

## 窓ガラスは流れる？

川上 洋司 (かわかみ ひろし)



所属：工学研究科機械物理系専攻

専門分野：高分子レオロジー、機械材料学

趣味：金継と蒔絵、35 と 120 と 4x5 と最近 8x10、大腸菌と黄色ブドウ球菌の培養

日常生活でよく見かける窓やコップに使われている無機ガラス、あれは固体でしょうか液体でしょうか？水は？普通の感覚の人は“ガラスは固体、水は液体”と答えます。どうして？ガラスは硬くて水は柔らかいから。でも水泳の飛び込みで腹打ちをすると痛い！ということは水だって硬い？あの瞬間だけ水が氷になっている？そんなことはありません。初めの問いに対して、一部の変った人はガラスも水も液状であり、ともに流動すると答えます。

気体では、その構成要素（分子や原子）は相互に作用する力を振り切り、空間中を自由に運動しています。気体を冷却していくと、この力を振り切ることができなくなり構成要素が凝集し、液状になります。液状では相互に作用する力があまり強くないため、構成要素はそれぞれの運動には影響を及ぼしあいますが構成要素の位置関係には影響を及ぼしあいません。そのため、液状にある物質は流動することが可能です。この様な状態にあるものを無定形といいます。

さらに温度が低下すると、構成要素間に相互作用する力が強くなり、構成要素は相対的な位置（の時間平均）を変えにくくなります（凝固）。このとき、構成要素は Helmholtz の自由エネルギーが低い安定した配置になろうとします。そのような構造は周期性のある構造、すなわち結晶です。その構造が結晶である物質は自由エネルギーの低い平衡状態にあります。結晶の構成要素間の距離は液状での値と異なるため、液状から結晶へ変化するときには体積は不連続に変化します（Fig. 1 の経路 b）。Figure 1 には結晶化により体積は不連続に減少するように描きました。多くの物質ではこのように不連続に減少します。水（ $H_2O$ ）は凍るときに体積が増加します。液状の  $H_2O$  分子には特殊な分子間引力（水素結合力）が作用しています。凝固するとき  $H_2O$  分子はより自由エネルギーの低い周期的な構造（結晶）になります。このとき、 $H_2O$  分子は水素結合を断ち切るため、結晶の分子間距離は液状でのそれよりも長くなります。この様にして  $H_2O$  分子は凍ると体積が増加します。じつは  $H_2O$  はありふれた物質であり、生命にとって必要不可欠な物質ではありますが、同時に変わった性質を多数有した非常にユニークな物質です。

ところで、どんな物質でも凝固するときに結晶、すなわち周期性のある自由エネルギーの小さい配置になることができるのでしょうか？たとえば、野球のボールを段ボール箱に詰

めると、周期的な配置に詰め込むことができます。もっといびつな形をしたもの、例えば、魚では? M.C. Escher なら出来るかも知れませんが、普通の人には魚を周期性のある配置に詰め込むことは困難です。このような物質として窓にはめられている無機ガラスがあります。無機ガラスは高温では水のようにしゃぶしゃぶになり流動します。しゃぶしゃぶの無機ガラスを冷却していくとドロドロになり流動する速度が遅くなります。(ドロドロの度合いを専門用語では粘度とか粘性といい、物質の流れにくさを表します。) さらに冷却を続けると、我々の時間スケールでは全く流動しなくなり、人間の力では変形させることが出来なくなります。この時、無機ガラスの構成要素は結晶化しているのでしょうか? 無機ガラスの構成要素は非常にいびつな形をしているため、自由エネルギーの低い周期性のある状態(結晶)へ配列するには無限に長い時間を要します。有限の速度で冷却すると、構成要素が結晶の配置への移動を完了する前に、移動することが出来なくなってしまいます。このようにして室温付近での無機ガラスには流動状態にあったときの構造が凍結されています。液状での構造が凍結されるため、体積は連続的に変化します (Fig. 1 経路 a)。

同じ現象は普通の方法で冷却したときには結晶化する物質を融点よりも高い温度から非常に速い速度で冷却することによっても起こります。どのくらい速いかというと、例えば、Au-Si 系合金では  $10^6 \sim 10^7$  K/s です。冷却され液状から結晶に変化する時、それまで無秩序に配列していた構成要素はある周期的な配置に移動する必要があります。この移動は拡散によって起こります。構成要素の拡散による周期的な配置への移動が完了する前に構成要素が動くことができなくなるほど高速度で冷却することにより、液状での構造を凍結する事ができます。

液状での構造が凍結された状態は無定形、非晶性、アモルファスもしくはガラスとよべれます。(実際には液状から過冷却液体を経てからアモルファスになります。(Fig. 1 経路 a)) 無定形などと呼ばれる構造は、自由エネルギーが低く安定な平衡構造に変化しようとした構造が、自由エネルギーの高い液状の構造のまま凍結されたため、その構造は非平衡状態です。非平衡状態にあるアモルファスを放置しておくとき非常に長い時間をかけて平衡状態である結晶に向かって変化します。この変化を構造緩和といいます。

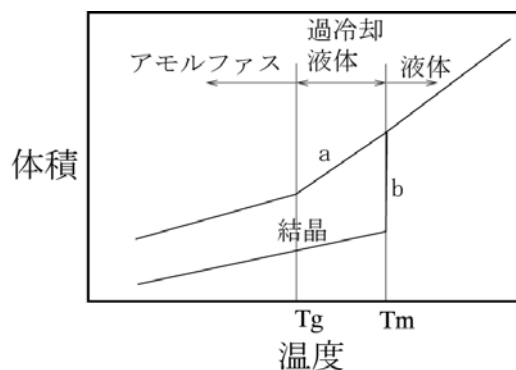


Fig. 1 液状からの冷却過程における体積の変化

先に述べたように室温付近での無機ガラスはアモルファスです。アモルファスは液状の構造が凍結されているので、粘度は非常に高いためにゆっくりではありますが、流動することが出来ます。流動するのが遅いため、感覚的には変形しないように思われ、普通の感覚の人は窓ガラスは固体だということです。一方、それを構成する要素の配置に注目する人は窓ガラスは液状だといいます。このような事は水にも当てはまります。水は粘度の小さい物質ですから、ゆっくりと水に入ると、水は流動して形を変えることができ、結果として小さい抵抗しか受けません。しかし、飛び込みで腹打ちした時のように衝撃的に水の中に突っ込もうと

すると、水は流動して変形することが出来ないので大きな抵抗を受けます。このため、あたかも水が固体であるかのように感じます。急冷するとガラス化する例や衝撃的に水に突入すると水が硬くなる例から分かるように、ガラス化はその現象が起こるスピード、すなわち時間のスケールに大きく依存します。

かなり前、ヨーロッパで奇怪な現象が報告されるようになりました。それは、強い風が吹いていたわけでもなく、何かぶつかったわけでもないのに教会のステンドガラスが突然割れるのです。このような現象がヨーロッパ中で起こり始めました。その原因は長い間不明でした。ある人が割れたステンドガラスが作られた年代を調べたところ、割れたステンドガラスは教会にステンドガラスが用いられるようになった最も初期の時代に作られたものであることが分かりました。ガラスは無定形、すなわち非常に粘度の高い液体であるため、長い時間をかけて変形します。窓枠に固定されたステンドガラスも非常にゆっくりと流れて変形し、ついには窓枠の形に収まることができなくなり割れたのです。

無機ガラス以外にも、いびつな形をしているため、周期的な配置に収めることが難しい物質があります。高分子がそれです。高分子は炭素が共有結合により連なった骨格（主鎖）にいろいろな枝葉がついた大きな分子です。C-C 共有結合の結合角は自由な角度をとることができず、隣り合う3つの結合した炭素がなす角度はおよそ  $110^\circ$  です (Fig. 2)。この主鎖には枝葉（側鎖）が共有結合しています。枝葉が多数伸びており、しかも C-C 結合が曲がりにくいいため、高分子は秩序だった配置になることが困難です。高分子はこの様な構成要素が集まっているので無定形（非晶性）のものが多くあります。結晶性高分子というものもあります。結晶性とは呼ばれますが、全体が結晶化しているわけではありません。結晶化している部分の割合は高くても 80%程度で、残りの部分是非晶性です。

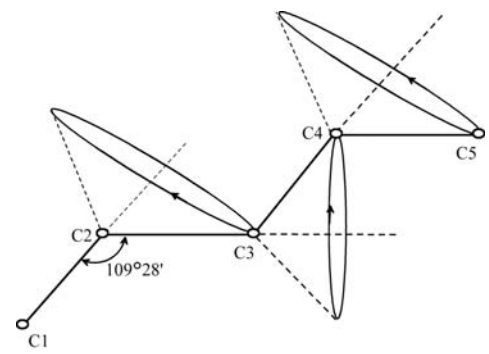


Fig. 2 高分子鎖のセグメント

### ガラス状高分子の大変形挙動

以前、私はガラス状高分子のレオロジーについて研究を行っていました。研究成果をご紹介する前に、少し予備的なお話をします。

### エントロピー的な力とエネルギー的な力

熱力学によると等温環境下で変形された物体に作用する力  $f$  は次のようにあらわされます。

$$f = \frac{\partial U}{\partial l} \Big|_T - T \frac{\partial S}{\partial l} \Big|_T$$

ここで、 $U$  は変形により物体内部に蓄えられたエネルギー、 $S$  は物体内部のエントロピー、 $l$  は物体の長さ、 $T$  は温度、をそれぞれあらわします。この式の右辺第 1 項は物体を変形させるには長さが変化したときに生じる”エネルギーの増加分  $\partial U$  を長さの変化量  $\partial l$  で除した分”だけ力を要することを、第 2 項は同様に”エントロピーの減少量（マイナスがついて

いるので)  $\partial S$  を長さの変化量  $\partial l$  で除した値にそのときの温度  $T$  を乗じた分”だけ力を要することを示しています。これらの力をここでは、それぞれの力の源に基づいて、エネルギー的な力とエントロピー的な力と呼ぶことにします。

ところで、エントロピー  $S$  とは何でしょうか?統計熱力学では

$$S = k \ln(W)$$

と表されます。ここで、 $k$  はボルツマン定数 (ガス定数  $R$  をアボガドロ数で除した値)  $W$  はとりうる場合の数です。とりうる場合の数とは、例えば、学生が教室で着席するとして、その席順は何通りあるかがとりうる場合の数です。すべての学生の席が決まっているのであればとりうる場合の数は  $W=1$  です。任意に着席することが認められているのであれば、学生数を  $r$ 、席の数を  $n$  として、とりうる場合の数は  $W=nPr$  です。このようにエントロピーは乱雑さもしくは不規則性を表し、乱雑であればある程、不規則であればある程エントロピーは大きくなります。そして熱力学の第2法則によると世の中はエントロピーが大きくなる状態へ向けて自発的に変化します、言い換えるとより乱雑な状態へ向けて変化するということです。したがって、エントロピー的な力とは”乱雑さを小さくする”のに必要な力です。

例えば、実験室はほっておくと散らかっていきます。これは自然界はエントロピーの大きい状態に向けて自発的に変化することの現れです。(だから実験室を散らかるに任せておけると言っているのではありません。実験室の整理整頓を怠っては正確な実験結果を得ることはできません。)散らかっている実験室を整理整頓する、言い換えるとエントロピーの小さい状態にするには大変な努力が必要です。この整理整頓に必要な力がエントロピー的な力です。ガラス状高分子の変形を考える上でこのエントロピー的な力は無視できない効果を発揮します。

そろそろ私の研究成果について紹介しようと思うのですが、スペースがなくなりました。それについてはまたの機会に。(網目状ガラス状高分子を対称とし、大変形メカニズムや構造緩和について調べていました。)

” Enjoy Science!”

雑記

ステンドガラスの話は高校の物理の先生がなさった雑談です。この話を聞いたときは’それがどうしてん?’としか思わず、長い間忘れていました。その後、本学に助手として赴任し、所属した機械設計および繊維機械講座(当時)で南齋先生、吉岡先生が取り組んでおられた研究テーマが高分子ガラスのレオロジーでした。しばらくすると私もこのテーマにのめりこんでいました。

”World goes a strange way.”

謝辞 高分子ガラスの研究を行うに際し、工作技術センターの機械部門、ガラス部門および工作室の技術職員の皆様からの御協力なくしては行うことが出来ませんでした。ここに記し感謝の意を表します。高分子ガラスのレオロジーを楽しむにあたり、本学名誉教授南齋征夫先生と准教授吉岡真弥先生および学生諸君には多くのことを教わりました。この場をお借りして御礼申し上げます。また、今回 Fabrica への執筆を強力に薦めてくださった工学研究科電子情報系専攻准教授金大貴先生に御礼申し上げます。