

高分子の熱的性質: 融点とガラス転移点①

ギブズ自由エネルギー G は一般に

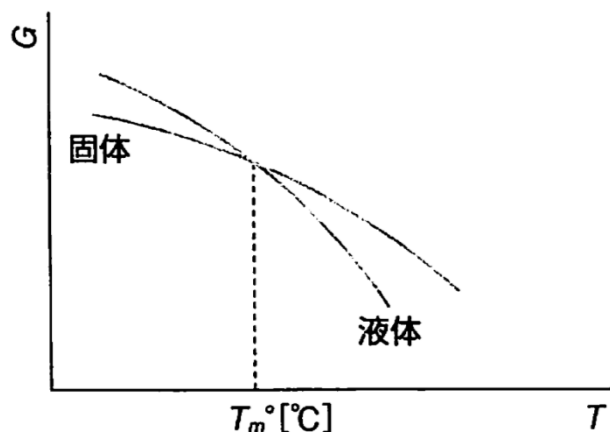
$G = H - TS$ (H : エンタルピー, T : 絶対温度, S : エントロピー)

と表すことが可能

物質の固体および液体状態間での

ギブズ自由エネルギー差を ΔG とすると

融点 T_m においては $\Delta G=0$ となるため、以下が導かれる



ΔH を大きくする要因

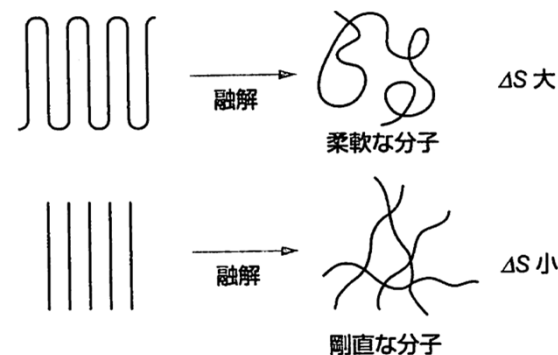
= 主に分子間相互作用の大きさ

- ・主鎖に直接結合した置換基
- ・双極子モーメント
- ・鎖間での水素結合

ΔS を小さくする要因

= 主に融解前後での分子の自由度

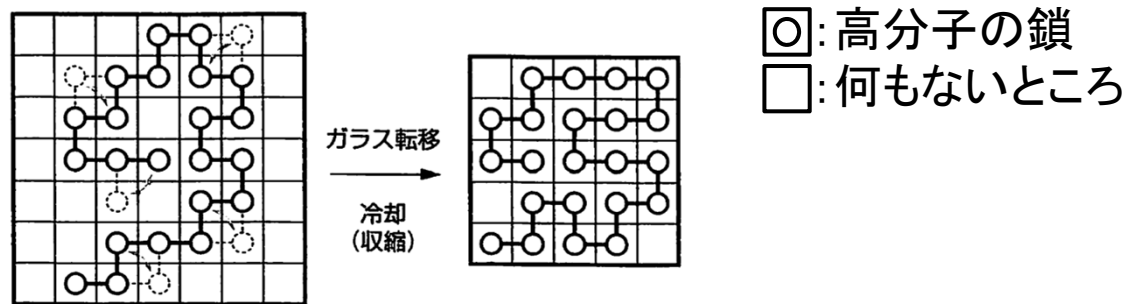
- ・主鎖内部のベンゼン環 = 主鎖の剛直性
- ・分子量増大



高分子の熱的性質：融点とガラス転移点②

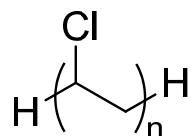
ガラス：

自由体積理論に基づくガラス転移の説明

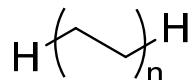


自由体積が全体の体積に対して一定以下の割合(0.025)になるとガラス転移する

融点とガラス転移点の関係(経験則)



繰返し単位の対称性が低いもの：



繰返し単位の対称性が高いもの：

主要な高分子の T_g と T_m

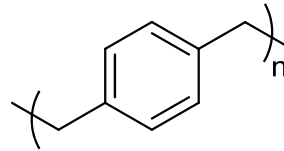
表6-1 主要高分子のガラス転移温度と融点

ポリマー名	T_g (°C)	T_m (°C)
ポリエチレン (PE)	-80	139
ポリオキシメチレン (POM)	-68	182.5
脂肪族ポリエステル (ポリ-ε-カプロラクトン)	-60	60
ポリプロピレン (PP)	-19	183 (アイソタクチック)
ポリ塩化ビニリデン (PVDC)	-17	198
ポリアクリル酸メチル	10	—
ポリメタクリル酸ブチル	21	—
ポリ酢酸ビニル (PVAc)	29	—
ポリメタクリル酸プロピル	35	—
脂肪族ポリアミド (ナイロン6)	50	225
脂肪族ポリアミド (ナイロン6,6)	53	267
ポリメタクリル酸エチル	65	—
ポリエチレンテレフタレート (PET)	69	270
ポリ塩化ビニル (PVC)	83	285
ポリアクリロニトリル	85	317
ポリビニルアルコール	99	258
ポリスチレン (PS)	100	240 (アイソタクチック)
ポリメタクリル酸メチル (PMMA)	105	—
ポリ-α-メチルスチレン	165	—
ポリ-p-キシリレン	280	—

主鎖の置換基の影響例:

主鎖内部のベンゼン環の影響例:

双極子モーメントの影響例:



主鎖のベンゼン環 + 双極子モーメント or 水素結合 = T_g, T_m の上昇 = 耐熱性高分子

種類	構造式	T_g (°C)	T_m (°C)
ポリアミド (PI)		410	>500
ポリベンゾイミダゾール (PBI)		427	>500
ポリベンゾオキサゾール (PBO)		328	>620
ポリパラフェニレン テレフタルアミド (ケブラー)		345	>500

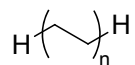


ケブラー繊維による
防刃・防弾Tシャツ

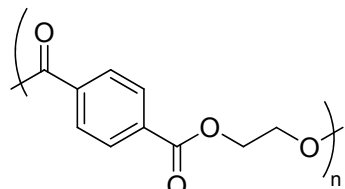
ケブラー繊維の水素結合

高分子の熱的性質に関する例題

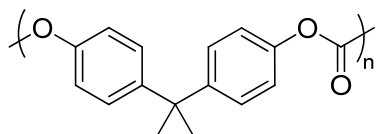
問 以下の高分子をT_gの高低を予測し、低い順に並べよ。その理由も述べること。



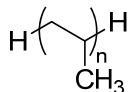
ポリエチレン



ポリエチレンテレフタレート



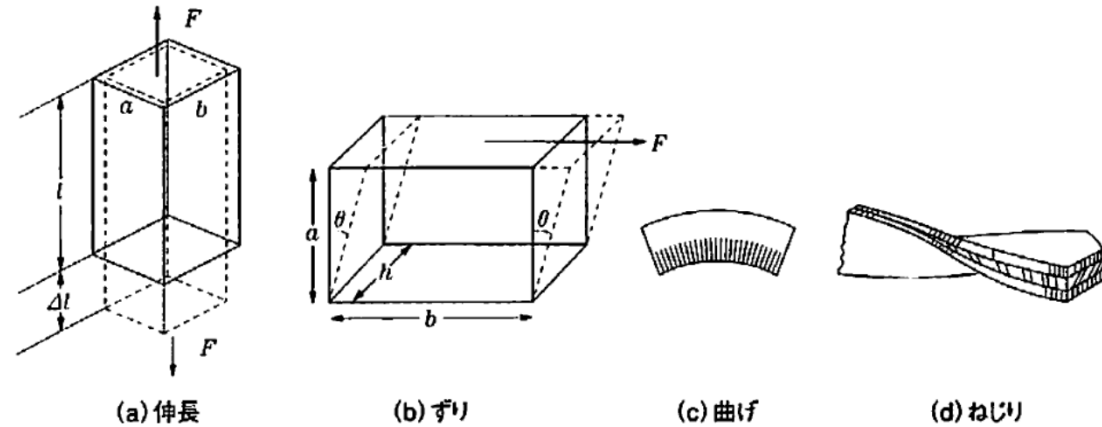
ポリカーボネート



ポリプロピレン

高分子の力学的性質：粘弾性とゴム弾性

外力と変形

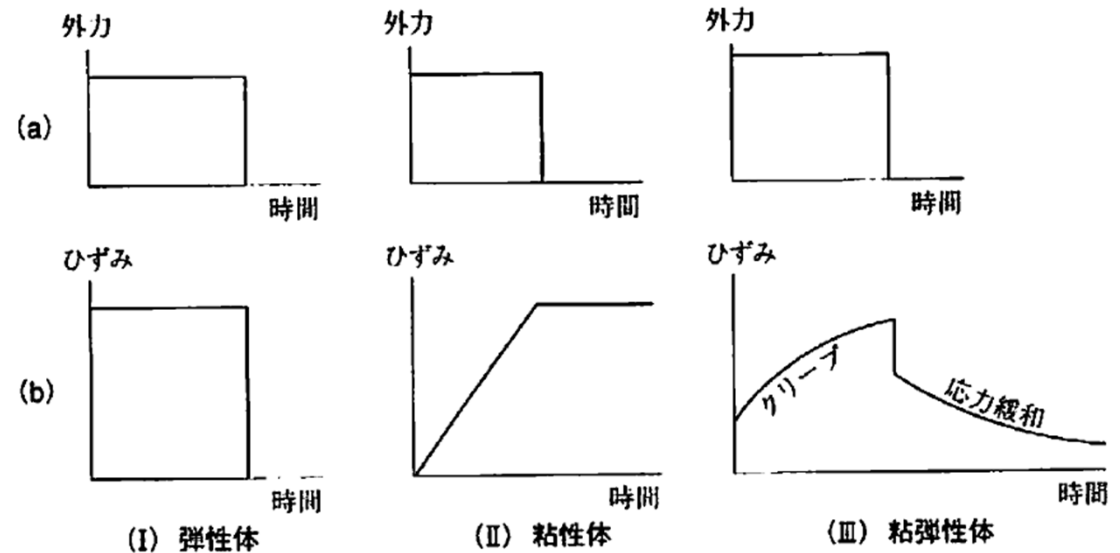


弾性体・粘性体・粘弾性体

弾性：外力により変形し、外力を取り除くとすぐに元に戻る性質
例：

粘性：外力により流動を開始し、外力を取り除いても元に戻らない性質
例：

粘弾性：粘性と弾性を併せ持つ
→



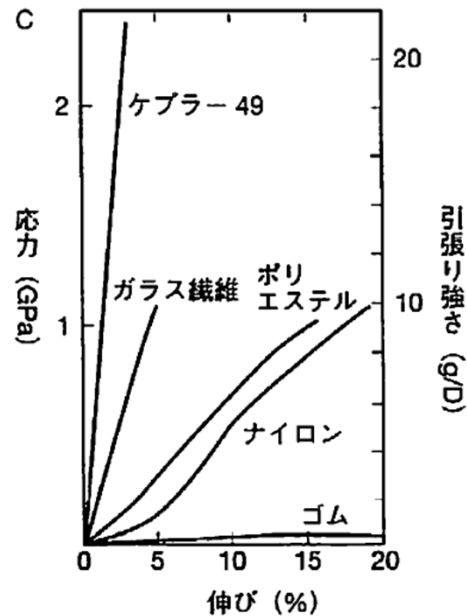
外力をかけた時間 (a) に対する変形の経時変化 (b)

高分子の粘弾性

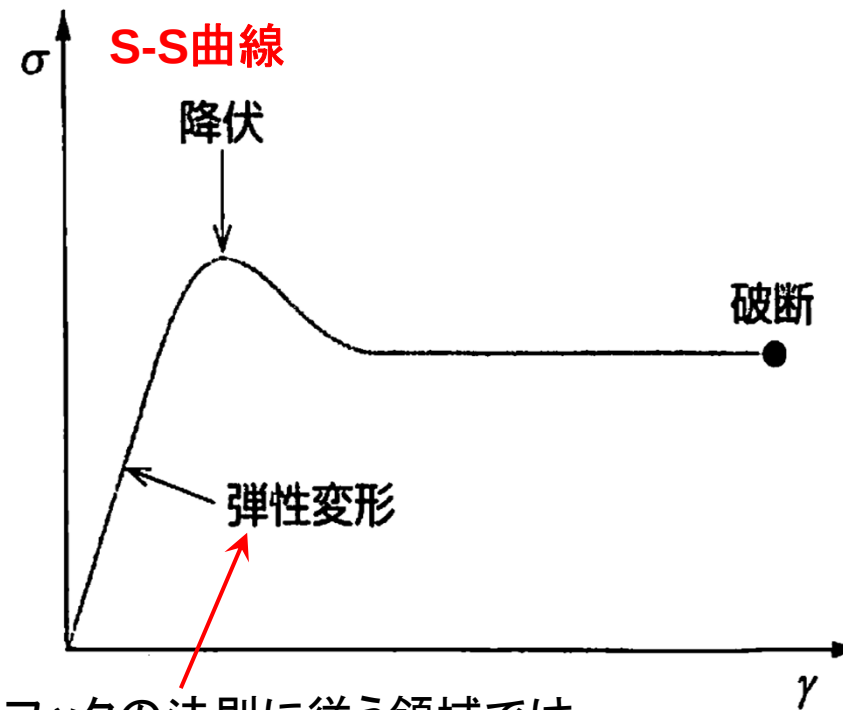
応力とひずみの関係

応力 = $\frac{\text{外から加えた力}}{\text{力のかかっている断面積}}$
stress

ひずみ = $\frac{\text{変形した量(長さ)}}{\text{元の量(長さ)}}$
strain



高分子固体の応力-ひずみ曲線の例



フックの法則に従う領域では
応力 $\sigma = G$ (定数) $\times$ ひずみ γ
の関係が成り立つ

化学構造とヤング率の関係

表7-1 代表的な材料の室温におけるヤング率(E)の値

材 料	E/MPa
ダイヤモンド	1.2×10^6
ポリベンゾオキサゾール	4.8×10^5
炭素繊維	3.9×10^5
超延伸ポリエチレン繊維	2.0×10^5
スチール繊維	2.0×10^5
超硬合金 (WC+TiC+Co)	2×10^5
ケブラー繊維	1.3×10^5
ガラス繊維	7.0×10^4
骨	2×10^4
木 材	3×10^4
ポリメタクリル酸メチル	3.7×10^3
ポリスチレン	3.4×10^3
ナイロン	3×10^3
ポリ塩化ビニル	2.5×10^3
ポリプロピレン	1.6×10^3
ポリエチレン (高密度)	1.0×10^3
ポリエチレン (低密度)	2.0×10^2
ゴム*	≈ 7

* ゴムのヤング率は加硫 (図8-5参照) の程度に応じて0.1MPaから10MPaまで変化する。輪ゴム0.1MPa, タイヤコード10MPa。

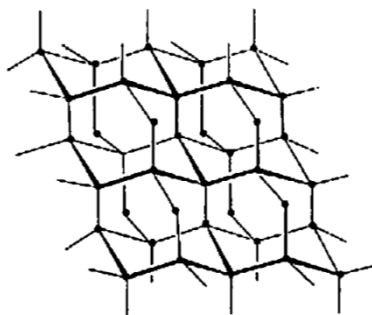


図7-11 ダイヤモンド

共有結合で形成されるダイヤモンドや
金属結合から形成される固体金属
イオン結合から形成されるセラミック
などは高いヤング率を持つ

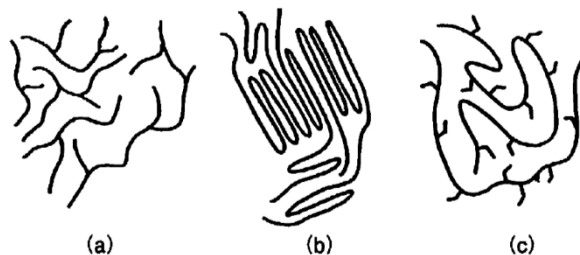
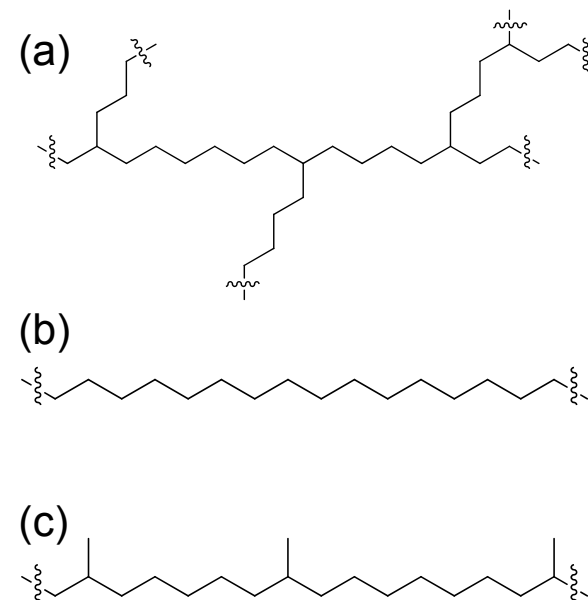


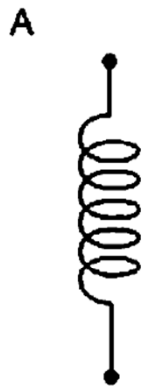
図7-13 ポリエチレンの分岐状態と非分岐状態を説明する模式図
(a) 低密度ポリエチレン (LDPE), (b) 高密度ポリエチレン (HDPE),
(c) 1-ブテンを共重合体とする線状低密度ポリエチレン (LLDPE)



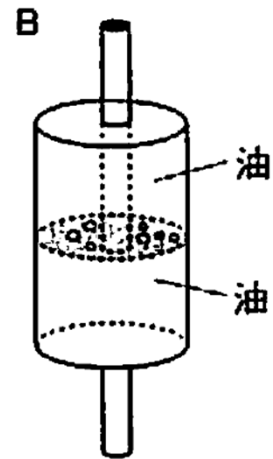
ヤング率に関する例題

問 前頁のヤング率の表を参照して、断面が円形の直径2.0mmのゴムとスチール繊維に対してそれぞれ 2.0×10^2 (N)の力をかけた際のひずみ(%)を求めよ (有効数字2桁)

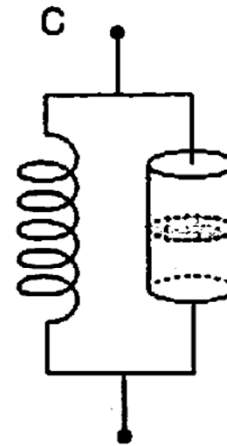
高分子の粘弾性モデル



バネ
弾性体



ダッシュポット
粘性体



フォークモデル

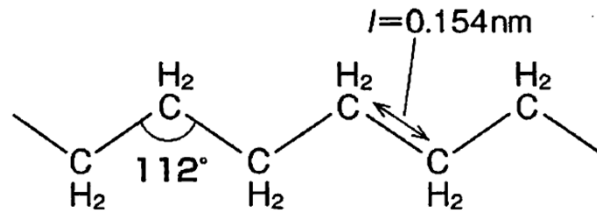


マクスウェルモデル

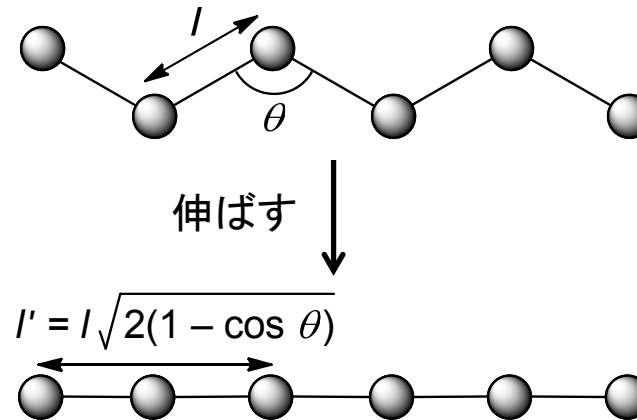
粘弾性体

高分子鎖の溶液中での様子

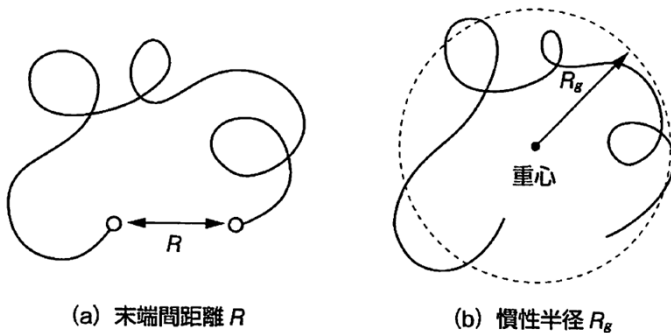
実際のポリエチレンの構造(実在鎖)



ポリエチレンのモデル構造(理想鎖)



末端間距離 R と慣性半径 R_g



$$R = l \sqrt{n}$$

理想鎖においては末端間距離 R は
伸びきり長の平方根に比例

→
→

$$R_g = \frac{R}{\sqrt{6}}$$

慣性半径 R_g

=

末端間距離 R は測定できないが
慣性半径 R_g は測定できる(光散乱法)

溶液中での高分子のふるまい

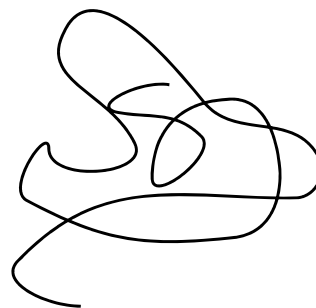
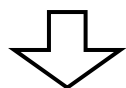
高分子はランダムな形をしている

低分子における分子間相互作用: ファンデルワールス力・双極子-双極子相互作用

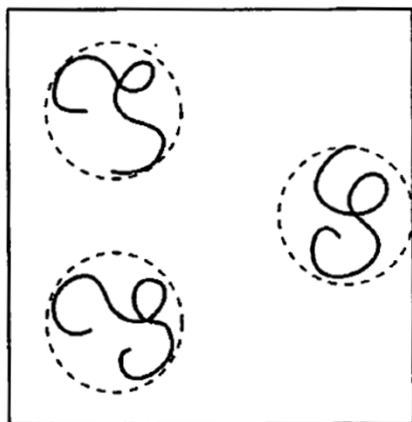


高分子では全て分子内相互作用に

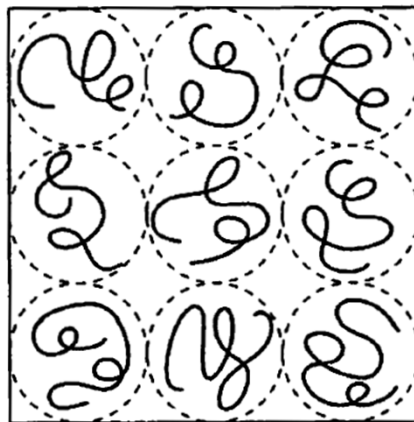
→



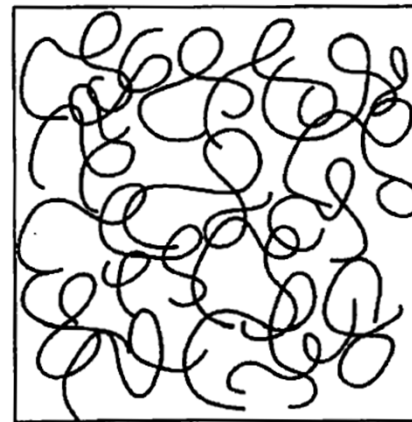
溶液中ではランダムコイルどうしが近づき、濃度が高いと絡み合う



(a) 希薄溶液 ($c < c^*$)



(b) 重なり合い濃度 ($c = c^*$)



(c) 準希薄溶液 ($c > c^*$)