(昭和50年1月31日)

ナイロン6およびPET共重合体の融解 におよぼすコンホメーション効果*

群馬大学工学部 田 中 信 行
京都大学工学部 中 島 章 夫

CONFORMATIONAL EFFECTS ON MELTING OF NYLON 6 AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) COPOLYMERS

By Nobuyuki Tanaka** and Akio Nakajima***

** (Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma-ken, Japan)

*** (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan)

On the basis of the conformational entropy and enthalpy for unperturbed polyethylene terephthalate (PET) and nylon 6 computed with restricted or unrestricted rotation about the skeletal bond, the thermodynamic quantity RTQ, the free energy difference between the crystalline and quasi-crystalline regions, was evaluated for several non-isomorphic PET and nylon 6 copolymers. Good agreement with experimental results was obtained. From the change of RTQ with X_A , mole fraction of major component, it is suggested that the rotation about skeletal bonds in the quasi-crystalline region (of major component) is more restricted with the increase of the content of minor component.

(Received January 31, 1975)

1. 緒 言

前報^{1,2)}では、同形結晶を形成しない2成分系共重合体の融解の式(修正Flory式)がFloryの融解理論にもとづいて導びかれた。修正Flory式は、2成分系ポリアミド共重合体およびポリエステル共重合体に適用され、修正式の妥当性と両共重合体の融解が、熱力学的観点から、非結晶域の構造との関連性とともに分子レベルで議論された³⁻⁶⁾。非結晶域の構造については、最近、非晶性高分子および結晶性高分子の融体において、ある規則性を有する構造の存在が明確にされつつある⁸⁾。われわれによって提示された単独重合体および共重合体の融解理論に新しく導入された非結晶域中の擬結晶による転移熱 h_x および転移エントロピー s_x は、正しく、非結晶域のYehのドメイン構造モデル⁷⁾あるいはPechholdのメアンデル構造モデル⁹⁾の局所規則構造部分に対応した熱力学量である。

本報告ではFloryらによって確立された分子鎖形態の

状態をマトリックスの形で表わす理論⁹⁾にもとづいてTonelliが実際のポリマーについて融解のコンホメーションエントロピーおよびコンタルピーの推定に適用した計算方法¹⁰⁾を用いて第3節ではナイロン6およびアミド結合のまわりの回転が束縛されたナイロン6(以下回転束縛ナイロン6という)について、また、第4節ではポリエチレンテレフタレート(PET)およびテレフタロイル結合のまわりの回転が束縛されたPET(以下回転束縛PETという)についてコンホメーションエントロピーおよびエンタルピーの計算をおこなった。えられた計算結果と本報告で提示された結晶と擬結晶の間の自由エネルギー差(kTQ)と融解時における擬結晶連鎖の結合の回転非束縛度(α)との間の関係式[式(6)]から同形結晶を形成しない2成分系共重合体の融解の式への副成分の、主成分との混合による自由エネルギー寄与以外の、間接的な寄与がコンホメーションナルに明示された。

PETについては融解熱 h_u および融解エントロピー s_u の実測値は理想状態にあるPET結晶のそれらと比較して一般に低いことが推測される^{11,12)}。著者らの一連の研究¹⁻⁶⁾では同形結晶を形成しないPET共重合体の非結晶域中の擬結晶による転移熱 h_x および転移エントロピー

*この報文を「共重合体の融解の熱力学的研究(第6報) Thermodynamic Studies of Melting in Copolymers (Part 6)」とする。

s_x はいずれも h_u および s_u より大きいことが示された⁹⁾。これは PET 共重合体のグリコール結合 ($-\text{CH}_2\text{O}-$) の平面ジグザグ形態からの振れが結晶連鎖より非結晶域中の擬結晶連鎖の方が少ないことを推測させた⁹⁾。本報告では、PET 共重合体に対するこれらの結果が矛盾なく著者らによって導かれた同形結晶を形成しない 2 成分系共重合体の融解の修正 Flory 式を満足していることが PET 鎖のフタロイル結合のまわりのトランスおよびシス配位に回転束縛を与えた場合と与えない場合のコンホメーションエントロピーおよびエンタルピーの計算結果にもとづいて確かめられた。なお、本報告では次のことが仮定された。副成分高分子は融解時に主成分高分子からなる擬結晶連鎖の結合回転を束縛して主成分高分子のコンホメーションエントロピーおよびエンタルピーを変える。副成分高分子の融解の熱力学量は、直接、融解の式には関係しない。

2. 非摂動高分子鎖のコンホメーションエントロピーおよびエンタルピー

非摂動高分子鎖のコンホメーションエントロピー S_a およびエンタルピー E_a は次式によって与えられる¹⁰⁾。

$$S_a = R \left(\ln Z + \frac{T}{Z} \frac{dZ}{dT} \right) \quad (1)$$

$$E_a = \frac{RT^2}{Z} \frac{dZ}{dT} \quad (2)$$

ここで、 $Z = J^* \left(\prod_{i=1}^{n-1} u_i \right) J$ (3)

$$J^* = [100], \quad J = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

u_i : 結合 i の種々な回転状態のエネルギー値に基づいた統計重率マトリックス, n : 結合の数, R : 気体定数, T : 絶対温度

状態和 Z はまた次式によってあらわされる⁹⁾。

$$Z = J^* (u^{(\xi)})^{x-1} u^{(\xi')} J \quad (4)$$

$$u^{(\xi)} = u_1 u_2 \cdots u_x$$

ここで、 ξ : 構造単位あたりの結合数 (ナイロン 6 では 7, PET では 6), ξ' : 鎖末端の構造単位あたりの結合数, $u^{(\xi')}$: 鎖末端 (x 番目) の構造単位に関するマトリックス (本報告では $u^{(\xi')}$ を $u^{(\xi)}$ として計算をおこなった), x : 重合度。

3. ナイロン 6 共重合体の融解

3.1 ナイロン 6 および回転束縛ナイロン 6 非摂動鎖のコンホメーションエントロピーおよびエンタルピー

ナイロン 6 構造単位の各結合のまわりの回転状態のエ

ネルギー値にもとづいた統計重率マトリックスは次のように与えられる⁹⁾。

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_2 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma_a & \sigma_a \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_3 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma_\beta & \sigma_\beta \\ 1 & \sigma_\beta & \sigma_\beta \omega_{a\beta} \\ 1 & \sigma_\beta \omega_{a\beta} & \sigma_\beta \end{pmatrix}$$

$$u_4 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \omega_\beta \\ 1 & \sigma \omega_\beta & \sigma \end{pmatrix}$$

$$u_5 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \omega \\ 1 & \sigma \omega & \sigma \end{pmatrix}$$

$$u_6 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta \\ 1 & \sigma_\delta & \sigma_\delta \omega_\delta \\ 1 & \sigma_\delta \omega_\delta & \sigma_\delta \end{pmatrix}$$

$$u_7 = \begin{pmatrix} 1 & \sigma_r & \sigma_r \\ 1 & \sigma_r & \sigma_r \omega_{r\delta} \\ 1 & \sigma_r \omega_{r\delta} & \sigma_r \end{pmatrix}$$

S_a および E_a の数値計算は次に示す 25℃での各統計重率の値を 225℃での値に換算してからおこなった。

$\sigma = 0.43$, $\sigma_a = 1.00$, $\sigma_\beta = 1.00$, $\sigma_\delta = 1.00$, $\sigma_r = 1.00$, $\omega = 0.034$, $\omega_{a\beta} = 0.10$, $\omega_\beta = \omega_\delta = 0.10$ および $\omega_{r\delta} = 0.10$ 。

回転束縛ナイロン 6 では、アミド結合 1 の次にくる結合 2 のまわりのトランス配位に回転束縛を与えた。この場合、マトリックス u_6 は、 $|1 \sigma_a \sigma_a|$ から $|\tau^* \sigma_a \sigma_a|$ に変えられる。ここで、 $0 \leq \tau^* \leq 1.0$ 。アミド残基の回転束縛の程度は統計重率 τ^* の値に反映する。 $\tau^* = 0$ の場合のナイロン 6 構造単位は、回転束縛のない、すなわち、 $\tau^* = 1$ の場合のナイロン 6 構造単位と結晶を組むことができない。計算では、 τ^* を 0 から 1 まで変えた。えられた S_a/x , E_a/x および $(E_a - TS_a)/x$ の計算結果を図 1, 2 および 3 に示す。

図 1 から明らかなように、 S_a/x の値は、 τ^* の減少とともに $\tau^* \approx 0.5$ まではほとんど変化せず、 $\tau^* \approx 0.5$ 以下では徐々に減少した。 $\tau^* = 1$ のときの S_a/x の値は $11.92 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$, $\tau^* = 0$ のときの S_a/x の値は $11.01 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ であった。一方、 E_a/x と τ^* との関係は、図 2 にみられるように、 $\tau^* = 0.25$ で最大を示す上に凸の曲線で示された。 $\tau^* = 1$ のときの E_a/x の値は 736.5 cal/mol , $\tau^* = 0$ のときの E_a/x の値は 789.0 cal/mol であった。図 3 はコンホメーション自

Fig. 1 Conformational entropy S_a/x vs. τ^* for nylon 6

Fig. 2 Conformational enthalpy E_a/x vs. τ^* for nylon 6

Fig. 3 Conformational free energy $-(E_a - TS_a)/x$ vs. τ^* for nylon 6

由エネルギー $(E_a - TS_a)/x$ の τ^* 依存性を示す。 $(E_a - TS_a)/x$ の値は負の値を示し、 $|(E_a - TS_a)/x|$ の値は τ^* の減少とともに徐々に減少した。

3.2 ナイロン6 固体の非結晶域中、および融体中の分子鎖のコンホメーションエントロピー

非振動ナイロン6鎖の S_a/x の値として、ナイロン6の融解エントロピー $\Delta S_u (> (\Delta S_u)_v) = 10.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ よりわずかに大きな値 $S_a/x = 11.92 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ (Tonelliの値¹⁰)と同じ)がえられた。 $(\Delta S_u)_v$ は一定体積のもとでの構造単位モルあたりの融解エントロピーである。したがって、ナイロン6に対してえられた S_a/x の計算値は、あくまで非振動状態での値であって、分子鎖の易動度の小さい融体あるいは非結晶固体中の分子鎖に対するコンホメーションエントロピーに厳密には近似しにくい。 S_a/x と $(\Delta S_u)_v$ (実験値)との差は、非結晶固体中あるいは融体中の局所規則構造あるいは立体化学的障害の存在に起因していると思われる。このことは、前節でも明らかにように、アミド結合1の次の結合2のまわりのトランス配位に $\tau^* = 0$ の回転束縛を与えることによって、 S_a/x の値は、 $\tau^* = 1.0$ の場合の $11.92 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ から $\tau^* = 0$ の場合の $11.01 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ に減少し、ナイロン6の融解エントロピー $\Delta S_u = 10.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ に近づくことから理解される。

3.3 ナイロン6 共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果

同形結晶を形成しない2成分系ランダム共重合体の融解の式として次式が導びかれる^{1,2}。

$$kTQ + (h'_u - Ts'_u) = -kT \ln pX_A \quad (5)$$

ここで、 $kTQ = \{(h_u - Ts_u) - (h_x - Ts_x)\}$ 、 h_u : 主成分高分子の構造単位あたりの融解熱、 s_u : 主成分高分子の構造単位あたりの融解エントロピー、 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、 h_x : 非結晶域中の擬結晶による構造単位あたりの転移熱、 s_x : 非結晶域中の擬結晶による構造単位あたりの転移エントロピー、 p : 結晶に関与しうる構造単位(A)に別のA単位が連続する確率、 X_A : 結晶に関与しうる構造単位モル分率、式(5)中の kTQ は共重合体の高分子性を示す熱力学量である。

共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果として非結晶域中の分子鎖の結合の回転束縛効果を検討した。まず、同形結晶を形成しない2成分系共重合体の非結晶域中の擬結晶の融体において擬結晶を構成していたいくつかの主成分構造単位が結晶に関与しえない副成分による立体障害によって結晶を組むことの困難な回転束縛状態になると考えた。すなわち、副成分高分子に直接関係

した熱力学量は共重合体の融解の式の中には入ってこないけれども、共重合体の融解における副成分高分子の役割の一つに、融体中での主成分高分子への回転束縛の付与が考えられる。この場合、非結晶域中の擬結晶による構造単位あたりの転移自由エネルギー ($h_x - Ts_x$) は、擬結晶連鎖の融解時における回転非束縛度 α をもって、近似的に次式で表現できる。

$$h_x - Ts_x \cong (1 - \alpha)(h_d - Ts_d) + \alpha(h_u^u - Ts_u^u) \quad (6)$$

したがって、

$$kTQ' = (h_u^u - Ts_u^u) - (h_x - Ts_x) \\ \cong (1 - \alpha)\{(h_u^u - Ts_u^u) - (h_d - Ts_d)\} \quad (7)$$

$$(h_u^v - Ts_u^v) \cong (h_d^v - Ts_d^v) \text{ と近似すれば、}$$

$$kTQ' \cong (1 - \alpha)\{(h_u^c - Ts_u^c) - (h_d^c - Ts_d^c)\} \quad (8)$$

ここで、 h_d , h_d^c : 融体状態で回転束縛をうける擬結晶連鎖の構造単位あたりの融解熱および分子内融解熱, s_d , s_d^c : 融体状態で回転束縛をうける擬結晶連鎖の構造単位あたりの融解エントロピーおよび分子内融解エントロピー, h_u^u , h_u^c : 理想結晶の構造単位あたりの融解熱および分子内融解熱, s_u^u , s_u^c : 理想結晶の構造単位あたりの融解エントロピーおよび分子内融解エントロピー, h_u^v , s_u^v : 一定体積のもとでの理想結晶の構造単位あたりの融解熱および融解エントロピー, h_d^v , s_d^v : 一定体積のもとでの融体状態で回転束縛をうける結晶連鎖の構造単位あたりの融解熱および融解エントロピー。

ナイロン6では $h_u^u \approx h_u$, $s_u^u \approx s_u$, $h_u^c \approx h_u^c$ および $s_u^c \approx s_u^c$ と近似した。したがって、 $Q' = Q$ 。この場合、式(8)は次式のようになる。

$$kTQ \cong (1 - \alpha)\{(h_u^c - Ts_u^c) - (h_d^c - Ts_d^c)\} \quad (9)$$

本報告では融体状態で結晶を組めない回転束縛はアミド結合1の次の結合2のまわりのトランス配位の統計重率 τ^* を0とおくことによって与えられた。すなわち、 h_d^c および s_d^c の値として $\tau^* = 0$ のときの E_a/x および S_a/x の値を用いた。回転非束縛度 α は結晶に関与する成分のモル分率 X_A あるいは統計重率 τ^* に近似できる。

前報⁴⁾でも明らかのように、同形結晶を形成しない2成分系ポリアミド共重合体においては、ほぼ普遍的に、 $kTQ < 0$ で、かつ、 $h_u \geq h_x$, $s_u \geq s_x$ の関係がえられる。 $h_u \approx h_x$, $s_u \approx s_x$ の場合には、式(7)からも明らかのように、 $\alpha \approx 1$ となる。

図4は同形結晶を形成しないナイロン6を主成分とする2成分系ポリアミド共重合体の $-RTQ$ と X_A との間の実験的關係を示す。図中の実線は式(9)の曲線である。なお、 RTQ と α (あるいは X_A) の間の関係は、 $\{(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau^*=1} - (h_u^c - Ts_u^c)_{\tau^*}\}$ と τ^* の間の関係とも対応する。ここで、 $(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau^*=1}$: $\tau^* = 1$ のときの $(h_u^c - Ts_u^c)$ の値、 $(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau^*}$: $\tau^* = \tau^*$ のときの $(h_u^c - Ts_u^c)$

Fig. 4 Relation between RTQ and α (or X_A) for nylon 6 copolymers.

○ : polycaprolactam/hexamethylene adipamide, X : polycaprolactam/caprolactone, Δ : methoxymethylated nylon 6.

The solid curve is calculated from Eq. (9).

の値。

式(9)の曲線は、実際の各共重合体の T と X_A の間の実験的關係を用いてえられた。ポリカプロアミド/ヘキサメチレンアジパミド、ポリカプロラクタム/カプロラクトンおよびメトキシメチル化ナイロン6の X_A に対する $-RTQ$ の値が実線で示した式(9)の曲線の近傍にあることは、非結晶域中の擬結晶に対する式(6)の表現、すなわち、非結晶域中の擬結晶の融体において、擬結晶を構成していたいくつかの主成分構造単位は、結晶に関与しない副成分による立体障害によって、結晶を組むことの困難な回転束縛状態になるという仮定および回転非束縛度 α の結晶に関与する成分のモル分率 X_A あるいは統計重率 τ^* での近似が妥当であることを示している。

4. PET共重合体の融解

4.1 PETおよび回転束縛PET非振動鎖のコホモーションエントロピーおよびエンタルピー

PET構造単位の各結合のまわりの回転状態のエネルギー値に基づいた統計重率マトリックスは次のように与えられる^{9,10)}。

$$u_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_2 = \begin{pmatrix} \tau & \tau \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_4 = \begin{pmatrix} 1 & a_\kappa & a_\kappa \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$u_5 = \begin{pmatrix} 1 & a_\eta & a_\eta \\ 1 & a_\eta & a_\eta \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & a_\eta \omega_{\eta\kappa} & a_\eta \end{pmatrix}$$

$$u_6 = \begin{pmatrix} 1 & a_\kappa & a_\kappa \\ 1 & a_\kappa & a_\kappa \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & a_\kappa \omega_{\eta\kappa} & a_\kappa \end{pmatrix}$$

S_a および E_a の数値計算は次に示す 30℃ での各統計重率の値を 267℃ での値に換算してからおこなった。 $\tau = 1.0$, $r = 1.0$, $a_\kappa = 0.50$, $a_\eta = 1.5$ および $\omega_{\eta\kappa} = 0.10$ 。

回転束縛 PET ではテレフタロイル結合 (仮想結合) のまわりのトランスおよびシス配位に対して回転束縛が与えられた。すなわち、統計重率 τ および r の値が、各々、1 から 0 まで変えられた。えられた τ あるいは r に対する S_a/x , E_a/x および $(E_a - TS_a)/x$ の計算結果を図 5~7 に示す。

τ に対するこれらの計算結果は r に対する結果と全く同じである。ただし、 $\tau = 0$ の PET 構造単位は結晶を組むことができないが $r = 0$ の PET 構造単位は結晶を組む可能性を有している。図 5 から明らかなように、 S_a/x は、 τ (あるいは r) の減少とともに、 τ (あるいは r) が 0.5 まではほとんど変化せず、0.5 以下では徐々に減少した。 τ (あるいは r) = 1 のときの S_a/x の値は 7.522 cal/mol.deg, τ (あるいは r) = 0 のときの S_a/x の値は 6.145 cal/mol.deg であった。一方、 E_a/x と τ (あるいは r) との関係は、図 6 にみられるように、 τ (あるいは r) ≈ 0.3 で最大を示す上に凸の曲線で示された。この曲線は図 8 の $d\tau$ (あるいは r)/ dT と τ (あるいは r) の間の上に凸の関係曲線と関連している。 τ (あるいは r) = 1 のときの E_a/x の値は 466.1 cal/mol, τ (あるいは r) = 0 のときの E_a/x の値も 466.1 cal/mol であった。図 7 はコンホメーション自由エネルギー $(E_a - TS_a)/x$ の τ (あるいは r) 依存性を示す。 $(E_a - TS_a)/x$ の値は負の値を示し、 $|(E_a - TS_a)/x|$ の値は τ (あるいは r) の減少とともに徐々に減少した。

4.2 PET 共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果

第 3 節と同様に PET 共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果を検討した。

PET を主成分とする同形結晶の形成しない 2 成分系共重合体の非結晶域中の擬結晶の融体において、擬結晶を構成していたいくつかの主成分構造単位は結晶に関与しない副成分による立体障害によって回転束縛状態 (本研究ではテレフタロイル結合のまわりのトランスおよびシス

Fig. 5 Conformational entropy S_a/x vs. τ (or r) for PET

Fig. 6 Conformational enthalpy E_a/x vs. τ (or r) for PET

Fig. 7 Conformational free energy $-(E_a - TS_a)/x$ vs. τ (or r) for PET

Fig. 8 $d\tau/dT$ (or $d\gamma/dT$) vs. τ (or γ) for PET Fig. 9 Relation between RTQ' (or RTQ) and α (or X_A) for PET copolymers

O : PET/adipate copolymer, X : PET/sebacate copolymer. The solid curve is calculated from Eq. (8).

配位のいずれか1つをとる状態を仮想した)になると考えた。この場合も非結晶域中の擬結晶による構造単位あたりの転移自由エネルギー ($h_x - Ts_x$) は擬結晶連鎖の融体での回転非束縛度 α をもって近似的に式(6)で表わされる。図9はPET/アジペートおよびPET/セバケート共重合体に対する RTQ' あるいは RTQ と α の関係を示す。

RTQ' の値は $\alpha \cong X_A$ と近似し各共重合体の X_A と融解温度 T との間の実験的關係¹⁴⁾ を式(8)に代入して求めた。なお、 h_f および s_f の値は τ (あるいは γ) = 0 のときの E_a/x および S_a/x の値を各々用いた。 RTQ の値は式(5)とこれらの共重合体の X_A と T の間の実験的關係から求めた。 RTQ (あるいは RTQ') と α (あるいは X_A) との関係は $\{(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau \text{ or } \gamma=1} - (h_u^c - Ts_u^c)_{\tau \text{ or } \gamma}\}$ と τ (あるいは γ) ($\cong \alpha$) との関係とも対応する。ここで、 $(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau \text{ or } \gamma=1}$: τ (あるいは γ) = 1 のときの

$(h_u^c - Ts_u^c)$ の値、 $(h_u^c - Ts_u^c)_{\tau \text{ or } \gamma}$: τ (あるいは γ) のときの $(h_u^c - Ts_u^c)$ の値。同形結晶を形成しないPET共重合体では $h_u < h_x$, $h_u^c = h_f^c$, $s_f^c < s_u^c$ および $s_u < s_x$ の関係があるにもかかわらず、図9からも明らかなように、 RTQ' の値は X_A (あるいは α) > 0.6 の範囲で式(5)の RTQ の値に大よそ一致した。このことは次式の関係を導く。

$$h_u^c - Ts_u^c \cong h_u - Ts_u \quad (10)$$

すなわち、 $h_u^c - h_u \cong T(s_u^c - s_u)$ (10')

式(10')は結晶連鎖のグリコール結合の振れによるエンタルピー変化がそれにとまうエントロピー変化にもとづくエネルギーに等しいことを意味し、本研究でとりあげたPET/アジペートおよびPET/セバケート共重合体では考えられる。すなわち、前報⁹⁾でも明らかなように、 h_x および s_x をそれぞれ h_u^c および s_u^c に近似した場合 $h_u^c - h_u$ の値として 1,529 cal/mol, $T(s_u^c - s_u)$ の値として 1,512 cal/mol がえられ両者はほとんど等しかった。このように、 RTQ' と RTQ の一致は結晶連鎖のグリコール結合の振れ効果によって説明される。

かくして、PET共重合体についてもナイロン6共重合体の場合と同様、式(6)の妥当性がうらづけられ、次のことが結論される。非結晶域中の擬結晶の融体において擬結晶を構成していたいくつかの主成分構造単位は、 X_A の減少とともに結晶に関与しえない副成分による立体障害によってより多く結合の回転束縛状態が生ずる。

附記：本研究の数値計算は群馬大学工学部電子計算機室 (OKITAC-5090C) でおこなった。

文 献

- 1) 田中信行, 中島章夫, 織学誌, **29**, T-229 (1973)
- 2) 田中信行, 中島章夫, 織学誌, **29**, T-309 (1973)
- 3) 田中信行, 中島章夫, 織学誌, **29**, T-505 (1973)
- 4) 田中信行, 中島章夫, 織学誌, **30**, T-477 (1974)
- 5) 田中信行, 中島章夫, 織学誌, **31**, T-118 (1975)
- 6) 高分子学会, “高分子の構造と物性コロキウム” 講演要旨集 (1974)
- 7) G.S.Y. Yeh, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B6**(3), 465 (1972)
- 8) W. Pechhold, S. Blasenbrey, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **241**, 955 (1970)
- 9) 中島章夫, 細野正夫, “高分子の分子物性(上)” 化学同人 (1969)
- 10) A.E. Tonelli, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4637 (1971)
- 11) S.Y. Hobbs, F.W. Billmeyer, *J. Polymer Sci., A-2*, **8**, 1395 (1970)
- 12) 北野, 柏木, 額田, 木下, 第21回高分子討論会講演要旨集 (1972)
- 13) A.D. Williams, P.J. Flory, *J. Polymer Sci., A-2*, **5**, 417 (1967)
- 14) O.B. Edgar, E. Ellery, *J. Chem. Soc.*, 2633 (1952)