報 文

一般報文

(昭和47年4月28日受理)

二成分系共重合体の融解の熱力学的表現*

群馬大学工学部 田 中 信 行**

京都大学工学部 中 島 章 夫***

THERMODYNAMIC EXPRESSIONS FOR MELTING OF TWO COMPONENT COPOLYMERS

By Nobuyuki Tanaka** and Akio Nakajima***

** (Department of Textile and Polymer Technology, Faculty of Engineering,
Gunma University, Kiryu, Japan)

*** (Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan)

As the representative theories on melting in copolymers composed of units of type A capable of crystallizing and other units B incapable of crystallizing, two theories proposed by P.J. Flory in 1949 and in 1955 are known well. However, there are not a few experimental results on melting in copolymers that can not be explained enough even with those theories. Above all, the causes of the discrepancy between numerical values of the heat of fusion derived from melting point depression in polymer A - diluent system and from melting point data in copolymer A - B has not been clarified strictly as yet.

The purpose of this work is to investigate theoretically this problem by taking into consideration the conformational entropy of amorphous chains for copolymers composed of units of type A and other units B.

Thus, some thermodynamic expressions were derived for melting in copolymer systems. The results obtained affords fair explanations for discrepancy between numerical values of the heat of fusion previously derived from melting point depression in polymer A - diluent system and from melting point data in copolymer A - B.

(Received April 28, 1972)

1. 緒 言

結晶化する構造単位(A)と結晶しない構造単位(B)の2成分からなる共重合体の融解理論として、Flory¹⁾の2つの理論がよく知られている。そのうちの1949年に発表された理論¹⁾は希釈剤-共重合体系の融解理論であり、他方、1955年に発表された理論²⁾は、主として、共重合体の結晶化度と温度との間の関係を取扱った理論である。この理論によって、共重合体の結晶化度は、温度の増加とともに連続的に減少してゆくことが示される。この2つの融解理論は、現在でも、なお、共重合体の融

解に関する実験事実の解釈に用いられているが、次の点において、実在する共重合体物質の融解に関する実験事実を説明できない。すなわち、Mandelkernの著書³⁾あるいは植松の総説⁴⁾に指摘されているように、2成分系共重合体の融解温度と組成との関係(後述の(32)式)からえられる融解熱((32)式を用いて融解熱をうる方法を以下では共重合体法という。)は、同一高分子の種々の低分子希釈剤系での融点降下の解析からえられる融解熱(この解析によって融解熱をうる方法を以下では希釈剤法という。)および熱量測定からえられる融解熱のいずれよりも低い値を示すことが知られている。これは実験方法の精度あるいは解析手段の欠陥に起因するものと考えられている。そこで、われわれは、後者の点に着目して、すでに前報⁵⁾で論述したように、1949年に発表された

* この報文を「共重合体の融解の熱力学に関する研究(第1報) Studies on Thermodynamics of Melting in Copolymers (Part 1)」とする。

Floryの単体重合体の融解理論への非結晶域における擬架橋による転移自由エネルギーの考慮を共重合体の融解理論にも拡張して、上記の融解熱の不一致を検討した。

2. 理 論

Floryの共重合体—希釈剤系の融解理論において、無秩序型共重合体、ビニル共重合体および規則性共重合体の各々に対し、次の融解の式が導びかれている¹⁾。

無秩序型共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{v'_2}{x\lambda} + (1 - v'_2) - \ln X_A \\ &\quad - \mu' \left\{ \frac{v'_2}{\lambda} (1 - X_A) + (1 - v'_2) \right\}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln v_2 D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

ビニル共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{v'_2}{x\lambda} + (1 - v'_2) - \ln \rho_A \\ &\quad - \mu' \left\{ \frac{v'_2}{\lambda} (1 - X_A) + (1 - v'_2) \right\}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln \frac{X_A}{\rho_A} + \ln v_2 D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

規則性共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{v'_2}{x\lambda} + (1 - v'_2) \\ &\quad - \mu' \left\{ \frac{v'_2}{\lambda} (1 - X_A) + (1 - v'_2) \right\}^2 \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln v_2 D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} + \ln X_A + \ln \frac{y - \zeta + 1}{y} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、A型の構造単位あたりのセグメントの数はA型およびB型の構造単位を含む系の構造単位あたりのセグメントの平均数に近似的に等しいと仮定される。

また、希釈剤を含まない場合における各共重合体の融解の式は次のようになる。

無秩序型共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{1}{x\lambda} - \ln X_A - \mu' \frac{(1 - X_A)^2}{\lambda^2} \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ビニル共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{1}{x\lambda} - \ln \rho_A - \mu' \frac{(1 - X_A)^2}{\lambda^2} \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln \frac{X_A}{\rho_A} + \ln D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

規則性共重合体

$$\begin{aligned} \frac{h_u - Ts_u}{kT} &= \frac{1}{x\lambda} - \mu' \frac{(1 - X_A)^2}{\lambda^2} \\ &\quad - \frac{1}{\zeta} \left(\ln D + \ln \frac{x - \zeta + 1}{x} + \ln X_A + \ln \frac{y - \zeta + 1}{y} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 h_u : 構造単位あたりの融解熱

s_u : 構造単位あたりの融解エントロピー

x : 重合度

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

λ : 非結晶分率

μ' : 相互作用自由エネルギー因子

D : 核形成因子

ζ : 結晶長

X_A : A型の構造単位のマール分率

ρ_A : ビニル共重合体において結晶化しうる1つのA単位が別のA単位によって連続される確率

v'_2 : 非結晶領域中の高分子分率

v_2 : 系全体中の高分子分率

y : 高分子鎖中に連続して存在する結晶性のA型構造単位の数

つぎに、(1)式から(6)式までの式の中に、前報²⁾で論議した非結晶分子鎖の形態自由エネルギーを考慮すると(1)式～(6)式の各式の左辺は次のようになる。

$$(1) \sim (6) \text{ 式の左辺} = \frac{(h_u - Ts_u) - (h_x - Ts_x)}{kT} = Q \quad (7)$$

ここで、 h_x および s_x は、それぞれ、非結晶領域中の構造単位あたりの転移熱および転移エントロピーである。すなわち、われわれは、非結晶領域中の分子鎖間に、可逆的に消滅と発生を繰返す擬架橋を想定し、温度の関数として、このような状態にある鎖単位と非結晶状態にある鎖単位の間平衡が維持されるものと考ええる。なお、 h_x および s_x のエネルギー基準は、結晶の構造単位あたりの融解熱 h_u および融解エントロピー s_u のエネルギー基準と同じである。また、(7)式における kTQ は、次式によっても定義される³⁾ところの結晶域の部分融解にともなう構造単位あたりの形態自由エネルギー変化をあらわしている。

$$kTQ = \frac{kT}{\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{dr}{dn} \right) \quad (7')$$

ここで、 $\varphi \equiv \varphi(n, r)$ は形態因子、 r は分子鎖の両端間距離および n は分子鎖のセグメント数を示す。なお、(7')式は次に示す理論的取扱によって求められる。

一般に、配位数が r のセグメントモデル鎖を格子中に考えた場合に、構造単位の数 N 、分子鎖の両端間距離を r とすると、分子鎖の形態数は次式であらわされる²⁾。

$$Z^* = Z'(N+1) \varphi \left(\frac{N+1}{a}, r \right) V \quad (8)$$

ここで、 $Z'(N+1) = r^{N+1}$ 、 V : 任意体積

(8)式に体積因子 v_f およびつめこみ因子 f_p を考慮に入

れると、分子鎖の形態数は次のようになる。

$$Z^*(n, r) = f_p \cdot f_v \cdot r^{N+1} \varphi\left(\frac{N+1}{a}, r\right) V \\ = \left(\frac{r-1}{e}\right)^{N+1} \varphi\left(\frac{N+1}{a}, r\right) V \quad (9)$$

ここで、 $f_v = \left(\frac{r-1}{r}\right)^{N+1}$ 、 $f_p = \left(\frac{1}{e}\right)^{N+1}$

a : セグメントあたりの構造単位の数

したがって、分子鎖の形態エントロピー S_k は次式であらわされる。

$$S_k = k \ln Z^*(n, r) \quad (10)$$

また、融解状態との間のエントロピー差 ($S_k^a - S_k$) は次のようになる。

$$\Delta S_k = S_k^a - S_k = k \ln \left(\frac{r-1}{e}\right)^{N+1} - k \ln Z^*(n, r) \quad (11)$$

ここで、従来考えてきた (7) 式におけるギブスの自由エネルギー項 $\{(h_u - h_x) - T(s_u - s_x)\}$ と対応して考えるならば、 s_u および s_x は各々次のようになる。

$$s_u = \frac{d S_k^a}{d \frac{N-1}{a}}, \quad s_x = \frac{d S_k}{d \frac{N-1}{a}}$$

したがって、(7) 式におけるギブスの自由エネルギー項として、近似的に次式がえられる。

$$(h_u - T s_u) - (h_x - T s_x) = (h_u - h_x) - k T \frac{d \ln \varphi(n, r)}{d n} \quad (12)$$

もし、非結晶域中において、擬架橋を形成している分子鎖間結合力が結晶を形成している分子鎖間結合力に構造単位あたりにおいてほぼ等しい場合には、 h_u は h_x に近似的に等しくなるから、(12) 式の右辺の第 1 項は無視される。ここで、さらに、 r を n の従属関数と定義すれば、(7)' 式が (12) 式よりえられる。なお、形態因子 φ は、Gauss 鎖および Langevin 鎖に対して、次のように与えられる。

Gauss 鎖においては、

$$\varphi = \Delta V \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2n b^2}\right) \quad (13)$$

Langevin 鎖においては、

$$\varphi = B \Delta V \left(\frac{s h \beta}{\beta}\right)^n \exp\left(-\frac{\beta r}{b}\right) \quad (14)$$

B : 規格化定数, ΔV : 任意体積

$\beta = L^* \left(\frac{r}{n b}\right)$, L^* : 逆ランジュバン関数

一方、融解状態にある共重合体において、1 つの A 単位に少なくとも $(\zeta - 1)$ 個の A 単位が続く確率を P_ζ^0 とすれば、 P_ζ^0 は各共重合体に対し次のように与えられる。

無秩序型共重合体

$$P_\zeta^0 = X_A p^{\zeta-1} = p^\zeta, \quad \ln P_\zeta^0 = \zeta \ln p \quad (15)$$

ビニル共重合体

$$P_\zeta^0 = X_A \rho_A^{\zeta-1}, \quad \ln P_\zeta^0 = \ln X_A + (\zeta - 1) \ln \rho_A \quad (16)$$

規則性共重合体

$$P_\zeta^0 = X_A \frac{y - \zeta + 1}{y} \\ \ln P_\zeta^0 = \ln X_A + \ln \frac{y - \zeta + 1}{y} \quad (17)$$

なお、(15) 式中の p は 無秩序型あるいは規則性共重合体において、結晶化しうる 1 つの A 単位が別の A 単位によって連続される確率をあらわす。

さらに、結晶化がおり熱力学平衡が維持されるとき、非結晶領域で与えられた 1 つの A 単位が少なくとも、 ζ 個の A 単位からなる 1 つの連鎖中に位置づけられる確率 P_ζ^e は次式によって与えられる⁸⁾。

$$P_\zeta^e = \exp\left(-\frac{\Delta F_\zeta'}{kT}\right) \quad (18)$$

ここで、 $\Delta F_\zeta' = \zeta \Delta F_u' - 2\sigma_e' \cong \zeta \Delta F_u' - 2\sigma_e$

$\Delta F_u' = h_u' - T s_u'$

h_u' : $Q=0$ のときの構造単位あたりの融解熱

s_u' : $Q=0$ のときの構造単位あたりの融解エントロピー

σ_e' : $Q=0$ のときの構造単位あたりの表面自由エネルギー

σ_e : $Q \neq 0$ のときの構造単位あたりの表面自由エネルギー

$\Delta F_u'$: $Q=0$ のときの構造単位あたりのギブスの自由エネルギー

したがって、(18) 式から次式がえられる。

$$\ln P_\zeta^e = -\frac{\Delta F_\zeta'}{kT} = -\zeta \frac{\Delta F_u'}{kT} + \ln D \quad (19)$$

かくして、(15)、(16) および (17) 式を (7) 式を代入した (1)~(6) 式のそれぞれに対応する式に代入し、新たに (19) 式中の $\Delta F_u'/kT$ を (1)~(6) 式の右辺に附加すれば、各型の共重合体に対し、次式がえられる。

無秩序型共重合体

$$Q = \frac{v_2'}{x\lambda} + (1 - v_2') - \ln X_A \\ - \mu' \left\{ \frac{v_2'}{\lambda} (1 - X_A) + (1 - v_2') \right\}^2 - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (20)$$

ビニル共重合体

$$Q = \frac{v_2'}{x\lambda} + (1 - v_2') - \ln \rho_A \\ - \mu' \left\{ \frac{v_2'}{\lambda} (1 - X_A) + (1 - v_2') \right\}^2 - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (21)$$

規則性共重合体

$$Q = \frac{v_2'}{x\lambda} + (1 - v_2') - \ln p$$

$$-\mu' \left\{ \frac{v_2'}{\lambda} (1-X_A) + (1-v_2')^2 \right\} \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (22)$$

希釈剤のない場合においては、($v_2'=1$)

無秩序型共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln X_A - \mu' \frac{(1-X_A)^2}{\lambda^2} - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (23)$$

ビニル共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln \rho_A - \mu' \frac{(1-X_A)^2}{\lambda^2} - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (24)$$

規則性共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln p - \mu' \frac{(1-X_A)^2}{\lambda^2} - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (25)$$

さらに、 $\mu'=0$ とおけば各共重合体に対し、次式がえられる。

無秩序型共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln X_A - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (26)$$

ビニル共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln \rho_A - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (27)$$

規則性共重合体

$$Q = \frac{1}{x\lambda} - \ln p - \frac{1}{\zeta} (\ln P_\zeta^0 - \ln P_\zeta^e) \quad (28)$$

なお、(20)、(21) および (22) 式の導出のさいに次の関係がもちいられた。

無秩序型およびビニル共重合体においては、

$$(\zeta-1) \ll x \text{ のとき}$$

$$\zeta \ln p = \ln \left(1 - \frac{1}{x} \right)^\zeta \cong \ln \frac{x-\zeta+1}{x}$$

ビニル共重合体においては、 $p = \rho_A$ とおく。

規則性共重合体においては、次の関係がある。

$$\zeta \ln p = \ln X_A \left(1 - \frac{1}{y} \right)^{\zeta-1} = \ln X_A \frac{y-\zeta+1}{y}$$

さて、つぎに、非結晶分率 $\lambda=1$ のときには、(26)、(27) および (28) 式は次のようになる。

無秩序型共重合体

$$Q - \frac{1}{\zeta} \ln P_\zeta^e = \frac{1}{x} - \ln p X_A \quad (29)$$

ビニル共重合体

$$Q - \frac{1}{\zeta} \ln P_\zeta^e = \frac{1}{x} - 2 \ln \rho_A + \frac{1}{\zeta} \ln \frac{\rho_A}{X_A} \quad (30)$$

規則性共重合体

$$Q - \frac{1}{\zeta} \ln P_\zeta^e = \frac{1}{x} - 2 \ln p \quad (31)$$

一方、これまで、次の (32) 式より求められたいわゆる共重合体法^{1),2)}による融解熱は、無秩序型共重合体に対し、第1表にみられるように、一般に、希釈剤法¹⁾あるいは熱量測定によりえられる融解熱と比較して小さく、そのうちでも、ポリデカメチレンアジペート、ポリデカメチレンセバケート、ポリカプロアミドおよびポリエチレンテレフタレート³⁾の共重合体法で求めた融解熱は、従来知られている融解熱の $1/2$ から $1/3$ の値を示している。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln X_A \quad (32)$$

ここで、 T_m ; 共重合体の融解温度

T_m^0 ; 共重合体の平衡融解温度

R ; 気体定数

ΔH ; モルあたりの融解熱

このように、 $-\ln X_A$ と $1/T_m$ との間に直線関係があるにもかかわらず、融解熱に差異を生ずることに対しては、(32) 式に問題があると考えられる。

無秩序型共重合体に対して適用できる (32) 式は (4) 式の導出の過程で、 $x=\infty$ および $\mu'=0$ とおき、 $\partial \Delta G^0 / \partial \zeta = 0$ (ΔG^0 は系全体のギブスの自由エネルギー) の場合に導びかれる。(4) 式中には、分子鎖の形態自由エネルギーが考慮されていない。

さて、無秩序型共重合体に対しては、A 単位が連続す

Table 1 Heat of Fusion of Various Polymers³⁾

polymer	ΔH_u (cal./g)		B/A
	calculated from eq. (32) ^{1),2)} (A)	calculated from diluent method ¹⁾ (B)	
polydecamethylene adipate	13.4	36	2.69
polydecamethylene sebacate	13.8	35	2.61
poly N, N'-sebacoil piperajine	19.8	24.5	1.24
polydecamethylene sebacamide	23	24.5	1.07
polycapromamide	21.2	45*	2.12
polyethylene terephthalate	11.5	28.1*	2.50
polyhexamethylene adipamide	24.1	45*	1.87

* ; the value estimated from the measurement of heat capacity of pure polymer.

る確率 p は、A 型の構造単位のマール分率 X_A に等しいと考えられるから、 $\lambda=1$ で、 α が無限に大きい場合には、(29)式は次のようになる。

$$Q - \frac{1}{\zeta} \ln P_{\zeta}^e = -2 \ln X_A \quad (33)$$

したがって、 $kT(Q - \frac{1}{\zeta} \ln P_{\zeta}^e) = \Delta G' = \Delta H' - T \Delta S'$ とおき、 $\Delta H' / \Delta S' = T_m^0$ (一定) と仮定すれば、次式がえられる。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{2R}{\Delta H'} \ln X_A \quad (34)$$

ただし、 $(1/\zeta) \ln D = -(1/\zeta)(2\sigma_e/kT) \cong 0$ とおく。ここで、(33)式の Q は $\{(h_u - Ts_u) - (h_x - Ts_x)\} / kT$ に等しいので、 $(h_x - Ts_x)$ が大きい場合には Q は小さく、また、 $(h_x - Ts_x)$ が小さければ、 Q は大きい。したがって、第1表のポリデカメチレンアジペート、ポリデカメチレンセバケート、ポリカプロアミドおよびポリエチレンテレフタレートの場合は Q が小さいと考えられる。 $Q \cong 0$ の場合には、(32)式より求めた融解熱 ΔH の2倍の値を(34)式の $\Delta H'$ は示すことがわかる。

また、無秩序型共重合体を形成するポリN,N'セバコイルピペラジンおよびポリデカメチレンセバカミドに対しては、共重合体法で求めた融解熱は希釈法で求めたそれとやや低い値を示すがほぼ等しいことは、(33)式において考えると、 Q が $-(1/\zeta) \ln P_{\zeta}^e$ と同等程度の大きさ、すなわち $(h_x - Ts_x) \cong 0$ と考えれば説明される。ここで、重合体の特性を考えると、一般に、脂肪族ポリアミドは融解エントロピーが小さく、非結晶領域においても、分子間水素結合を形成することができるので Q は小さくなり、したがって、融解熱は、(32)式から求めた融解熱の2倍以上の値を示すと思われる。一方、ポリ-N,N'-セバコイルピペラジンのように分子間水素結合を形成で

きない場合には、 $(h_x - Ts_x)$ は小さく、 $kTQ = \{(h_u - Ts_u) - (h_x - Ts_x)\} \cong (h_u - Ts_u)$ と考えれば、(34)式は(32)式とほぼ同一となる。したがって、(32)式が適用できるのは、 $(h_x - Ts_x)$ が無視しうるほどに小さい高分子に限られる。ポリエチレンテレフタレートの場合は、非結晶域中におけるベンゼン核による分子鎖の立体障害を考えると Q は小さいものと思われる。

つぎに、規則性共重合体に対してえられた(31)式において、 α が非常に大きい場合には、(31)式の右辺の第1項は無視できる。そして、規則性共重合体の場合には、連鎖の成長確率 p は結晶性の構造単位のマール分率 X_A よりはるかに大きく、 X_A には依存しないと考えられるので、この共重合体の融点はエチレンアジペート-エチレンセバケート共重合体にみられる³⁾ ような主成分の融点が観測されることが期待される。

文 献

- 1) P. J. Flory ; *J. Chem. Phys.*, **17**, 223 (1949)
- 2) P. J. Flory ; *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955)
- 3) L. Mandelkern ; "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill, New-York (1964)
- 4) 植松市太郎 ; 高分子, **15**, 324 (1966)
- 5) N. Tanaka, A. Nakajima ; *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **50**, 65 (1972)
- 6) E. W. Fischer ; *Koll.-Z.u.Z. Polymere*, **218**, 97 (1967)
- 7) H. G. Zachmann, P. Spellucci, *Koll.-Z.u.Z. Polymere*, **213**, 39 (1966)