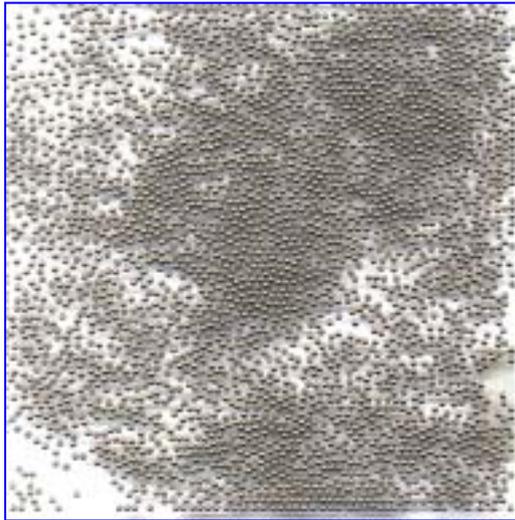
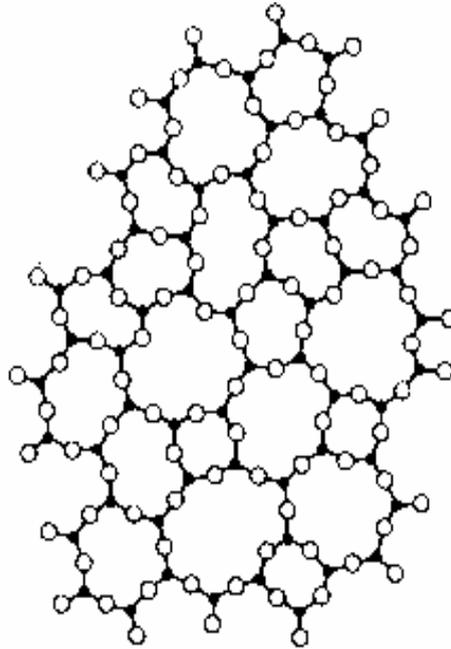


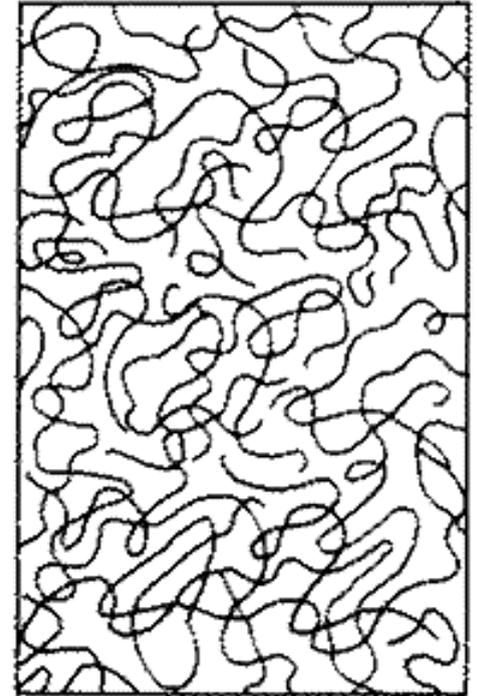
各種材料におけるアモロファスのモデル



金属



無機



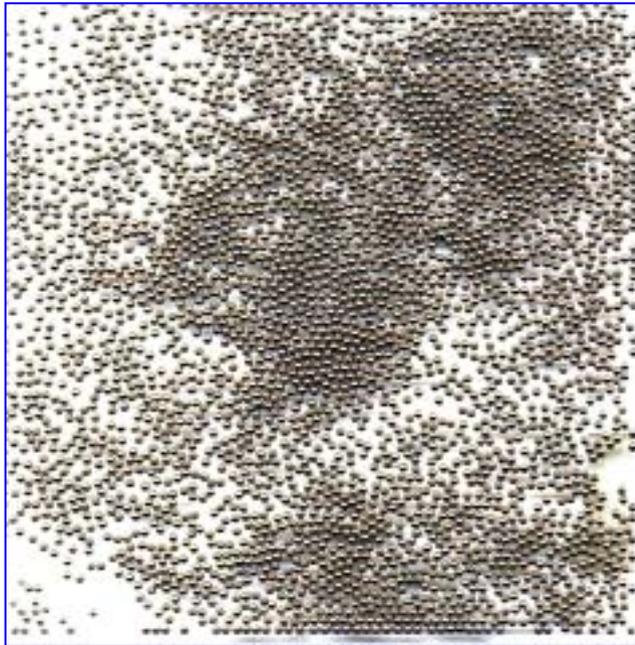
高分子

金属原子における非晶と結晶のモデル

非結晶 : Non-Crystalline Solid

無定形 : Amorphous Solid

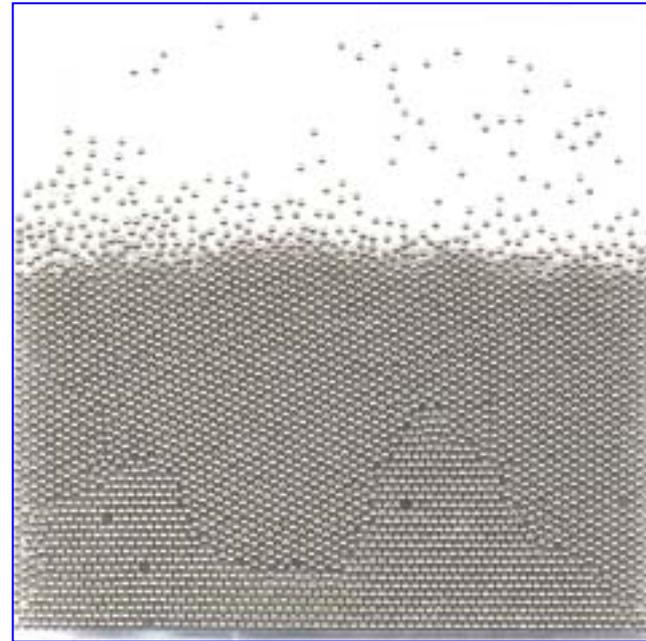
Vitreous (ビードロ)



非 晶

(原子がばらばらの状態)

結晶 : Crystal



結 晶

(原子が規則的に配列)

結晶と非晶のX線回折

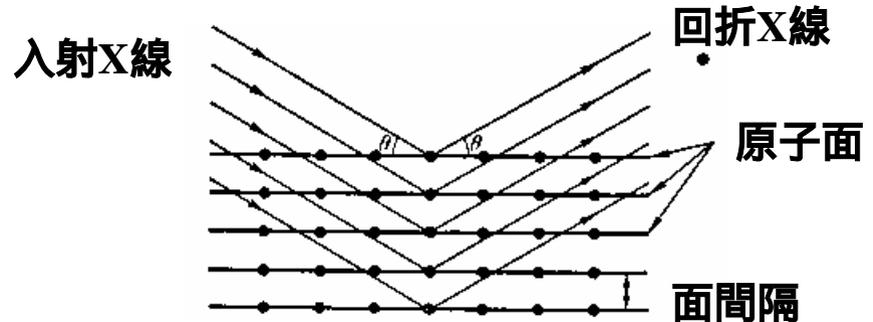
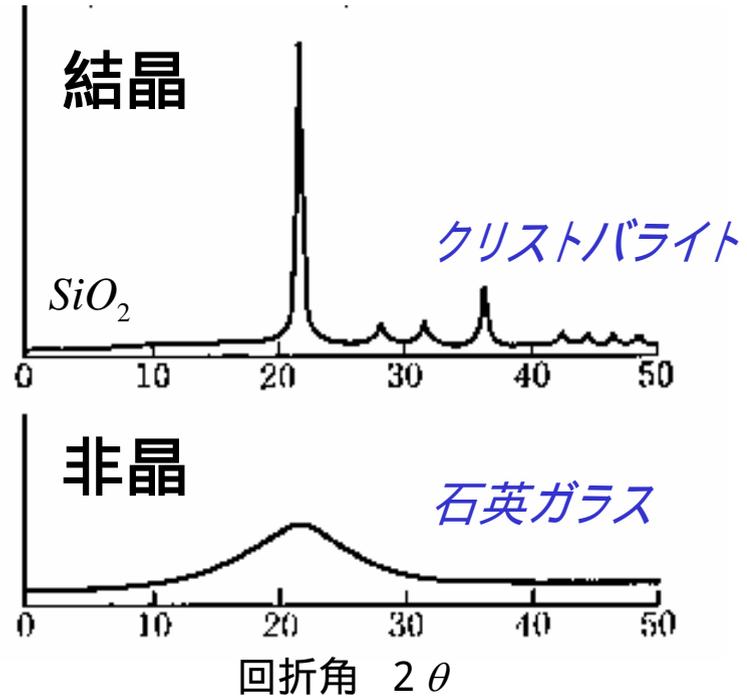


結晶

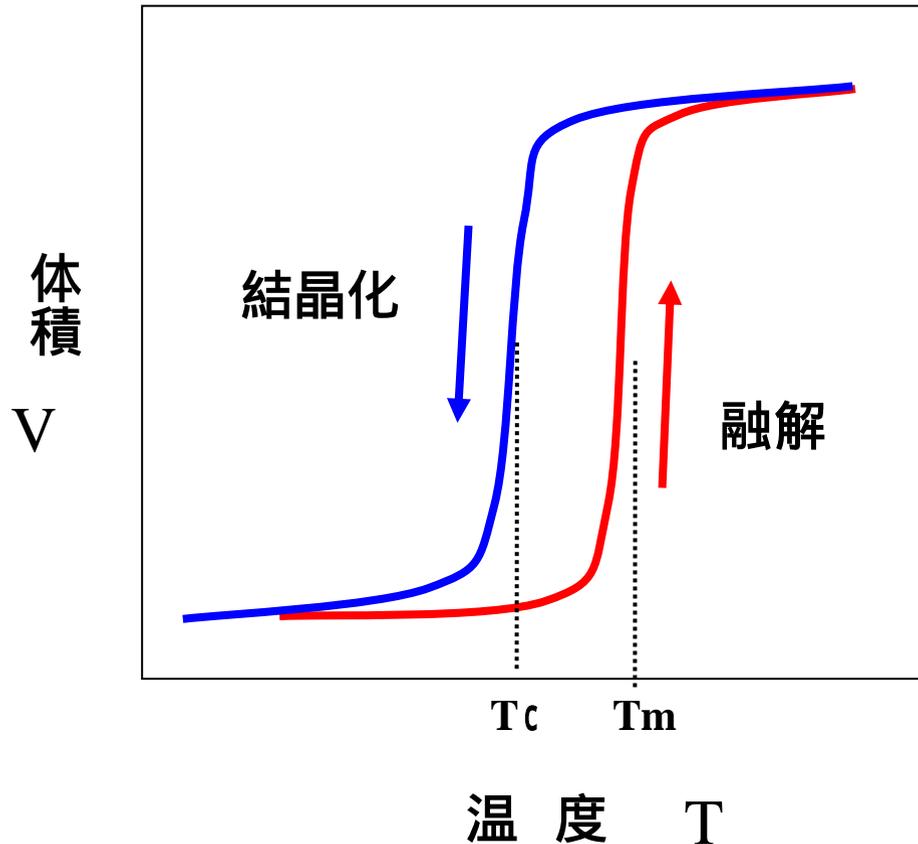
(Laue斑点)

非晶

(ハロー)



結晶の熱的性質



体積、 V : 不連続

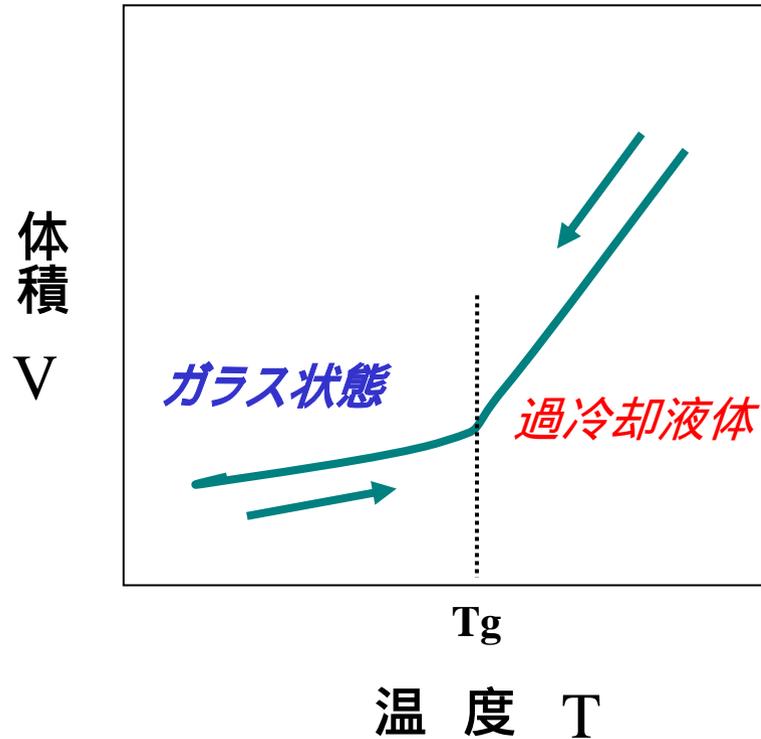
エントロピー、 S : 不連続

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) \propto V, \quad S$$

G の一次微分 = 不連続

一次の相転移

非晶の熱的性質



体積、 V :連続変化

比熱、 C_p :不連続変化

熱膨張係数、 α :不連続変化

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) \propto \alpha, \quad C_p$$

G の二次微分 = 不連続

二次の相転移

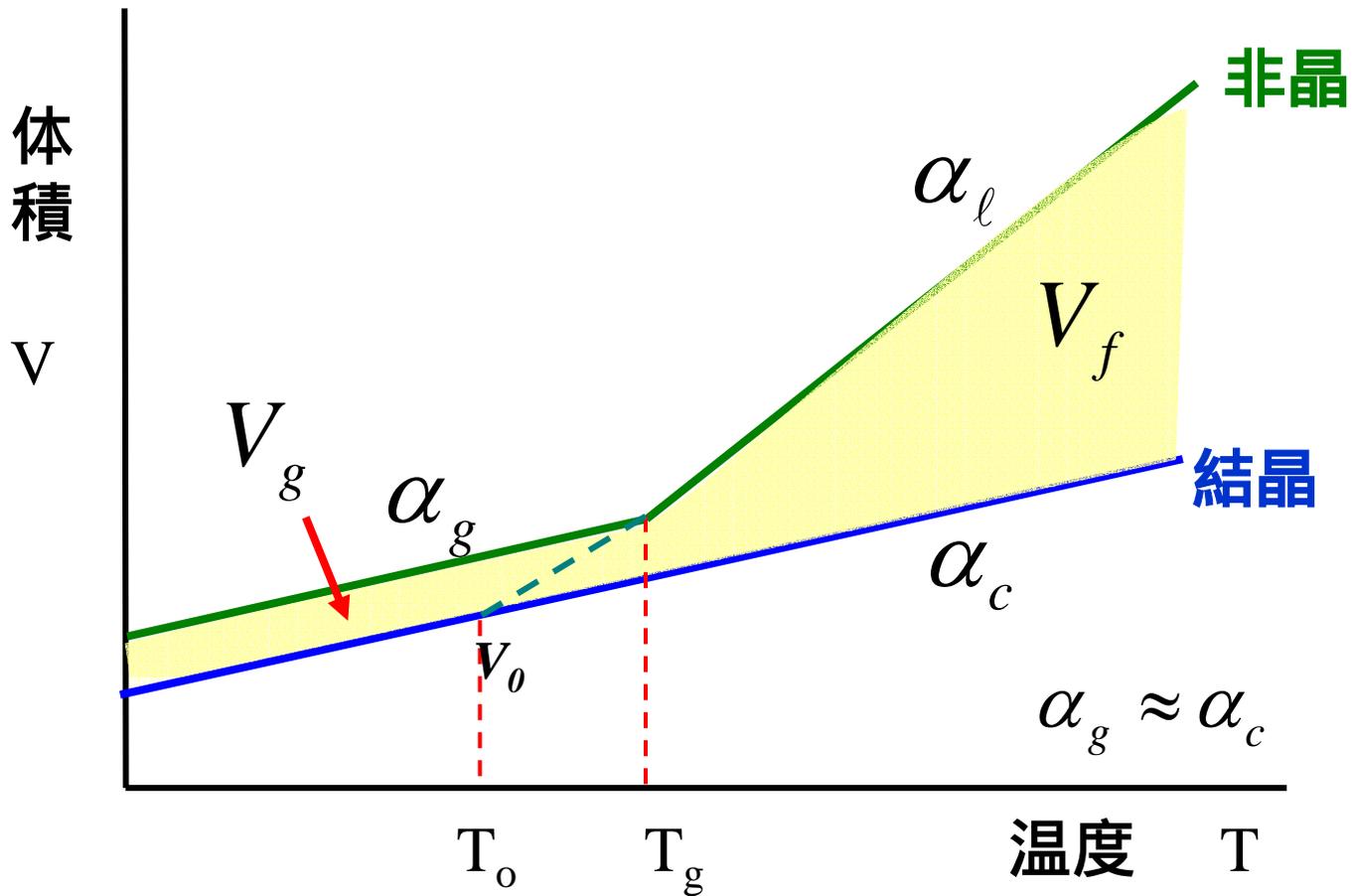
ガラス転移は二次の相転移
ではない。

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) \dots \text{比熱}$$

$$\beta = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \dots \text{体積熱膨張係数}$$

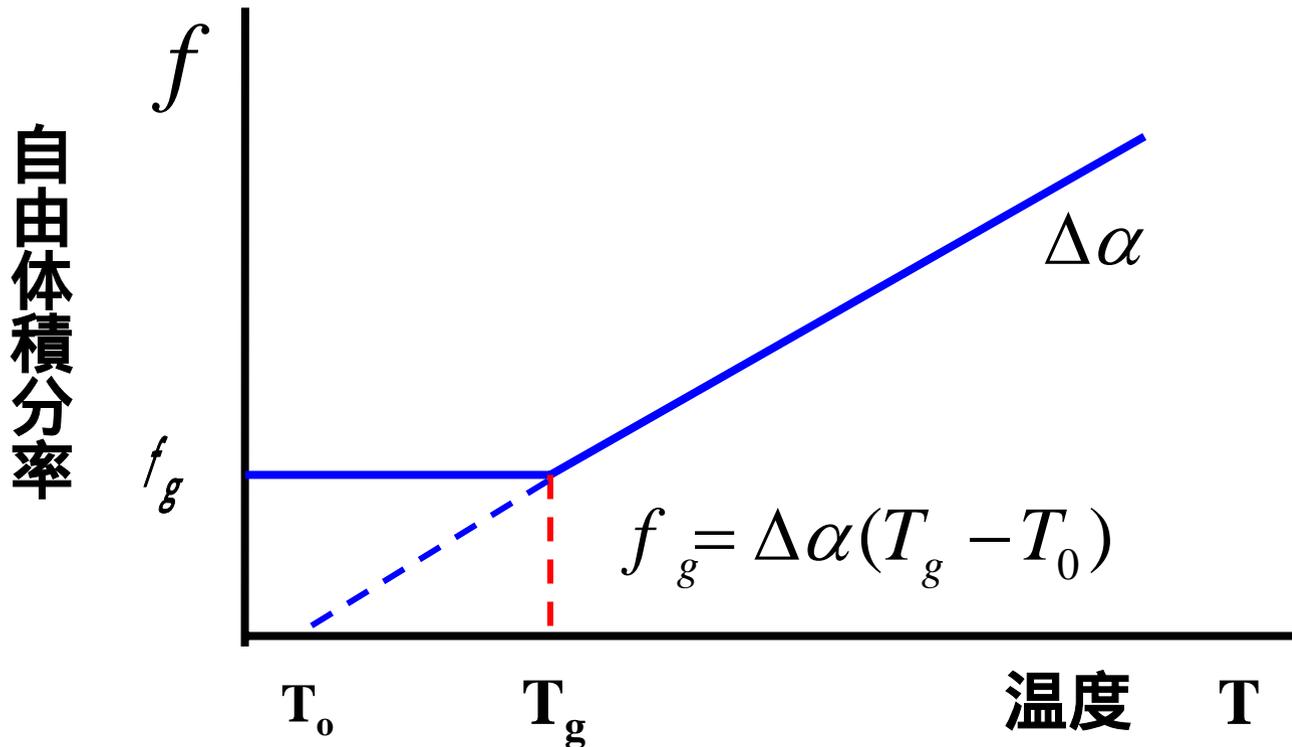
$$\alpha = \left(\frac{1}{L}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right) \dots \text{線膨張係数}$$

非晶の体積膨張の特徴



$$V_f = V_0(\alpha_l - \alpha_c)(T - T_0)$$

自由体積分率の温度変化



$$\begin{aligned} f &= V_f / V = V_f / (V_f + V_o) \approx V_f / V_0 \\ &= (\alpha_l - \alpha_c)(T - T_0) = f_g + \Delta\alpha(T - T_g) \end{aligned}$$

広い温度範囲における粘度変化と分子運動

Poise=dyn·s/cm²

10¹¹⁻¹⁶

粘度

ガラス状態

過冷却融体

10³

融体

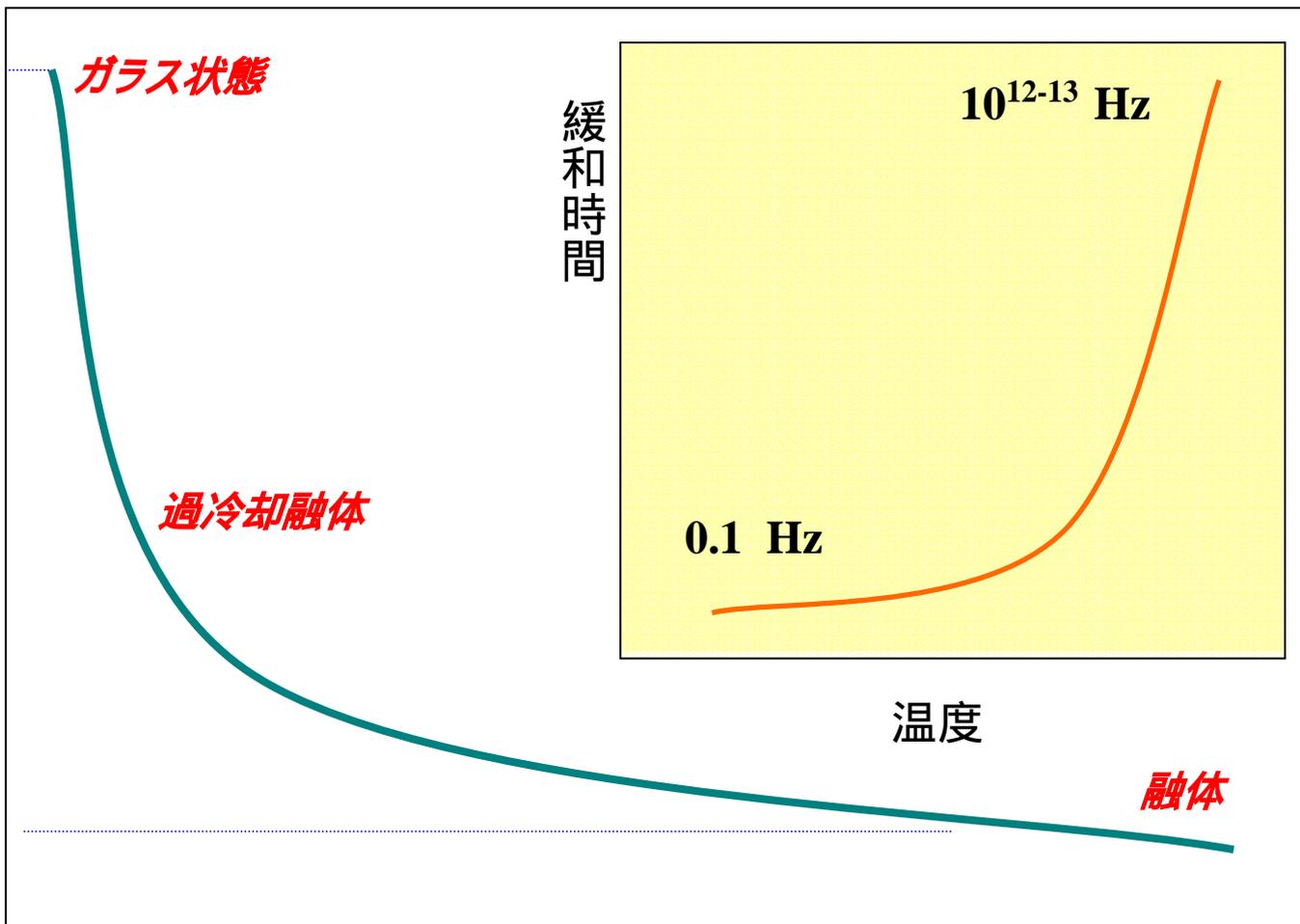
緩和時間

10¹²⁻¹³ Hz

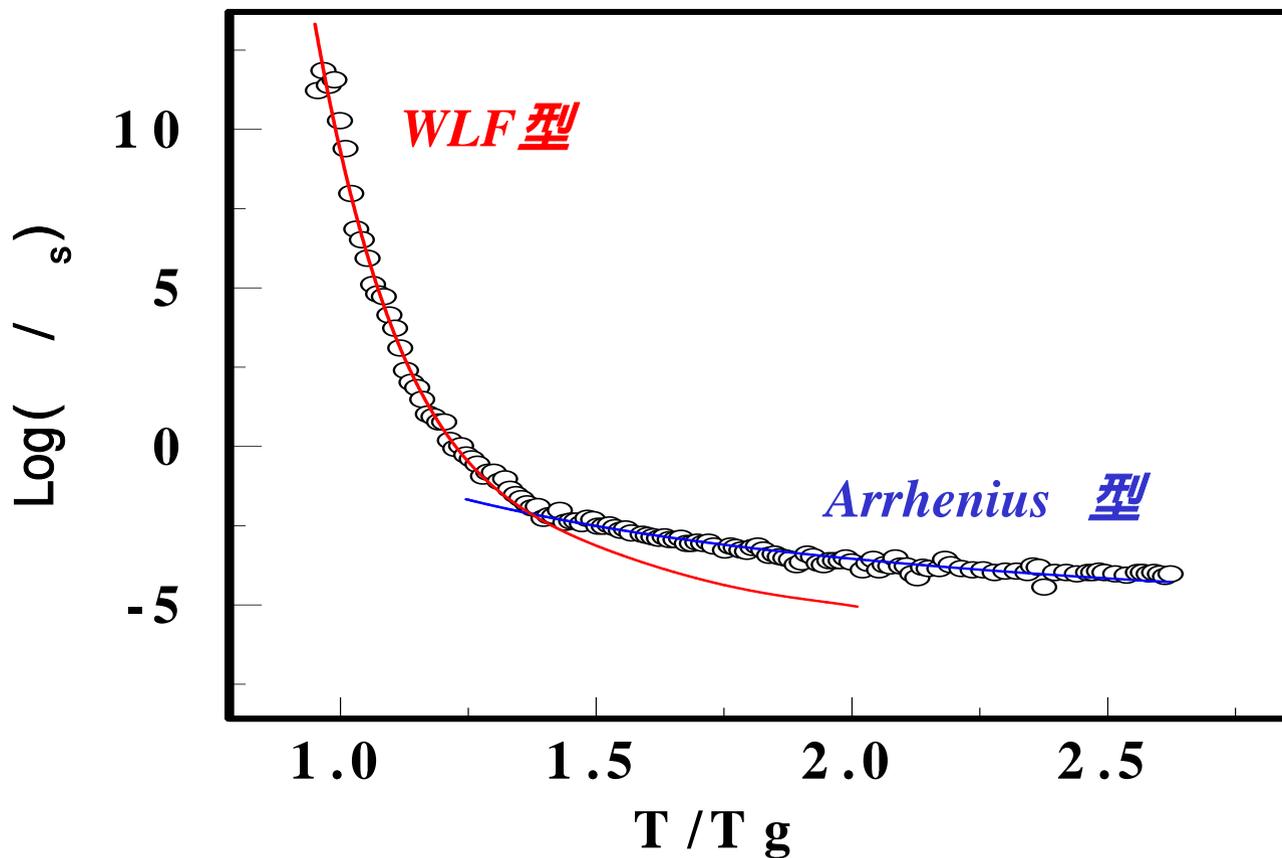
0.1 Hz

温度

温度 T



広い温度範囲における高分子の溶融粘度の変化



低温度域: WLF型

高温度域: Arrhenius型

広い温度範囲における粘度特性

高い温度領域 : Arrhenius型

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{E^*}{RT}\right]$$

低い温度領域 : WLF型

$$\eta = \eta_g \exp\left[-\frac{C_2(T - T_g)}{T - T_g + C_1}\right]$$

Doolittleの粘度則と自由体積分率の温度依存性からWLFを導く

$$C_1 = f_g / \Delta\alpha \quad C_2 = 1 / f_g$$

実験データから $C_1 = 50$ 、 $C_2 = 40$ \longrightarrow $= 5 \times 10^{-4}$ $f_g = 0.025$

多くの高分子材料では、自由体積分率約2.5%