA による誘電率測定で得たものである。25 °C の ϵ'' において 10 GHz 付近にピークを示す緩和が 1 つ観測される。この緩和は、温度の低下とともに低周波側にシフトする。そして IMA を用いて得られた ϵ' と ϵ'' では、-5 °C から -10 °C の間で緩和の強度が急に低下し、-10 °C から -20 °C にかけて徐々に強度が減少する。再び、-20 °C と -25 °C の間で強度が急に低下し、-60 °C まで強度が徐々に減少し続ける。また IMA を用いて得られた 25 ~ -5 °C の ϵ' と ϵ'' 、-45 ~ -60 °C の ϵ'' において、500 MHz – 1.8 GHz で誘電率測定の系統誤差が見られ、削除してある。一方 NA を用いて得られた ϵ' と ϵ'' では IMA の ϵ' と ϵ'' のように、-5 °C から -10 °C の間で緩和の強度が急に低下しない。これは NA での誘電率測定の際に、PEG 水溶液が過冷却状態となり、-15 °C まで凍結していないためである。この緩和は、以前行われた PEG 水溶液の研究から、主に水溶液中の水分子の運動によるものであるが、水分子と PEG 分子の両方の運動が寄与している緩和である^[4]。また NA を用いて得られた 10 ~ -15 °C の ϵ' と ϵ'' でも、10 GHz – 50 GHz 付近に誘電率測定の系統誤差が見られたが、高周波側測定限界 50 GHz まで誘電率測定したことを明示するため、削除せず図示してある。

各温度における緩和の特徴を調べるために、カーブフィットを行った。Cole-Cole 型^[2]の緩和と直流電気伝導成分(dc)の寄与を仮定し、これらの和の式(4.1)により全て

の温度における PEG 水溶液の ε' と ε'' を記述することができた。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^\beta} + j \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega} \quad (4.1)$$

ここで、 ω は角周波数、 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_∞ は緩和の高周波側の誘電率、 $\Delta\varepsilon$ 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 ($0 < \beta \leq 1$)、 σ は電気伝導度である。このカーブフィットの際には、先に述べた高周波側の系統誤差を無視している。図 4.2 に、 -20°C における 30 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の周波数依存性と、式(4.1)によって得られた緩和と dc の各成分、およびこれらの和を一例として示す。500 MHz 付近で観測される緩和は、誘電損失のピークに対して対称に広がった Cole-Cole 型の緩和関数^[2]で表すことができた。また緩和の低周波側を記述するために、dc の寄与を仮定した。

図 4.3 に、様々な濃度の PEG 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。10–40 wt%PEG 水溶液において、 -5°C 以上の温度では温度の低下とともに、緩和強度が増加するが、 -5°C から -15°C の間で急激に減少する。これは、 -5°C から -15°C の間に PEG 水溶液の水の凝固点があるためである。この凝固点よりも低い温度では、温度の低下とともに、緩和強度が徐々に減少する。また -20°C と -25°C の間で、緩和強度が再び急激に減少する。PEG 水溶液以外の高分子水溶液では、 T_c で緩和強度が急激に減少し、 T_c 以下で温度の低下とともに緩和強度が徐々に減少する^[3]。10–40 wt%PEG 水溶液では、他の高分子水溶液の凍結と異なり、緩和強度の急激な低下が 2 回起り、凝固点が 2 つあることを意味している。そこで本論文では、温度の低下とともに -5°C と -20°C の間の温度範囲で水の結晶化が起こる凍結を「高温側の凍結」、それよりも低温の -20°C と -25°C の間の温度で PEG と水との共晶形成が起こる凍結を「低温側の凍結」と呼び、それぞれの凍結が起こる温度を、 T_{ch} と T_{cl} とする。一方、50 wt%PEG 水溶液は、凍結による緩和強度の急激な減少が -20°C から -25°C の温度で 1 回観測され、この凍結は他の濃度の PEG 水溶液の低温側の凍結と同じ温度で起こった。つまり 50 wt%PEG 水溶液では、低温側の凍結のみ起り、

氷の結晶形成がなく、共晶を形成するだけである。この理由としては、溶液中には PEG 周りに PEG との共晶を形成するだけの数の水分子しかなく、氷の結晶を形成できるほどの過剰な水が存在しないためであると考えられる。 T_{Cl} より低温の $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、全ての濃度の PEG 水溶液で強度は小さいが緩和が観測された。これは 2 回の凍結が起こっても、微量な不凍水や共晶に含まれなかった非晶質の PEG が存在することを意味している。

図 4.4 に、様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和時間(τ)の温度依存性を示す。比較として PEG 以外の様々な高分子水溶液である 20, 40 wt%PVP 水溶液、10, 30 wt%PEI 水溶液、10, 30 wt%PVME 水溶液、10, 20, 30 wt%PVA 水溶液で観測された不凍水の緩和の緩和時間^[3]および純水の緩和の緩和時間^[4]も示した。図 4.4 より、 T_{Ch} 以上では PEG 水溶液の τ が PEG 濃度に依存し、 T_{Ch} と T_{Cl} の間では PEG 濃度に依存しない。そして温度の低下とともに τ が大きくなる。PEG 水溶液と他の高分子水溶液との τ を比較すると、 T_{Ch} 以下では PEG 水溶液の緩和の τ が、他の高分子水溶液中よりも小さい。これは、観測された緩和が PEG 分子の運動の寄与を含み、PEG 分子の運動が、他の高分子と比べて速いため、その周りの不凍水の分子運動も速いと推測している。 T_{Ch} と $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ との間の温度では、10 – 40 wt%PEG 水溶液において τ がほぼ同じであるが、50 wt%PEG 水溶液とは τ が異なる。また $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ では PEG 濃度によらず、 τ が全て一致する。さらに T_{Cl} 以下の温度では PEG 濃度によらず、 τ がばらつくようになる。この T_{Cl} 以下の温度域の τ は、誘電率測定における温度調節のための冷却速度などの条件によって変わる。

先に述べたように、PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度($\Delta\epsilon$)には、水分子の運動の寄与による強度($\Delta\epsilon_w$)以外に PEG 分子の運動の寄与による強度($\Delta\epsilon_p$)が含まれている。PEG 水溶液における水の不凍水量を求めるために、 $\Delta\epsilon_p$ を考慮する必要がある。以前報告した誘電分光法を用いた PEG 水溶液の研究では、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ における緩和強度の水の濃度依存性より、純水の緩和強度 73.2 と PEG の緩和強度 9.0 から $\Delta\epsilon_p$ を算出

した^[4]。しかし本研究で用いた重量平均分子量 8000 の PEG (PEG8000)の緩和強度の含水量依存性は、報告されていない。純粋な PEG600 は 25 °C で液体状態であるが、純粋な PEG8000 は非結晶と結晶部分から構成される固体である。そのため室温を含めた融解温度以下では純粋な液体の PEG8000 の誘電率を得ることは不可能である。図 4.5 の繰り返し単位数の範囲が 1–13 で、25 °C における純粋な ethylene glycol oligomers(EGO)と PEG の緩和強度の分子量依存性から、緩和強度は EGO および PEG の繰り返し単位数おおよそ 8 以上で一定とみなせる。そこで PEG8000 の緩和強度が、PEG600 のものとほぼ等しいと仮定する。PEG600 水溶液で観測される緩和は、10、20、30、40、50 wt%PEG 水溶液で、 $\Delta\epsilon_p$ が緩和強度のそれぞれ約 1.3、3.0、5.0、7.6、11 %であると見積もられた^[4]。本研究では、 T_{Cl} 以上の温度で観測された緩和の緩和強度から PEG の寄与を差し引いた緩和強度の値($\Delta\epsilon_w = \Delta\epsilon - \Delta\epsilon_p$)を不凍水の緩和強度とみなす。図 4.6 に、例として 30 wt%PEG 水溶液における緩和の緩和強度の温度依存性を示す。30 wt%PEG 水溶液では、25 °C で PEG の寄与が約 5.0 %含まれており、凍結していない T_{Ch} よりも高い温度における強度の 5 %が PEG の寄与で、それが T_{Cl} より高い -20 °C にかけて維持されると仮定した。そこで観測された $\Delta\epsilon$ から PEG の寄与を引き、 $\Delta\epsilon_w$ を算出し図 4.5 に黒い四角のプロットで示した。

Kirkwood の式^[5]によれば、緩和強度は双極子モーメントの大きさ、緩和に寄与する単位体積中の分子の数、温度、双極子の相互作用によって決まる最近接分子間の構造因子(Kirkwood g-factor)、および内部電場によって決まる^[4]。図 4.3 より、 T_{Ch} 以上の温度における PEG 水溶液の $\Delta\epsilon$ は、PEG 濃度に依存し、含水率に対して直線的に変化することが分かる。本研究で用いた PEG 水溶液や分子量 1,450 の PEG を用いた PEG 水溶液では、溶液密度(g/cm^3)が PEG 濃度に対して直線的に変化することが分かっている^[6]。PEG モノマー当たり 2~3 個程度の水分子しかない濃厚溶液中では、バルクな水と同じ水構造を形成するだけの水がない。そのため、バルクな水の局所構造を形成できないと推測されるが、濃厚な PEG 水溶液であっても水の Kirkwood g-

factor は純水のものと同じと仮定することができる。 $\Delta\epsilon_w$ は、温度の低下に対して水が氷結しなければ、緩和強度が図 4.6 の $\Delta\epsilon_{w,all}$ のように直線的に変化すると仮定した。 T_{Ch} 以下では図 4.6 の $\Delta\epsilon_{w,all}$ と $\Delta\epsilon_w$ の差が氷結して氷になり、水の緩和に寄与しなくなると考える。 T_{Cl} より高い温度では氷結した水は、PEG 分子を排除して水分子のみの結晶を形成する。排除された PEG 分子は、氷結していない水とともに不凍溶液相に存在すると考えられる。これらの仮定に基づいて、以下の式(4.2)により T_{Ch} 以下の温度における不凍溶液相の PEG 濃度($C_{p,UCP}$)を求めた。

$$C_{p,UCP} = \frac{C_p}{C_p + (100 - C_p) \frac{\Delta\epsilon_w}{\Delta\epsilon_{w,all}}} \quad (4.2)$$

ここで、 C_p は調製した水溶液の PEG 濃度、 $\Delta\epsilon_w$ はカーブフィットによって得られたそれぞれの温度における緩和の緩和強度から PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強度、 $\Delta\epsilon_{w,all}$ は図 4.6 のように T_{Ch} で水が氷結しないと仮定したときの各温度における PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強度である。また、Kirkwood の式によれば、緩和強度は緩和に寄与する双極子密度の減少に伴い減少する。水が結晶化し氷になると密度が減少するが、10 wt% の高分子水溶液では水溶液中のすべての水が凍った場合でも、密度の減少は大きく見積もって 9 % 程度である。つまり式(4.2)では、密度変化に起因する誤差 9 % 程度で $C_{p,UCP}$ を算出することができる。

図 4.7 に、式(4.2)を用いて得られた様々な PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ の温度依存性を示す。 T_{Ch} より高い、凍結していない温度では、 $C_{p,UCP}$ は調製された高分子濃度である。一方 T_{Ch} 以下では、温度の低下とともに $C_{p,UCP}$ が増加する。 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ から $-15\text{ }^\circ\text{C}$ においては、10–40 wt% PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ が同程度である。図 4.4 の τ が、 T_{Cl} 付近の温度でほぼ同じぐらいになるのは、 $C_{p,UCP}$ が同程度であるためである。このことから τ 、つまり分子運動の速さは、 $C_{p,UCP}$ で決まると考えられる。また $-20\text{ }^\circ\text{C}$ では、全ての PEG 水溶液の $C_{p,UCP}$ が同じになるため、全ての PEG 濃度の溶液で τ が一致すると考えられる。10–40 wt% PEG 水溶液では、温度の低下とともに高温側の凍結が起こ

り、低温側の凍結が起こる温度の少し上の温度(-20 °C)で、 $C_{p,UCP}$ の平均が 62 ± 11 wt% になる。-20 °C で他の高分子水溶液^[3]と比較すると、PEG 水溶液は PEI 水溶液の次に、不凍水の量が多い高分子水溶液であることが分かる。また低温側の凍結が起こる温度よりも低い温度では、PEG と水が共晶を形成し、不凍水の量を正しく見積もれないため、 $C_{p,UCP}$ を算出することができない。

T_{Ch} 以下の温度で氷結しない不凍水は、水分子が高分子近傍に存在することで氷の結晶構造を形成できない状態であると考えられる。PEG 周りの不凍水の特徴の 1 つとして、以下の式(43)により PEG モノマー当たりの不凍水の分子数($N_{UCW/PEG}$ monomer)を推定した。

$$N_{UCW/PEG \text{ monomer}} = \frac{100 - C_{p,UCP}}{M_{W_w}} \cdot \frac{M_{W_p}}{C_{p,UCP}} \quad (4.3)$$

ここで、 $C_{p,UCP}$ は不凍溶液相での PEG 濃度、 M_{W_w} は水の分子量 18.015、 M_{W_p} は PEG の分子量 44.053 である。図 4.8 に、-20 °C における $N_{UCW/PEG}$ monomer の PEG 濃度依存性を示す。 $N_{UCW/PEG}$ monomer の平均は、 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer である。 $N_{UCW/PEG}$ monomer の推定により、誘電分光法でも PEG 周りの 2 個程の水分子が、PEG モノマーの酸素に水素結合した構造をとり、PEG との共晶を形成すると考えられる。さらに図 4.8 より、2 つの解釈が考えられる。ひとつは、モノマー当たりの PEG が保持することのできる不凍水の量が一定であるという解釈である。これは、PEG 周りの決まった範囲に存在する水分子がどの濃度でも氷の結晶構造を形成することができないと考える。もうひとつは PEG が保持することのできる不凍水の量が、PEG 濃度とともに増加するという解釈である。これは、PEG 濃度の増加に伴い、PEG 周りの水分子が氷の結晶構造を形成することのできない範囲(不凍溶液相)が大きくなると考えることができる。

T_{Cl} 以下の温度では、PEG 水溶液の 2 回の凍結が起こっても、小さな緩和が残る。この緩和の τ が T_{Cl} 以下でばらつくのは、氷の結晶に含まれず、さらに PEG との共晶にも含まれていない水や PEG が点在しているためであると推測される。

従来の DSC 測定から算出された N_{UCW}/PEG monomer は、2.4 や 2.7 個/PEG monomer である^[7-9]。本研究で算出された共晶に関する N_{UCW}/PEG monomer は 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer であり、DSC 測定で算出された N_{UCW}/PEG monomer の値よりも小さな値となった。この原因として考えられるのが、それぞれの測定における温度履歴が大きく異なる点である。DSC 測定では、一定の速さで連続的に温度を変えて、融解過程での熱量を測定する。そのため、冷却過程での氷の結晶が十分に成長することができず、 N_{UCW}/PEG monomer が大きくなる。一方、誘電分光法では、各温度での誘電率測定前に短くても 1200 秒程度は安定化のために待機する。その結果、氷の結晶が DSC 測定よりも増加することができ、 N_{UCW}/PEG monomer が少なくなると考えられる。また DSC 測定の場合は、昇温過程において氷の融解に関する N_{UCW}/PEG monomer を算出している。一方、今回の場合は、降温過程での水の凍結に関する N_{UCW}/PEG monomer を算出している。降温過程の測定で水は過冷却状態になり、誘電率測定における降温過程での凝固点温度は、DSC 測定における昇温過程での融解温度よりも低い。このような違いから、 N_{UCW}/PEG monomer が DSC 測定のものよりも、小さくなったと考えている。

第2節 結論

誘電分光法を用いて、周波数範囲 1 MHz – 50 GHz、温度範囲 25 ~ -60 °C、PEG 濃度 10 – 50 wt%の PEG 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4項目が挙げられる。

1. 全ての PEG 水溶液で、主に不凍水の分子運動による緩和が、-5 °C から-60 °C の温度範囲で観測された。この緩和は、PEG 分子の運動による寄与を含む。PEG 水溶液中の不凍水の緩和は、他の高分子水溶液中の不凍水の緩和よりも緩和時間が小さい。
2. 10 – 40 wt%PEG 水溶液では、-5 °C から-20 °C の温度範囲(T_{Ch})で水の結晶化による高温側の凍結が起こり、-20 °C と-25 °C の間の温度(T_{Cl})で PEG と水との共晶形成による低温側の凍結が起こる。50 wt%PEG 水溶液は、共晶を形成する水以外に過剰な水がなく、低温側の凍結のみが起こる。
3. T_{Ch} と T_{Cl} の間では、PEG 水溶液の不凍水の分子運動の速さが不凍溶液相における PEG 濃度で決まる。-20 °C での不凍溶液相における PEG 濃度は、 62 ± 11 wt%であり、他の高分子水溶液よりも不凍水の量が比較的多い。
4. -20 °C における PEG モノマー当たりの不凍水分子数は 1.5 ± 0.6 個/PEG monomer である。低温側の凍結は、PEG の周りの不凍水と PEG との大部分が共晶を形成することによって起こる。その一方で、氷の結晶にも PEG との共晶にも含まれなかった水と PEG の寄与と思われる緩和が T_{Cl} 以下で観測された。

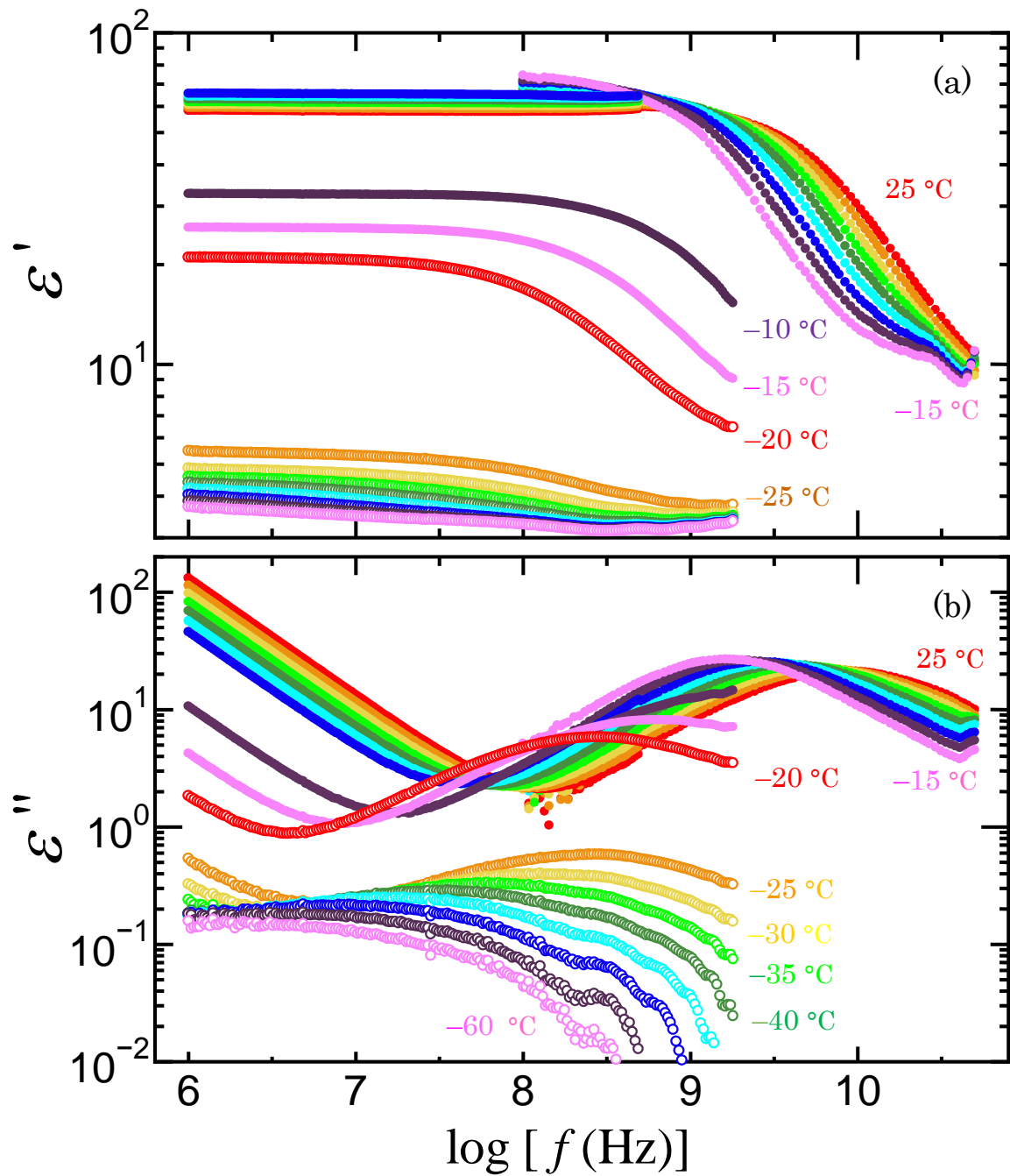


Figure 4.1. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of a 30 wt% PEG–water mixture at various temperatures from 25 to -60 °C in steps of 5 °C. Reprinted from [10].

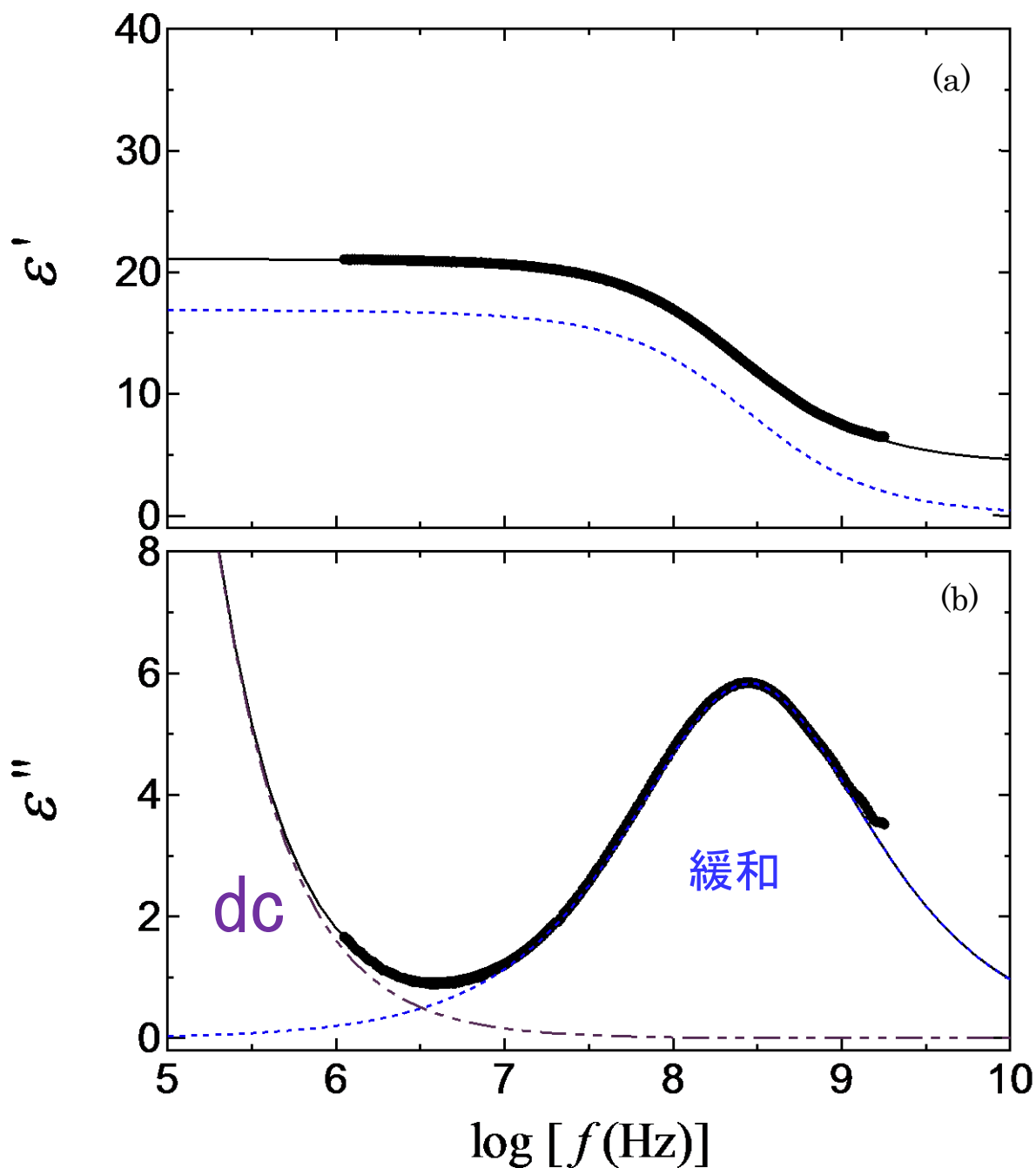


Figure 4.2. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of 30 wt% PEG–water mixtures at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The plotted data were obtained experimentally. The solid black curves were obtained using Eq. (1). The blue dot and purple dashed lines indicate the relaxation process and the contribution of dc conductivity, respectively. Reprinted from [10].

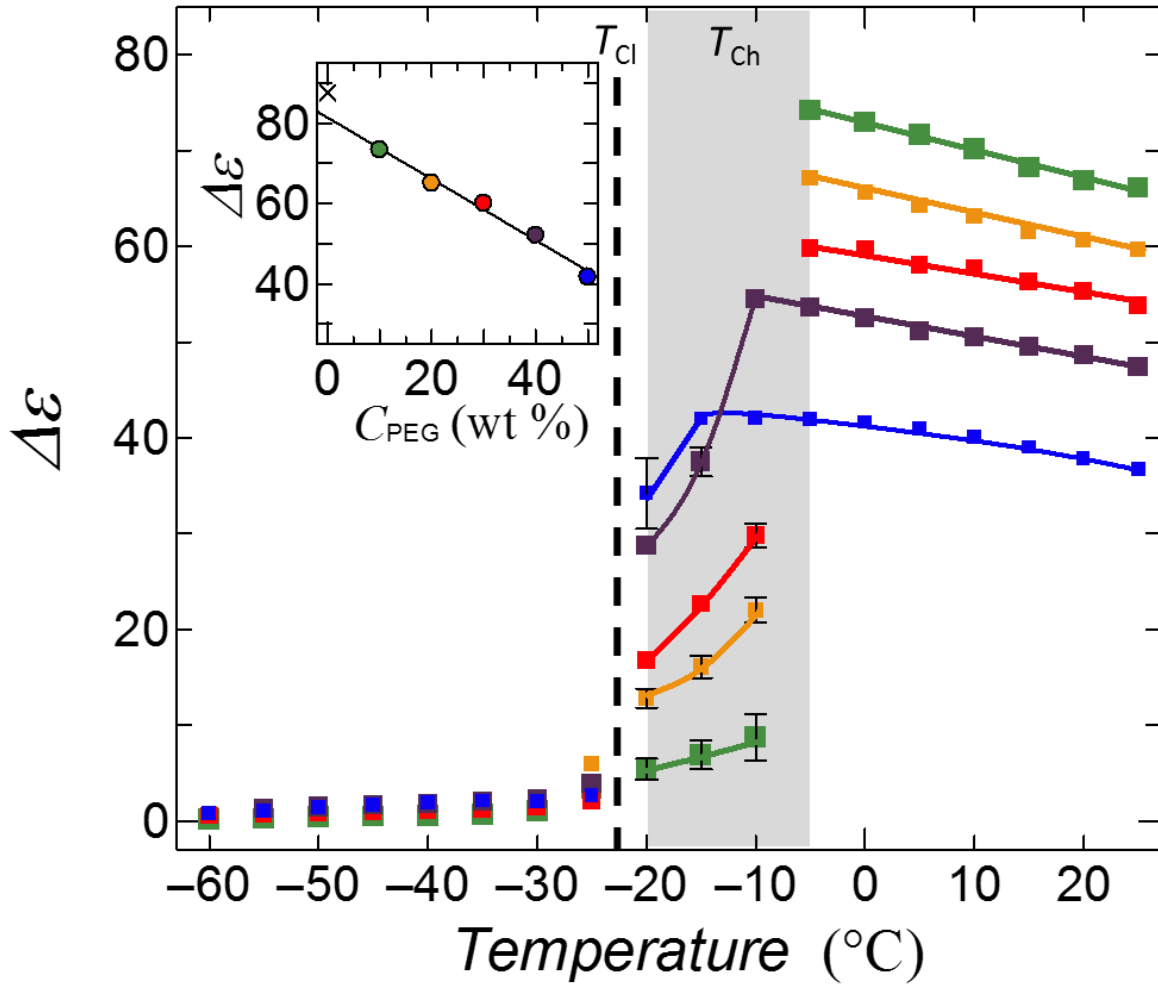


Figure 4.3. Plots of relaxation strength, $\Delta\epsilon$, against temperature, T , for the PEG–water mixtures. The symbols indicate the following PEG concentrations: 10 wt% (green solid squares), 20 wt% (yellow solid squares), 30 wt% (red solid squares), 40 wt% (purple solid squares), and 50 wt% (blue solid squares). The inset shows the plots of $\Delta\epsilon$ against PEG concentration, C_{PEG} (wt%), at 0 °C. “x” represent values of $\Delta\epsilon$ for pure water at 0.2 °C taken from Ref. 4. The solid straight line was plotted using the least-squares method. Error bars denote the minimum and maximum averages calculated for two sets of measurements. No error bars were plotted when the error was smaller than the size of the symbol in the plot. Reprinted from [10].

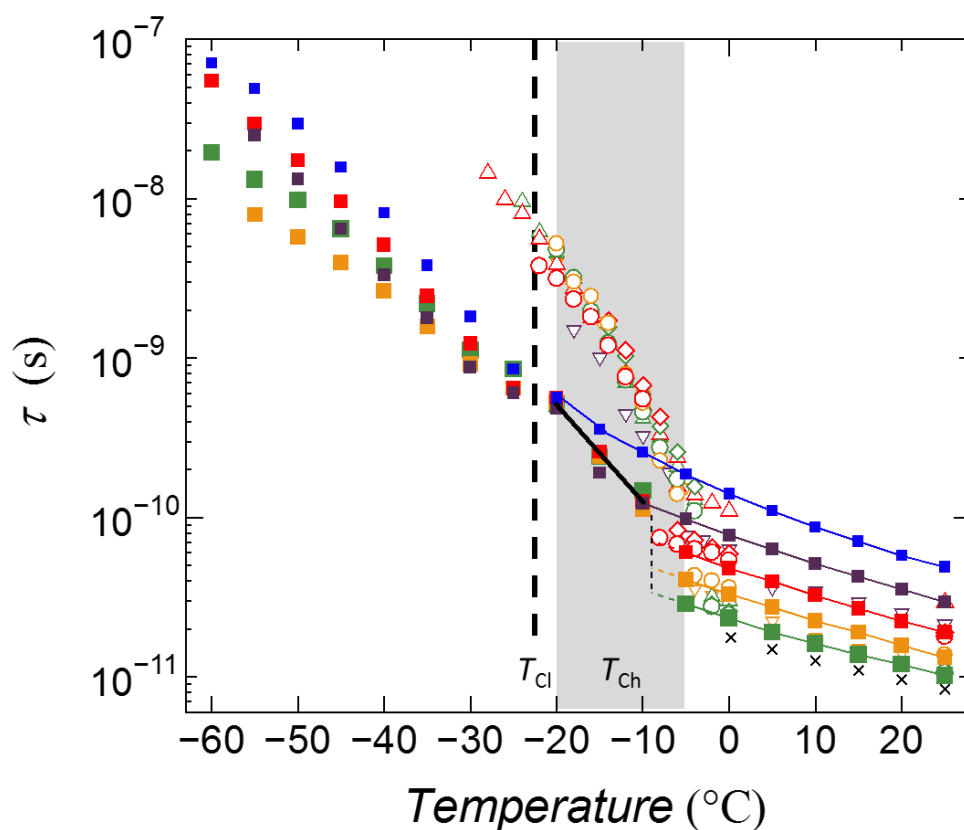


Figure 4.4. Plots of relaxation time against temperature for PEG–water mixtures with various PEG concentrations. The relaxation time observed for water and four polymer–water mixtures with various polymer concentrations quoted from Refs. 3 and 4 are also plotted. The symbols indicate the following polymers and their concentrations: 10 wt% PEG (green solid squares), 20 wt% PEG (yellow solid squares), 30 wt% PEG (red solid squares), 40 wt% PEG (purple solid squares), 50 wt% PEG (blue solid squares), 20 wt% PVP (yellow open inverted triangles), 40 wt% PVP (purple open inverted triangles), 10 wt% PEI (green open triangles), 30 wt% PEI (red open triangles), 10 wt% PVME (green open diamonds), 30 wt% PVME (red open diamonds), 10 wt% PVA (green open circles), 20 wt% PVA (yellow open circles), 30 wt% PVA (red open circles), and pure water (black crosses). The given error bars indicate the minimum and maximum averages derived from two measurement sets. No error bar was plotted when the error was smaller than the size of the plotted symbol. Reprinted from [10].

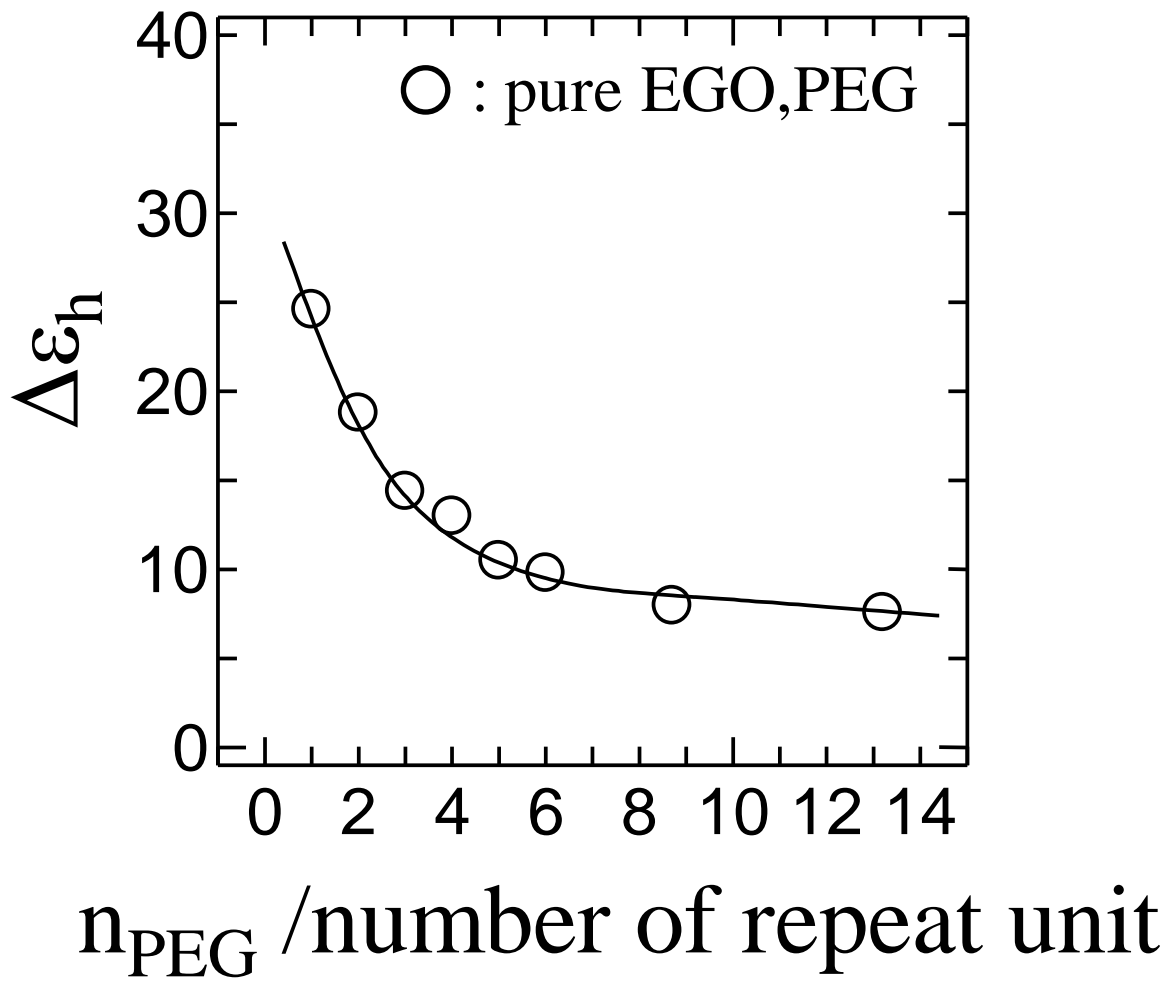


Figure 4.5. The molecular weight dependence of the relaxation strength of pure EGO and PEG at 25 °C.

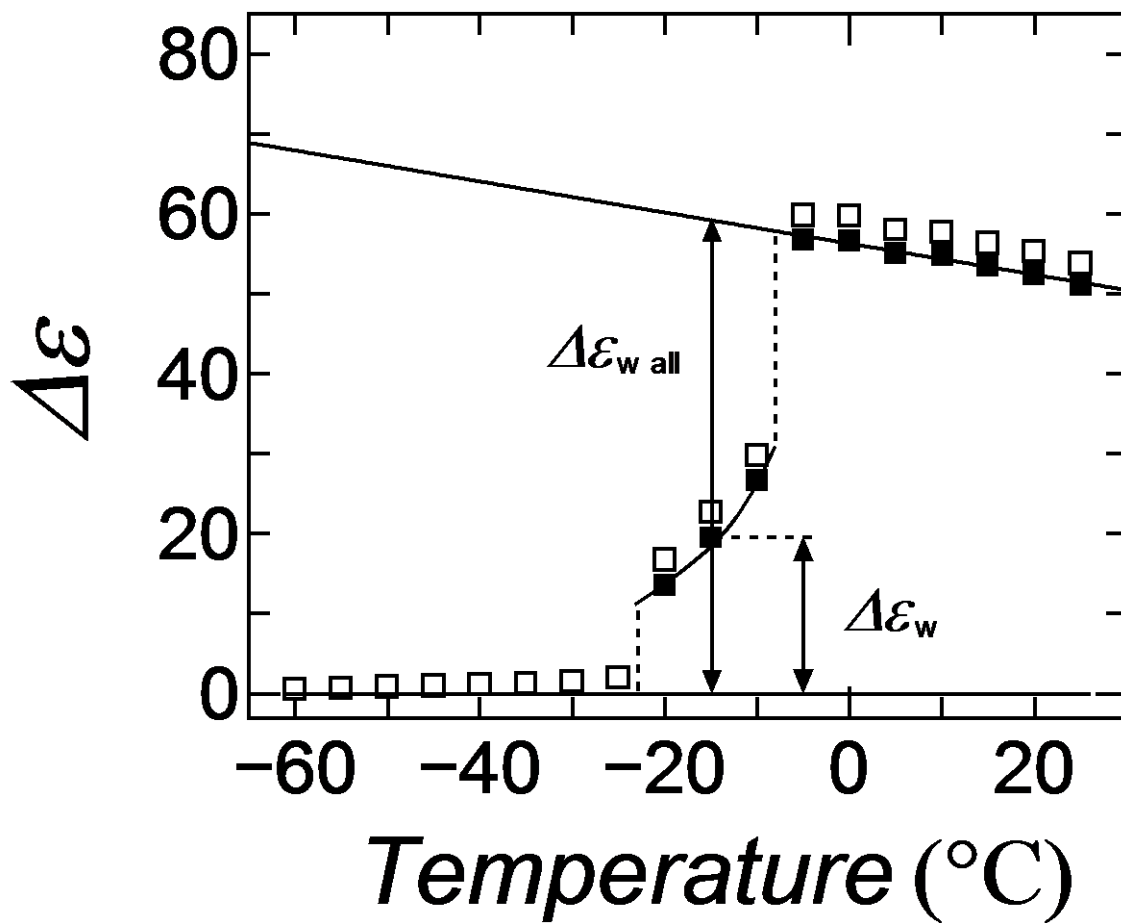


Figure 4.6. Temperature dependence of relaxation strength for the 30 wt% PEG–water mixtures. The straight solid lines are plotted using the least-squares method assuming a linear dependence of $\Delta\epsilon$ on T above 0°C . Panel (a) shows the observed relaxation strength, which includes contributions from both water and PEG ($\Delta\epsilon$, black open squares), the relaxation strength of water ($\Delta\epsilon_w$, black solid squares). Reprinted from [10].

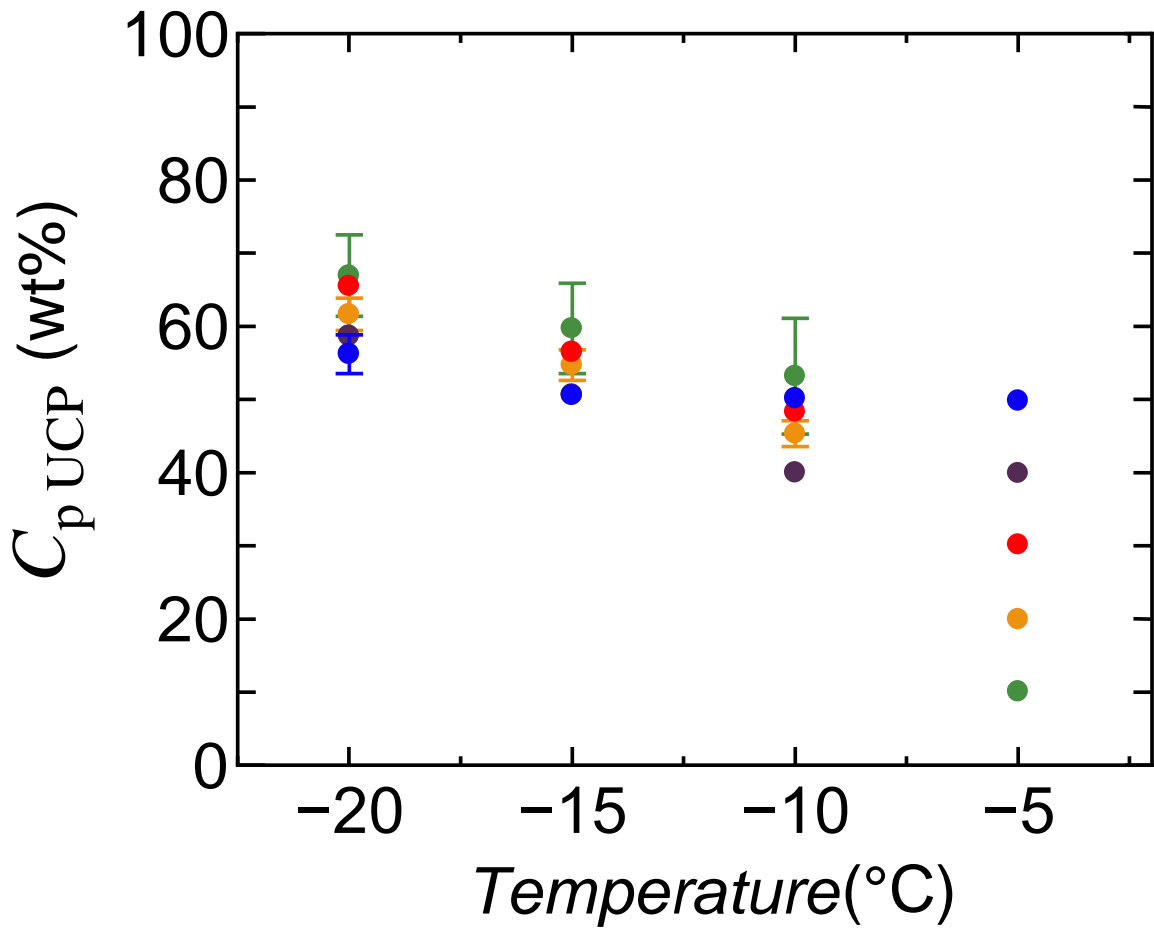


Figure 4.7. Plots of the PEG concentration in the uncrystallized phase and solution $C_{p,UCP}$ against temperature $T(^{\circ}\text{C})$ for PEG–water mixtures. Different symbols indicate different PEG concentrations: 10 wt% (green solid circles), 20 wt% (yellow solid circles), 30 wt% (red solid circles), 40 wt% (purple solid circles), and 50 wt% (purple solid circles). Error bars indicate the minimum and maximum averages calculated with two measurement sets. No error bars are shown if the error is smaller than the size of a symbol. Reprinted from [10].

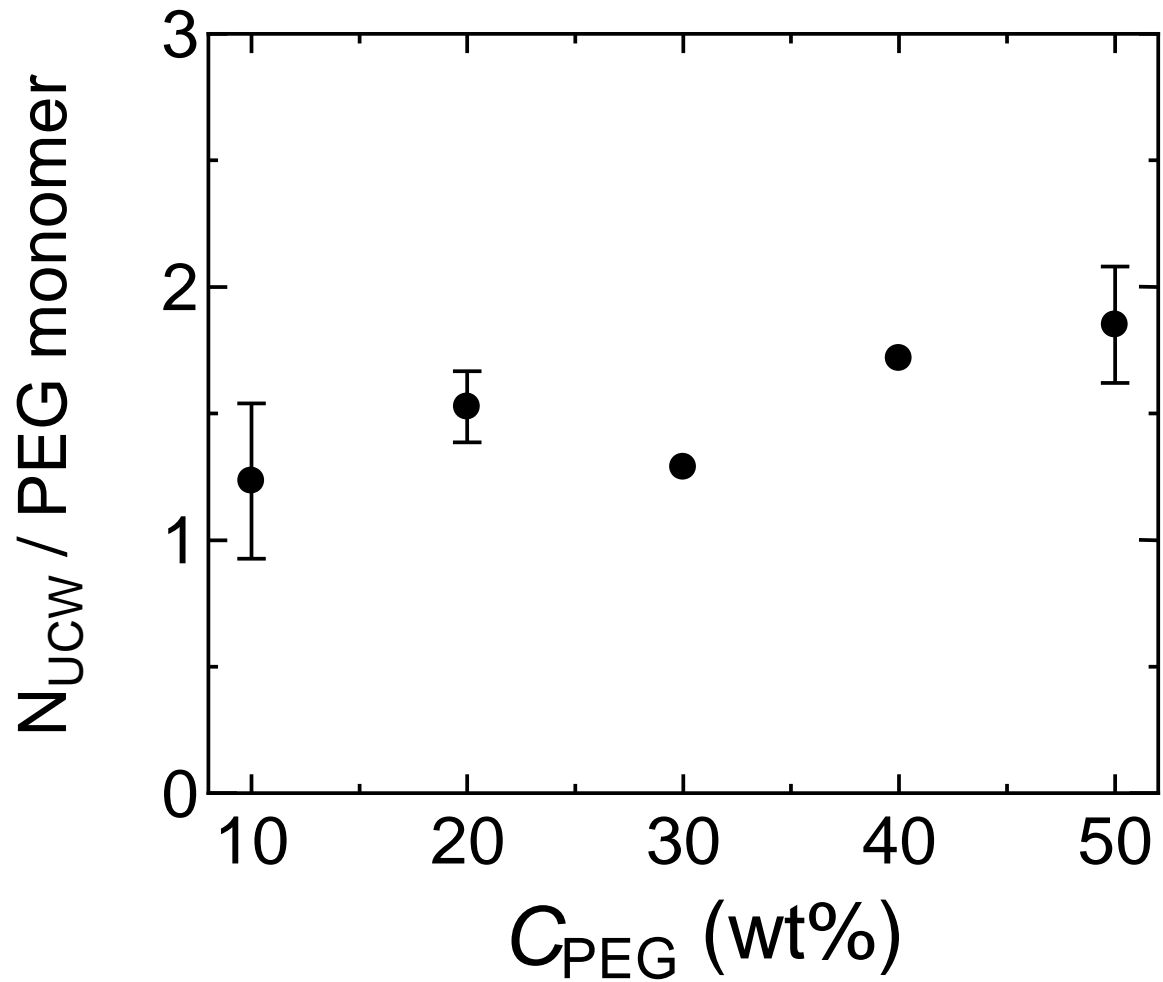


Figure 4.8. Plots of $N_{UCW} / \text{PEG monomer}$ against C_{PEG} for the PEG-water mixtures at – 20 °C. Error bars indicate the minimum and maximum averages calculated with two measurement sets. No error bars are shown if the error is smaller than the size of a symbol.

Reprinted from [10].

参考文献

- [1] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-mixture, *J. Chem. Phys*, **124**, 044901 (2006).
- [2] K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys*, **9**, 341-351 (1941).
- [3] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara, Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 10079-10087 (2007).
- [4] R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber, The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C, *Chem. Phys. Lett*, **306**, 57-63 (1999).
- [5] J. G. Kirkwood, The Dielectric Polarization of Polar Liquids, *J. Chem. Phys*, **7**, 911-919 (1939).
- [6] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo, S. Yagihara, Dielectric study on dynamics of water in polymer matrix using a frequency range 10^6 – 10^{10} Hz, *J. Chem. Phys*, **93**, 760-764 (1990).
- [7] L. Huang, K. Nishinari, Interaction Between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*. **39**, 496-506 (2001).
- [8] S. L. Hanger and T. B. Macrury, Investigation of Phase Behavior and Water Binding in Poly(alkylene Oxide) Solutions, *J. Appl. Polym. Sci*, **25**, 1559-1571 (1980).
- [9] T. de Vringer, J. G. H. Joosten, and H. E. Junginge, A study of the hydration of polyoxyethylene at low temperatures by differential scanning calorimetry, *Colloid Polym Sci*, **264**, 623-630 (1986).

[10] 宮良政彦, 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, 誘電分光法による Poly(ethylene glycol)水溶液の不凍水の分子ダイナミクス, *東海大学紀要理学部*, **51**, 39-50 (2016).

第5章 PEG 水溶液の融解過程における誘電緩和

この章では、昇温過程での誘電率測定の結果から分かる PEG 水溶液の融解現象と、その考察を述べる。

第1節 結果および考察

[誘電スペクトルと不凍水の緩和]

図 5.1 に昇温過程の様々な温度における 20 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の実数部と虚数部の周波数依存性を示す。図 5.1(b)において、 -60°C で 20 MHz 周辺に損失ピークをもつ誘電緩和が観測された。このピークは、温度の上昇とともに高周波側にシフトする。この緩和は、主に水分子の運動によるものである。また PEG の高分子鎖の運動も、3.0%未満の割合で強度の一部に寄与する^[1]。図 5.1(a)で示されるように、 -20°C と -15°C の間の温度と -5°C と 0°C の間の温度で誘電率の 2 回の急激な増加が観測された。これは 2 回の融解が起こっていることを示している。

観測された緩和を特徴づけるために、誘電スペクトルに対してカーブフィットを行った。全ての PEG 水溶液の全ての濃度と温度の誘電スペクトルは、式(5.1)に示した Cole-Cole の式^[2]と dc の寄与の和によって表すことができる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(j\omega\tau)^{\beta}} - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \quad (5.1)$$

ここで、 ω は角周波数、 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_{∞} は緩和の高周波側の誘電率、 $\Delta\varepsilon$ 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($0 < \beta \leq 1$)、 σ は電気伝導度である。図 5.2 に、 $-40, -25, -15, 0^{\circ}\text{C}$ における 20 wt%PEG 水溶液の複素誘電率の周波数依存性と、式(5.1)によって得られた緩和と dc の各成分、およびこれらの和を例として示す。

[融解過程における緩和時間と緩和強度]

様々な濃度の PEG 水溶液で観測された緩和の緩和強度と緩和時間の温度依存性を図 5.3 と図 5.4 に示す。図 5.4 には PEG 水溶液だけでなく、様々な高分子濃度の PVP, PEI, PVME, PVA の水溶液の緩和時間^[3]をプロットした。さらに純水の緩和時間^[4]もプロットしている。

0 °C 以下の緩和強度および緩和時間の温度依存性は、2 段階の融解が起こるため、複雑である。そこで 20 wt%PEG 水溶液の温度依存性を一例として図 5.5 に示す。(a) は緩和強度 $\Delta\varepsilon$ 、(b) は緩和強度を温度で微分した値 $d\Delta\varepsilon/dT$ 、(c) は緩和時間 τ の温度依存性をそれぞれ表している。図 5.5(b) に示した $d\Delta\varepsilon/dT$ は、融解の相転移に関する緩和強度の変化を明らかにするために効果的な方法である。そしてその温度依存性は DSC カーブに似ている。図 5.5 (b) の青の点線は、低温の微分値 0 を高温側に外挿した氷の融解のベースライン i を示している。ベースライン i からの微分値のズレをみると、共晶の融解の開始温度 -22 °C よりも、その低温側の -35 °C から氷の融解が始まっていることが分かる。そこで赤の破線は、共晶の融解によるピークと氷の融解のピークを分離するために、ベースライン i からのズレを低温から外挿した。これを共晶の融解のベースライン e と考える。これらのベースラインと微分値の曲線との面積が、氷や共晶の融解による緩和強度を表している。 $d\Delta\varepsilon/dT$ の曲線が 0 より大きくなり始める温度を T_a (-35 °C)、 T_a より少し高温側で $d\Delta\varepsilon/dT$ の曲線がベースライン e からズレる温度を T_b (-22 °C)、 $d\Delta\varepsilon/dT$ の曲線がベースライン e に戻る温度を T_c (-14 °C)、 $d\Delta\varepsilon/dT$ の曲線が 0 のベースライン i に戻った温度を T_d (-3 °C) とする。ベースライン i と e の上の面積は、それぞれ氷と共晶の融解によって引き起こされる緩和強度に相当する。融解は T_a と T_d との間の幅広い温度範囲に広がっており、単一の温度で起こらない。また単一の融解温度では、氷の融解を記述するのに適切ではなく、これは共晶の融解にも当てはまる。そのため本論文では、 T_a と T_d の間の温度を氷の融解の温度域 T_{mi} とし、 T_b と T_c の間の温度を共晶の融解の温度域 T_{me} とみなす。

T_{mi} と T_{me} は図 5.5 に示すように 2 本の青い一点鎖線の間と 2 本の赤い二点鎖線の間によって示される。 T_{mi} と T_{me} の温度域を、 T_a , T_b , T_c , T_d とともに表 5.1 に示した。50 wt% PEG 水溶液は氷の結晶を形成しないため、 T_a と T_d は存在しない。

PEG 水溶液で観測される緩和の緩和強度 $\Delta\epsilon$ は、水の緩和の寄与 $\Delta\epsilon_w$ と PEG の緩和の寄与 $\Delta\epsilon_p$ を含んでいる。水と PEG との寄与は次のように見積もった。重量平均分子量 600 の PEG (PEG600)を用いた PEG 水溶液の 25 °C における緩和強度の含水量依存性によると、緩和強度が純粋な PEG の 9.0 から純水の 73.2 まで、含水量の増加に対して直線的に増加する^[4]。しかし本研究で用いた重量平均分子量 8000 の PEG (PEG8000)の緩和強度の含水量依存性は、報告がない。純粋な PEG600 は 25 °C で液体状態であるが、純粋な PEG8000 は非結晶と結晶で構成される固体である。そのため室温を含めた融解温度以下の温度では純粋な液体の PEG8000 の誘電率を測定することは不可能である。図 5.6 に示した繰り返し単位数の範囲が 1-13 で、25 °C における純粋な ethylene glycol oligomers(EGO)と PEG の緩和強度の分子量依存性から、EGO および PEG の繰り返し単位数おおよそ 8 以上で、緩和強度が一定と考えられる。そこで PEG8000 の緩和強度が、PEG600 の緩和強度とほとんど等しいと仮定する。 T_d 以上の温度における液体状態での水の緩和強度の観測された緩和強度に対する割合を見積もったところ、10, 20, 30, 40, 50 wt%PEG 水溶液でそれぞれ、98.7, 97, 95, 92.4, 89%である。それに対し PEG の緩和強度は、1.3, 3.0, 5.0, 7.6, 11%である。図 5.5 の T_d 以上では、20 wt% PEG 水溶液は液体状態であった。 $\Delta\epsilon_w$ は各温度で、 $\Delta\epsilon$ から $\Delta\epsilon_p$ を引いて求めた($\Delta\epsilon_w = \Delta\epsilon - \Delta\epsilon_p$)。25 °C と T_d の間の温度では、25 °C における $\Delta\epsilon_w$ と $\Delta\epsilon_p$ との比を維持すると仮定した。氷の相に含まれる水は水の緩和に寄与せず、不凍溶液相に含まれる水と PEG が緩和に寄与する。そのため、 $\Delta\epsilon$ と $\Delta\epsilon_w$ は温度の低下とともに減少する。一方で、この温度域では PEG が凍結しないため、 $\Delta\epsilon_p$ は T_c まで一定の値を保つと仮定した。20 wt% PEG 水溶液の $\Delta\epsilon$ と $\Delta\epsilon_w$ の両方の温度依存性は、図 5.5 (a)に示した。

図 5.5(a)に示すように、 T_a における $\Delta\varepsilon_w$ の値は 0.97 である。 $\Delta\varepsilon_w$ は -16°C で温度の上昇とともに急激に増加し、図 5.5(b)で表された同じ温度ぐらいでの $d\Delta\varepsilon_w/dT$ の曲線のピークに一致する。これらの $\Delta\varepsilon_w$ の曲線の増加と $d\Delta\varepsilon_w/dT$ のピークは、共晶の融解に起因する。DSCの結果によると、共晶の融解によって引き起こされる吸熱ピークが、20 wt% PEG 水溶液において -16°C で観測された^[5,6]。 -15°C 以上では $d\Delta\varepsilon_w/dT$ が減少すると、もう一度 $d\Delta\varepsilon_w/dT$ が増加し、この増加が -3°C まで急になる。融解によって引き起こされる -3°C での $d\Delta\varepsilon_w/dT$ のピークもまた観測された。20 wt% PEG 水溶液において、吸熱ピークは DSC によって -2°C で観測された^[5,6]。これは、 -3°C での $d\Delta\varepsilon_w/dT$ のピークに一致する。 -2°C 以上では、系の全ての氷が融け、緩和強度が温度の上昇とともに減少する。このように、 $d\Delta\varepsilon_w/dT$ を用いることで氷と共晶の 2 つの融解を明確に分離することができた。

図 5.5(c)に示すように、緩和時間は -60°C と -15°C の間の温度では温度の上昇とともに減少する。緩和時間の温度依存性は、 -15°C で変化する。緩和時間は、 -15°C と -2°C の間の温度で、温度の上昇とともに急に減少する。氷が融けている間の緩和時間の温度依存性は、共晶が融けている間よりも強い。

図 5.3 に示すように、10 – 40 wt% PEG 水溶液では $\Delta\varepsilon$ が温度の上昇とともに 2 回増加する。一方で、50 wt% PEG 水溶液では $\Delta\varepsilon$ が 1 回のみ増加する。共晶の融解は、全ての PEG 水溶液で観測された。また氷の融解は 10 – 40 wt% PEG 水溶液だけで観測され、50 wt% PEG 水溶液では観測されなかった。これは 50 wt% PEG 水溶液が共晶のみ形成し、氷の結晶を形成するための十分な水を含んでいないためである。

図 5.4 に示すように、 0°C 以上では、全ての PEG 水溶液は液体状態であり、水の緩和時間は PEG 濃度に依存する。さらにその緩和時間は、PEG 濃度が高くなるほど、大きくなる。 T_a 以下では、緩和時間の温度依存性が、氷と共晶の融解により、 T_a 以上

の温度依存性よりも強くなる。緩和時間の値は全ての共晶が融け、ほとんどの氷が融けていない $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、PEG濃度に依存しない。それは共晶が融けた水の構造が、 T_{me} 以上の温度で調整されたPEG濃度に依存しないことを意味している。10 – 40 wt% PEG水溶液において、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ とそれぞれの水溶液の T_d との間での緩和時間の値は、単一の線上にある。 T_{me} の狭い範囲は、共晶に含まれる水が、均一な構造であることを示している。一方で、 T_a と T_d の間の温度における氷の融解の温度範囲は広い。そして T_{mi} での緩和時間の変化は、 T_{me} での変化よりも大きい。high mobilityの水はPEG鎖から遠くに位置し、それらの動的、熱的性質、構造は、純粋な水と同じである。high mobilityの水は、 T_d に近い温度で凍結したり融解したりする。対照的にlow mobilityの水は、PEG鎖に隣接しており、その動的、熱的性質、構造は、バルクな水とは異なる。そのため、氷に含まれる水の構造が不均一と考えられる。

[3種類の水の緩和強度への寄与と不凍溶液相におけるPEG濃度]

PEG水溶液の水は、図5.5(a)と(b)の解析によって、「氷の形成に含まれる水」、「共晶の形成に含まれる」、「 T_a 以下の温度で液体状態のままている水」と3種類に分類される。 T_a での緩和強度の値は、氷にも共晶にも含まれない水を示している。 T_a において液体状態のままている水の緩和強度を $\Delta\epsilon_1$ と定義する。 T_b と T_c との間の温度でのベースライン”e”の上の $d\Delta\epsilon_w/dT$ の値を積分することによって、その積分値は T_b 以下で共晶に含まれる水の緩和強度($\Delta\epsilon_e$)に一致する。また T_a と T_d の間の温度でのベースライン”i”の上の $d\Delta\epsilon_w/dT$ の値を積分することによって、その積分値は T_a 以下で氷に含まれる水の緩和強度($\Delta\epsilon_i$)に一致する。

図5.7に、様々なPEG水溶液における $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_e$, $\Delta\epsilon_i$ の含水量 C_{water} (g/cm^3)依存性を示す。この図は、氷、共晶、不凍水の量を表している。黒丸のプロットは $\Delta\epsilon_1$, $\Delta\epsilon_e$, $\Delta\epsilon_i$ の合計値、その一方で緑丸のプロットは水とPEGの緩和強度の合計値である。黒の実線と緑の破線は、最小二乗法を用いて得られた。 $C_{\text{water}}=0$ に外挿した黒の実線は0

に近い。25 °C における純粋な PEG600 の緩和強度は緑の◎プロットで示され、25 °C における純水は緑の×プロットで示される。緑の破線を低含水率側に外挿すると、純粋な PEG600 のプロットに一致する。 C_{water} の値が 0.56 g/cm³ よりも小さい場合、 $\Delta\epsilon_i$ の値は 0 である。これは、PEG 水溶液中のほとんどの水が共晶に含まれるため、氷の結晶を形成するのに十分な水がないことを示している。より水が多い濃度では、 $\Delta\epsilon_i$ が C_{water} の増加とともに増加する。一方で、 $\Delta\epsilon_e$ は C_{water} の増加とともに減少する。全ての PEG 水溶液においては、 $\Delta\epsilon_1$ は $\Delta\epsilon_i$ と $\Delta\epsilon_e$ の両方よりも非常に小さい。

Kirkwood の式^[7]によれば、緩和強度は双極子モーメントの大きさ、緩和に寄与する単位体積中の分子の数、温度、双極子の相互作用によって決まる最近接分子間の構造因子(Kirkwood g-factor)、および内部電場によって決まる。図 5.3 の挿入図に示したように 0 °C での PEG 水溶液の緩和強度の PEG 濃度依存性によると、0 °C での緩和強度は含水量にほぼ比例する。不凍水の構造は、不凍水分子が不凍溶液相における PEG 鎖近傍に存在するため、 T_d 以上での水の構造と少し異なっている。しかし、水の緩和強度は図 5.7 に示したように PEG 水溶液の含水量にほぼ比例する。そのため、0 °C 以下の緩和強度が不凍水の密度に比例すると仮定することができる。 $\Delta\epsilon_w$ は、温度の低下に対して水が氷結しなければ、緩和の緩和強度が図 5.5(a)の $\Delta\epsilon_{w \text{ all}}$ のように直線的に変化すると仮定した。0 °C 以下では図 5.5(a)の $\Delta\epsilon_{w \text{ all}}$ と $\Delta\epsilon_w$ の差が氷結して氷になり、水の緩和に寄与しなくなると考える。氷結した水は、PEG 分子を排除して水分子のみの結晶を形成する。排除された PEG 分子は、氷結していない水とともに不凍溶液相に存在すると考えられる。これらの仮定に基づいて、以下の式(5.2)により T_d 以下の温度における不凍溶液相の PEG 濃度($C_{p,UCP}$)を推定した。

$$C_{p,UCP} = \frac{C_p}{C_p + (100 - C_p) \frac{\Delta\epsilon_w}{\Delta\epsilon_{w \text{ all}}}} \quad (5.2)$$

ここで、 C_p は調製した水溶液の PEG 濃度、 $\Delta\epsilon_w$ はカーブフィットによって得られたそれぞれの温度における緩和の緩和強度から PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強

度、 $\Delta\varepsilon_{w\text{ all}}$ は図 5.5(a)のように 0 °C 以下で水が氷結しないと仮定したときの各温度における PEG の寄与を引いた水の緩和の緩和強度である。部分的に氷結した水溶液において、溶液全体の密度は結晶の成長によって減少すると考えられる。10 wt%の PEG 水溶液では水溶液中のすべての水が凍った場合でも、密度の減少は大きく見積もって 9 %程度である。PEG 水溶液の密度は 25 °C で 1.00 と 1.09 g/cm³ の間で、密度は PEG 濃度が高いほど大きい。氷の結晶化に起因する密度の変化は、高分子濃度が高い溶液の高い密度によって部分的に相殺される^[4]。したがって我々は、0 °C 以下において 1.00 g/cm³ で 9%以下の誤差として溶液の密度を扱う。 T_{me} の直上の温度である T_c における緩和強度から得られた $C_{p,UCP}$ の値を表 5.1 に示した。

図 5.8 は、 T_c 以上の温度域における PEG 水溶液の温度-濃度図を表している。 T_c 以下では、PEG と水が共晶を形成するため、緩和強度への水と PEG との寄与の実際の比が明らかでない。このよう不凍水の量が正しく見積もれないため、 $C_{p,UCP}$ の値を得ることができない。PEG 水溶液において、全ての共晶は融けるがほとんど氷の状態である T_c では、 $C_{p,UCP}$ は約 55 wt%である。 T_c と T_d との間の温度では、氷が温度の上昇とともに徐々に融けていく。すなわち不凍水が温度の上昇とともに増加する。部分的に凍結した水溶液のプロットは、ほとんど単一の線にのる。すなわち同じ温度では、PEG の濃度が同じである。PEG 水溶液における全ての氷が融けると、 $C_{p,UCP}$ は調製された濃度 C_p と同じ濃度に戻り、プロットは垂直線になる。

[不凍溶液相における水分子の数]

PEG の繰り返し単位当たり共晶に含まれる水分子の数(n_{we})は、式(5.3)を用いて推定することができる。

$$n_{we} = \frac{100 - C_{p,UCP,e}}{M_w} \cdot \frac{M_p}{C_{p,UCP,e}} \quad (5.3)$$

ただし

$$C_{p,UCP,e} = \frac{C_p}{C_p + (100 - C_p) \frac{\Delta\epsilon_e}{\Delta\epsilon_{wall}}}$$

M_W は水の分子量、 M_p はPEG繰り返し単位当たりの分子量である。 n_{we} の値は表5.1に示した。 n_{we} はPEG濃度の増加とともに増加する。PEG濃度が低い10, 20 wt%PEG水溶液では、 n_{we} の値が2よりも小さい。これらの水溶液の温度が T_c 付近まで低下し、水が瞬時に結晶化すると、水溶液の大部分が氷で占められる。この場合、PEG鎖の周りに残るべき水分子は少ない。したがって、PEGの全ての繰り返し単位で共晶を形成することは困難である。40 wt% PEG水溶液では、PEG繰り返し単位当たり2個の水分子が共晶に含まれる。Vringerらは、PEG水溶液の低温での水和構造が、隣接するPEG単位の酸素間に2つの水素結合を持つ水分子を有する考えを提案した^[6]。50 wt% PEG水溶液の n_{we} の値は2.4で、この n_{we} はDSCによって決められた相図から得られたPEG繰り返し単位当たりの水分子の水和数に一致する^[8]。HuangとNishinariは、PEG繰り返し単位の水和数が2以上になることについては、PEG鎖の間で多くの水分子を保持する分子間構造が存在するためと提案している^[8]。PEG繰り返し単位当たりの水分子の水和数は、DSCによる共晶点(濃度)から得られている。そのため、水和数の濃度依存性はDSCを用いた結果からは得られていないが、誘電分光法により様々なPEG濃度の n_{we} の値を推定することができた。

[融解過程における不凍水の緩和時間]

図5.9は、PEG水溶液の緩和時間とPEG濃度の関係を表している。プロットの色は、温度を表している。この図において、緩和時間はPEG水溶液の状態別に3つの領域に分けられる。無色の領域は、 T_a 以下の温度範囲を示している。この領域では緩和時間の値は、PEG濃度によって異なる。非常に少量の水が、 T_a 以下において液体状態のまま、氷にも共晶にも含まれなかったものと考えられる。この残った水の量は冷却速度によって変わる。そのため T_a 以下では、PEG鎖周りの不凍水の位置

が変化し、不凍水の緩和時間が変化するためと推測される。赤の×プロットは、全ての共晶が融けた T_c における緩和時間を示している。赤い線は、最小二乗法によって得られた。 T_c では、全ての濃度での緩和時間は、誤差の範囲内で一致する。赤い領域の温度では、共晶がなく、氷が温度の上昇とともに徐々に融けている。青の×プロットは、全ての氷が融けた T_d における緩和時間を示している。青い線は目視で描いた。赤い領域の $-5\text{ }^\circ\text{C}$ における $10\text{--}30\text{ wt\% PEG}$ 水溶液は、部分的に凍結し、緩和時間がほとんど一定である。一方で、緑の領域における $40, 50\text{ wt\% PEG}$ 水溶液は液体状態で、緩和時間は PEG 濃度の増加とともに増加する。黄色の鎖線は、 $10\text{--}30\text{ wt\% PEG}$ 水溶液の緩和時間の平均値を表しており、PEG35 wt%の青い線を横切る。これは、図 5.8 での $-5\text{ }^\circ\text{C}$ の $C_{p,UCP}$ がおよそ 35 wt%PEG と同じであることを意味する。この $-5\text{ }^\circ\text{C}$ での $C_{p,UCP}$ は、図 5.8 の緩和強度から得られた $C_{p,UCP}$ と一致する。一方で、緑の領域における $-5\text{ }^\circ\text{C}$ での $40, 50\text{ wt\% PEG}$ 水溶液および $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以上での全ての濃度の PEG 水溶液は液体状態である。その緩和時間は、図 5.9 で示されるように PEG 濃度の増加とともに増加する。

[PEG 水溶液とそれ以外の水溶液における不凍水の緩和時間]

図 5.4 には、参考文献 3 から引用した 4 種類の高分子(PVP, PVME, PEI, PVA)水溶液で観測された水の緩和時間も示した。 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の PEG 水溶液の緩和時間の温度依存性は、他の高分子水溶液の緩和時間とほとんど同じである。他の 4 種類の高分子水溶液では、不凍水の緩和時間が高分子の構造および調製した高分子濃度に依存しない。また他の高分子水溶液での温度に対する緩和時間のプロットは、水の融解温度以下では単一の線上にのる。不凍水の緩和時間が、高分子構造に依存しないということは、部分的に凍結した高分子水溶液の不凍溶液相で、水分子が氷の結晶を形成するか液相を保つかどうか、水の緩和時間(動きやすさ)によって決定されると解釈された。 T_d 以下の温度では、PEG 水溶液の緩和時間の値が、他の 4 つの高分子水溶液の緩和時

間の値よりも小さい。これは、緩和時間が小さい水が PEG 鎖周辺で凍結することができないことを示している。高分子と水との相互作用を考える上で、PEG 水溶液の PEG 鎖上の水素結合部位の間の距離は、他の高分子水溶液と比べて特別である。この PEG 水溶液の特殊な構造は、PEG 周りの緩和時間が小さい分子でさえ、その結晶化を妨げることが期待される。PVP および PVME 水溶液では、高分子鎖と水分子の運動によって引き起こされる緩和が、液体状態で個々に観測された^[9-11]。表 5.2 は、25 °C で観測された緩和の周波数域を表している。PVP, PVME を用いた水溶液では、高分子の緩和が MHz で観測され、水の緩和は GHz で観測された。高分子と水の分子運動の周波数範囲は、3 桁異なる。一方で、水溶液における PEI や PVA の高分子鎖の運動に起因する緩和は、まだ報告されていない。未発表の実験結果ではあるが、PEI 水溶液において、PEI の緩和が水の緩和の低周波側で観測されている。PVA の緩和もまた他の高分子水溶液と同じように水の緩和の低周波側に存在すると推測される。PEG 水溶液では他の高分子水溶液とは異なり、緩和が 1 つ、GHz で観測された。この緩和は水分子の寄与だけでなく、PEG 鎖の寄与も含まれている。より小さい緩和時間を有する PEG 鎖の運動は、水が PEG 鎖のまわりに氷の結晶を形成するのに十分な時間を与えない。PEG 鎖は、不凍水の緩和時間を小さくする。PEG 水溶液中の不凍水の小さな緩和時間は、(1)PEG 鎖上の隣接する水素結合部位の 2 つの水分子に適合する特徴的な長さ、(2)PEG 鎖のセグメント運動による小さな緩和時間によって引き起こされ、PEG と水との間の独特の関係によるためと考えられる。本研究では不凍水の緩和時間の比較には、4 つの高分子水溶液しか使われていない。PEG 水溶液中の不凍水の緩和時間が小さいという本質的なメカニズムを知るためには、より多くの様々な高分子および生体高分子の水溶液の実験結果が必要である。

[PEG 水溶液の凍結過程と融解過程における誘電緩和]

凍結過程と融解過程との比較では、氷と共晶のそれぞれの融解温度よりも凝固点温度のほうが低かった。これは水が過冷却になりやすいからである。このことから、凝固点温度は融解温度よりも温度履歴に対して敏感であることが分かった。しかしながら、緩和強度の 2 段階の急激な変化、共晶が形成および融解する際の緩和時間が PEG 濃度に依存しないという大きな特徴は、凍結過程および融解過程で共通であった。

第2節 結論

本研究では誘電分光法を用いて、PEG 濃度 10–50 wt% の PEG 水溶液の周波数範囲 1 MHz–50 GHz、温度範囲 25 ~ -60 °C での複素誘電率測定を行った。PEG 水溶液の不凍水を、「氷に含まれる水」、「共晶に含まれる水」、「液体状態のままている水」に分類することができ、以下の 5 項目が明らかになった。

1. 全ての PEG 水溶液において、主に水分子の運動に起因する誘電緩和が全温度で観測された。これらの緩和の一部は、PEG の高分子鎖の運動の寄与によるものである。
2. 全ての PEG 水溶液において、おおよそ -15 °C で共晶の融解による緩和強度の変化が観測された。氷の融解は、10–40 wt% PEG 水溶液で -35 °C から -2 °C にかけて観測された。共晶の融解温度以下では、氷にも共晶にも含まれない少量の不凍水および PEG が存在する。氷と共晶の 2 つの融解は、 $d\Delta\varepsilon/dT$ の 2 つのピークによって明確に区別することができた。
3. 全ての共晶が融解した温度では、様々な濃度における PEG 水溶液の不凍水の緩和時間の値はほとんど同じである。これは、共晶に含まれる不凍水の構造が、最初の PEG 濃度に依存しないことを意味している。
4. PEG 繰り返し単位当たり共晶に含まれる水分子の数 n_{we} は、10 – 50 wt% PEG 水溶液で 0.7 – 2.4 で、PEG 濃度の増加とともに増加する。50 wt% PEG 水溶液の n_{we} の値は 2.4 で、DSC による水和数と一致する。
5. PEG 水溶液中の不凍水の緩和時間は、他の 4 種類の高分子水溶液中の不凍水のものよりも小さい。これは、「PEG 鎖上の隣接する水素結合部位が 2 つの水分子に適合する特徴的な長さ」であることと「PEG 鎖の運動の緩和時間が小さい」という PEG と水との独特な関係が原因だと考えられる。

Table 5.1. Temperature range of the melting of the eutectic system, T_{me} , and that of ice, T_{mi} , for PEG–water mixtures and PEG concentration in the uncrystallized phase, $C_{p,UCP}$, as well as the number of water molecules per repeat unit of PEG in the eutectic system, n_{ew} . The no error temperatures of plus or minus shows error is 1 °C. Reprinted from [12].

C_p (wt%)	melting temperature ranges				$C_{p,UCP}$ (wt%) at T_c	n_{ew}
	eutectic ; T_{me} (°C)		ice ; T_{mi} (°C)			
	T_b	T_c	T_a	T_d		
10	-21	-15	-35 ± 5	-2	63	0.7
20	-22	-14	-35 ± 5	-3	56	1.2
30	-16	-12	-22 ± 2	-4	54	1.6
40	-18	-12	-25 ± 2	-8	49	2.0
50	-18	-11	—		51	2.4
average					55 ± 8	

Table 5.2. Frequency ranges of the loss peaks of the relaxation processes caused by PVP, PVME, and water for polymer–water mixtures at 25 °C. Reprinted from [12].

	10 – 50 wt. %		30 – 50 wt. %		10 – 50 wt. %
	PVP–water mixtures ⁹		PVME–water mixtures ¹⁰		PEG–water mixtures
relaxation	PVP	water	PVME	water	PEG and water
frequency ranges	2 – 12 MHz	7 – 12 GHz	60 – 100 MHz	4 – 8 GHz	3 – 16 GHz

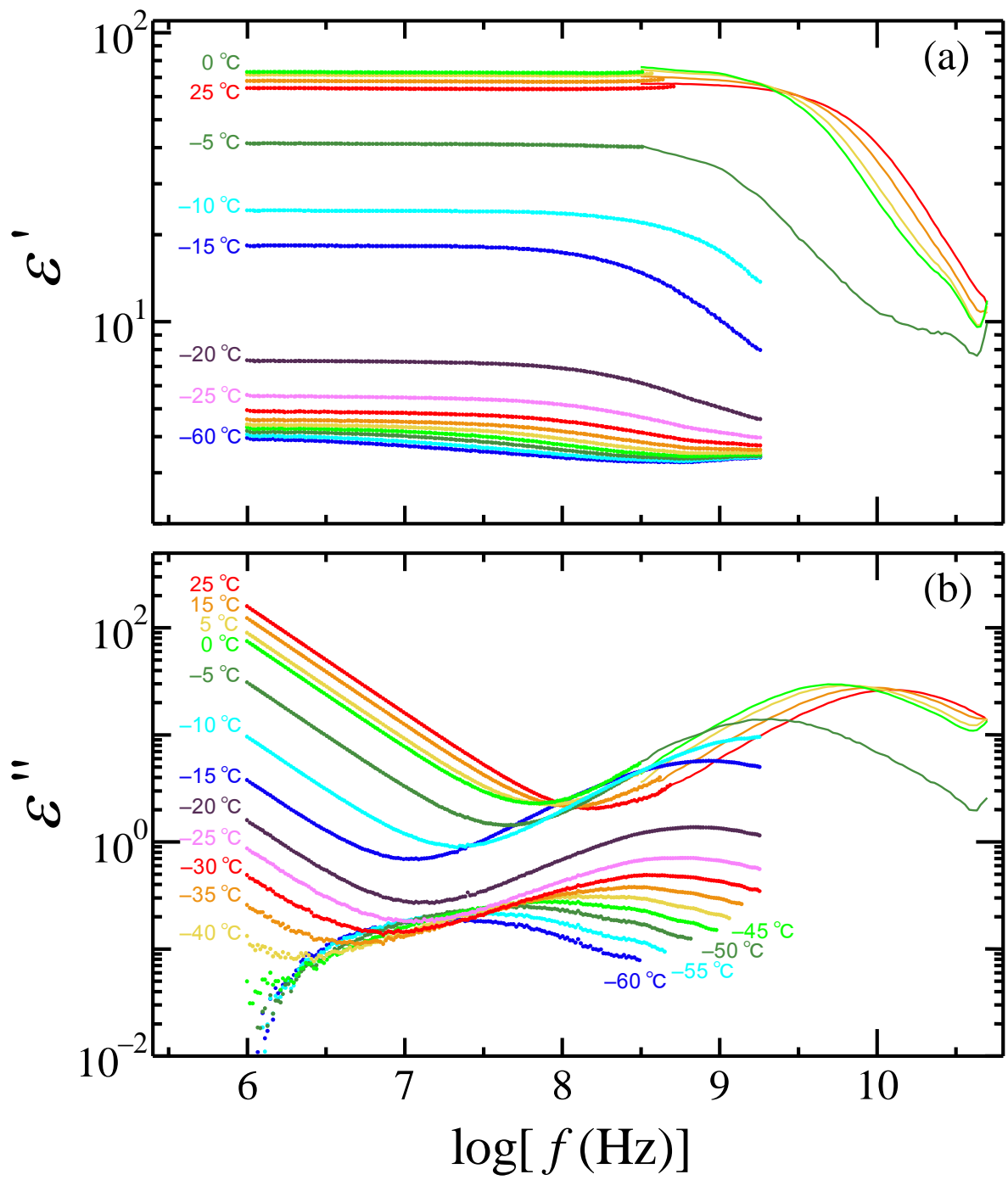


Figure 5.1. Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of a 20 wt% PEG–water mixture at various temperatures from -60 to 0 °C in steps of 5 °C and from 5 to 25 °C in steps of 10 °C. Reprinted from [12].

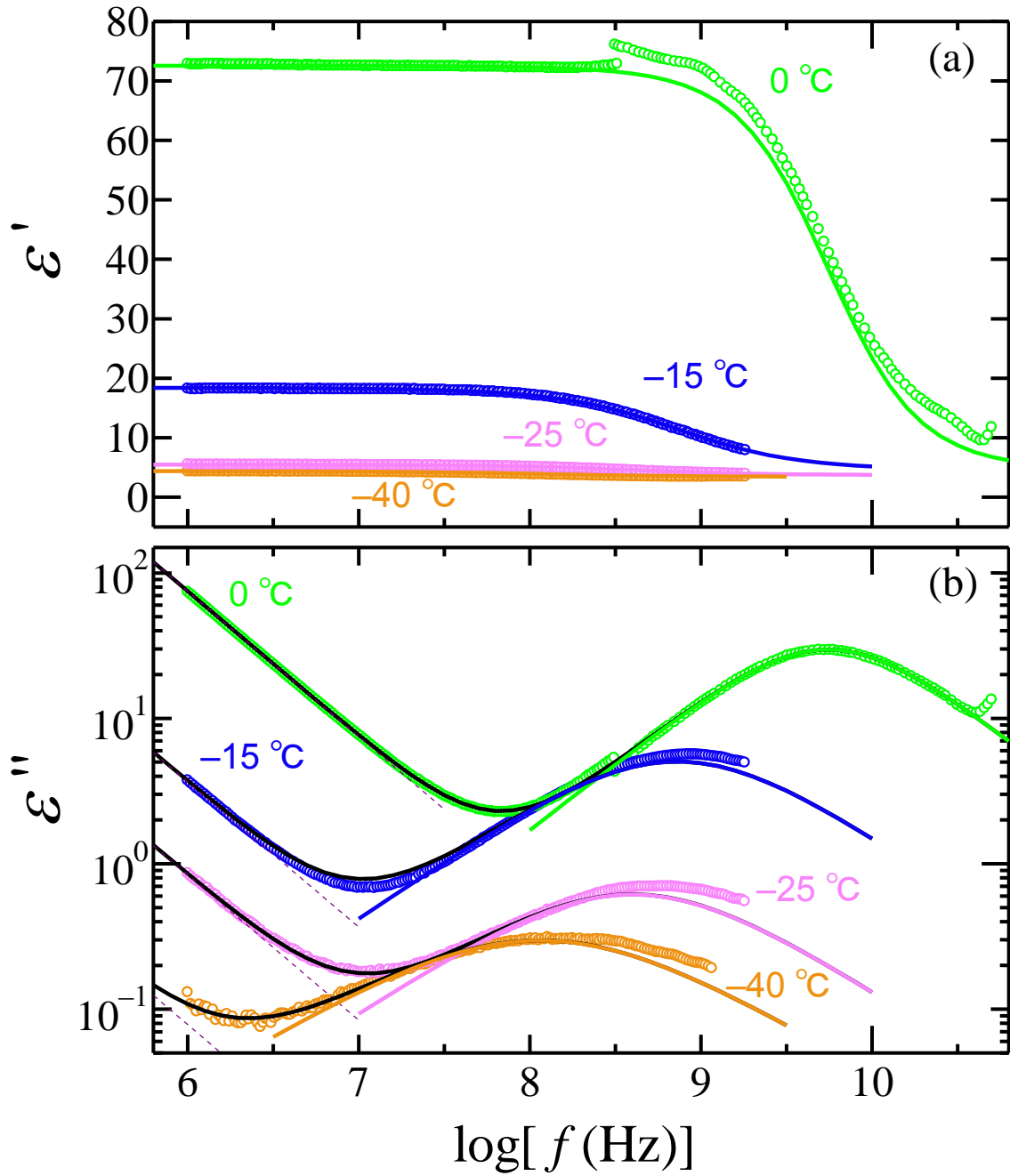


Figure 5.2. Frequency dependences of (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function of 20 wt% PEG–water mixtures at -40 , -25 , -15 , and 0 °C. The plotted data were obtained experimentally. The solid black curves were obtained using Eq. (1). The blue solid and purple dashed lines indicate the relaxation process and the contribution of dc conductivity, respectively.

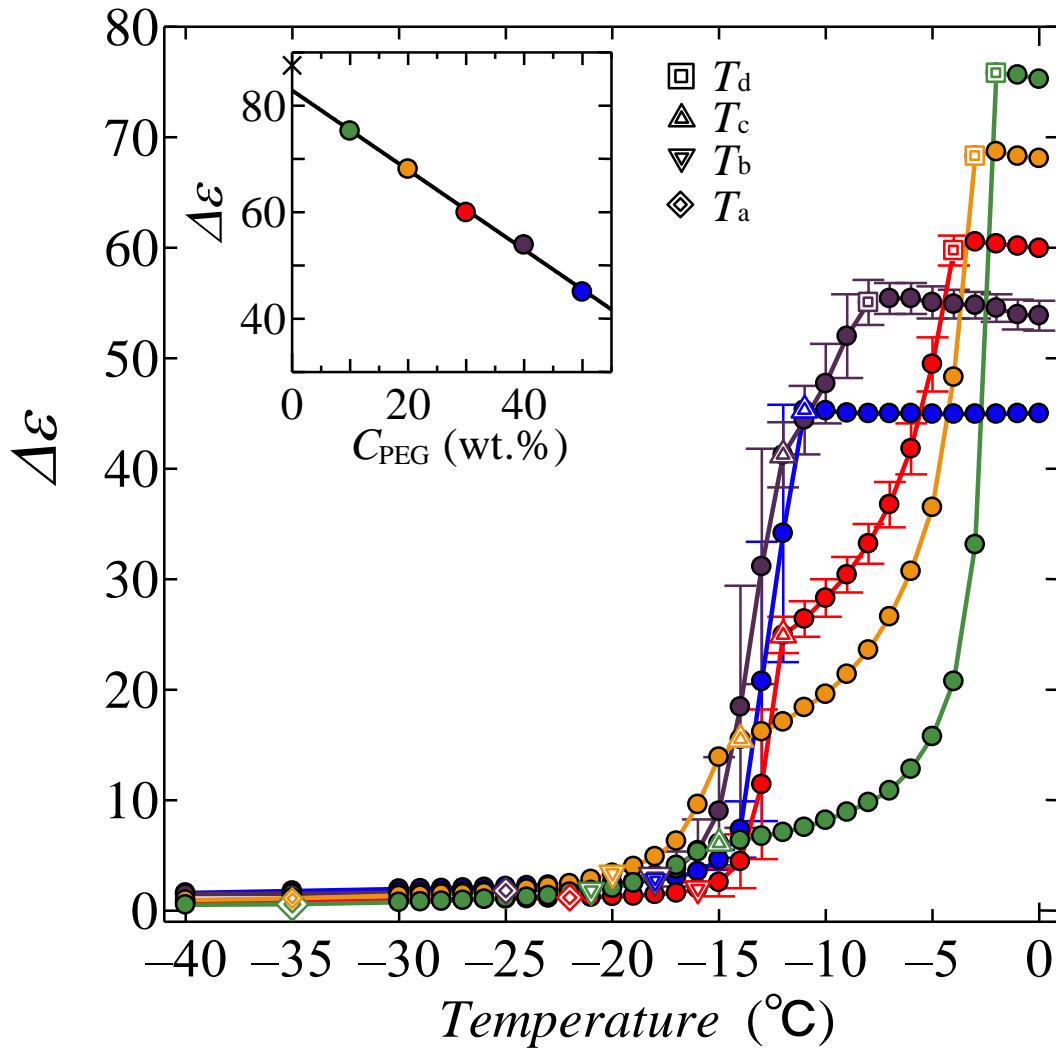


Figure 5.3. Plots of relaxation strength, $\Delta\varepsilon$, against temperature, T , for the PEG–water mixtures. The symbols indicate the following PEG concentrations: 10 wt% (green solid circles), 20 wt% (yellow solid circles), 30 wt% (red solid circles), 40 wt% (purple solid circles), and 50 wt% (blue solid circles). The inset shows the plots of $\Delta\varepsilon$ against PEG concentration, C_{PEG} (wt%), at 0 °C. “x” represent values of $\Delta\varepsilon$ for pure water at 0.2 °C taken from Ref. 4. The solid straight line was plotted using the least-squares method. Error bars denote the minimum and maximum averages calculated for two sets of measurements. No error bars were plotted when the error was smaller than the size of the symbol in the plot. Reprinted from [12].

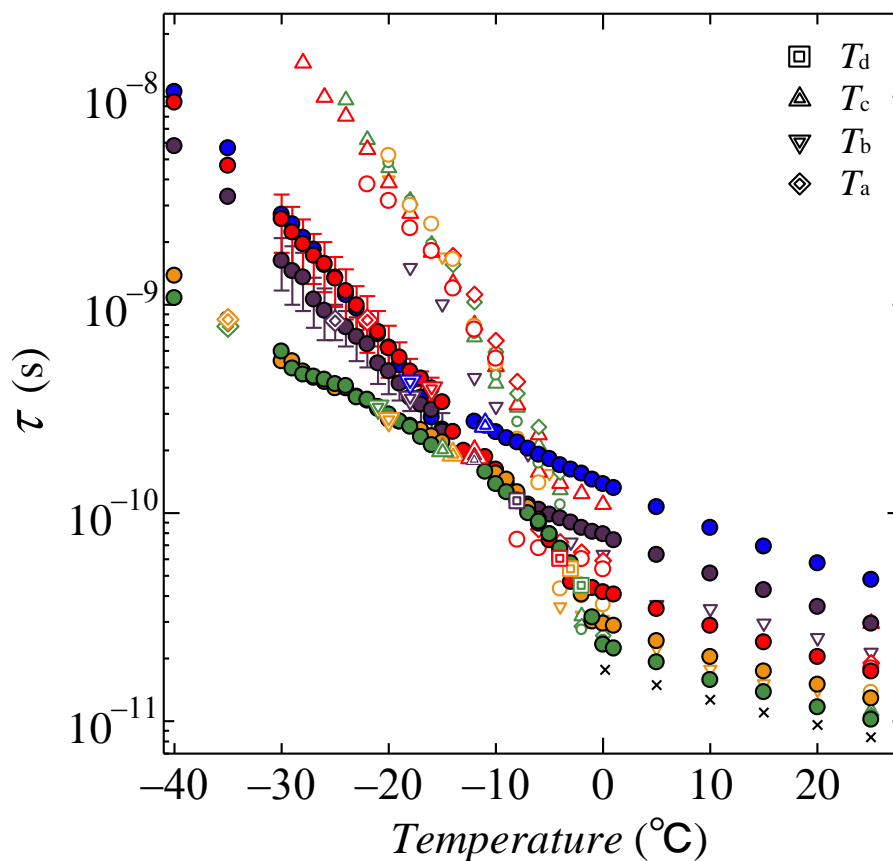


Figure 5.4. Plots of relaxation time against temperature for PEG–water mixtures with various PEG concentrations. The relaxation time observed for water and four polymer–water mixtures with various polymer concentrations quoted from Refs. 3 and 4 are also plotted. The symbols indicate the following polymers and their concentrations: 10 wt% PEG (green solid circles), 20 wt% PEG (yellow solid circles), 30 wt% PEG (red solid circles), 40 wt% PEG (purple solid circles), 50 wt% PEG (blue solid circles), 20 wt% PVP (yellow open inverted triangles), 40 wt% PVP (purple open inverted triangles), 10 wt% PEI (green open triangles), 30 wt% PEI (red open triangles), 10 wt% PVME (green open diamonds), 30 wt% PVME (red open diamonds), 10 wt% PVA (green open circles), 20 wt% PVA (yellow open circles), 30 wt% PVA (red open circles), and pure water (black crosses). The given error bars indicate the minimum and maximum averages derived from two measurement sets. No error bar was plotted when the error was smaller than the size of the plotted symbol. Reprinted from [12].

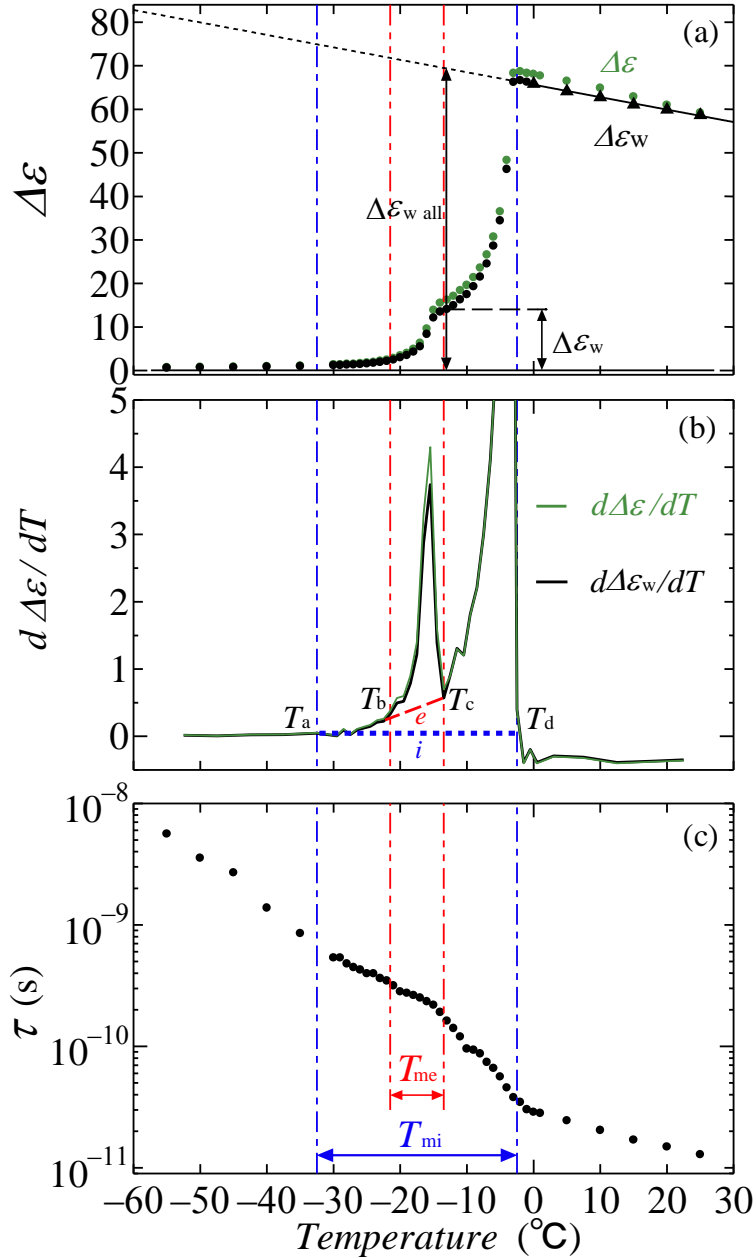


Figure 5.5. Temperature dependence of (a) relaxation strength, (b) relaxation strength differentiated by temperature, and (c) relaxation time for the 20 wt% PEG–water mixtures during the heating process. The straight solid and dotted lines in panel (a) are plotted using the least-squares method assuming a linear dependence of $\Delta\varepsilon$ on T above 0 °C. Panel (a) shows the observed relaxation strength, which includes contributions from both water and PEG ($\Delta\varepsilon$, green solid circles), the relaxation strength of water ($\Delta\varepsilon_w$, black solid circles), and the effect of $\Delta\varepsilon_w$ on the cooling process (black solid triangles). Reprinted from [12].

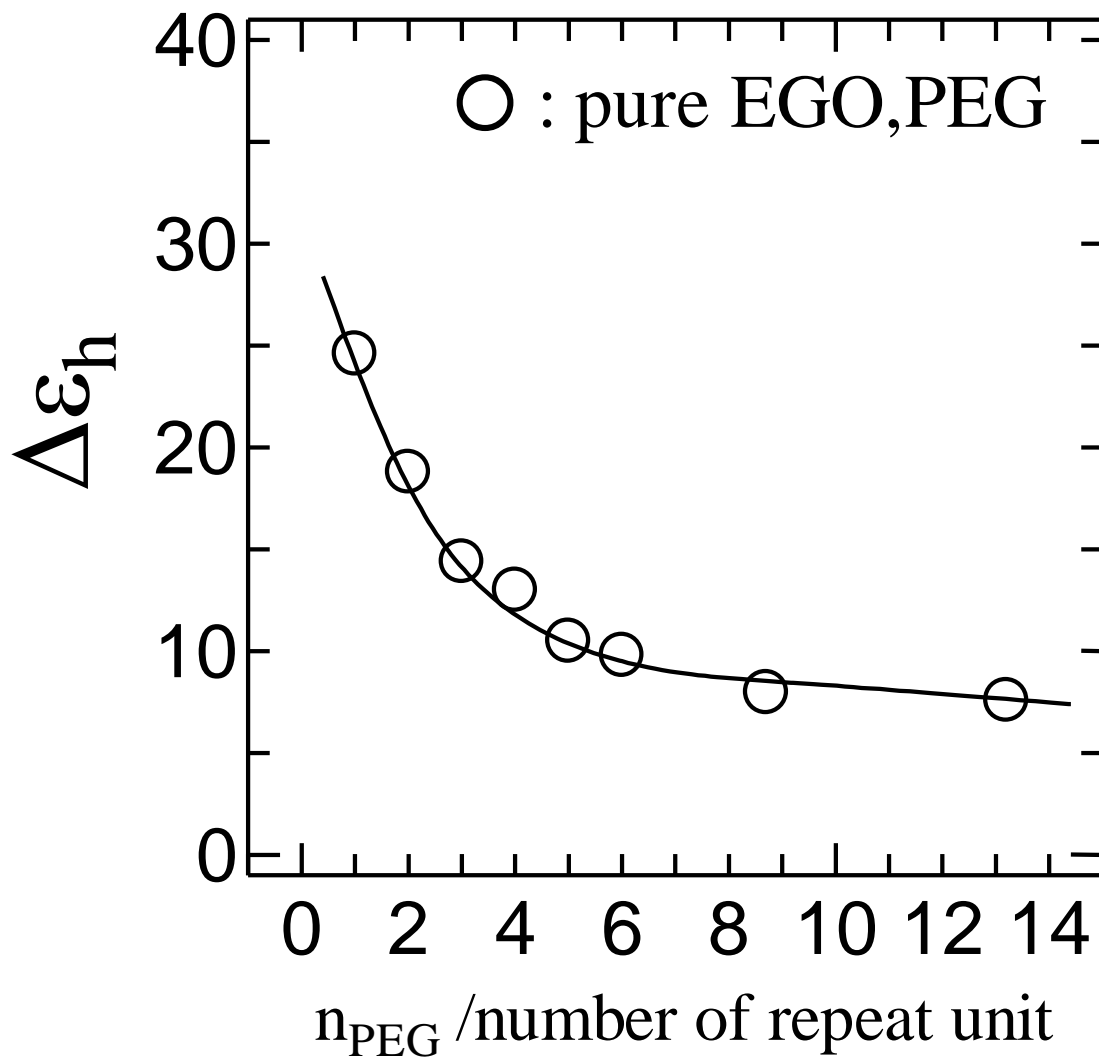


Figure 5.6. The molecular weight dependence of the relaxation strength of pure ethylene glycol oligomers (EGO) and PEG at 25 °C.

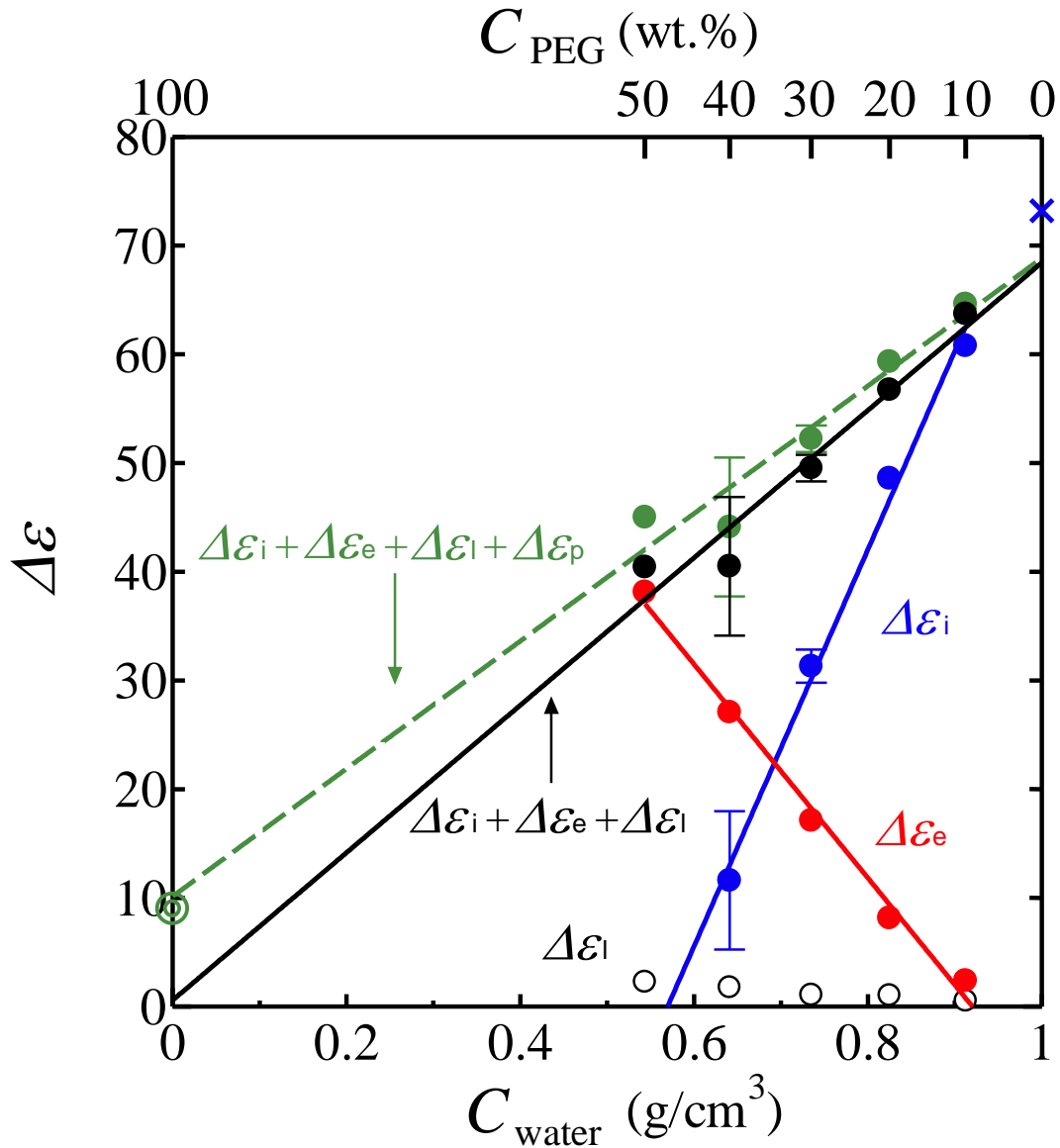


Figure 5.7. Plots of relaxation strength, $\Delta\epsilon$, against the water content, C_{water} , for the PEG–water mixtures. The symbols indicate the strength of the water that is included in ice ($\Delta\epsilon_i$, blue solid circles), the eutectic system ($\Delta\epsilon_e$, red solid circles), water at T_a ($\Delta\epsilon_l$, open circles), sum of $\Delta\epsilon_i$, $\Delta\epsilon_e$, and $\Delta\epsilon_l$ (black solid circles), sum of all relaxation strengths including the relaxation strength of PEG (green solid circles), pure water at 25 °C (black crosses), and pure PEG600 at 25 °C (green double circles). The straight lines are plotted using the least-squares method. The error bars indicate the minimum and maximum averages determined with two measurement sets. No error bar indicates that the error is smaller than the size of the symbol. Reprinted from [12].

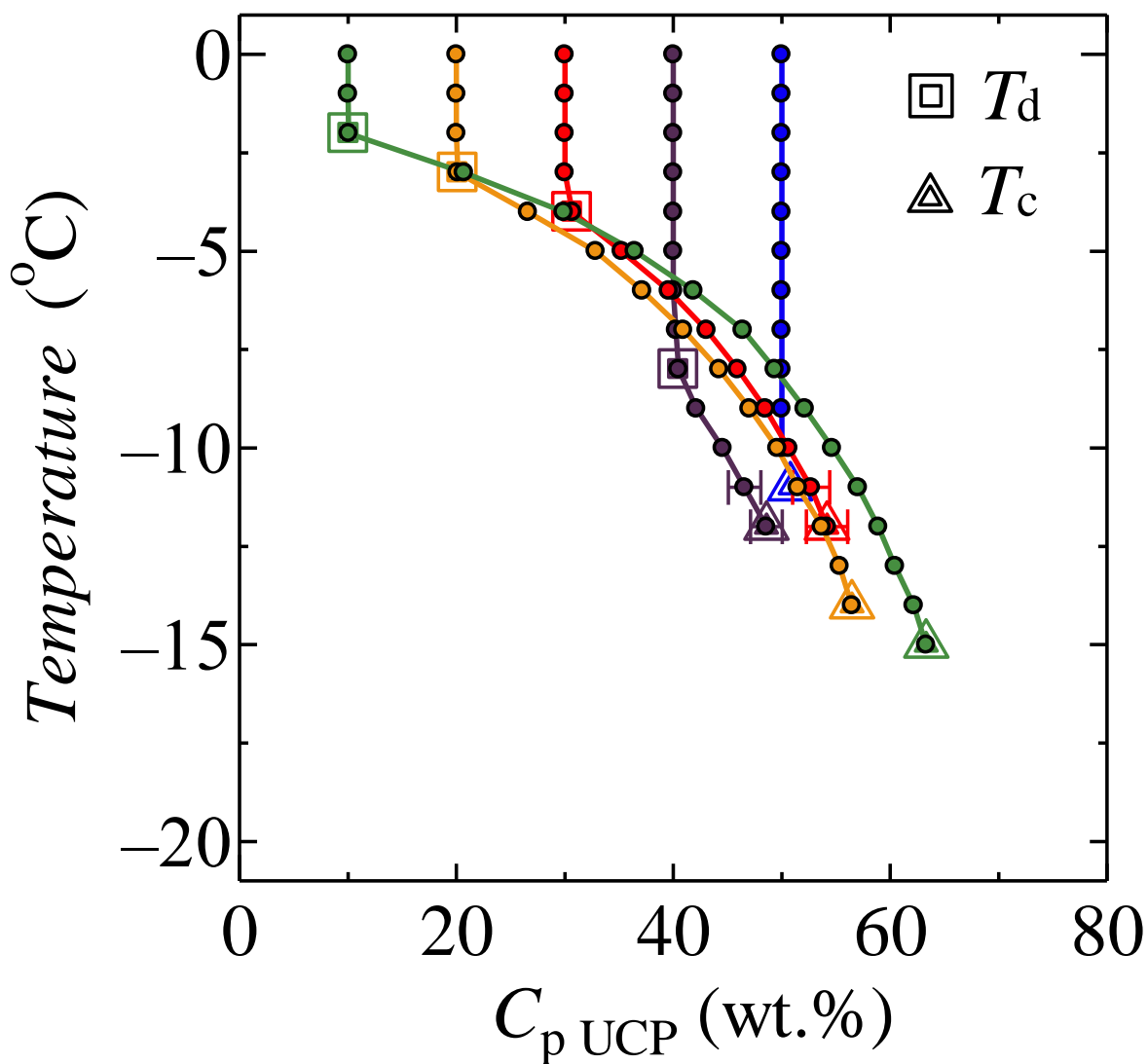


Figure 5.8. Temperature–composition diagram plots of the PEG concentration in the uncrystallized phase and solution $C_{p,UCP}$ against temperature T (°C) for PEG–water mixtures. Different symbols indicate different PEG concentrations: 10 wt% (green double circle), 20 wt% (yellow solid circles), 30 wt% (red solid circles), 40 wt% (purple solid circles), and 50 wt% (purple solid circles). Error bars indicate the minimum and maximum averages calculated with two measurement sets. No error bars are shown if the error is smaller than the size of a symbol. Reprinted from [12].

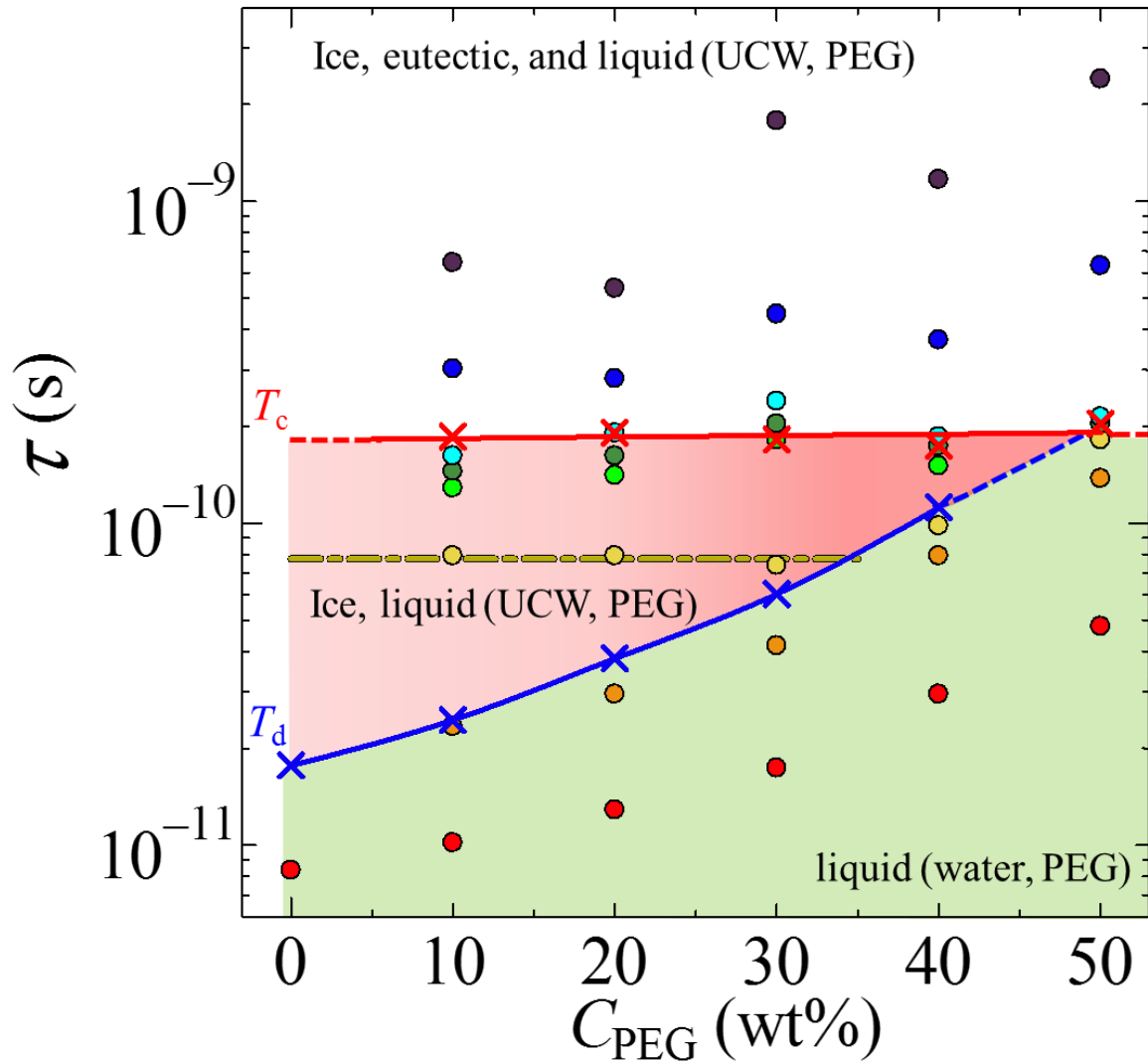


Figure 5.9. Plot of relaxation time, τ , against PEG concentration, C_{PEG} , for the various PEG–water mixtures. The symbols indicate various temperatures: $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (purple solid circles), $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (blue solid circles), $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aqua solid circles), $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (green solid circles), $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (yellow-green solid circles), $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (yellow solid circles), $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (orange solid circles), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (red solid circles), T_c (red crosses), and T_d (blue crosses). The red line is obtained using the least-squares method and the blue line is included as a guide to the eyes. Reprinted from [12].

参考文献

- [1] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-mixture, *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 044901 (2006).
- [2] K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341-351 (1941).
- [3] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara, Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 10079-10087 (2007).
- [4] R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber, The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C, *Chem. Phys. Lett*, **306**, 57-63 (1999).
- [5] S. L. Hanger and T. B. Macrury, Investigation of Phase Behavior and Water Binding in Poly(alkylene Oxide) Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 1559-1571 (1980).
- [6] T. de Vringer, J. G. H. Joosten, and H. E. Junginge, A study of the hydration of polyoxyethylene at low temperatures by differential scanning calorimetry, *Colloid Polym Sci*, **264**, 623-630 (1986).
- [7] J. G. Kirkwood, The Dielectric Polarization of Polar Liquids, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911-919 (1939).
- [8] L. Huang, K. Nishinari, Interaction Between Poly(ethylene glycol) and Water as Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 496-506 (2001).
- [9] N. Shinyashiki, D. Imoto, and S. Yagihara, Broadband Dielectric Study of Dynamics of Polymer and Solvent in Poly(vinyl pyrrolidone)/Normal Alcohol Mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2181-2187 (2007).
- [10] N. Shinyashiki, Y. Matsumura, S. Mashimo, and S. Yagihara, Dielectric study

on coupling constant of lower critical solution of poly (vinylmethylether) in water, *J. Chem. Phys*, **104**, 6877-6880 (1996).

[11] K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, Glass Transition and Dynamics of Polymer and Water in Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 6882-6889 (2016).

[12] M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Dynamics of Uncrystallized Water in Partially Crystallized Poly(ethylene glycol)-Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy, *Polymer Journal*, **49**, 511-518 (2017).

第6章 総括

本研究では誘電分光法を用いて、水溶性合成高分子の1つである PEG の水溶液中の水の分子ダイナミクスに関する研究を行い、下記の研究成果を得ることができた。

本研究では、PEG 水溶液の凍結と融解にともなう水の分子運動に起因する緩和を詳細に調べた。PEG 水溶液の水は、0 °C 以下で氷の結晶だけでなく、PEG との共晶を形成し、さらに氷にも共晶にもならない水も存在した。つまり、「氷に含まれる水」、「共晶に含まれる水」、「液体状態のままのいる水」に分類されることが明らかになった。従来の PEG 水溶液の熱測定からは融解過程における氷や共晶の融解温度、不凍水の合計量から融解の特徴が明らかになっていたが、誘電分光法を用いることで凍結過程と融解過程の両方における水の分子ダイナミクスを明らかにすることができた。さらに、水の緩和の緩和強度の温度変化から、各温度ごとの不凍水量が得られた。また水の緩和時間から、分子運動と氷・共晶形成に関する多くの情報を得ることができた。

本研究では、不凍水の分子ダイナミクスの比較に、PEG 水溶液を含めて 5 種類の高分子水溶液を用いた。しかしながら融解過程における本質的なメカニズムを知るためには、さらに多くの種類の高分子を用いた高分子水溶液の観測が必要である。現在、今回報告した周波数範囲よりも低周波側における PEG 水溶液の誘電分光測定を進めており、PEG 水溶液の氷に起因する緩和が観測されている。今後、PEG 水溶液の氷と共晶の分子ダイナミクスに関する知見が、世の中に提供される。

本研究では、不凍水の分子ダイナミクスの観測により、凝固点以下の温度における不凍水の分子運動、氷の結晶や共晶の形成に関する知見を得ることができた。本研究で得られた成果は物質科学だけでなく、医学や工学の技術革新にとって重要な知見となることが期待される。

【学術雑誌等に発表した論文】

M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of Uncrystallized Water in Partially Crystallized Poly(ethylene glycol)–Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy”, *Polymer Journal*, **49**, 511-518 (2017).

K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of Polymer and Water in Poly(vinyl pyrrolidone)–Water Mixture Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry B*, **120**, 6882-6889 (2016).

宮良政彦, 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による Poly(ethylene glycol) 水溶液の不凍水の分子ダイナミクス”, *東海大学紀要理学部*, **51**, 39-50 (2016).

N. Shinyashiki, M. Miyara, S. Nakano, W. Yamamoto, M. Ueshima, D. Imoto, K. Sasaki, R. Kita, and S. Yagihara, “Dielectric relaxation strength and magnitude of dipole moment of poly(vinyl pyrrolidone) in polar solutions”, *Journal of Molecular Liquids*, **181**, 110-114 (2013).

M. Miyara, Y. Sakuramatsu, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture”, *AIP Conference Proceedings*, **1518**, 300-303 (2013).

K. Sasaki, A. Panagopoulo, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of Water and Hydrated Gelatin in Partially Crystallized Mixtures”, *AIP Conference Proceedings*, **1518**, 288-291 (2013).

佐々木海渡, 宮本陽介, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス”, *東海大学紀要理学部*, **48**, 119-131 (2013).

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, “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”, *東海大学紀要理学部*, **48**, 109-118 (2013).

K. Sasaki, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of water in the partially crystallized gelatin water mixture”, *Journal of Advanced Science*, **24**, 41-44 (2012).

宮良政彦, 中野慎也, 山本航, 上島匡博, 井本大蔵, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “高分子溶液中における高分子の双極子モーメントと溶媒の誘電率との関係”, *東海大学紀要理学部*, **47**, 89-101 (2012).

【会議等における発表】

国際会議(○は発表者を示す)

○ M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of water and ice in poly(ethylene glycol)-water mixtures studied by dielectric spectroscopy”, Micro/Nano Technology Center International Symposium 2017, Kanagawa, August, 2017. (Poster)

○ M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara,

“Dielectric Relaxation of Water and Ice in Partially Crystallized Poly (ethylene glycol)-Water Mixtures”, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Poland, July, 2017. (Poster)

○ M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dielectric study of water in partially crystallized poly (ethylene glycol) water mixtures”, 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Italy, September, 2016. (Poster)

○ K. Sasaki, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Fragile-to-strong transition of water and the glass transition temperature in aqueous mixture”, 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Poland, September, 2014. (Poster)

○ M. Miyara, Y. Sakuramatsu, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture”, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems (SDCS2012), Sendai, December, 2012. (Poster)

○ K. Sasaki, A. Panagopoulou, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of Water and Hydrated Gelatin in Partially Crystallized Mixtures”, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems (SDCS2012), Sendai, December, 2012. (Poster)

○ K. Sasaki, A. Panagopoulou, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics for Partially

Crystallized Gelatin Water Mixture Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”,
15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Osaka (Kinki
University), August, 2012. (Poster).

○M. Miyara, Y. Sakuramatsu, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dielectric
Relaxation of PVP–Water Mixtures about Glass Transition”, The 5th Discussion Meeting
on Glass Transitions (DMGT2012), Sendai, February, 2012. (Short presentation, Poster)

国内学会(○は発表者を示す)

○宮良政彦、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋、
“氷結した Poly(ethylene glycol)水溶液の凍結と融解現象に関する誘電的研究”,
日本物理学会第 71 回年次大会, 宮城, 2016 年 3 月 (Oral)

○宮良政彦、高島いける、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋、
“氷結した Poly(ethylene glycol)水溶液の融解に関する誘電的研究”,
第 53 回高分子と水に関する討論会, 東京, 2015 年 12 月 (Poster)

○宮良政彦、高島いける、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋、
“誘電分光法におけるポリエチレングリコール水溶液の特異な融解現象”,
東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 5 回学術講演会, 神奈川, 2015 年 8 月 (Poster)

○宮良政彦、佐々木海渡、喜多理王、新屋敷直木、八木原晋、
“誘電分光法によるスクロース水溶液の分子ダイナミクス”,
東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, 神奈川 (東海大学), 2015 年 2 月 (Poster)

○佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“ポリビニルピロリドン水溶液のガラス転移に関する誘電的研究”,

日本物理学会 2014 年秋季大会, 愛知 (中部大学), 2014 年, 9 月 (Oral)

○佐々木海渡, 宮良政彦, 高島いける, 大浜巧, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“広帯域誘電分光法による高分子水溶液のガラス転移と氷結 II”,

東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 1 回学術講演会, 神奈川 (東海大学), 2013 年 9 月 (Poster)

○佐々木海渡, 宮良政彦, 高島いける, 大浜巧, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“広帯域誘電分光法による高分子水溶液のガラス転移と氷結 I”,

東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 1 回学術講演会, 神奈川 (東海大学), 2013 年 9 月 (Oral)

○佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス”,

12 SAS Intelligent Symposium, 東海大学湘南校舎, 2012 年 11 月 (Poster)

○宮良政彦, 中野慎也, 上島匡博, 井本大蔵, 山本航, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“高分子溶液中の高分子の緩和強度および双極子モーメントと溶媒の誘電率との関係”,

日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山, 2011 年 9 月 (Poster)

○宮良政彦, 中野慎也, 上島匡博, 井本大蔵, 山本航, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,

“広帯域誘電分光法によるポリビニルピロリドン-アルコール溶液の緩和現象”,

第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 2011 年 5 月 (Poster)

○宮良政彦, 中野慎也, 上島匡博, 井本大蔵, 山本航, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋

“高分子アルコール溶液中の高分子とアルコールの誘電緩和”,

日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟, 2011 年 3 月 (Poster)

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたりまして、研究活動を指導していただきました東海大学理学部物理学科教授の新屋敷直木先生に心からお礼を申し上げます。実験で得たデータを確実に信頼のあるデータにしていく大切さを学びました。研究に関して、何も分からない私を実験、解析、学内発表、学会発表、論文執筆と様々な場面できめ細かな助言をして下さり感謝しております。また国内学会での発表、国際会議での発表、論文執筆など様々なチャンスを頂き、そのチャンスを生かし、自分自身を成長させることができました。

東海大学理学部物理学科教授の山口滋先生に深く感謝します。研究の場面だけでなく、学部生時代から教職課程においても指導して下さい、ありがとうございました。また研究を進める際に有意義なご討議をしていただいた東海大学理学部物理学科教授の八木原晋先生に深く感謝いたします。八木原先生の研究に関するお話しで、多くのことを学ぶことができました。東海大学理学部物理学科教授の喜多理王先生に深く感謝いたします。私自身の研究への有意義なディスカッションと学内発表での質問・コメントは忘れません。学部生のときの指導教員でもあり、日々の学生生活での多くのアドバイスを頂き、充実した学生生活を送ることができました。また私自身の研究内容だけでなく、研究室での研究生活、TA など様々な場面で支えて下さり、ありがとうございました。

そして私の研究に関して幅広く協力して下さった東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター特定研究員の佐々木海渡氏に深く感謝します。学会発表や論文執筆などで、一緒に取り組めたことを嬉しく思います。そして私自身の研究を大きく進めることができました。最後に研究を行うにあたり、日々の大学生活・研究生活を支えていただいた八木原研究室、新屋敷研究室、喜多研究室の皆様、東海大学関係者の皆様に心から感謝いたします。有意義で充実した良い大学・大学院生活を送ることができました。