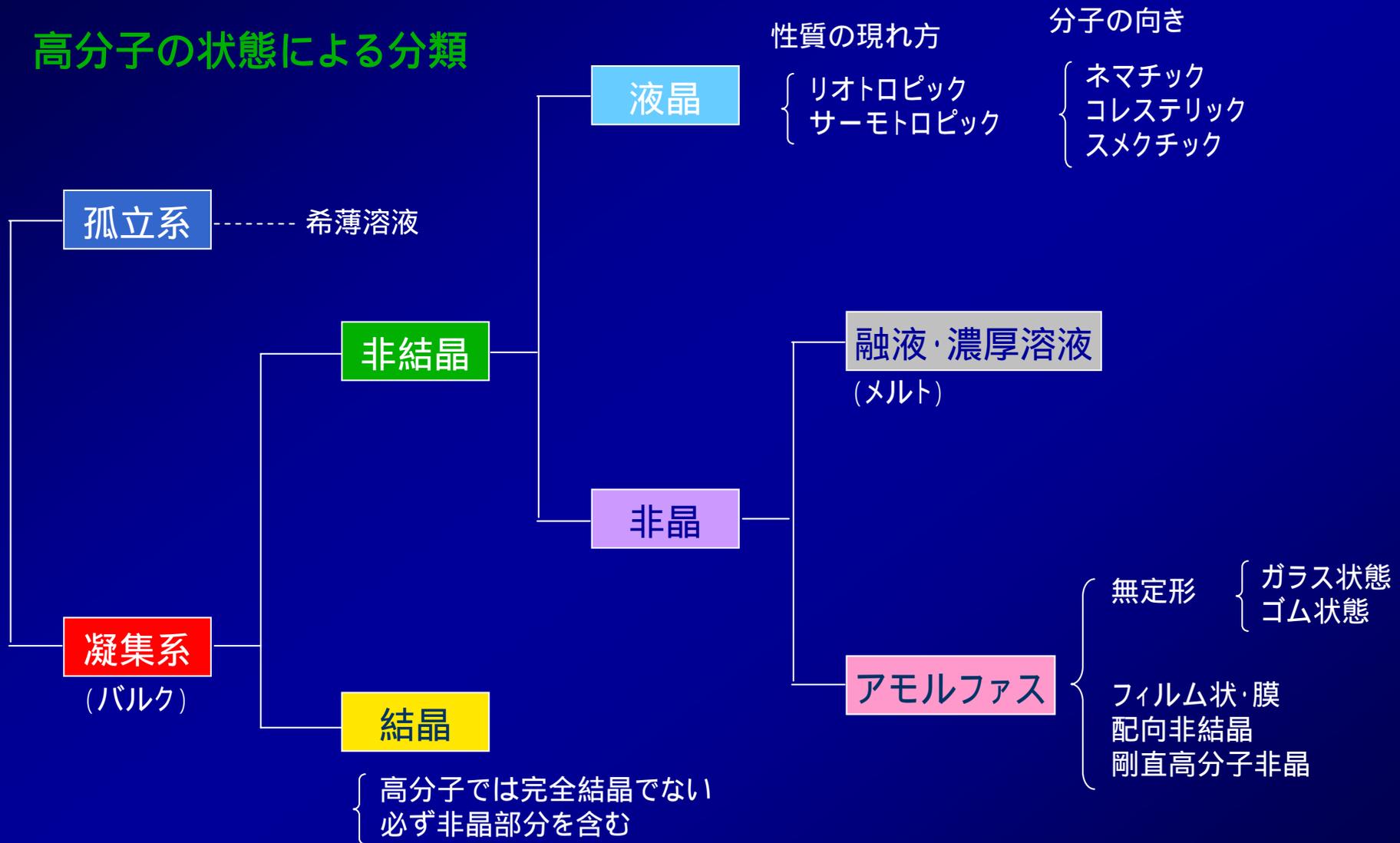


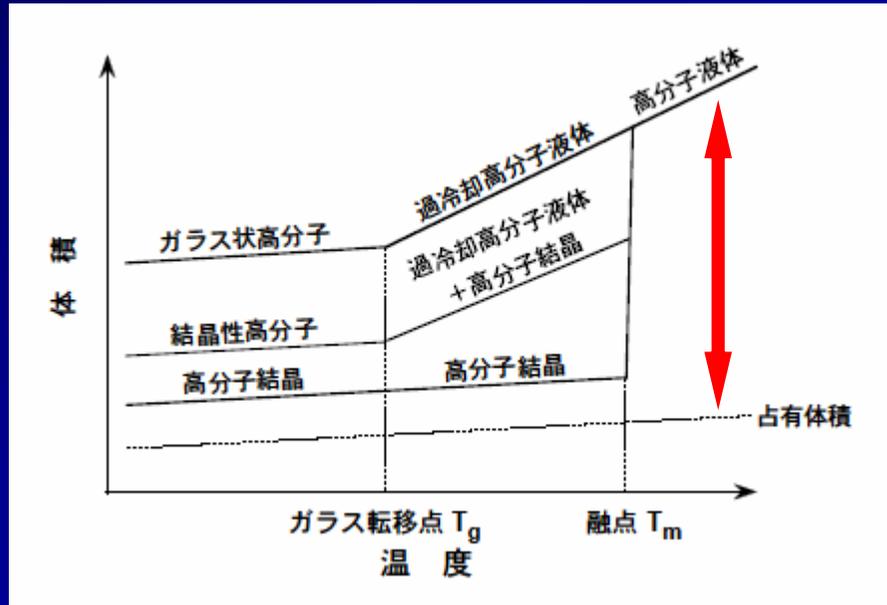
高分子の固体物性

高分子の状態による分類



高分子の形態変化と体積

高分子材料の温度変化に対する体積変化の様子



物質が実際に占める体積と
占有体積との差
自由体積

占有体積

原子半径などから計算される
空間を占有している体積

物理的に重要な2つの温度

ガラス転移温度 T_g & (平衡)融点 T_m

熱力学における相転移

一次相転移(融解・結晶化)・・・潜熱の出入りを伴う

体積 V やエンタルピー H が不連続に変化

化学ポテンシャル μ (Gibbs自由エネルギー G)は連続に変化

二次相転移

定圧熱容量 C_p や熱膨張率 α が

不連続に変化する

ガラス転移はどちらに分類？

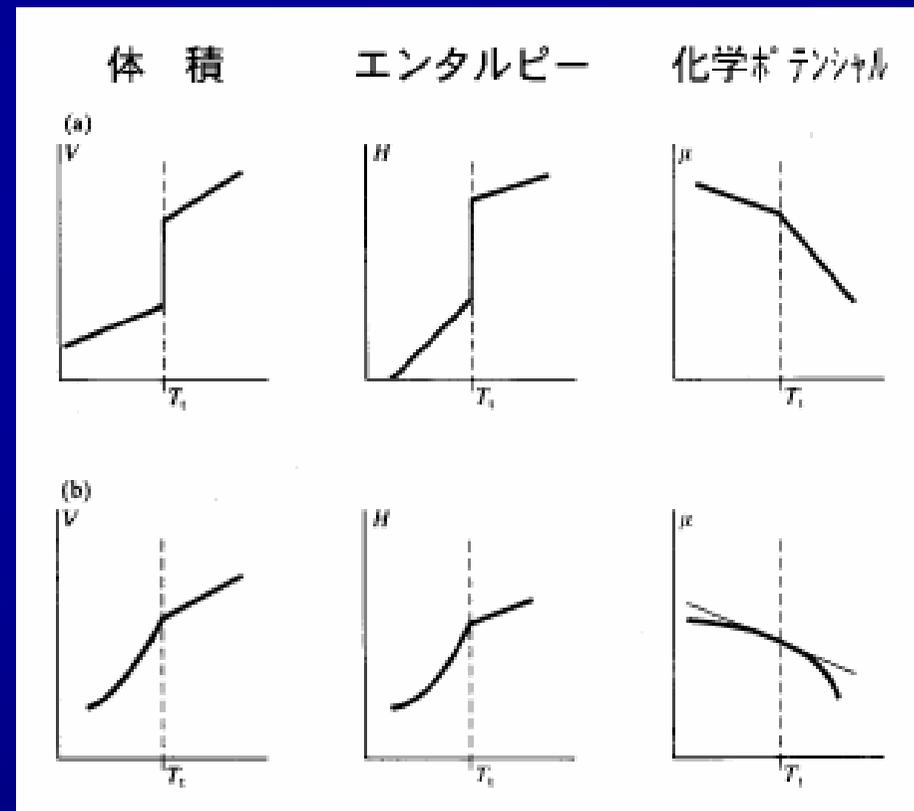


熱力学的転移ではなく、緩和現象。

自由体積の変化を伴った

ガラス状態から液体状態への変化。

ただし、まだ不明な点も多い



様々な高分子の融点とガラス転移温度

高分子	T_m^\dagger [K]	T_g [K]
ポリ1-ブテン	411	249
ポリクロロフルオロエチレン	493 (497)	318
● ポリエチレン	415 (418.5)	148, 243
ポリ4-メチル-1-ペンテン	522	302
● ポリプロピレン	449 (469)	253~263
ポリテトラフルオロエチレン	603	160, 400
ポリアクリル酸エチル		249
ポリアクリル酸メチル		279
ポリアクリル酸プロピル		225
ポリメタクリル酸エチル <i>syn</i>		393
<i>iso</i>		285
ポリメタクリル酸メチル <i>syn</i>		388
<i>iso</i>	433	318
● ポリスチレン	523	373
ポリアクリル酸		360
ポリアクリロニトリル	599	378, 433
ポリ酢酸ビニル		301
● ポリビニルアルコール	540	358
ポリ塩化ビニル	546	354
6-ナイロン	501	320~350
6,6-ナイロン	538	330~370
● ポリエチレンテレフタレート	543	342
ポリプロピレンオキシド		198
ポリジメチルシロキサン		150
トリアセチルセルロース	579	378, 430
トリニトロセルロース	697	333

† () 内の値は平衡融点 T_m° [K]

材料設計は T_g と T_m 両方を考える必要がある。

例: ポリプロピレンとポリ乳酸

PP: $T_g=260$ K, $T_m=450$ K

PLLA: $T_g=330$ K, $T_m=450$ K

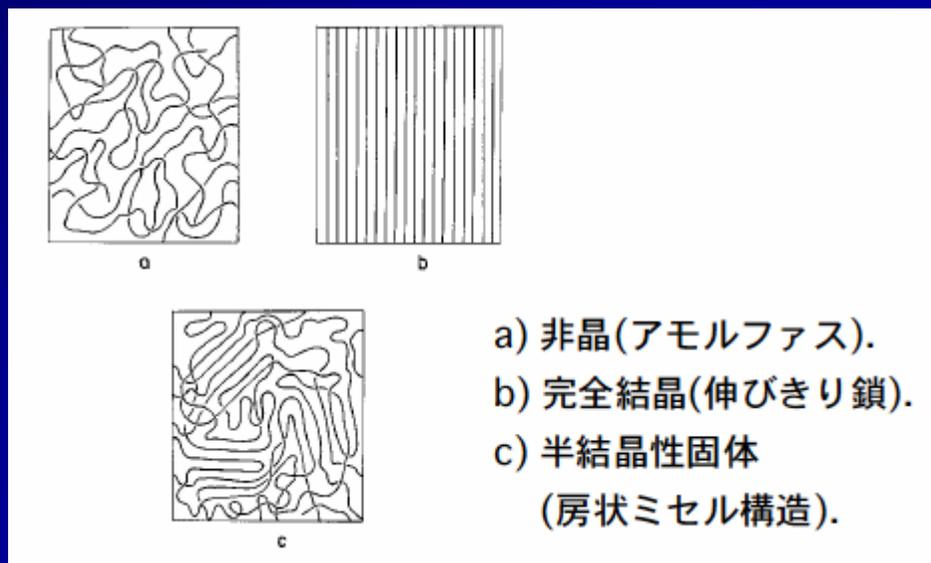
融点だけ比較すると、大差なし。
PLLAは T_g が室温以上なので、
室温において非常に脆い。



高分子の結晶の真の姿とは？

“経験的に知られていたこと”

固体中に見られる高分子微結晶のサイズは
高分子の長さ(分子量)に比べて小さい



房状ミセルモデル

束状になった結晶相と
それを結ぶ非晶の部分

→ Floryらが提唱

本当にこのモデルで正しい？

高分子の単結晶 (Kellerらの発見)

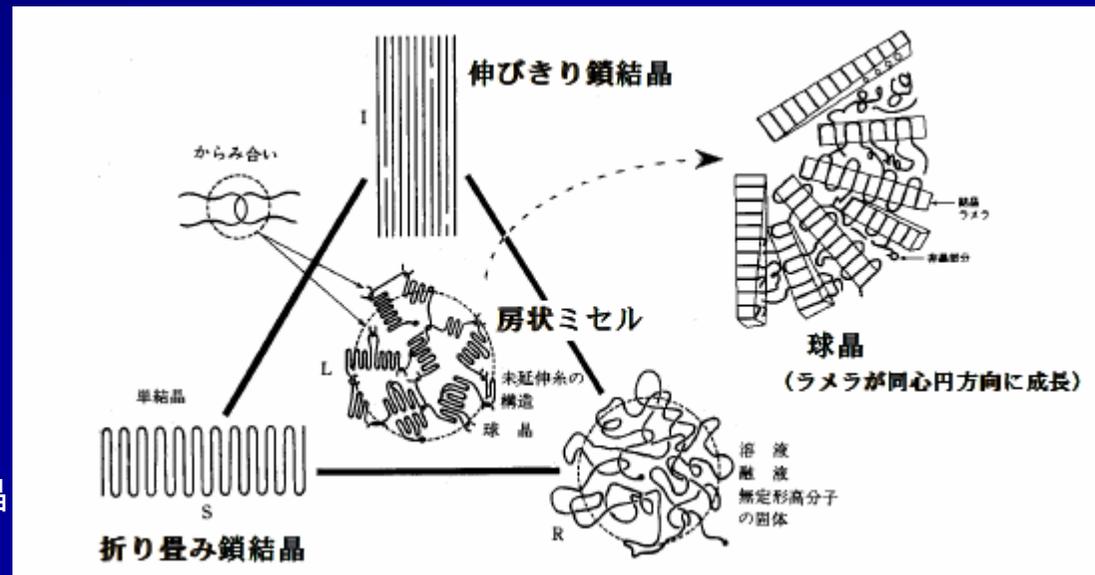
分子鎖は折りたたまれて結晶化する！！



“折りたたみ鎖単結晶”の発見

高圧下 $P \sim 0.4 \text{ GPa}$
厚さ = 数 μm

常圧下
板状結晶: ラメラ結晶
厚さ = 数 10nm



ランダムコイル

高分子の結晶化は、絡み合いを解消して
結晶格子上へ分子鎖が配列する過程



結晶化しやすい or しにくい高分子

分子の構造に強く依存

対称性、屈曲性、立体規則性

典型的な結晶性高分子

ポリオレフィン類

ポリエチレン 非常に対称性の高い高分子

アイソタクチックポリプロピレン 立体規則性が高いほど高結晶性

ビニルポリマー類

シンジオ or

アイソタクチックポリスチレン アタクチックは結晶化しない

縮合系高分子類

PET、ナイロン、PCL etc...

他にも数多くの結晶性高分子がある

全高分子の約6割が結晶性



あと2回の学習内容

- ・結晶化の熱力学(平衡融点測定法)
- ・高分子結晶の様々な形態観察法
 - ・透過or走査型電子顕微鏡(TEM or SEM)
Transmitted or Scanning Electron Microscopy
 - ・原子間力 or 走査プローブ顕微鏡(AFM)
Atomic Force Microscopy (Scanning Probe Microscopy)
 - ・偏光顕微鏡(複屈折)
Polarizing Optical Microscopy (Birefringence)
 - ・X線回折(散乱)法
X-ray Diffraction (scattering)
- ・高分子結晶の示差走査熱量(DSC)測定



期末試験の一部としての課題

透過 or 走査型電子顕微鏡 (TEM or SEM)
原子間力 or 走査プローブ顕微鏡 (AFM)
偏光顕微鏡 (複屈折)
X線回折法 (散乱法を含む)

学籍番号末尾2桁を4で割った余りが	
0のもの	の課題
1のもの	の課題
2のもの	の課題
3のもの	の課題

以上4種の高分子の結晶観察法のうち、上記ルールに従ってその1つについて**英語の科学論文**から、それぞれの測定を最も端的に表した**図を1つ引用・貼付**して、**測定法の原理の詳細と得られた結果を端的に説明**し、A4レポート用紙1枚(片面のみ)にまとめること。
引用した論文の出典を明らかにすること。
期末試験当日に答案用紙とともに提出すること。
期末試験の得点のうち、このレポートが最大50点分を占めるものとする

