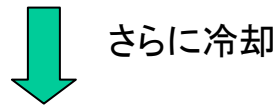


7章 ガラス転移 (p. 233-235)

7.1 ガラス転移現象

液体をある条件で冷却

融点以下でも結晶化しない



ある温度以下で固化し、流動性を失う(ガラス状態)

ガラス転移温度、 T_g

ガラス状態から液体(ゴム状態)になる温度

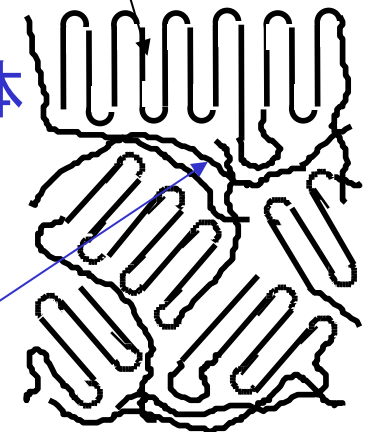
ガラス状態は液体と同様に不規則な分子の集合体
→透明

結晶性高分子

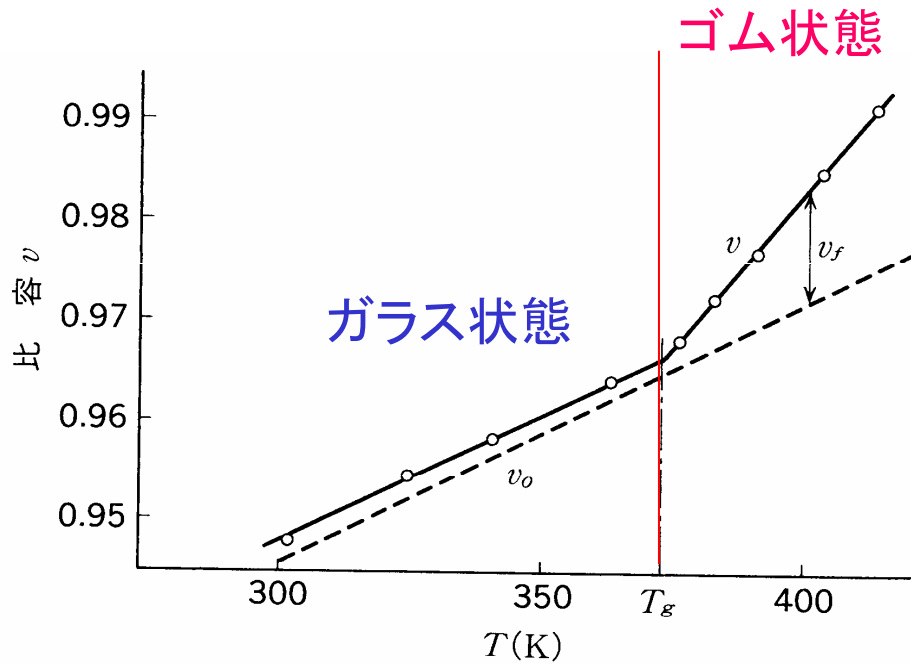
非晶部分の存在→ T_g

非晶

結晶



7.2 自由体積理論

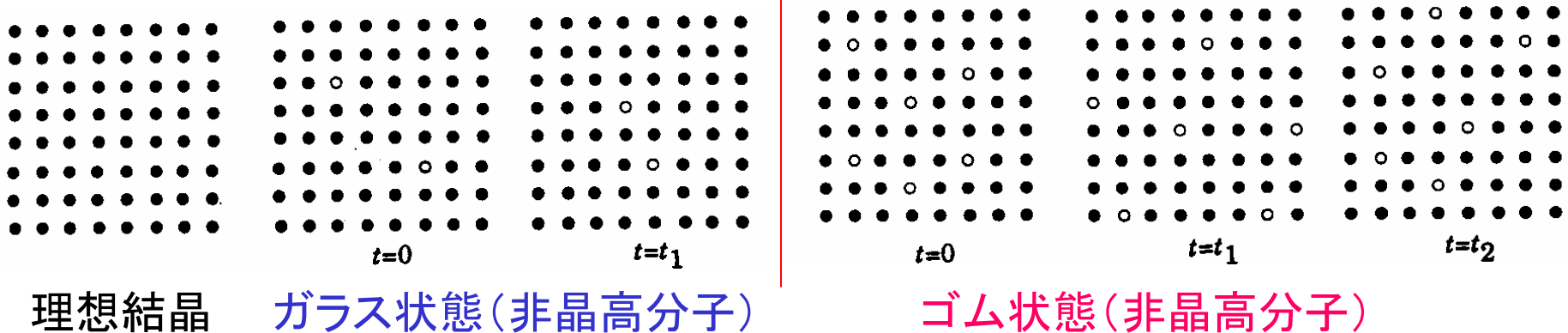


物質の全体積 = 占有体積 + 自由体積

$$V = V_o + V_f$$

T_g : 高分子セグメントのミクロブラウン運動が可能なまでに自由体積が増加する温度 (自由体積分率、 $f = v_f/v$ が 0.025 以上になるとき)

ポリスチレンのガラス転移に伴う比容の変化



7.3 種々の高分子のガラス転移温度

高 分 子	T_g (K)	高 分 子	T_g (K)
ポリエチレン	148	ポリメタクリル酸 <i>n</i> -ブチル	293
ポリプロピレン	253	ポリジメチルシロキサン	150
ポリイソブチレン	202	<i>cis</i> -1,4-ポリブタジエン	171
ポリスチレン	373	ポリイソプレン	203
ポリ α -メチルスチレン	438	ポリフッ化ビニリデン	234
ポリ塩化ビニル	355	ナイロン-6	320
ポリ酢酸ビニル	294	ナイロン-6,6	342
ポリアクリル酸メチル	251	ポリエチレンテレフタラート	320
ポリメタクリル酸メチル	378	ポリカーボネート	423
ポリメタクリル酸エチル	338	ポリビニルアルコール	358
ポリメタクリル酸 <i>n</i> -プロピル	308	ポリアクリロニトリル	403

T_g を上昇させる因子

- 分子鎖中に大きな双極子(PAN,PVC>PE)
- 内部回転ポテンシャル(P α MSt>PS、PMMA>PMA)

T_g を低下させる

- 分子間力の低下(アルキル鎖長の増大 PnBMA<PEMA<PMMA)

7.4 T_gでの物性の変化

T_g上下で弾性率、機械的強度、誘電率などの物性が大きく変化

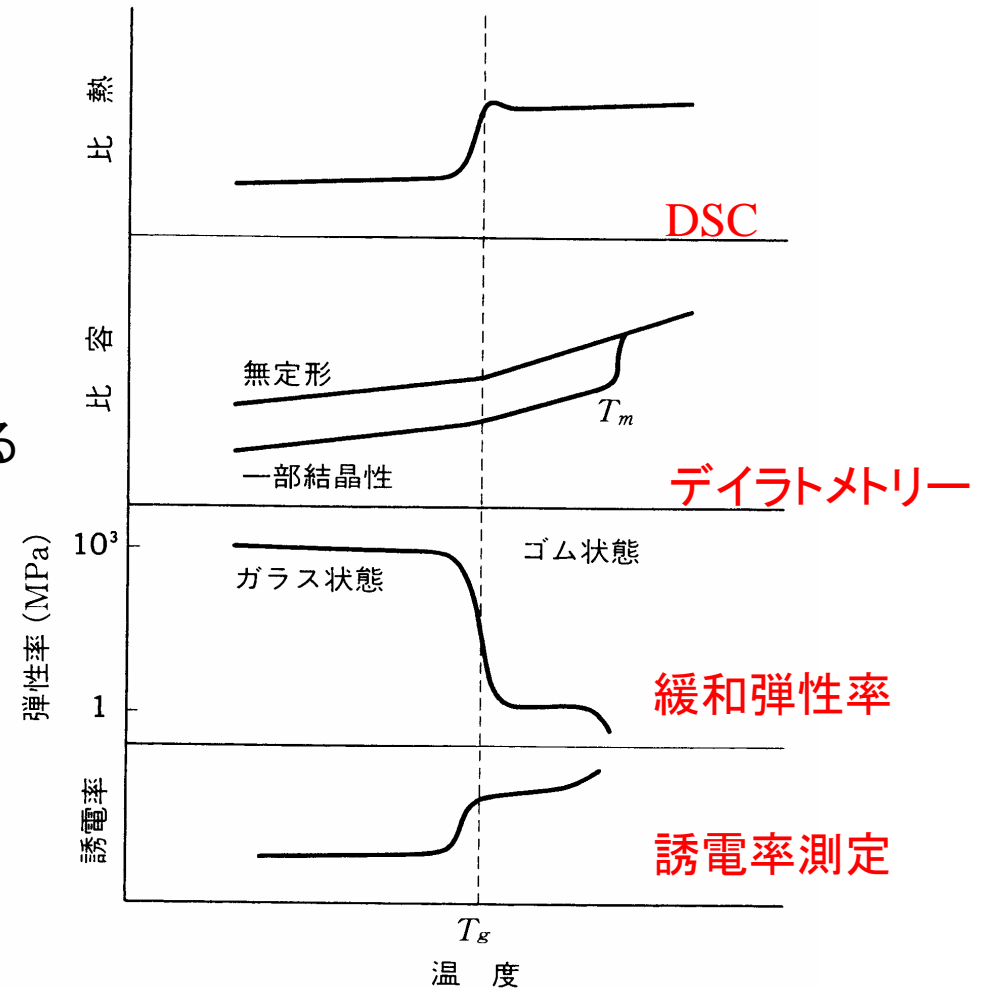
T_gは昇降温速度や周波数に依存する
ガラス転移→緩和現象

例 PS

冷却速度

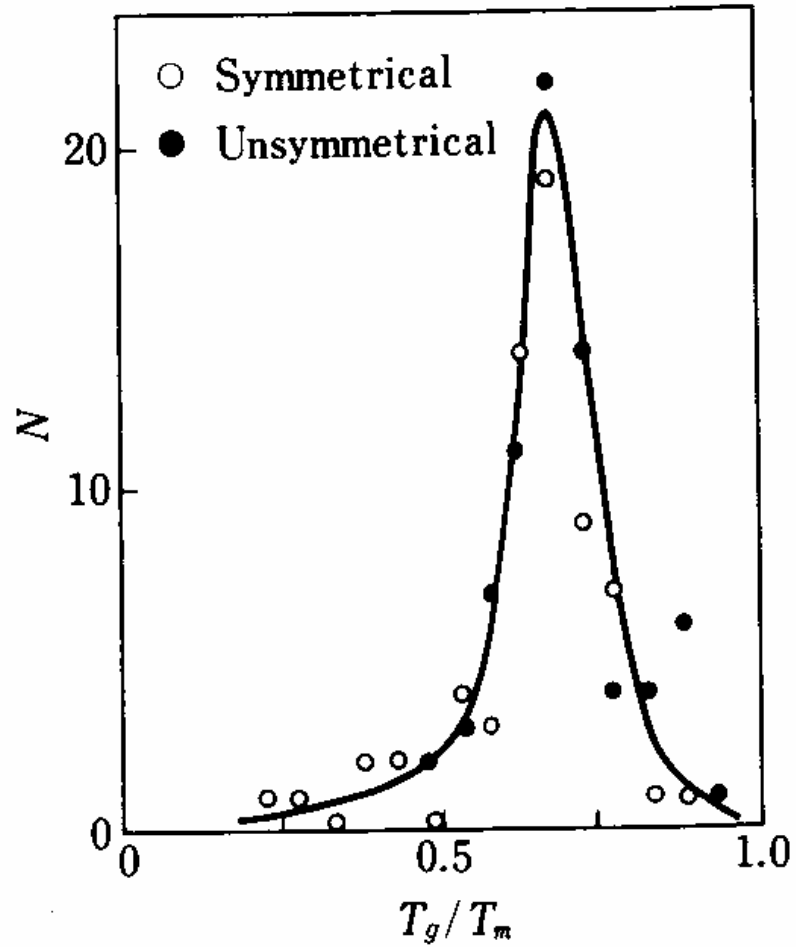
1K/分 378K

1K/日 373K



結晶性高分子では非晶部分の存在のためにT_gが観測される

7.5 T_gとT_mの関係

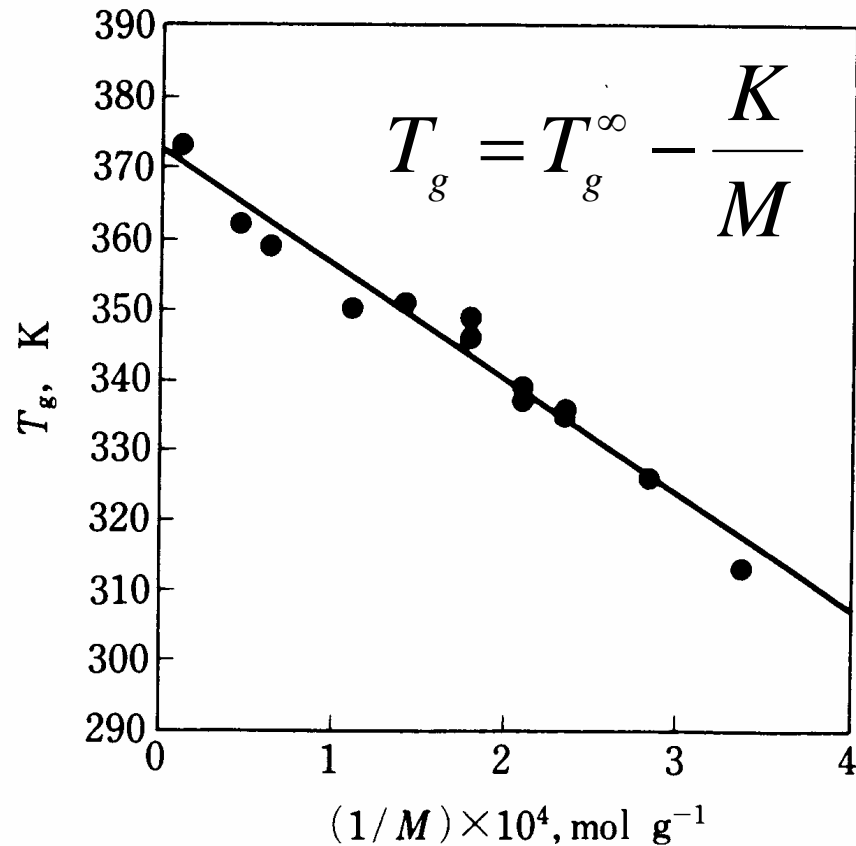


ガラス転移温度と融点の関係

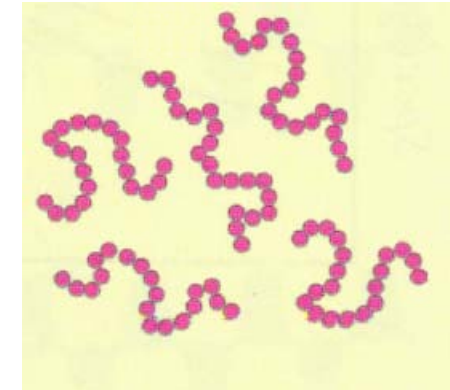
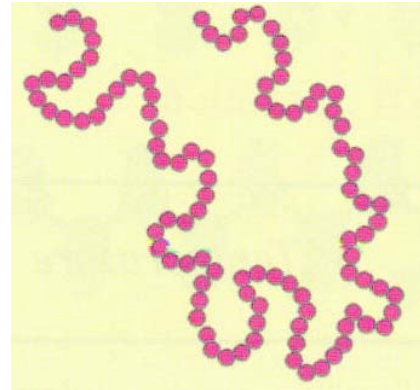
$$T_g/T_m = 2/3$$

(130種類以上の高分子)

7.6 分子量依存性

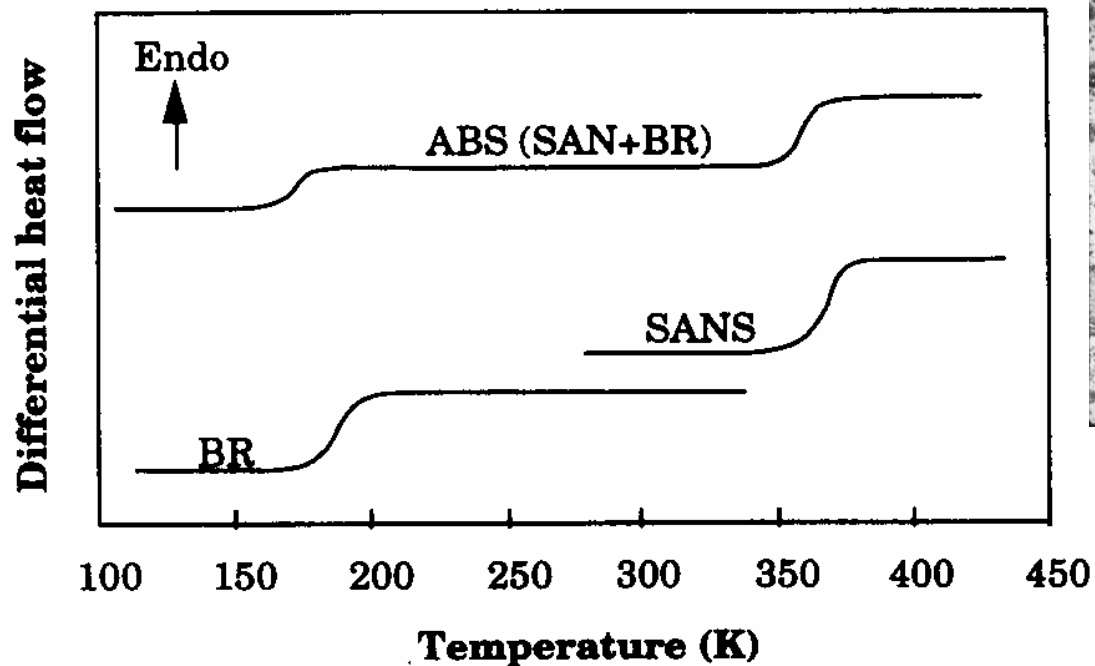


ポリスチレン(PS)の T_g の分子量依存性

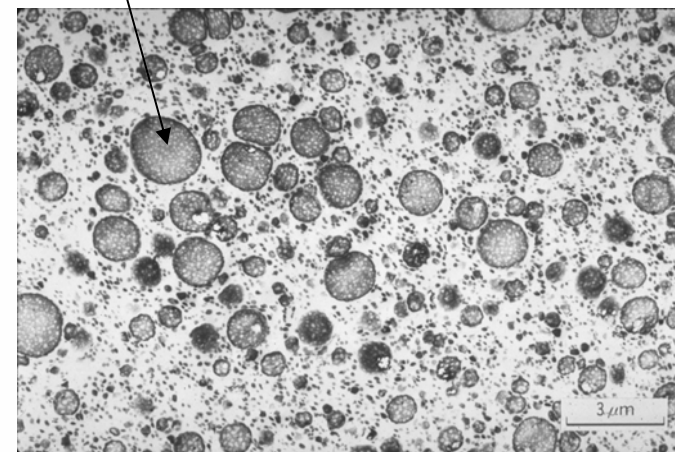


- 分子鎖末端が自由体積に寄与
- 分子量が低下するとガラス転移温度が低下

7.7 ポリマーアロイ



ゴム



SANとBRが相分離している
ので2つのT_gが観測される。



ポリマーアロイの相構造
の判定

ABS樹脂のDSC曲線
SAN(スチレン-アクリロニトリル共重合体)
BR(ブタジエンゴム)

7章の練習問題

1. 高分子のガラス転移温度に及ぼす化学構造因子を解説せよ。
2. 高分子のガラス転移挙動を自由体積の観点から解説せよ。
3. ガラス転移温度を評価する方法を解説せよ。
4. 非晶性高分子のガラス転移で観測される誘電率、弾性率、比熱の変化を図示せよ。
5. ガラス転移温度と分子量の関係について解説せよ。