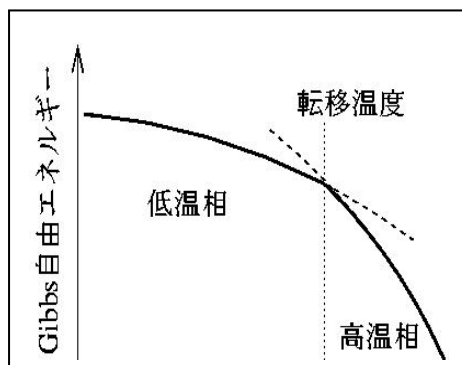


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

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	2-3-5. 相転移

概要（200字以内）

高分子は構造の複雑さに対応して、異なる結晶構造を持った固相間の転移である多彩な固相転移を示す。その最もシンプルな機構は直鎖アルカンの固相転移により代表されている。最近では高分子液体状態において、液体-液体間での相転移の存在が期待されており、高圧力下で融点極大を示す高分子を中心に盛んな研究が行われている。また、ガラス転移温度以下のガラス状態で観測されるガラス状態間の「転移」もガラス転移機構の解明の重要なステップと位置付けられ、様々な研究が展開されている。



現状と最前線

一般に、平衡状態で物質は温度や圧力など外的な条件に応じて気相、液相、固相という3つの状態をとり、これらの相間を互いに移り変わる。この相間の移り変わりは相転移と呼ばれている。さらに、同じ固体状態でも結晶構造の異なる多くの固相が存在し、その固相間で相転移を起こす物質も多数存在する。結晶化や融解は固相と液相間の相転移である。高分子の相転移の場合は大部分は固相転移であり、高分子の構造の複雑さ、多彩さに起因して、非常に多くの物質で固相間の相転移が観測される。その大部分は1次相転移に分類される。これまでに固相転移の研究がもっとも詳しく行われた系は直鎖アルカン結晶であり、図に示すように、融点以下において乱れの程度の異なる複数の固相が存在することが実験的に明らかにされている。A相では平面ジグザク構造をもった分子鎖が斜方晶型の格子に規則正しく配列しているが、B相では分子軸回りのジャンプ運動が励起され、方位に関する長距離秩序はなくなる。C相では分子鎖方向の並進

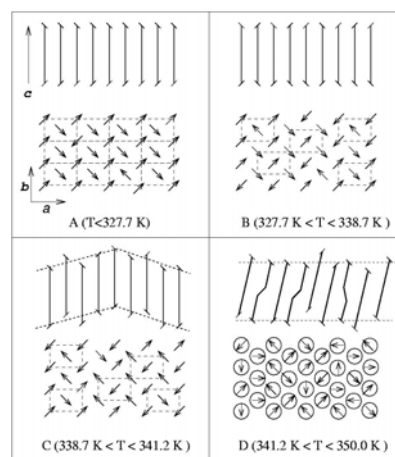


図1. n-アルカンの固相転移

運動が励起され、D相では分子鎖軸まわりの回転運動が励起され、液体状態へと転移することがわかる。このように、室温からの昇温により様々な乱れが徐々に励起されることにより、固相転移が繰り返され、融解転移にいたる様子は高分子系での固相および融解の素過程を表すと現状では理解されている。

相転移に関連して近年注目されているのは液体-液体1次相転移（液液転移）である。これは2000年に高圧下でのリンの液体構造に明確に2種類の構造があり、この構造間を圧力の変化とともに相転移することが片山らのX線回折を用いた実験により、確認された。同様の液液転移はTriphenyl Phosphite (TPP)でも田中らにより観測されており、その一般性が期待されている。高分子においては古くから液液転移の存在は議論されていたが、十分な実験的な確証は得られていない。現在のところ、液液転移が存在するために必要条件である高圧力下での融点極大の存在が示差熱分析で確認されているポリ4-メチルペンテン-1において、高分子での液液転移の実験的な観測に期待が持たれている。

また、厳密には相転移ではないが、高分子のガラス状態での構造変化-物理エイジングも解明すべき重要な課題となっている。ガラス転移温度以下ではセグメント運動は凍結されており、分子運動性は著しく低い。それにもかかわらず、あるガラス状態から他のガラス状態へのゆっくりとした「相転移」が観測される。このエイジング現象はスピングラスなどの高分子ガラス以外のランダム系でも共通して観測され、その背後に共通の物理的な機構が存在すると期待されている。この機構の解明は高分子系のみならず、ランダム系の物性の理解にとって非常に重要であると考えられ、盛んな研究がなされている。

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
高分子での液体-液体1次相転移の観測
高分子ガラス状態間転移のキャラクタリゼーション
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
高分子固相転移存在の予測

キーワード

相転移、固相転移、液液転移、ガラス状態、エイジング

(執筆者： 深尾 浩次)