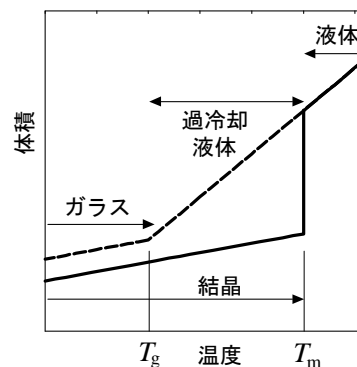


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-3. 固体物性
小項目	2-3-4. 融解・ガラス転移

概要（200字以内）

融解・ガラス転移は、ともに温度上昇にともなう固体状態から液体状態への変化である。融解温度、ガラス転移温度は高分子の軟化点、耐熱性の目安となる温度であり、これらの転移温度以上では弾性率、機械的強度が大きく低下するとともに、熱的性質、電気特性、光学特性も変化する。融解は低温の結晶相から高温の液相への熱力学的相転移であるが、ガラス転移は動的な転移、すなわち緩和現象と考えられている。



現状と最前線

融解は結晶相から液相への熱力学的1次相転移であるが、高分子では多くの場合、ある温度範囲にわたって融解が観測される。図1に示差走査熱量測定（DSC）の例を示す。融解が温度幅をもって観測される第一の原因は高分子の結晶が薄いことにある。通常の条件下で高分子を結晶化させると、厚さ10nm程度の板状結晶（ラメラ結晶）が形成される。十分大きな結晶の融点は平衡融点と呼ばれるが、板状結晶は非常に薄いので、表面効果のために自由エネルギーが高く、平衡融点より低い融点をもつ。結晶化条件に依存して、板状結晶の厚さの平均値やその分布は変化し、平衡融点より低い温度領域で温度幅をもって融解が観測される。高分子の融解過程を複雑にしている第二の要因に再結晶化がある。昇温過程では低温で存在していた板状結晶の融解がまず生じる。この融解温度は平衡融点より低いので、より厚い結晶へと再結晶化が起こり、引き続いて再結晶化した結晶の融解が生じる。板状結晶の厚さの分布に応じてこれらの現象が同時に進行する。さらに、結晶の融解は、その結晶の融点より高温で生じるという、過加熱の効果を考慮すべきという指摘もある。これらの複雑な融解過程は周期的過熱法を用いた熱解析等によって明らかにされつつある。

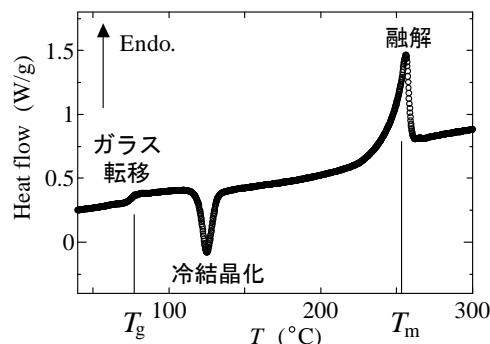


図1 ポリエチレンテレフタレート(DSC)曲線 (10°C/min でガラス状態から昇温)

ガラス転移は高分子に限らず、多くの低分子物質でも観測される。物体を高温の液体状態から冷却すると、一般に過冷却液体となり、結晶化が生じない条件でさらに冷却すると非晶質の固体（ガラス）となる。転移温度は弾性率、熱膨張率、比熱（図1）等が急激に変化する温度として決められる。観測されるガラス転移は動的な転移であり、定量的にはガラス転移温度は観測方法や観測の時間スケールによって異なる。瞬間的な構造は、密度の差を除くと、ガラス状態でも液体状態と同様である。異なる時刻の分子配置を比べると、液体状態では全く異なる構造となっているが、ガラス状態ではほとんど変化がない。ガラス転移温度付近では、異なる構造をとる領域と構造に変化がない領域が混在し、このような構造の時間相関を動的不均一性という。ガラス転移領域以下の温度での構造や物性は、温度、圧力等の熱力学変数のみでは決まらず、過冷却液体からガラス状態になるとき、またガラス状態になってからの履歴に依存することが知られており、ガラスの記憶効果と呼ばれている。この記憶効果は形状記憶高分子等として利用されている。動的不均一性や記憶効果は、コロイドやスピニングラス等においても類似の現象が見出されており、中性子散乱や、力学、電気、磁氣的測定、計算機実験等によって研究が進められている。

高分子の耐熱性には、融解・ガラス転移だけでなく、酸化・分解反応を考慮する必要がある。エンジニアリングプラスチックとして高性能な新規高分子の開発と同時に、成型加工過程における結晶化・ガラス化の制御による性能の向上法の開発が望まれる。また、ゴム弾性状態も含む高分子のソフトマターとしての性質を生かした利用を目指し、粘弾塑性特性に関する研究例が増加しつつある。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
融解過程の詳細についての解析  
ガラスにおける動的不均一構造、記憶効果の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
結晶化過程、ガラス化過程の制御による新しい物性の開発

#### キーワード

融解、ガラス転移、耐熱性、結晶化、記憶効果

(執筆者：宮本 嘉久)