

応用高分子物理学特論

機能高分子工学専攻
松葉 豪

予定(現状)

	内容
10/5	高分子材料概論
10/12	休講
10/19	高分子混合系(Flory-Huggins)
10/26	高分子の相平衡
11/2	スピノーダルと核形成
11/9	マイクロ相分離
11/16	マイクロ相分離
11/23	祝日
11/30	休講
12/7	高分子の結晶化の基礎
12/14	高分子結晶化と機能
12/21	測定手法(X線など)
12/28,1/4	冬休み
1/11	測定手法(その他)
1/18	高分子の高機能化に向けて
1/25	高分子の高機能化に向けて2

休講など
そのつどお知らせします。

単位

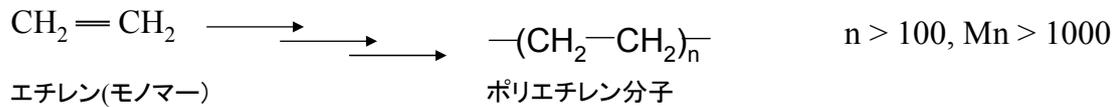
- とりあえず出席はとります。
- レポートも課します。
- 必修ではないのでそれなりに

第一週講義

高分子材料概論

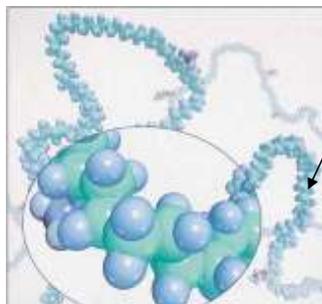
高分子とは？

高分子の定義: モノマー (monomer) が **共有結合** によって
多数つながった分子



天然高分子: 多糖類、たんぱく質、DNA、天然ゴムなど

合成高分子: ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)
多種多様な高分子が合成



$\text{-(CH}_2\text{)}_n$ ポリエチレン分子

<http://www.nikkei-bookdirect.com/science/beyond-discovery/polymers/04.html> より転載

高分子の分類

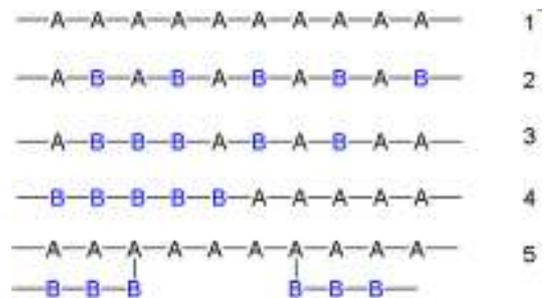
- 人工高分子・合成高分子
- 直鎖状/分岐、共重合体
- 立体規則性
- 高分子量/低分子量
- 分子量分布
- 結晶性/非晶性
- エンプラ/汎用高分子
- 熱可塑性/熱硬化性
 - などなど

人工高分子・天然高分子

- 人工高分子
 - ポリエチレン、ポリプロピレン、その他
- 天然高分子
 - たんぱく質、でんぷん、多糖類、ゴム、セルロース、絹

共重合体について

- 二種類のモノマーを重合させたもの
 - ランダム共重合体
 - 交互共重合体
 - グラフト共重合体
 - ブロック共重合体
- 三種類(それ以上)もある

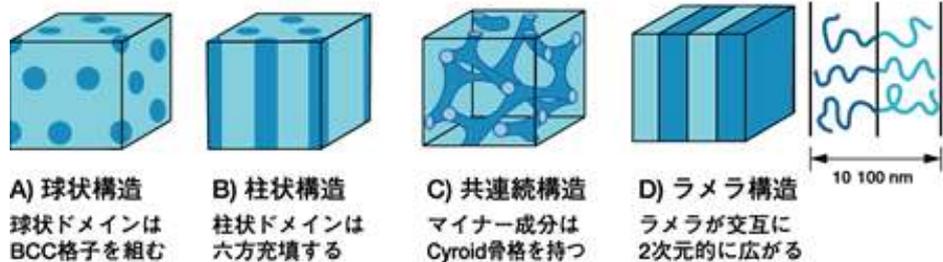


なぜ共重合させるのか？

共重合の意味

- 二つの異なった高分子の物性を改良する
 - 硬さと柔軟性の共存、ゴムと結晶、温度特性の改善
- ミクロ相分離構造

ジブロック共重体のミクロ相分離構造



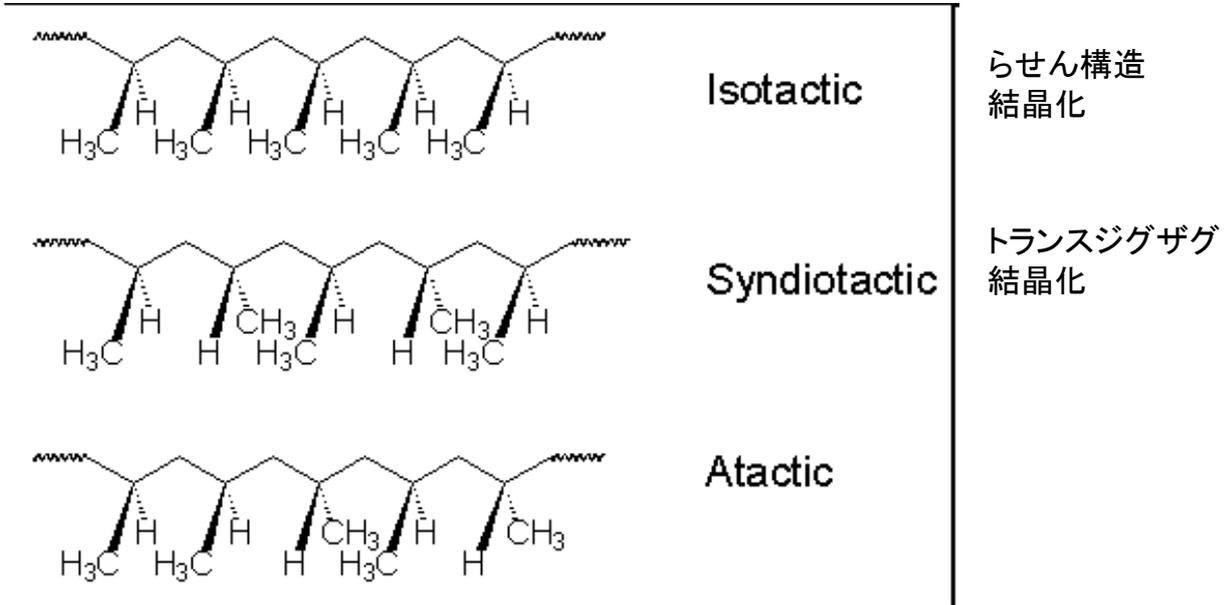
分子の形状による相違

- ポリエチレン
 - HDPE
 - 結晶性が高く、密度が高い(0.940以上)
 - 硬くて強靱、結晶粒のため乳白色
 - LLDPE
 - HDPEとLDPEの中間の性質を持つ
 - 諸性質を制御可能
 - LDPE
 - やわらかく密度が低い(0.910~0.930)
 - 結晶化度が低い、透明

詳細は後半で

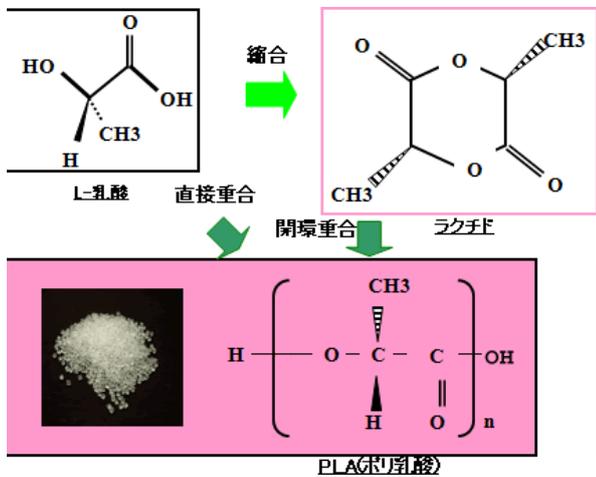
Tacticity

Polypropyleneの例



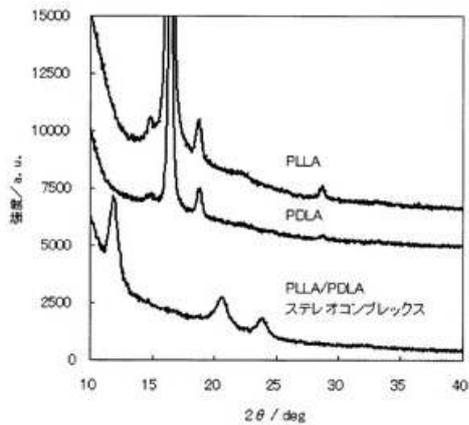
PLAの場合

- L体とD体がある。



L体

コンプレックス構造



分子量

- 分子量の導出法
 - Mw: 光散乱法、沈降平衡
 - Mn: 浸透圧、末端基の定量
- 分子量分布の導出法
 - 質量分析、クロマト

分子量による性質の変化

- 分子量が大きくなると・・・
 - レオロジー的な性質が変わる(流動性)
 - 結晶成長速度が遅くなる
 - 核生成速度が遅くなる
 - 流動結晶化が起こりやすくなる
 - 相分離が遅くなる

分子量分布の役割

- 分子量が高い成分の性質と低い成分の性質をともに満たす
 - 流動性と強靭さ
 - やわらかさと硬さ

結晶性？非晶性？

- 長い分子である高分子は結晶化することは可能か？



原理的には、同一のらせんのコンホメーションを持つ高分子鎖がすべて、互いにらせん軸を平行にして、規則正しく充填すれば、3次元周期構造をとることは可能



高分子の結晶の特徴：

1. 長い分子であるため「単純に」100%結晶化しているわけではない
2. 長い分子であるため、広い距離スケールにわたってさまざまな構造がある

結晶成長とは？

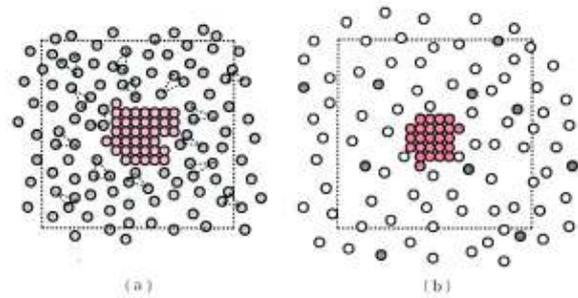
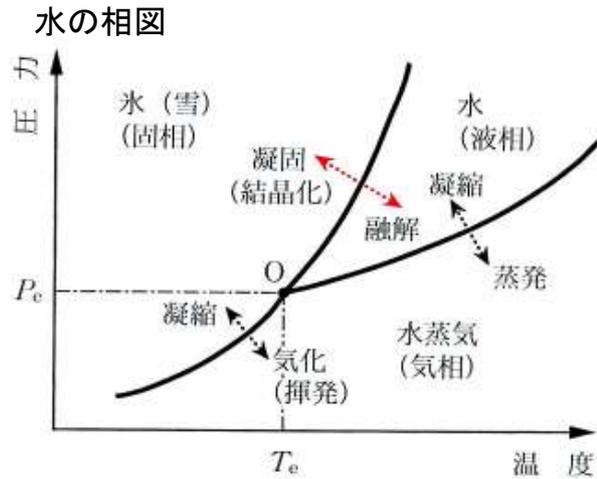


図2.2 結晶成長の有り様
 (a)は融液から、(b)は気体や溶液からの結晶成長の様子を眺めたもので、(a)では初期階で秩序性がある。いずれも界面での原子の付着により成長することには大きく変わりがない。

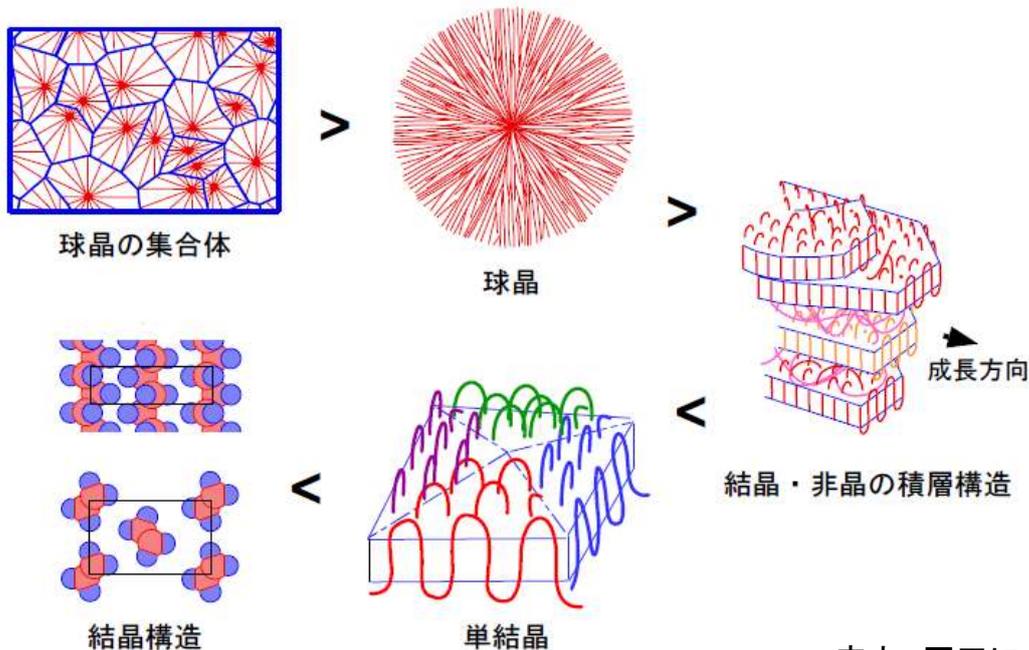
図2.1 H_2O の三つの状態と相変化の形態

→ 温度, 圧力などの条件が変化し, 一相では不安定になり粒子が秩序を持った結晶になっていくこと

宮澤 編「メルト成長のダイナミクス (シリーズ結晶成長のダイナミクス 第5巻)」共立出版より

広い距離スケールでの構造

結晶性高分子のつくる階層構造



広大、戸田による

静置場と延伸

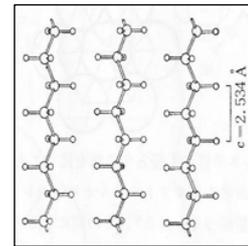
- 延伸させると静置場で観測される球晶構造とは大きく異なる「繊維構造」が観測される



ふさ状ミセル構造

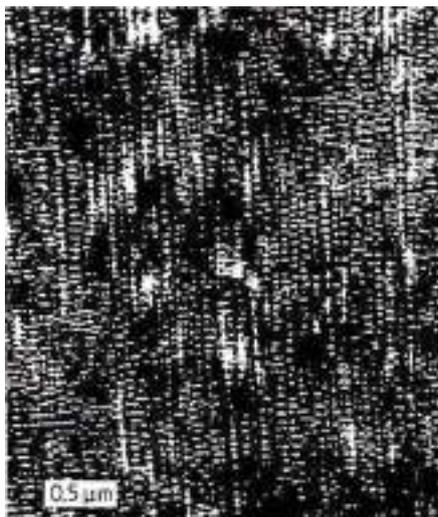


シンケバブ構造

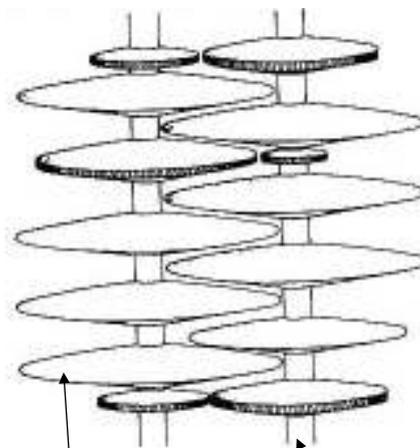


延伸鎖結晶構造

Shish-kebab structure from melt



TEM picture of shish-kebab structure obtained in melt extruder (Bashir-Hill-Keller)



Kebab:
lamella of folded chain crystal

Shish:
extended chain crystal

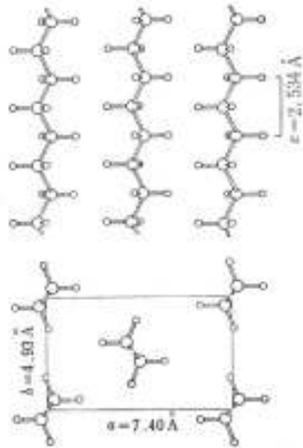
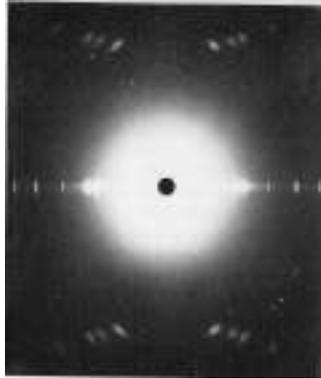


PE
Fiber 1mm ϕ : 240 kg
Stronger than steel

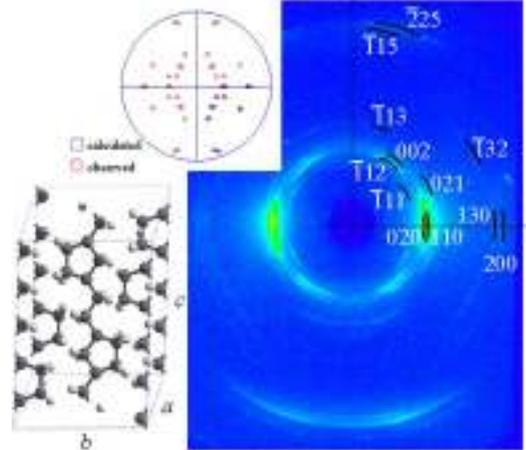
繊維図形

- 高分子は延伸させることで、主鎖を並べることができる

Polyethyleneの繊維図形



hydrogenated polynorbornene の繊維図形

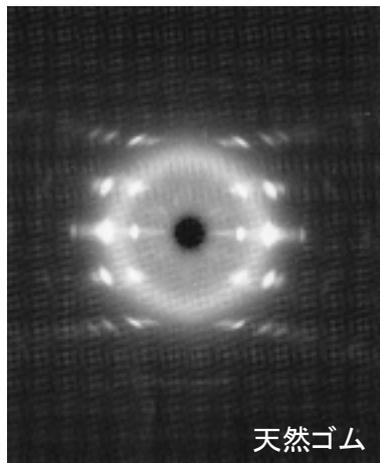


延伸した方向は常に繊維軸(c軸)であるので、格子面(a,b)を求められる

(左, 中図)Mandelkern, "Crystallization of Polymers" 2nd Ed., Cambridge. より

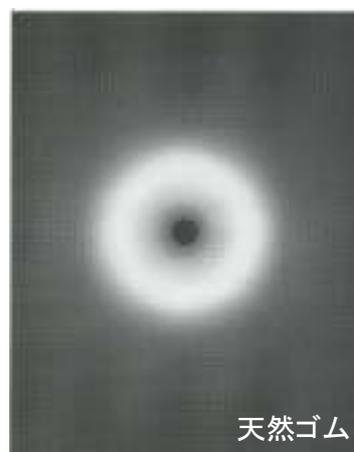
広角X線回折の例

繊維図形



天然ゴム

非晶構造



天然ゴム

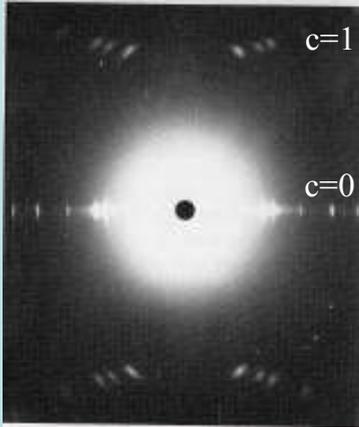


非晶でも分子間,分子内に
ある相関があるので、うっすらとした輪っかが見える
これをアモルファスハローと呼びます

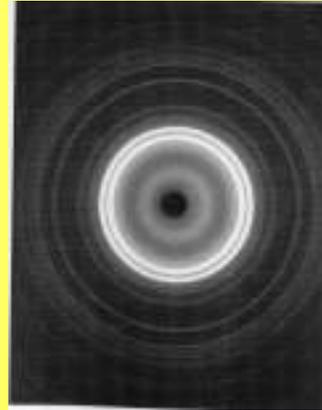
Mandelkern, "Crystallization of Polymers" 2nd Ed., Cambridge. より

繊維図形と等方的結晶

繊維図形：
延伸したポリエチレンのX線回折



等方的結晶：
3次元的に等方に並んでいる
→ 円環状になる



Debye-Scheller環の観測

ポリオレフィンについて

- 二重結合をもつオレフィンが重合してできる
- 代表例：ポリエチレン、ポリプロピレン
- ポリエチレンには分岐によりいくつか種類がある
- ポリオレフィンには耐薬品性に優れる
- 結晶形はさまざまに存在する

分子の形状による相違

- ポリエチレン

- HDPE

- 結晶性が高く、密度が高い(0.940以上)
 - 硬くて強靱、結晶粒のため乳白色

- LLDPE

- HDPEとLDPEの中間の性質を持つ
 - 諸性質を制御可能

- LDPE

- やわらかく密度が低い(0.910~0.930)
 - 結晶化度が低い、透明

詳細は後半で

ポリオレフィンの結晶化

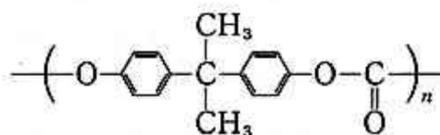
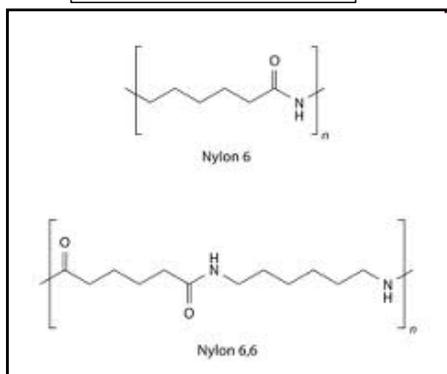
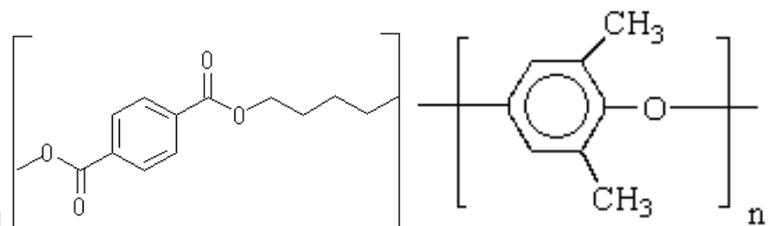
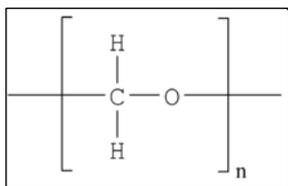
- 詳細は後日に行います。

エンブラ

- エンジニアリングプラスチックの省略形
- PPやPE、PVCなどの汎用プラスチックに比べると高機能高性能。
- 熱変形温度100度以上、引張強度60 MPa以上、弾性率2GPa以上のものをいう。
- スーパーエンブラとは
- 5大エンブラとは？

エンブラの例

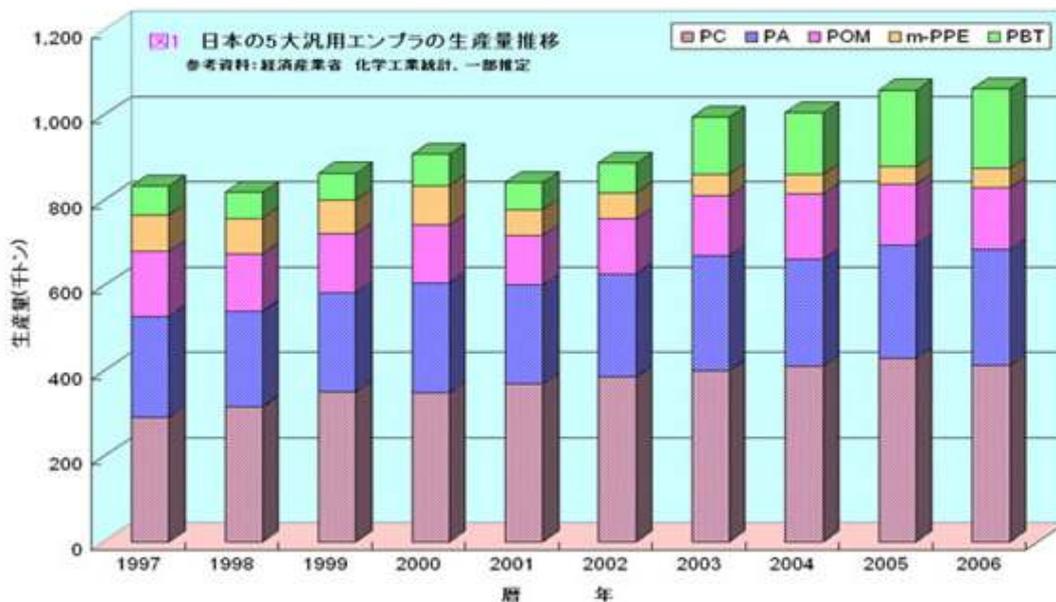
- 5大エンブラ
 - ポリアセタール、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル



スーパーエンブラ

- スーパーエンブラ
 - ポリアラミド、非晶ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルサルフオン、ポリフェニレンスルファイドなど。

エンブラの売上高



エンプラの特徴

特性	PP	ABS		PC	PA6	PA66	POM	m-PPE	PBT	GF-PET
軽量性	◎	◎		○	○	○	△	◎	△	△
成形性	◎	◎		△	○	△	○	○	○	△
成形収縮率	○	◎		◎	○	○	○	◎	○	○
吸水性	◎	△		◎	×	×	○	◎	◎	◎
耐煮沸水性	◎	△		△	△	△	○	◎	×	×
低温特性	△	○		◎	○	○	○	△	○	○
強靱性	○	○		◎	◎	○	○	○	○	△
耐クリープ性	△	△		◎	△	△	○	○	○	○
耐溶剤性	○	△		×	◎	◎	◎	△	◎	◎
耐候性	×	×		○	△	△	×	△	○	◎
難燃性	△	○		○	○	○	×	○	○	○
電気特性	○	○		◎	△	△	○	◎	◎	◎
耐摩擦・耐磨耗性	○	△		△	○	○	○	△	○	○
容積コスト	◎	◎		○	◎	◎	○	◎	○	○

長所と欠点

- 各材料とも長所、欠点があるが、結晶性樹脂(PP、PA6、PA66、POM、PBT、GF強化PET)と非晶性樹脂(ABS樹脂、PC、m-PPE)とは性質が異なる
- すなわち、前者は耐溶剤性、耐摩擦・耐磨耗性が良好なのに対し、後者は成形収縮率に代表される寸法特性が良好である。
- 化学構造の影響でPA、ABS樹脂は吸水性が大きく、PBT、GF強化PETは耐煮沸水性に問題がある。
- 成形性では、汎用熱可塑性樹脂が非常に優れ、PC、PA66、GF強化PETが若干問題となる。
- 耐候性では、PP、ABS樹脂、POMが劣る。
- 電気特性ではPC、m-PPE、PBT、GF強化PETが優れている。
- 汎用熱可塑性樹脂にも多くの長所があるが、汎用エンプラと比べ耐熱性が劣り、その限りにおいて適用用途には限界がある。

エンプラの機能向上

- 耐熱性の向上
 - ガラス転移温度を高くする方向での分子設計
- 高強度、高弾性率化
 - 「 π 電子」ベンゼン環、芳香族環の利用

ガラス転移温度 T_g を上げるためには

○凝集力を高くする:芳香族の利用

○対称性を上げ、剛直性を高くする:分子運動の低下

○高温での安定性:強固な主鎖結合

熱可塑性と硬化性高分子

- 熱による性質による分類法
 - 熱可塑性:熱によって柔らかくなる(融解して)成形加工することが可能
 - 熱硬化性:熱によって硬化する性質がある。低温で流動性のある原料ポリマー(プレポリマー)を加熱し重合させて成形品を得る。

今後の話

- テキストはStrobl著 深尾ら訳の「高分子の物理」を使います。
(購入の必要はありません)
- 一応、必要な資料などを松葉研のウェブにアップします。
- 来週は、休講します。再来週はFlory-Hugginsをやりますので、勉強しておいてください。