

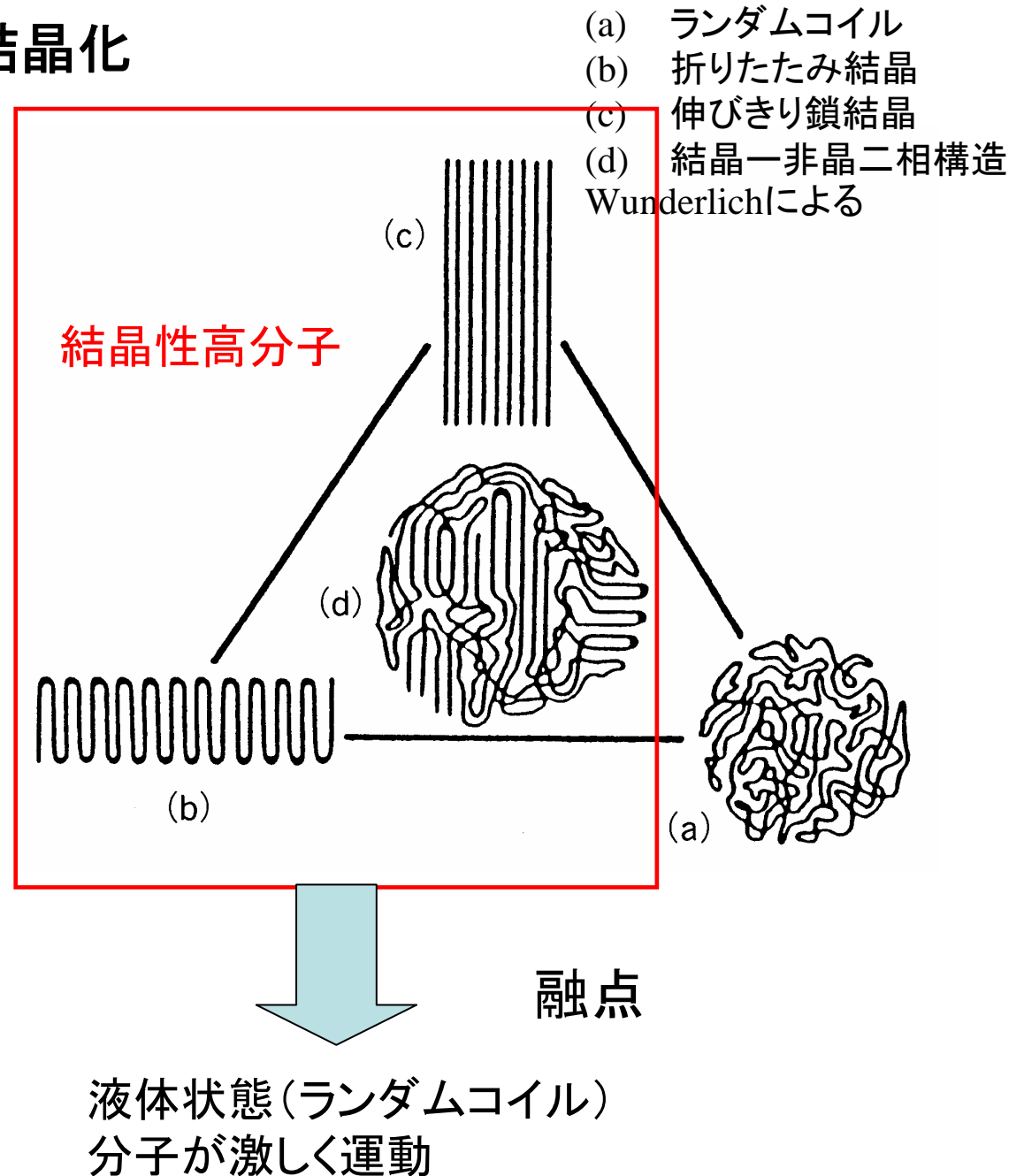
6. 高分子の融解現象と結晶化

6.1 高分子に特徴的な熱的性質とその測定法(p.229)

- 融点
- ガラス転移温度
- 結晶転移温度
- 液晶転移温度
- 熱分解温度
- 熱伝導率
- 熱膨張率

なぜ重要か

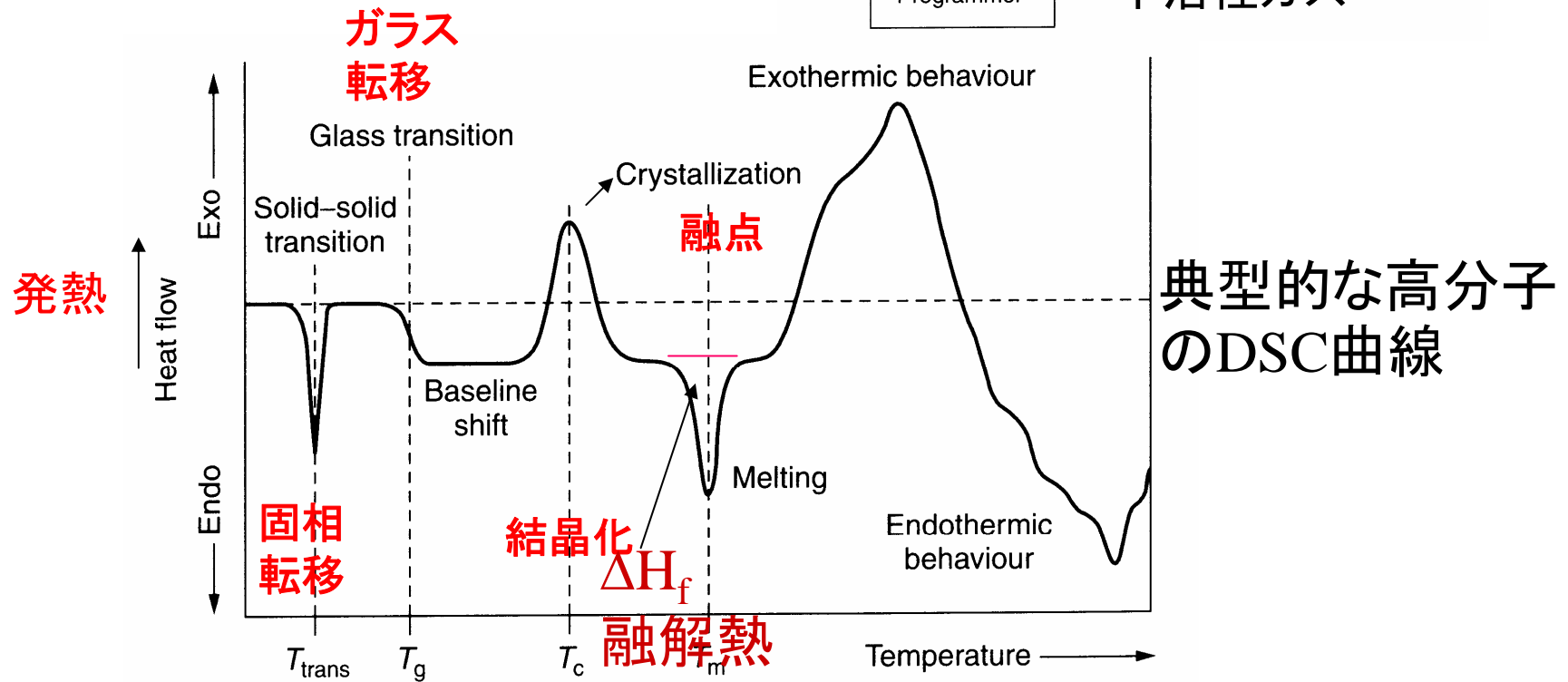
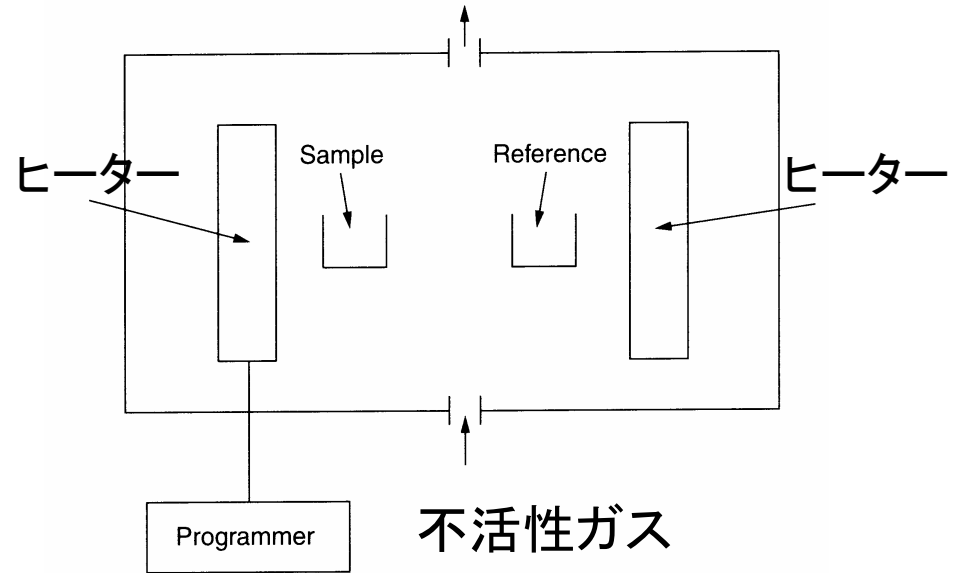
- 使用限界温度
- 耐熱性
- 成形加工
- 紡糸



熱的性質の測定法

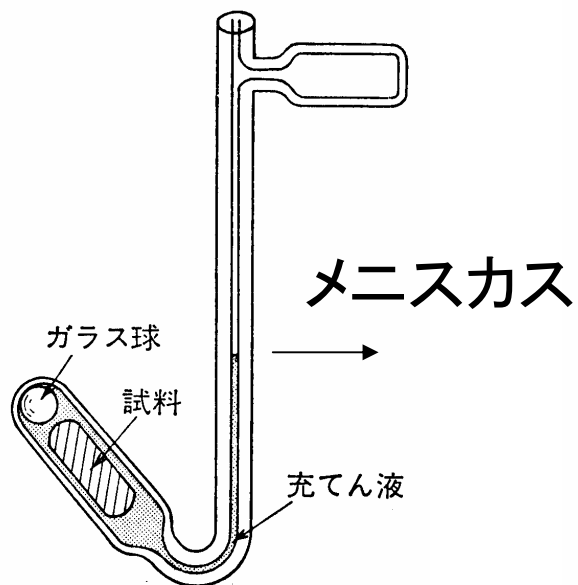
1) 示差走査熱量分析(DSC)

Differential Scanning Calorimetry
試料(数mg)と参照試料の温度差が0になるようにエネルギーを供給する。



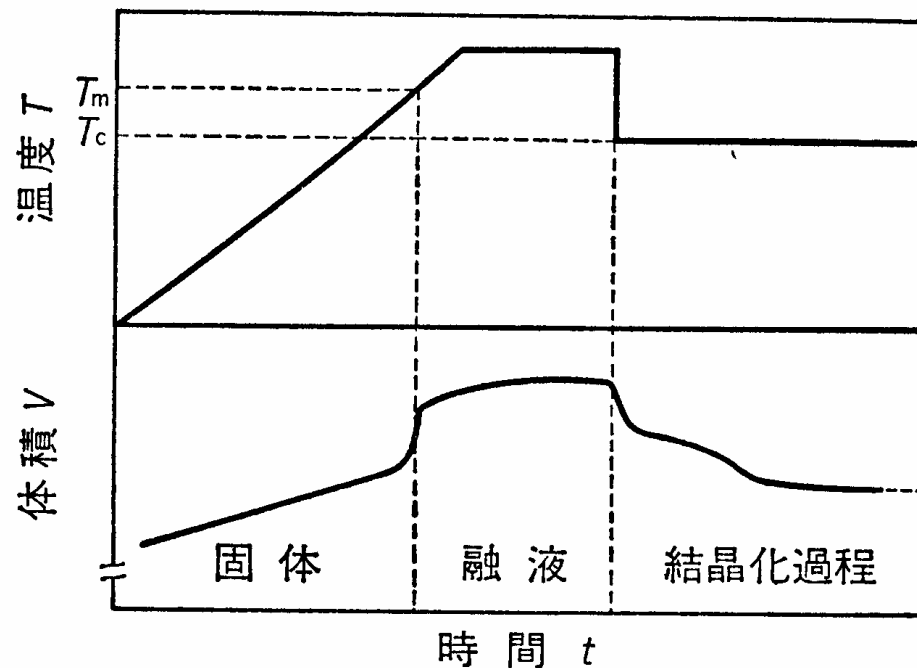
2) デイラトメリー

膨張計



T_m : melting point

T_c : crystallization temperature



試料の体積変化(メニスカスの高さの変化 \times 毛細管の断面積)を高精度で評価

- 重合過程
- 結晶化過程
- 融点・ガラス転移温度

融解 \rightarrow 密度の低下
結晶化 \rightarrow 密度の増加

6.2 融点(p.230)

1) 融解現象

結晶状態 \Rightarrow 液体状態

力学的性質

形態学的特徴

熱力学的諸量が変化

融解

一次の相転移

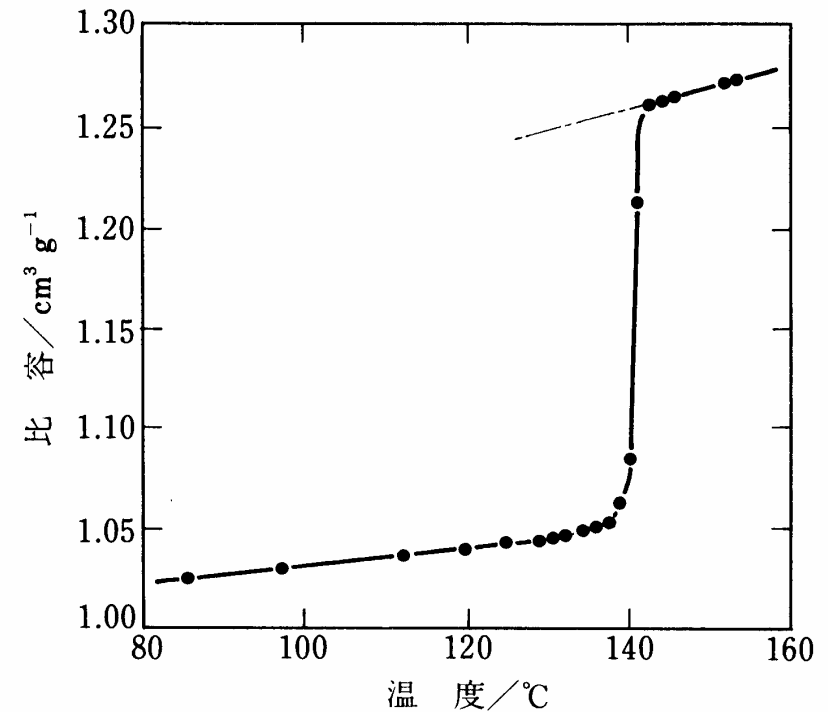
(自由エネルギーの一次微分が段階的に変化)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

T_mでS, Vが不連続的に変化

実際は結晶層厚の分布、共重合で融解温度域は広がる。



ポリエチレン伸びきり鎖結晶の比容の温度依存性

2) 融点での自由エネルギー変化(p.228)

融点、 T_m

液体の自由エネルギー、 G_l と結晶の自由エネルギー、 G_c が等しくなる。

$$\Delta G = G_l - G_c = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = 0$$

$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

ΔH_f : 融解エンタルピー

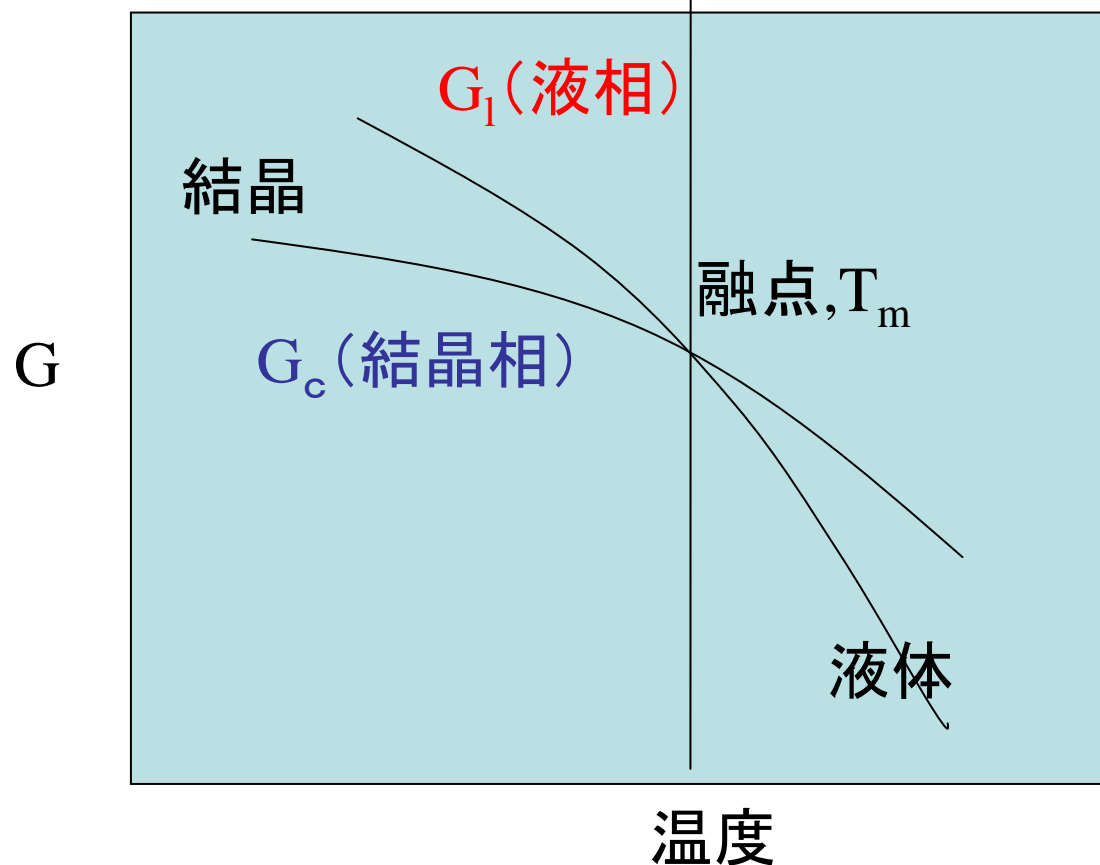
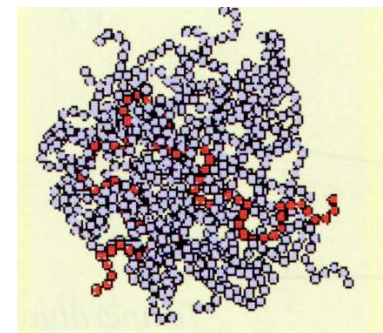
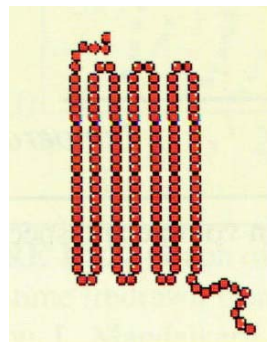
ΔS_f : 融解エントロピー

ΔH_f DSC測定により評価
(融解ピークの面積)

f: fusion

m: melting

結晶 融点 融体



3) 高分子の化学構造と融点の関係(p.232)

高 分 子	T_m (K)	ΔH_f (kJ/mol)	ΔS_f (J/K mol)	ΔS_f (bond)
ポリエチレン	414.6	4.11	9.92	9.91
ポリ四フッ化エチレン	600	3.42	5.69	5.69
ポリプロピレン	460.7	6.95	15.1	7.55
ポリ1-ブチレン	411	7.00	17.0	8.50
ポリ1-ペンテン	403	6.28	15.6	7.80
ポリ4-メチル-1-ペンテン	523	9.96	19.0	9.50
ポリ4-フェニル-1-ペンテン	439	4.39	10.0	5.00
ポリフッ化ビニリデン	483	6.69	13.9	6.93
<i>cis</i> -1,4-ポリブタジエン	284.7	9.12	32.0	10.67
<i>trans</i> -1,4-ポリブタジエン	415	3.61	8.70	2.90
<i>cis</i> -1,4-ポリイソプレン	301	4.31	14.4	4.80
<i>trans</i> -1,4-ポリイソプレン	352.7	1.28	36.4	12.13
ポリオキシメチレン	457	9.79	21.4	10.70
ポリエチレンオキシド	342	8.66	25.3	8.43
ポリテトラメチレンオキシド	330	14.4	43.5	8.74
ポリエチレンアジペート	338	21.1	62.3	7.8
ポリエチレンセバケート	356	32.0	90.0	7.5
ポリエチレンテレフタレート	553	26.8	48.5	9.7
ナイロン-6 (α 型)	533	25.6	48.1	8.0
ナイロン-8 (γ 型)	491	17.7	36.0	4.5
ナイロン-6,6 (α 型)	553	67.8	122.2	10.2

$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$$

融解時の ΔS が小さいもの→融点高い

例

PTFE

ΔH_f の大きいもの
→融点高い

例

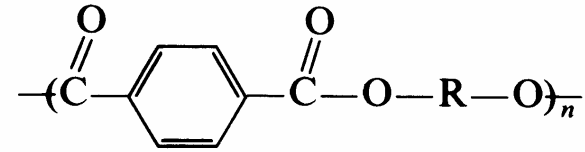
ポリアミド

ポリエステル

(分子間の相互作用大)

融点に及ぼす化学構造因子

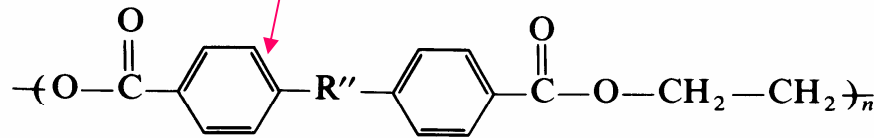
1) 分子の対称性 ↑ T_m ↑



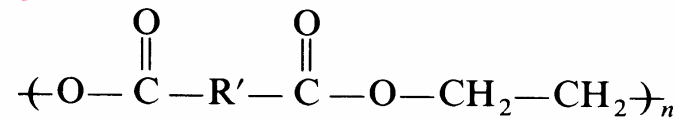
R	$T_f, ^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	265
$-(\text{CH}_2)_3-$	220
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Noncrystalline

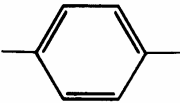
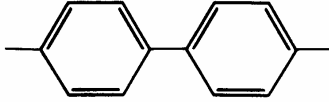
2) 分子の極性 ↑
 $\Delta H_f \uparrow T_m \uparrow$

3) 分子の剛直性(芳香環) ↑
 $\Delta S_f \downarrow T_m \uparrow$



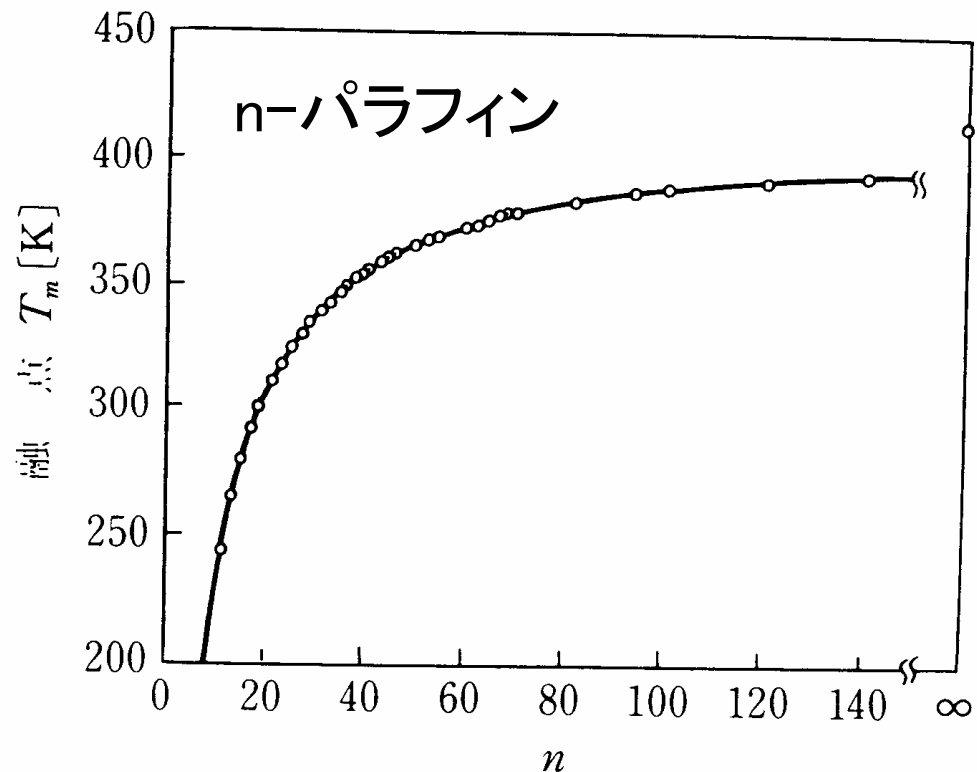
R''	$T_f, ^\circ\text{C}$
$-(\text{CH}_2)_4-$	170
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	240
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	273



R'	$T_f, ^\circ\text{C}$
	265
	355
$-(\text{CH}_2)_4-$	50

4) 融点の分子量依存性

分子の末端が不純物に対応する。(一種の融点降下)
末端が多いほど融点が低下

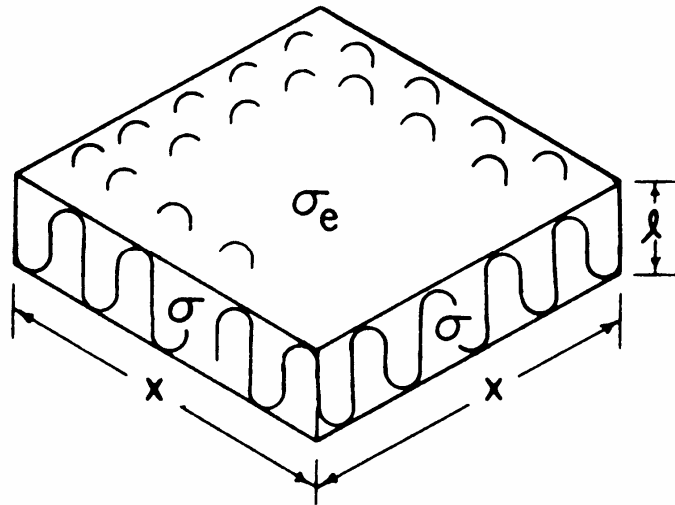


平衡融点、 T_m^0
結晶層厚が無限大の時の融点

$$T_m = 414.3 \frac{n-1.5}{n+5.0}$$

平衡融点に対応

5) 融点の結晶層厚依存性(p.169)



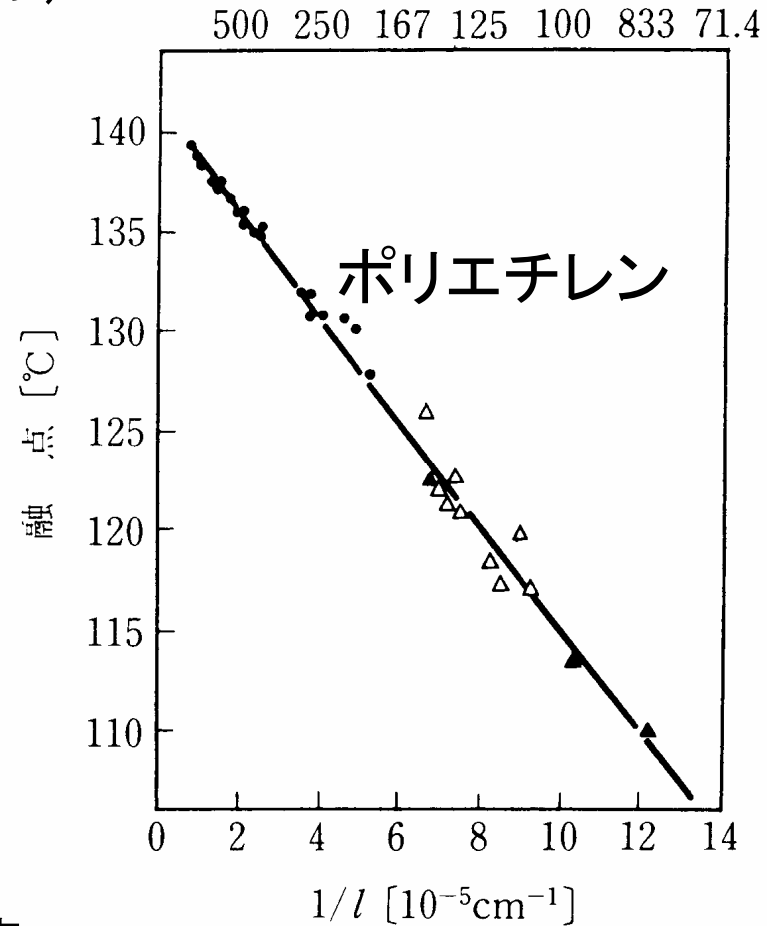
$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f}\right)$$

l をnm単位で表すと

$$T_m(l) = 414.2 \left(1 - \frac{0.627}{l}\right)$$

$$\Delta H_f = 2.79 \times 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 87.4 \text{ erg cm}^{-2}$$



融点

→結晶層厚に大きく依存

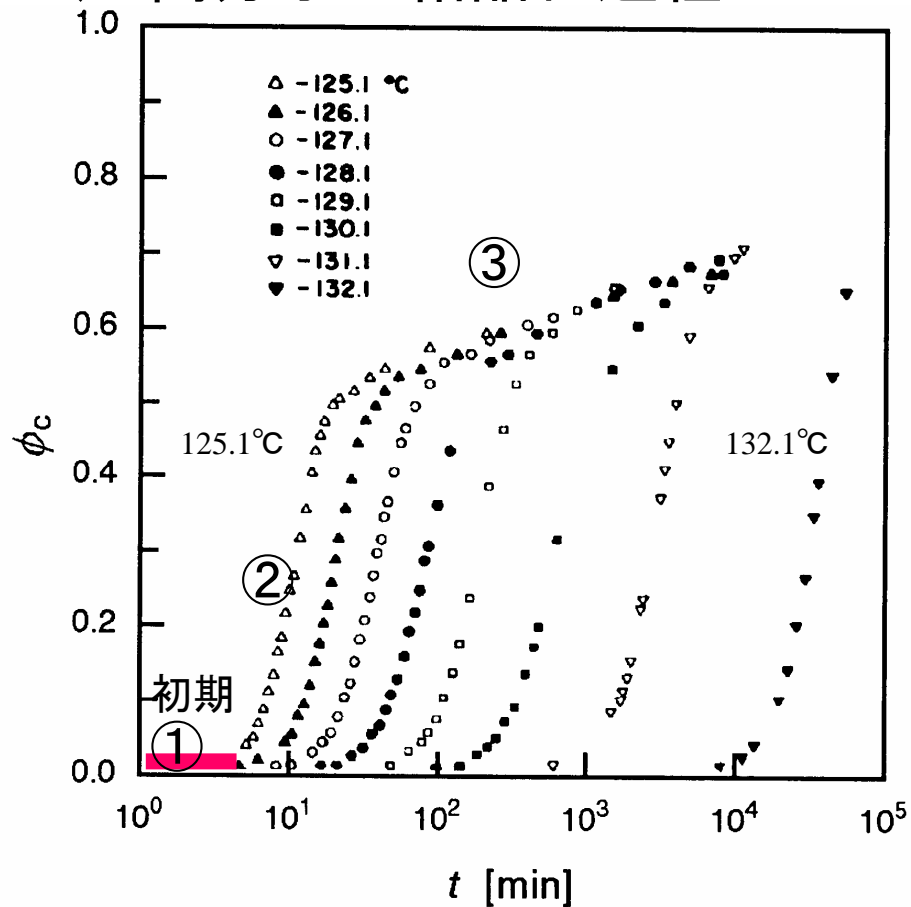
表面エネルギーの高い折り畳み面の存在

問 結晶層厚はどのようにして評価するか

答 小角X線散乱を用いる

6.3 高分子の結晶化(p.170)

1) 高分子の結晶化過程



分子量285万のPEの種々の結晶化温度における結晶の体積分率の結晶化時間依存性—ディラトメトリーによる測定

高分子の場合は最初の結晶化の温度で一次結晶化が完了した後も、温度をさらに下げると2次結晶化が起こる。

- 挿入モード
- 表面結晶化

結晶化: T_m 以上の液体状態
→結晶化温度, T_c (T_m 以下)

結晶化過程

—密度、体積の時間変化の測定

- 相似的なS字曲線
- 初期—核生成のための誘導期①
- 球晶が成長②
- 試料全体に広がる③
- ゆるやかに結晶化③

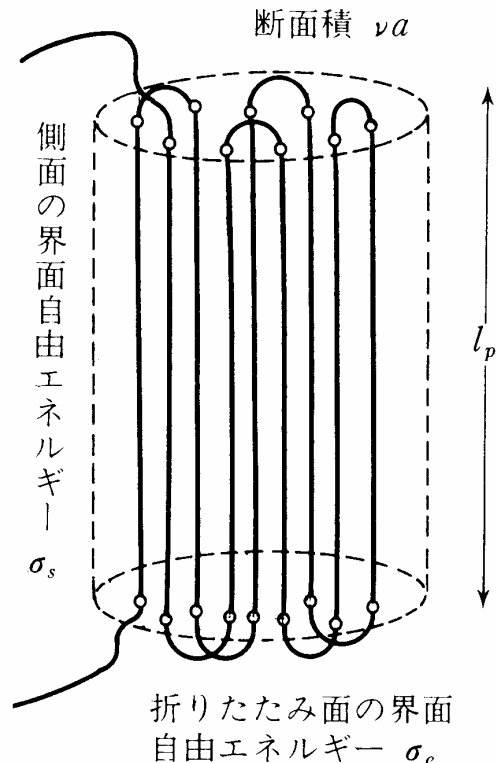
異物や種結晶がもとになる核生成を不均一核生成とよぶ

2) 結晶核の生成と成長

希薄溶液 熱的な揺らぎによる均一核生成

一次核上に新しい分子が生長核として付着→単結晶成長

(融液、溶液から結晶が生成する際に生じる微小な結晶を一次核とよぶ。)



Lauritzen-Hoffmanの理論(p.173)

厚さ l_p 、要素 ν からなる一次核の生成の自由エネルギー(核が存在しない場合を規準)

$$\Delta\phi_p = 2\nu a \sigma_e + C\sqrt{\nu a} l_p \sigma_s - \nu a l_p \Delta f$$

a: ステップ要素一個あたりの断面積(分子鎖断面積)

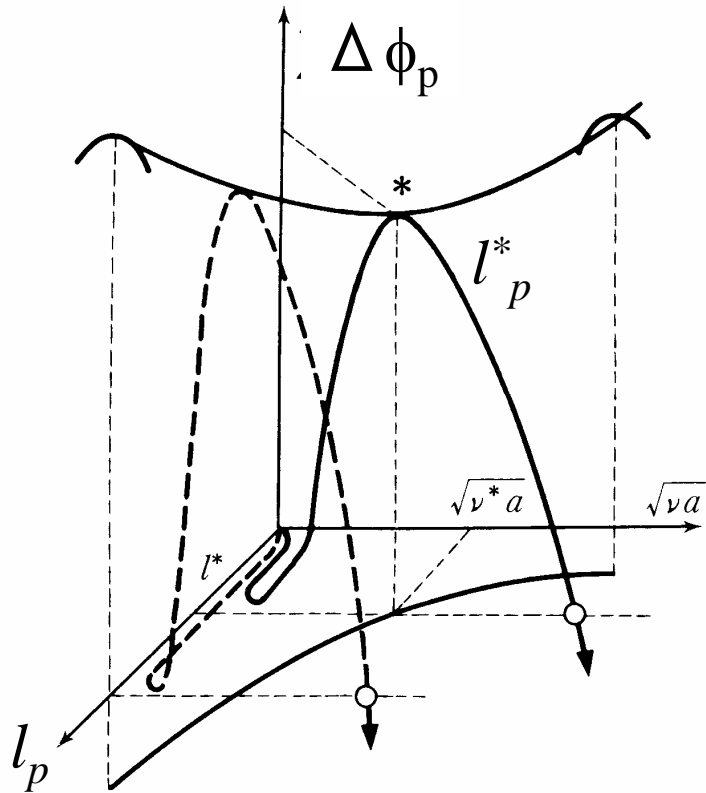
C: 形状係数 正方形 $C=4$, 円筒 $C=2\sqrt{\pi}$

σ_e : 折りたたみ面の界面自由エネルギー

σ_s : 側面の界面自由エネルギー

Δf : 過冷却溶液中の高分子と結晶の単位体積あたりの自由エネルギー差(単位体積あたりの融解の自由エネルギー)

$\Delta\phi_p$ を \sqrt{va} と l_p に対してプロット
 極小の条件は、それぞれの変数に対する微分が0→この条件を鞍点
 Saddle Pointと呼ぶ



$$\frac{\partial \Delta\phi_P}{\partial v} = 2a\sigma_e + \frac{C}{2}v^{-1/2}a^{1/2}l_p\sigma_s - al_p\Delta f = 0$$

$$\frac{\partial \Delta\phi_P}{\partial l_p} = C\sqrt{va}\sigma_s - va\Delta f = 0$$

生成エネルギー最小の安定核(臨界核)の大きさ

$$(v^*a)^{1/2} = \frac{C\sigma_s}{\Delta f}$$

$$l_p^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta f}$$

添え字pはprimary

Saddle Pointを超えると生成の自由エネルギーは減少し一厚さ一定で一次核が生長する

融解の自由エネルギー
融点では

$$\Delta f = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

結晶化温度、 T_c では(T_m と T_c にあまり差が無いとき)

$$\Delta f = \Delta H_m - T_c \frac{\Delta H_m}{T_m} = \Delta H_m \left(1 - \frac{T_c}{T_m}\right) = \Delta H_m \left(\frac{\Delta T}{T_m}\right)$$

$$l_p^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta f} = \frac{4\sigma_e}{\Delta H_m} \frac{T_m}{\Delta T} \quad \Delta\phi_p^* = \frac{2C^2\sigma_e\sigma_s^2}{(\Delta f)^2} = \frac{2C^2T_m^2\sigma_e\sigma_s^2}{(\Delta T)^2(\Delta H_m)^2}$$

ΔT が小さいほど臨界核の厚さが増大

結晶の成長(p.172)

成長した結晶表面に生じる核: 二次核

生長面の面間隔を b 、厚さを l_s とすると

$$\Delta\phi_s = 2\nu a\sigma_e + 2bl_s\sigma_s - \nu a l_s \Delta f$$

$$\frac{\partial\Delta\phi_s}{\partial\nu} = 2a\sigma_e - a l_s \Delta f = 0$$

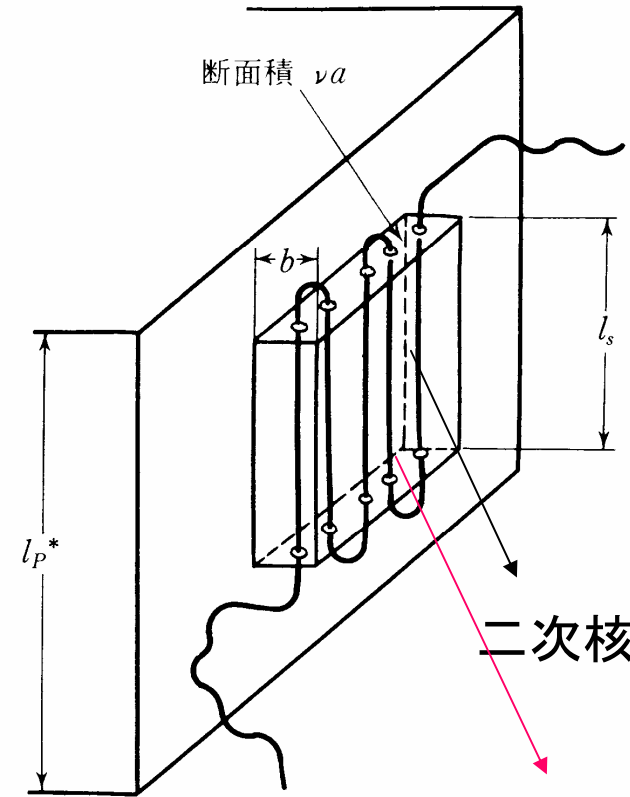
$$\frac{\partial\Delta\phi_s}{\partial l_s} = 2b\sigma_s - \nu a \Delta f = 0$$

以下の条件の時、成長の自由エネルギーは減少する。

$$l_s^* \geq \frac{2\sigma_e}{\Delta f} = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m} \frac{T_m}{\Delta T} = \frac{l_p^*}{2}$$

$l_p/2$ が下限厚さとなる。
p.172(4.37)

$$\nu^* a \geq \frac{2b\sigma_s}{\Delta f}$$



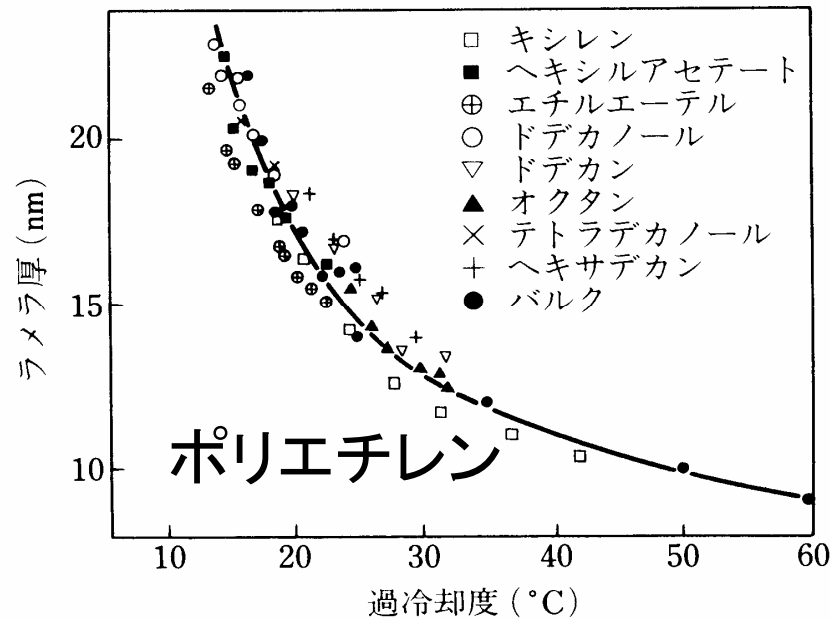
この面の自由エネルギーは二次核生成前後で変化がないので考慮する必要がない

添え字sはsecondary

臨界の自由エネルギーは

$$\Delta\phi_s^* = \frac{4\sigma_e \sigma_s b}{\Delta f} = \frac{4T_m \sigma_e \sigma_s b}{\Delta T \Delta H_m}$$

$\Delta\phi_p$ よりもかなり小さくなり、一次核生成後は二次核生成が優先



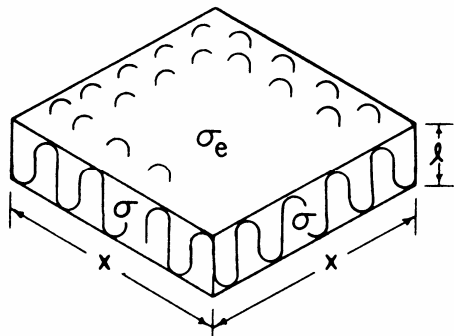
$$l_s^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m} \frac{T_m}{(T_m - T_c)}$$

$$T_c = T_m \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m l_s^*}\right)$$

熱平衡状態では $T_c \sim T_m$

$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m l}\right)$$

p.231(5.71)

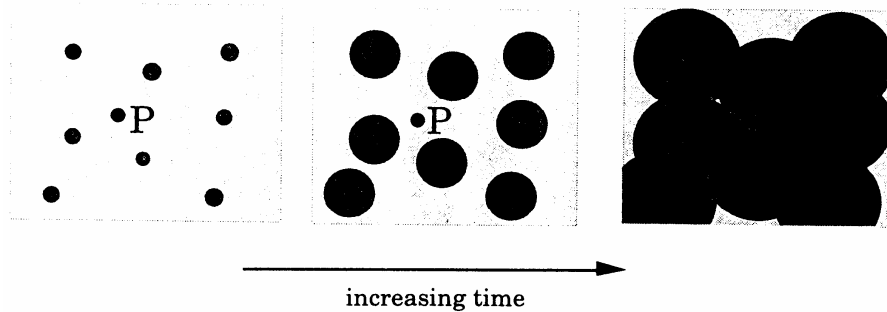
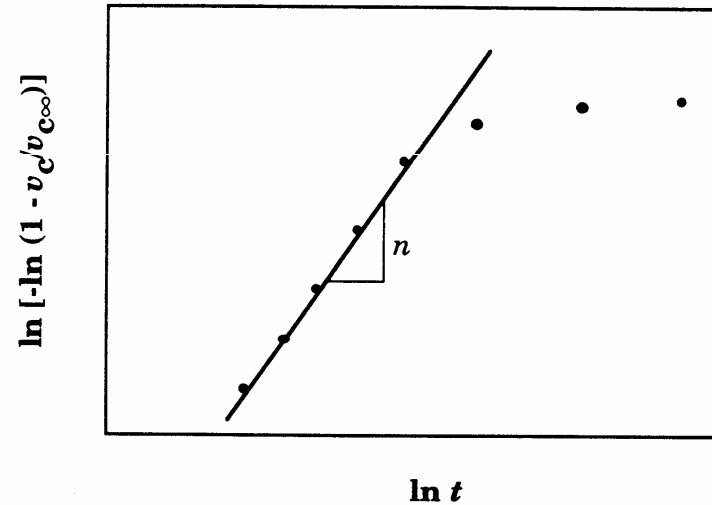
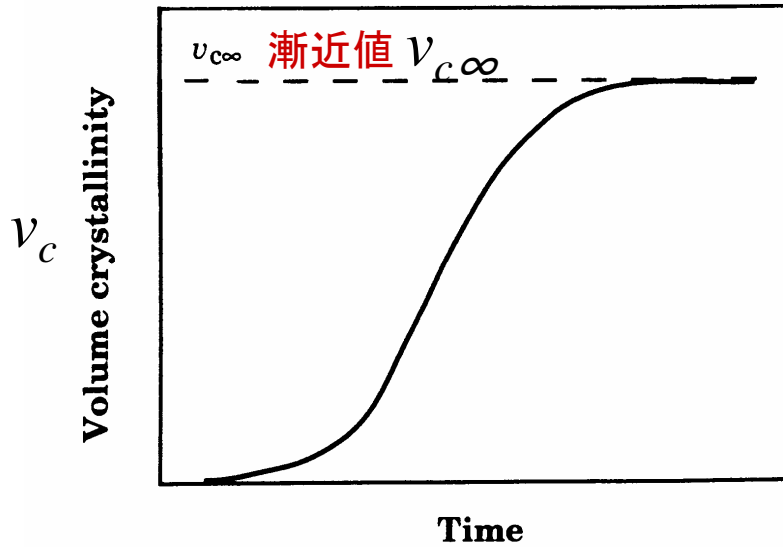


過冷却度 ↓
ラメラ厚 ↑

T_m^0

結晶層厚 $l \rightarrow \infty$ のときの融点

3) 融液からの定温での結晶化(p.175)



ディラトメリーによる結晶化挙動の評価(結晶の体積分率、 χ_c の時間変化)

Avramiの式 指数n

$$\chi_a = 1 - \chi_c = 1 - \frac{v_c}{v_{c\infty}} = \exp(-K t^n)$$

$$\ln \left[-\ln \left(1 - \frac{v_c}{v_{c\infty}} \right) \right] = \ln K + n \ln t$$

核生成と成長様式とAvrami指数,n

成長様式	均一核生成	不均一核生成
三次元的(球晶)	4	3
二次元的(円板状)	3	2
一次元的(繊維状)	2	1

均一核生成: 熱揺らぎにより一定速度で核が生成

不均一核生成: あらかじめ入っている異物を核として成長する場合、核の数は時間によらず一定

nの値で結晶化機構を推定できる。

結晶化過程で成長の次元が変化するとAvramiプロットは成立しない。

4) 球晶の生長理論(p.177と関連)

球晶の半径方向の線生長速度(G)は球晶の生長に対する臨界核の生成自由エネルギー $-\Delta^* \phi_s$ と拡散の活性化エネルギーの項で表される。

$$G = G_0 \exp(-\Delta^* \phi_s / kT) \exp(-\Delta^* F_D / kT)$$

$\Delta^* \phi_s$ は二次核の臨界生成エネルギーである。

$$\Delta^* \phi_s = \frac{4\sigma_e \sigma_s b}{\Delta f} = \frac{4T_m \sigma_e \sigma_s b}{\Delta T \Delta H_m} \quad \text{p.173 (4-38)}$$

であるので

$$\Delta T \rightarrow 0$$

$$\Delta^* \phi_s \rightarrow \infty$$

融点近傍では球晶の成長は殆ど起こらない。

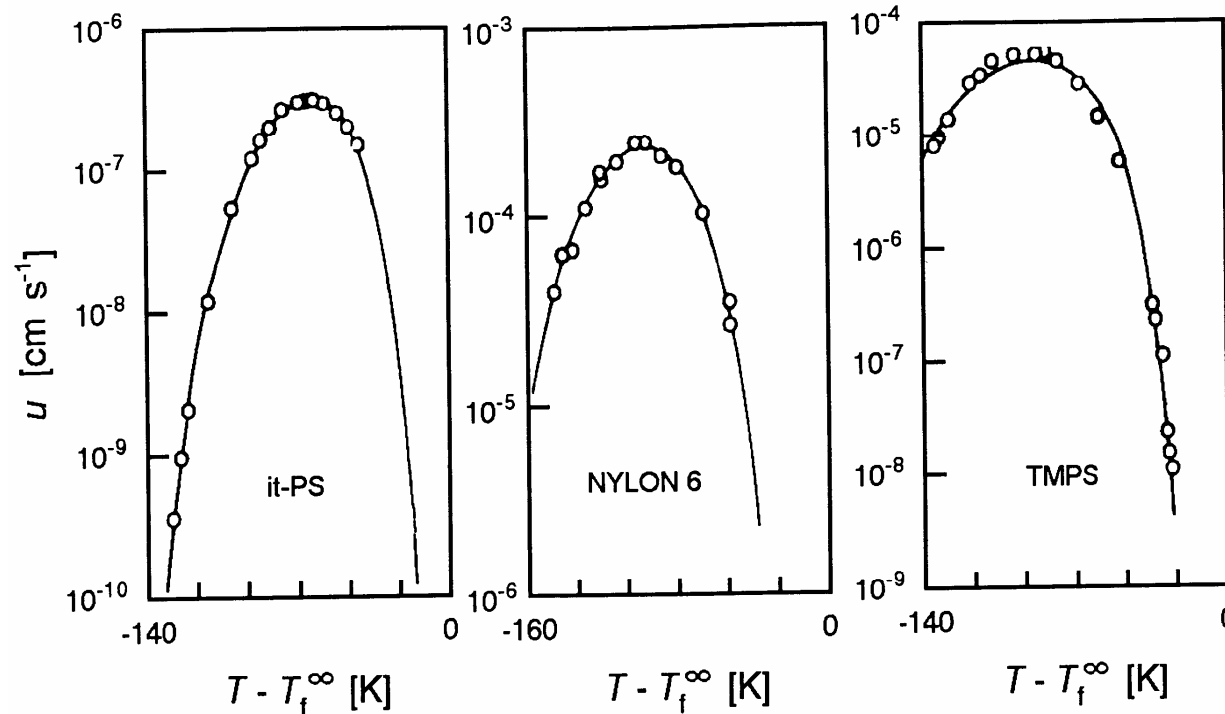
拡散項の影響

融点以下ガラス転移温度, T_g に近づくと、セグメントの易動度が低下し、分子鎖の再配列が起こりにくくなる。ここでは拡散の活性化エネルギー、 ΔF_D をWLF式に基づく次式で表す。

$$\frac{\Delta F_D}{kT} = \frac{4.12 \times 10^3}{k(51.6 + T - T_g)}$$

教科書ではp.172のVogel-Fulcher型で記述

T_c が T_g に近づくと、 ΔF_D が著しく大きくなり、 G が低下



結晶成長速度は温度に強く依存 → 融点とガラス転移温度の中間で最大値

- T_g では分子の拡散が困難
- T_m では核が発生しにくい

経験的には
0.8あるいは0.9 $\times T_m$
で G は最大

6.4 結晶化度(p.150)

高分子固体の結晶部分の割合を示す。

1) 密度測定

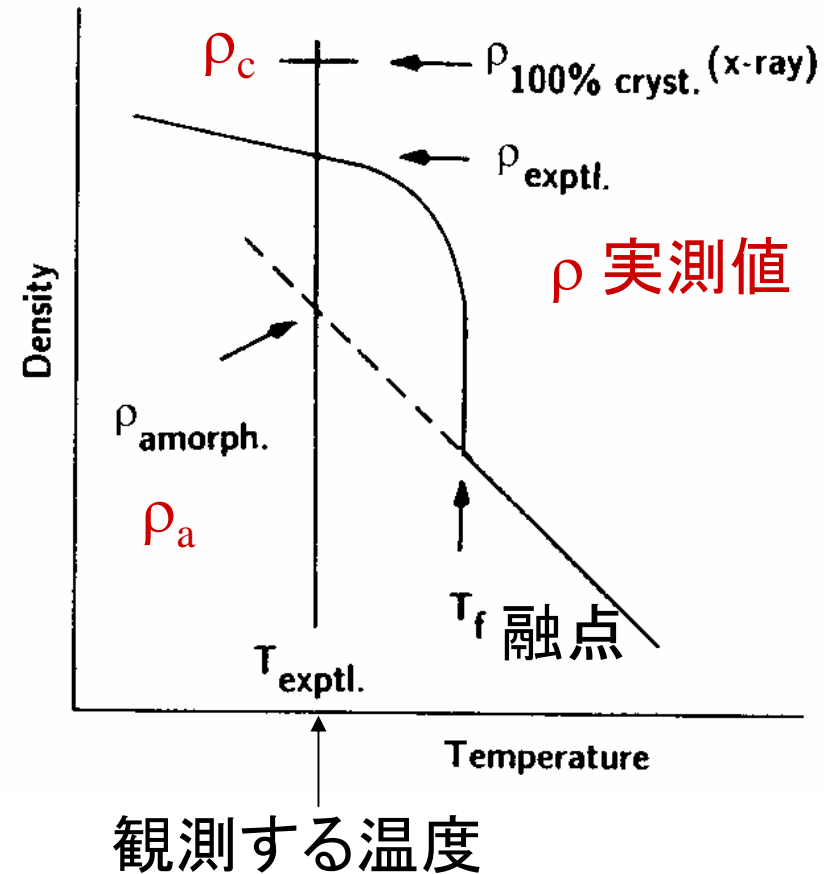
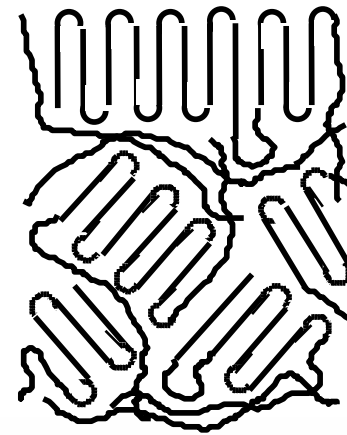
a 非晶、c 結晶を示す。

$$V\rho = V_a\rho_a + V_c\rho_c$$

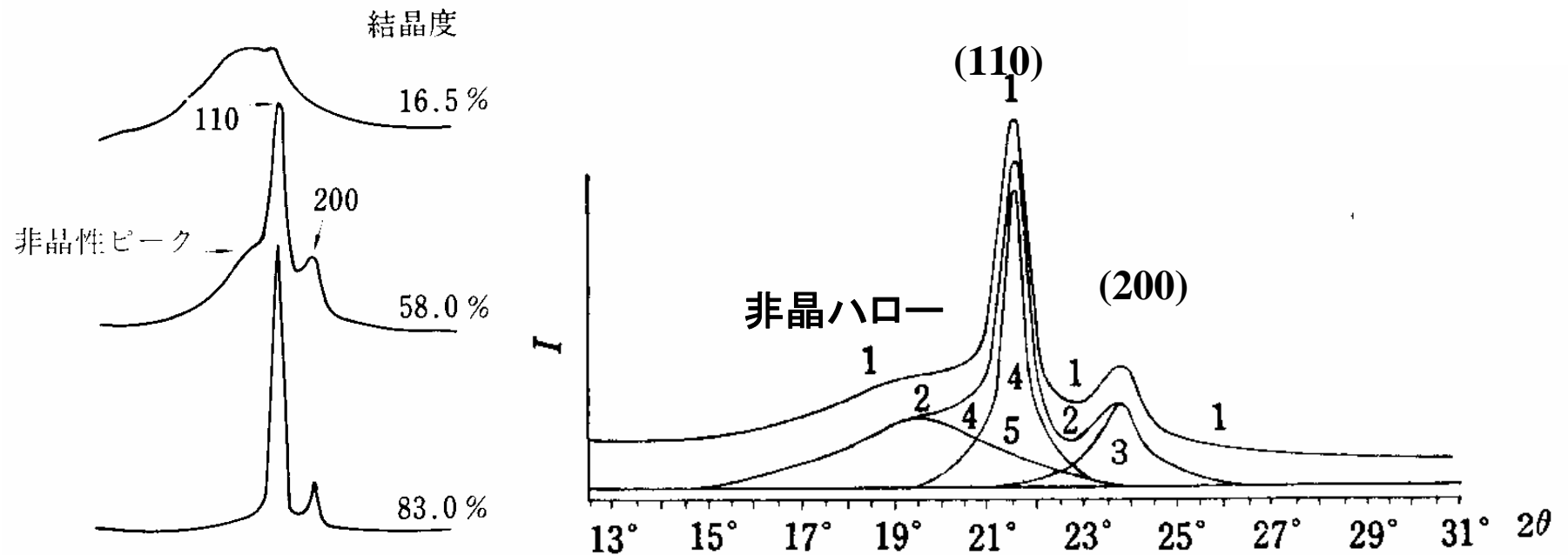
$$\phi_c = \frac{V_c}{V} \quad \text{体積結晶化度}$$

$$\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

高分子	密度g cm ³		結晶化度 (%)
	非晶	結晶	
ポリエチレン	0.78~0.86	1.00	30~90
ポリテトラフルオロエチレン	<2.23	2.47	<87
ゴム	0.91	1.00	<50
ポリエチレンテレフタレート	1.30	1.455	<80
ポリ塩化ビニリデン	1.66	1.95	<75
セルロース	I	1.592	8 - 70
	II	1.583	
ナイロン66	1.09	1.24	30~70
ナイロン6	1.11	1.23	17~67
ポリビニルアルコール	1.27	1.34	15~54



2) 広角X線回折(WAXD)



X線回折強度により結晶・非結晶を問わず、単位体積あたりの散乱強度が等しい。→重量分率結晶化度

結晶化度 = 結晶からの回折強度 / 全散乱(回折)強度

3) 融解熱

示差走査熱量分析(DSC)→融解ピークの面積→融解熱、 ΔH_f

完全結晶の融解熱と実際の試料の融解熱の比

$$\phi'_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(\phi'_c = 1)}$$

演習問題

1. 高分子の結晶と融液の自由エネルギーの関係を図示し、融点と融解熱、融解エントロピーの関係を求めよ。
2. 融点を支配する化学構造上の因子について説明せよ。
3. 融点を支配する実験的パラメーターを解説せよ。
4. ラメラ厚の増大とともに融点が上昇する理由を解説せよ。
5. 高分子の結晶化速度はガラス転移温度と融点の中間の温度で極大となる。この理由を説明せよ。
6. 高分子単結晶の一次核の発生と二次核の生長について熱力学的に論じ、ラメラ厚と結晶化温度の関係を求めよ。
7. 高分子の結晶化度の測定法について解説せよ。
8. 密度 910kg m^{-3} のポリプロピレンの結晶化度を求めよ。(結晶の密度を 0.946 、非晶の密度 0.855)

キシレン溶液中、結晶化温度 395.2K でのPEの臨界核の厚みは？ Hoffman, Polymer, 23, 656(1982)

$$T_m^0 = 418.2\text{K}$$

$$\Delta h = 2.8 \times 10^9 \text{erg cm}^{-3}$$

$$\sigma_e = 90 \text{erg cm}^{-2}$$

$$\sigma_s = 11.4 \text{erg cm}^{-2} \text{ とすると}$$

$$l_p^* = 23.4\text{nm}$$

高分子結晶の融点を上昇させるため
にはどのように分子を設計すれば良
いか？