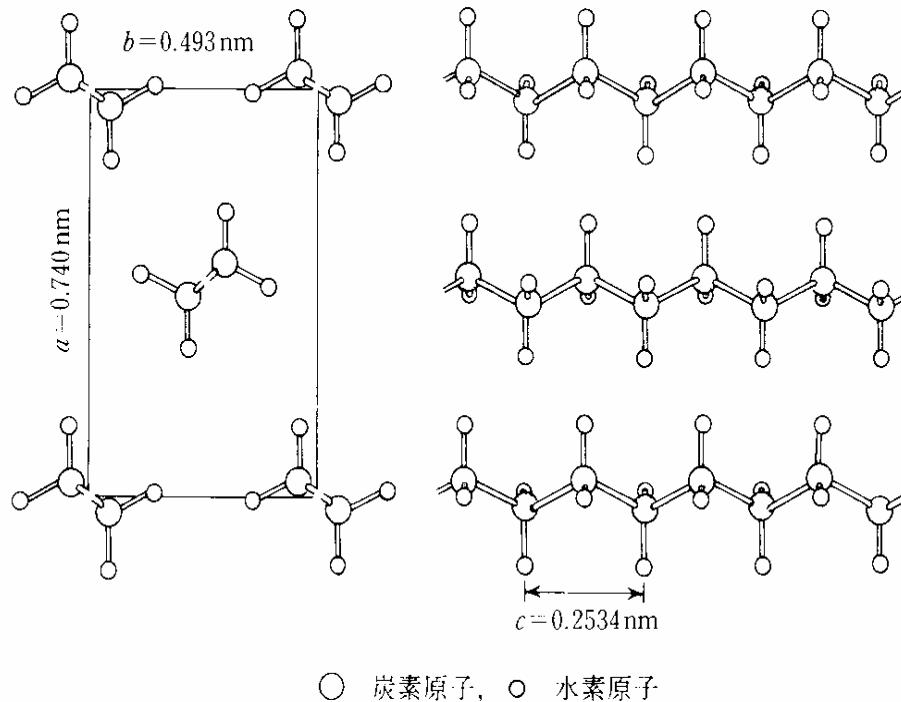


4章 演習問題

1. ポリエチレンの繊維周期は0.254nmである。これよりポリエチレンの分子鎖のコンフォメーションを議論せよ。
2. ポリエチレン結晶の密度を計算せよ。
3. ポリエチレン結晶の単位格子およびポリエチレンの単結晶中における分子鎖の凝集構造を図示し、解説せよ。
4. ケブラーが高い弾性率を示す理由を構造の観点から解説せよ。
5. アイソタクチックPPが結晶中でらせん構造を形成する理由を考察せよ。

ポリエチレン結晶の密度を計算せよ。



単位格子は直方体

$$V = 0.740 \times 0.493 \times 0.253 \text{ nm}^3 = 0.0922 \times 10^{-27} \text{ m}^3$$

単位格子には2個のモノマーユニットが含まれる。

すなわちC4個、H8個

$$\text{Cの質量} = 12.01 \times 4 / N_A$$

$$\text{Hの質量} = 1.01 \times 8 / N_A$$

従って結晶の密度は

$$\rho = 56.12 / 6.02 \times 10^{23} / 0.0922 \times 10^{-27} \\ = 1.011 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} = 1.011 \text{ g cm}^{-3}$$

実際のPE膜の密度は1以下であり水に浮く。非晶部分が存在し、密度が1以下であることを示している

5章 演習問題

1. ポリエチレンは結晶化の方法などにより、種々のモルフォロジーを形成する。それぞれの形態学的な特徴とそれらを得る方法を述べよ。
1) 単結晶 2) 球晶 3) 伸びきり鎖
2. ポリエチレン単結晶中での分子鎖の充填状態を図示し、このような凝集構造であると判断する実験的な根拠を解説せよ。
3. ポリエチレン球晶の偏光顕微鏡観察時に、明暗の十字と同心円状の暗部が見られる現象を説明せよ。
4. ブロック共重合体のミクロ相分離構造について解説せよ。
5. 高分子固体の主な分子鎖凝集状態について例をあげて説明せよ。

1. ポリエチレン球晶の偏光顕微鏡観察時に、明暗の十字と同心円状の暗部が見られる現象を説明せよ。

直交ニコルのときの透過光の強度は次式で与えられる

$$I = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{2\pi d(n_2 - n_1)}{\lambda} = A^2 \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}$$

ここで

n_2 : 2つの直交平面偏光の速度の遅い方(長軸)

n_1 : 2つの直交平面偏光の速度の速い方(短軸)

とする。

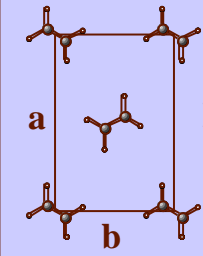
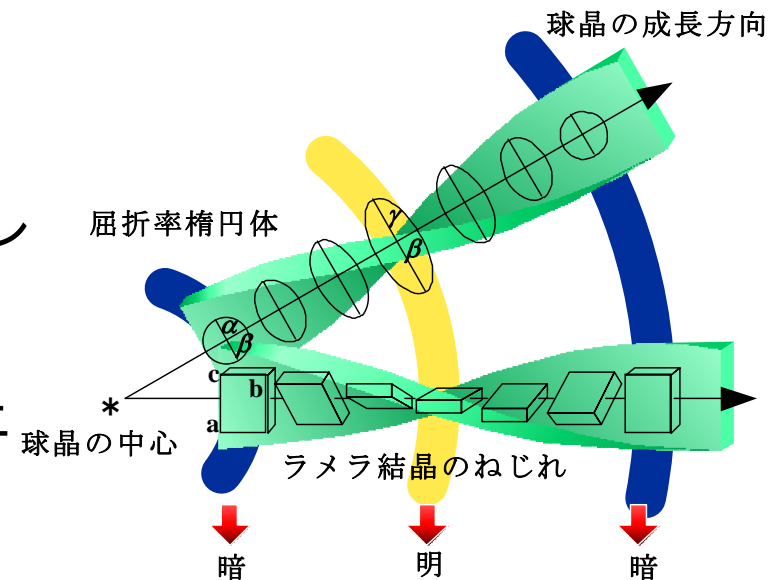
暗部が観察されるのは次の2つの場合である

1) $\theta=0, \pi/2, \pi$ 零振幅消光→マルターゼクロス: 屈折率楕円体のいずれかの軸が偏光子、検光子の方向と一致する。

2) $n_2=n_1$ 零複屈折消光(消光リング): ポリエチレンの場合、フィルム面上から観察したときにac面が膜面に平行になったとき Δn が最大、ab面が平行になったときに Δn がほぼ0となる。従ってポリエチレンの場合はラメラ結晶が周期的にねじれながら成長していることを示している。

PEの屈折率: $n_a \approx n_b = 1.51$
 $n_c = 1.58$ (光軸)
 $\Delta n = n_c - n_a \approx 0.07$

PEの結晶系: 斜方晶
 $a = 0.493 \text{ nm}$
 $b = 0.740 \text{ nm}$
 $c = 0.253 \text{ nm}$

6章 演習問題

1. 融点を支配する化学構造上の因子について説明せよ。
2. 融点を支配する実験的パラメーターを解説せよ。
3. 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。
4. 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。
5. 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。
6. 高分子の結晶化度の測定法について解説せよ。
7. 密度 910kg m^{-3} のポリプロピレンの結晶化度を求めよ。(結晶と非晶の密度は調べること)

1. 融点を支配する化学構造上の因子について説明せよ。

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

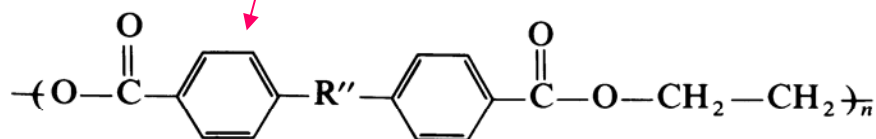
1) 分子の対称性—対称性が良いほど分子鎖のパッキングが容易→結晶性

2) 分子の極性が強いと分子間相互作用大

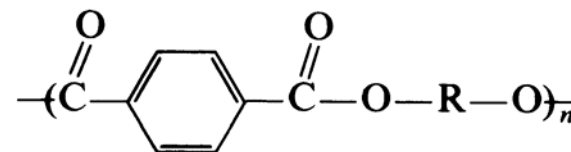
$\Delta H_f \uparrow \rightarrow$ 融点 \uparrow

3) 分子の剛直性(芳香環)

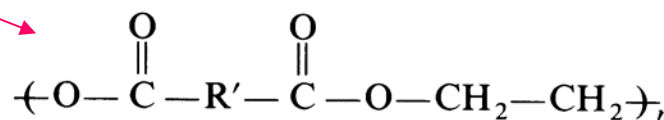
$\Delta S_f \downarrow \rightarrow$ 融点 \uparrow

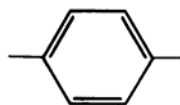
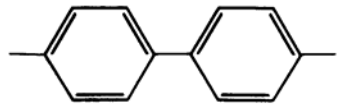


R''	$T_f, ^\circ\text{C}$
$\text{-(CH}_2\text{)}_4$	170
$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	240
$\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$	273



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



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

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。

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。

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

核生成の影響

$\Delta^* \phi_s$ は二次核の臨界生成エネルギーである。 $\Delta^* \phi_s = \frac{4\sigma_e \sigma_s b}{\Delta f} = \frac{4T_m \sigma_e \sigma_s b}{\Delta T \Delta H_m}$

結晶化温度、 T_c が T_m に近づくと $\Delta^* \phi_s \rightarrow \infty$ となり、 G が低下
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

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。

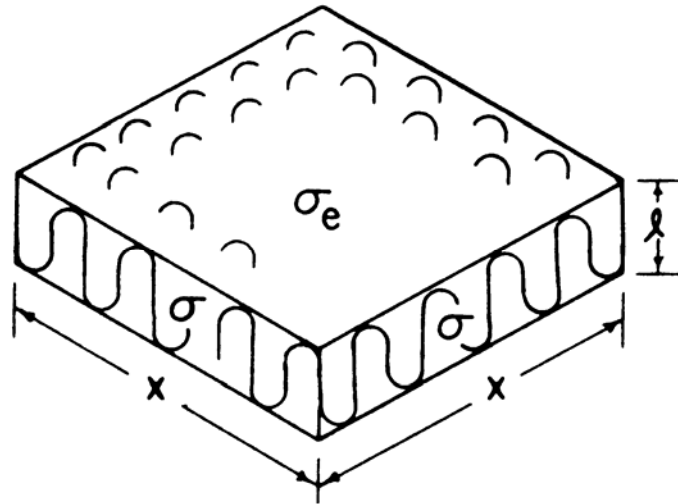
結晶化温度、 T_c が T_g に近づくと、拡散の活性化エネルギー、 ΔF_D が著しく大きくなり、 G が低下

成長速度は結晶化温度に強く依存 → 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

7章の演習問題

1. ラメラ厚12nmのポリエチレン単結晶の融点を計算せよ。 $T_m^0=414.2\text{K}$ とする。
2. 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。
3. 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。
4. ガラス転移温度を評価する方法を解説せよ。
5. 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。
6. ガラス転移温度と分子量の関係について解説せよ。。

ラメラ厚12nmのポリエチレン単結晶の融点を計算せよ。 $T_m^0=414.2\text{K}$ とする。
 (本当は6章の問題です。)



$l=12\text{nm}$ のとき

$$T_m = 414.2(1 - 0.637/12) = 392.6\text{K}$$

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

l

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

解答(おまけ)

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。

T_gを上昇させる因子

分子鎖中に大きな双極子の存在による分子間相互作用力増大
(PAN, PVC > PE)

内部回転ポテンシャル障壁の増大 (P_αMSt > 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)