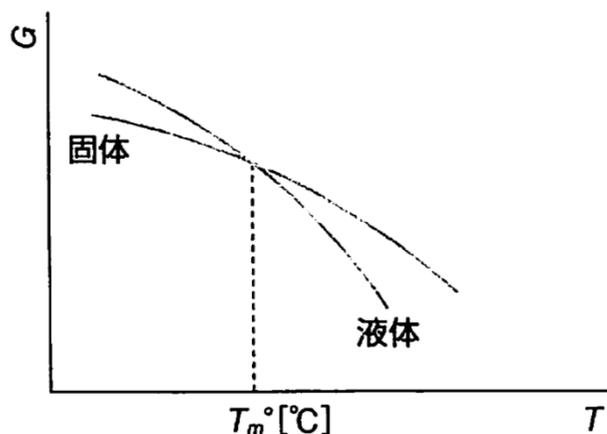


# 高分子の熱的性質: 融点とガラス転移点①

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  $\Delta G$  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



## $\Delta H$ を大きくする要因

= 主に分子間相互作用の大きさ

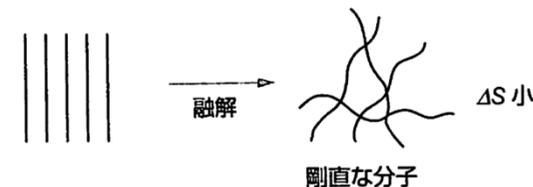
- ・主鎖に直接結合した置換基
- ・双極子モーメント
- ・鎖間での水素結合



## $\Delta S$ を小さくする要因

= 主に融解前後での分子の自由度

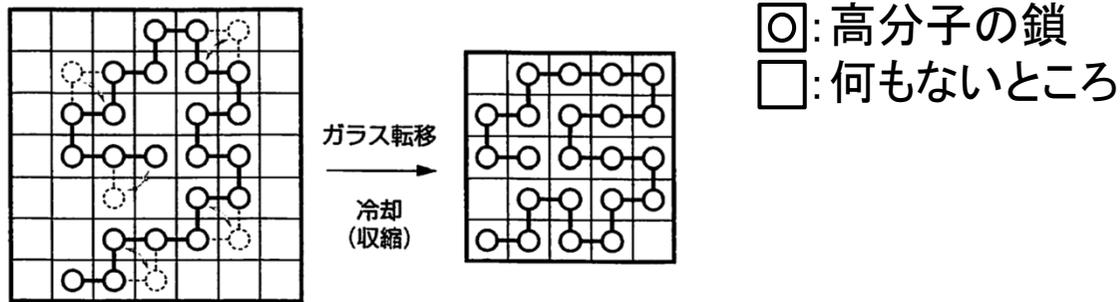
- ・主鎖内部のベンゼン環 = 主鎖の剛直性
- ・分子量増大



# 高分子の熱的性質：融点とガラス転移点②

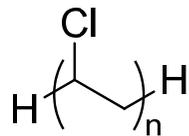
ガラス：

自由体積理論に基づくガラス転移の説明

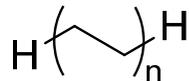


自由体積が全体の体積に対して一定以下の割合(0.025)になるとガラス転移する

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 $T_m$

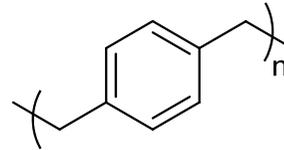
表6-1 主要高分子のガラス転移温度と融点

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- $\epsilon$ -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- $\alpha$ -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ラフタルアミド (ケブラー)		345	>500



ケブラー繊維の水素結合

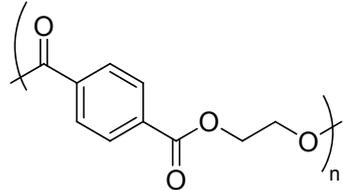
ケブラー繊維による防刃・防弾Tシャツ

# 高分子の熱的性質に関する例題

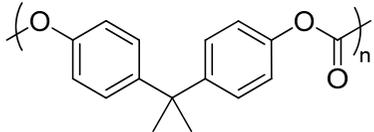
問 以下の高分子をT<sub>g</sub>の高低を予測し、低い順に並べよ。その理由も述べること。



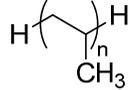
ポリエチレン



ポリエチレンテレフタレート



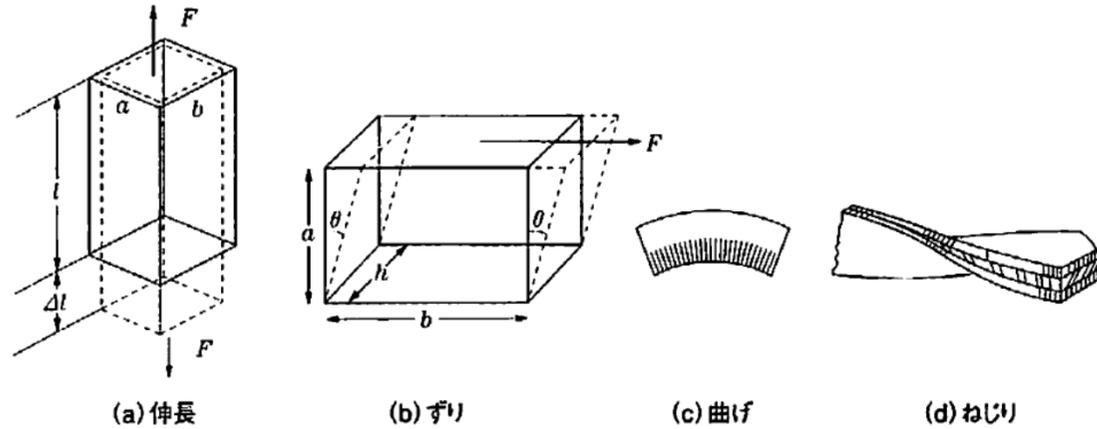
ポリカーボネート



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

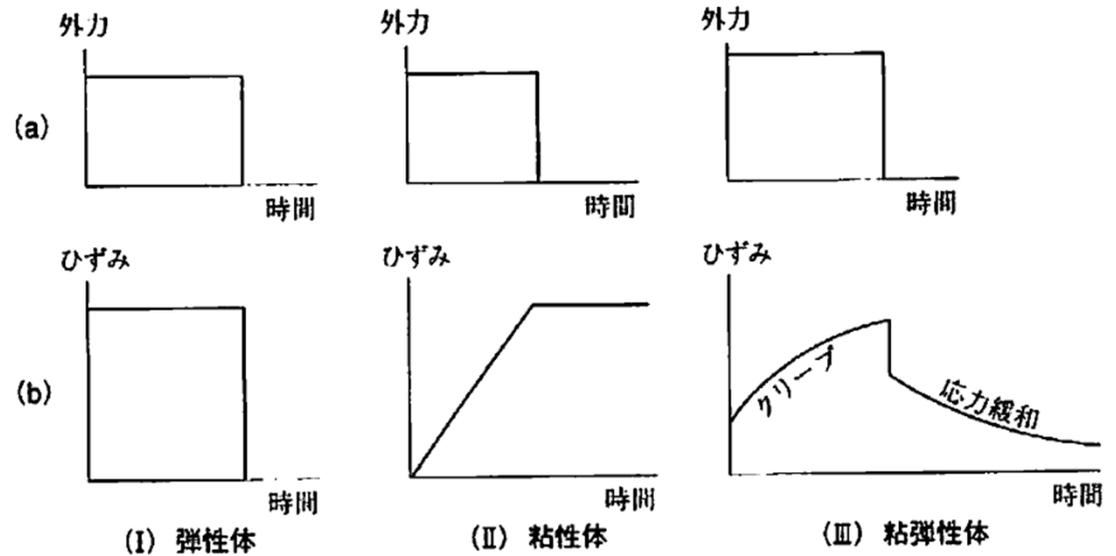


## 弾性体・粘性体・粘弾性体

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

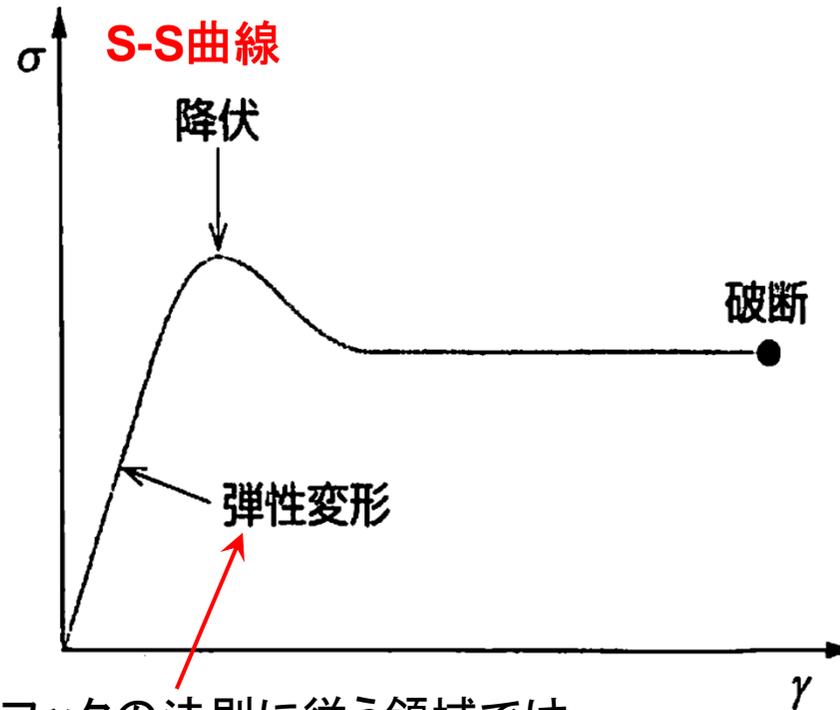
応力とひずみの関係

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

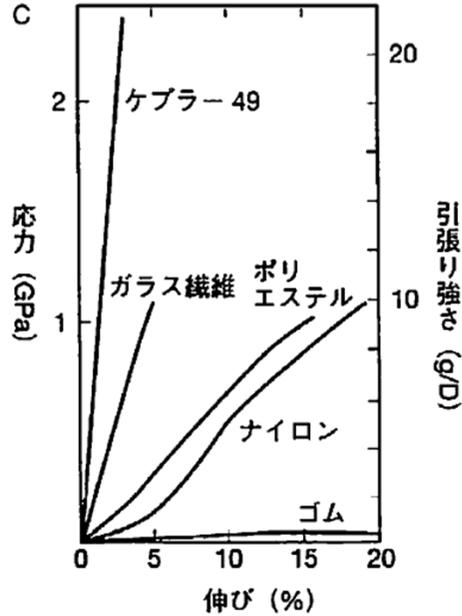
stress

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

strain



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



高分子固体の応力-ひずみ曲線の例

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

\*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。

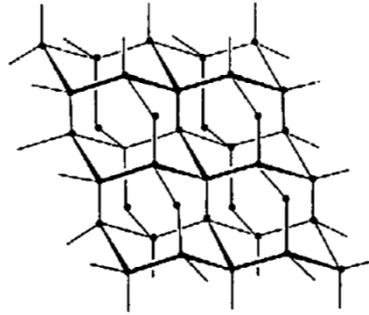


図7-11 ダイヤモンド

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

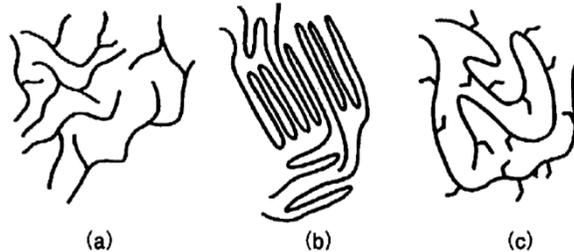
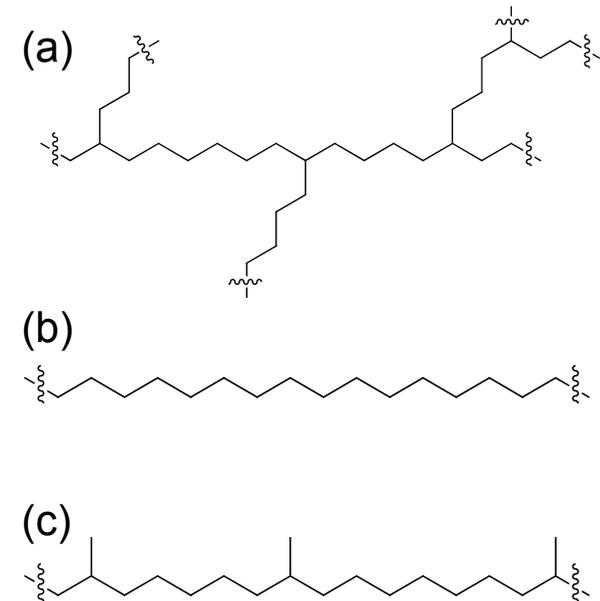


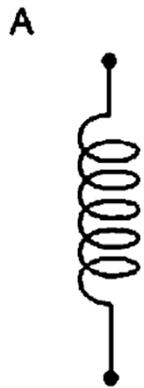
図7-13 ポリエチレンの分岐状態と非分岐状態を説明する模式図  
(a) 低密度ポリエチレン (LDPE), (b) 高密度ポリエチレン (HDPE),  
(c) 1-ブテンを共重合体とする線状低密度ポリエチレン (LLDPE)



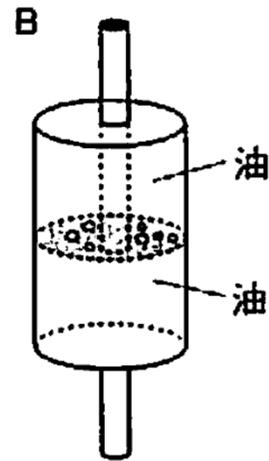
## ヤング率に関する例題

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 $2.0 \times 10^2$  (N)の力をかけた際のひずみ(%)を求めよ (有効数字2桁)

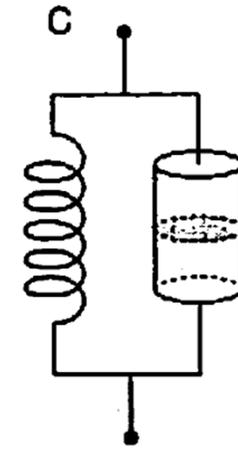
# 高分子の粘弾性モデル



バネ  
弾性体



ダッシュポット  
粘性体



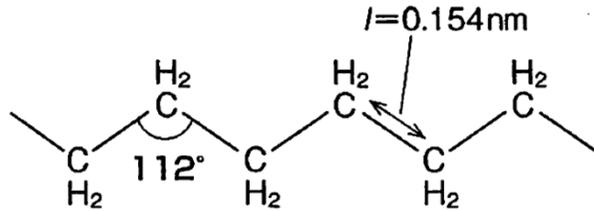
フォークモデル  
粘弾性体



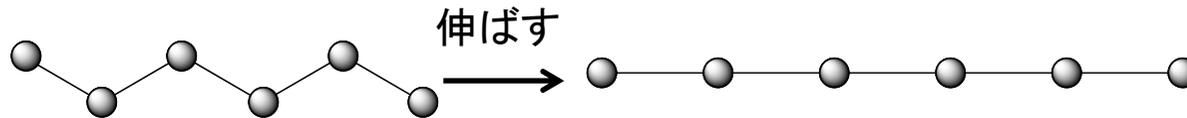
マクスウェルモデル  
粘弾性体

# 高分子鎖の溶液中での様子

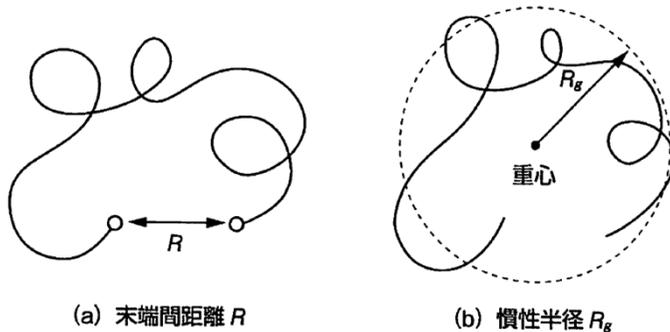
実際のポリエチレンの構造(実在鎖)



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  $R_g$

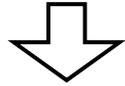
=

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

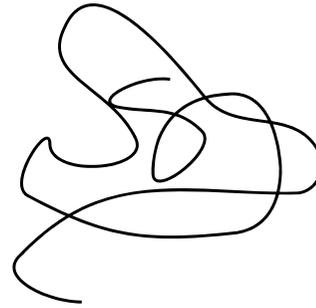
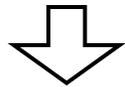
高分子はランダムな形をしている

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

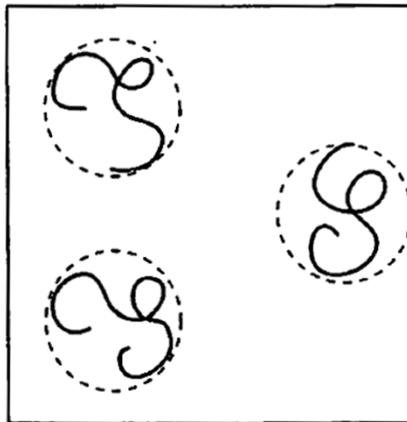


高分子では全て分子内相互作用に

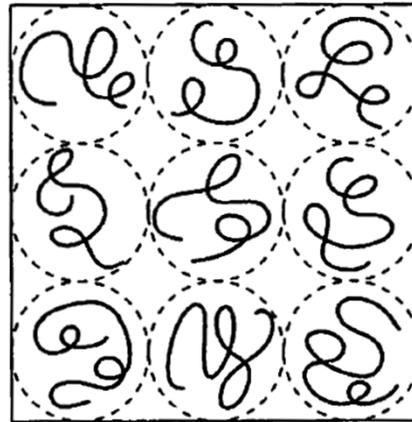
→



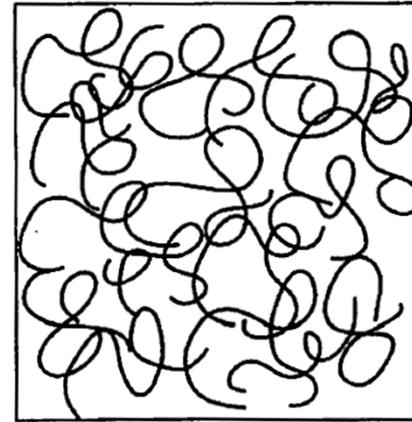
溶液中ではランダムコイルどうしが近づき、濃度が高いと絡み合う



(a) 希薄溶液 ( $c < c^*$ )



(b) 重なり合い濃度 ( $c = c^*$ )



(c) 準希薄溶液 ( $c > c^*$ )