

ガラス分子と結晶化



京都市芸繊維大学名誉教授

大田 陸 夫

結晶が融解すれば液体になるので、液体は結晶原子がバラバラになったものと考えがちである。結晶のポテンシャル曲線をあたりに描く。原子はポテンシャルの極小の位置にあるが、十分に熱エネルギーを加えるとポテンシャル曲線をのぼりつめ、融点において結合が切れる。これが通常の融解のシナリオである。ポテンシャル曲線からすぐわかることであるが、結合を切断するには、原子間距離を2倍以上ひき離さなければならない。石英ガラスは体積が結晶（クリストパライト）より約6%大きいから、結晶を等方的に2%引き延ばした勘定になる。これだけの延伸ではとうてい、結合は切れないはずである。体積弾性率はポテンシャルの曲率に比例する。石英ガラスの体積弾性率は結晶（ α 石英）より3%低い。ポテンシャルの形がガラスは結晶よりやや緩やかであることを物語る。エンタルピーやエントロピーそれに熱膨張などポテンシャルに直接関係する熱力学関数もガラスと結晶で異なる。ガラスは結晶体の単なる膨張体ではなく、結晶と異なるポテンシャルをもつものである。

加熱するとやわらかくなり、冷却するとかたくなる性質を熱可塑性という。熱可塑性を示すものにガラスと熱可塑性樹脂がある。おなじく合成樹脂のなかまに熱硬化性樹脂または重合性樹脂ともいわれるものがあるが、熱可塑性がない。熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のちがいは、前者が鎖状の高分子からできていて、力をくわえると非結晶性部分が塑性変形するのに対し、後者は架橋された3次元網目高分子からできていて塑性変形しない点である。このことからガラスは鎖状高分子からできていると想像できる。

曳糸性とは簡単にいうと、液体が糸を曳く性質のことである。ゾル液には曳糸性を示すものと示さないものがある。粘度には関係しない。ゾル分子が鎖状であれば糸が曳ける、球状であれば糸が曳けないといわれる。ガラスの曳糸性はガラス繊維の製造につかわれている。曳糸性からだけでもガラスは鎖状高分子であるといいたい。

ガラスから大きな結晶をつくり、X線回折やラマン散乱などによって結晶の構造をしら

べて、ガラスの構造を推定する方法が多くとられてきた。単に近接構造を調べるのはこれでもいいかもしれない。タンパク質は一次構造から四次構造までの複雑な立体構造をとり、種々の生体機能を発揮するが、立体構造と機能との関係が多く知られていないために、タンパク質の結晶化が研究される。結晶化におよぼす環境の効果をしらべるには意味のある方法であるらしい。ガラスについては動径分布関数から3次元網目構造モデルが提案されている。連続網目構造の静的モデルであるが、熱可塑性はどうして説明できるのか。鎖状高分子がからみあったガラス構造の方がわかりやすい。

熱可塑性があらわれるにはガラスが結晶化してはならない。合成樹脂の熱可塑性は非結晶性の領域において起きることは先にのべた。融液を冷却してガラスを得る目安は臨界冷却速度であるが、小さい臨界冷却速度をもてば大きいガラス化能力またはガラス化傾向をもつといえる。 B_2O_3 ガラスや SiO_2 ガラスは結晶化しにくい。これらのガラスの臨界冷却速度は小さすぎて実験室では測定することができないが、液相粘度（融点における粘度）との経験式を用いて推定することができる。 B_2O_3 の臨界冷却速度はおよそ $10^{-14}^{\circ}C/秒$ と推定できた。融点 $453^{\circ}C$ から T_g 点 $300^{\circ}C$ まで温度を下げるには数億年かかるのである。液体から結晶への転移がおこりにくいために常識的にはまず原子の拡散速度がおそいこと、そして両者の構造がはなはだしく違うことが重要である。液相と結晶相の分子構造のちがいは融解エントロピー ΔS_f が大きいほど大きい。一方で融解熱 ΔH_f （融解エンタルピー）も大きいほうがいい。この結果は大きい界面エネルギー σ として表れる。しかし、両者の自由エネルギー差 $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$ は融点においては等しいが、過冷却の温度域では小さいほうが好ましい。

SiO_2 や B_2O_3 のようなガラス形成能力の大きい物質は上の条件を満たしていなければならず、液体の分子形は結晶体からは想像できないくらい異なっているのもいいのである。 SiO_2 は4面体構造を保ちながら、鎖状分子を描くことができる。 B_2O_3 にしても3角形をふくむ鎖状分子を描くことができる。水は室温でも H_2O 分子20個ほどからできているクラスターを作っており、低温では非晶質氷をつくることができる。ある種の金属液体（たとえば硼素をふくむ鉄合金）は、B-Fe三角プリズムの局所構造を作っており、 $10^{-2} \sim 10^2^{\circ}C/秒$ のゆっくりした冷却でも金属ガラスになるといわれる。スパッター法は超急冷法の1種とみなされるが、 Al_2O_3 はスパッター法によって非晶質膜になるので、 Al_2O_3 融液はなんらかの分子クラスターを生成していると想像される。ガラスポテンシャルはこれら鎖状分子または分子クラスターの間にはたらくポテンシャルのことである。

ガラス融液の温度を下げてゆくと順次鎖状分子が重合すると考えるならば、温度降下とともに過冷却液体の体積が低下する。ガラス転移温度 T_g に近づくと自由体積が減少し、緩和時間が長くなるので重合反応が凍結される。体積変化も T_g 以下で凍結される。

以上、ウソかマコトか分からないはなしを書いた。ガラスを追っているうちに液体ポテンシャルという未知の世界に入りこんでしまった感じである。