Studies on Thermodynamic Properties of Crystalline Polymer-Diluent System

I. Melting Points of the Mixtures of Polypropylene and *n*-Alkanes

By Fumiyuki Hamada* and Akio Nakajima*

In order to evaluate the interaction between polypropylene and *n*-alkanes, the melting points were measured on the mixtures composed of a thermally degraded isotactic polypropylene and each of fourteen kinds of *n*-alkanes. The estimation of the interaction parameter was attempted from melting point data by the use of Flory's equation, but it was found that the heat of fusion per repeating unit of the polymer, ΔH_u , in Flory's equation was not constant but depended on the kind of diluent and that the numerical values apparently decreased with increasing carbon number of the diluents. Some discussions were given for the results.

第2報 ポリエチレン-飽和炭化水素同族体混合物の融点

(1964年12月16日受理)

浜田 文将**・中島 章夫**

要 旨 前報でポリプロピレン熱分解物について、飽和炭化水素同族体との混合物系の融点からくり返し単位あたりの融解熱 ΔH_u を求めたところ、希釈剤の炭素数が大きくなるに従って ΔH_u は見かけ上小さくなる結果を得たが、本報では線状ポリエチレンの3種の試料 (Marlex 6050 未分別物、同熱分解物および Sholex 6009 分別物) について、飽和炭化水素同族体との混合物系で同様な実験を行ない、 ΔH_u について検討した。実験結果によれば数平均重合度の小さいポリエチレンでは ΔH_u は前報同様希釈剤の炭素数が大きくなるにつれて見かけ上小さくなった。このような場合には重合度の効果を考慮することにより、一定の ΔH_u が得られることが見出された。ポリエチレンに対して得られた ΔH_u は 980 cal/mol であった。

1. 緒 言

Flory^{1),2)} によると結晶性高分子の希釈剤による融点降下は次の式によって表わされる。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left[\left(\frac{V_u}{V_1} \right) v_1 + \left(\frac{1}{x} \right) \left\{ v_2 + \frac{x}{(x - \xi_e + 1)} \right\} - \left(\frac{V_u}{V_1} \right) \chi_1 v_1^2 \right] \quad (1)$$

ここで T_m^0 は高分子の重合度 x が無限大の場合の純高分子の平衡融点^{*1}, T_m はポリマー-希釈剤系のポリマーの平衡融点, ΔH_u はくり返し単位あたりのモル融解熱, V_u と V_1 はそれぞれ高分子のくり返し単位あたりおよび希釈剤のモル容積, v_1 , v_2 はそれぞれ希釈剤および高分子の容積分率, ξ_e は平衡結晶長, χ_1 は相互作用パラメーターである。

(1) 式で x が大きいときは右辺の第2項は無視されて

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \left(\frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - \chi_1 v_1^2) \quad (2)$$

$\chi_1 = BV_1/RT_m$ とし、両辺を v_1 で割ると

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{v_1}{\Delta H_u} \left(\frac{R}{V_1} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{BV_1}{R} \right) \left(\frac{v_1}{T_m} \right) \right\} \quad (3)$$

(3) 式より左辺を v_1/T_m に対してプロットすると、 ΔH_u および B が温度に無関係であれば直線になり、その切片と勾配から ΔH_u および B , したがって χ_1 が求められる。前報³⁾でポリプロピレン熱分解物と、種々の飽和炭化水素同族体との混合物についてその融点の測定から (3) 式により、 ΔH_u を求めたところ ΔH_u は一定とならず、炭化水素希釈剤の炭素数が増加するに従って見かけ

* Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Kyoto)

** 京都大学工学部高分子化学教室 (京都市左京区吉田本町)

*1 T_m^0 については前報³⁾の脚注 *1 を参照。

上減少することを報告した。そして、その理由について、高分子試料の重合度および重合度分布、熱力学相互作用係数、融点の測定法の3点から考察した。本報告ではポリエチレン系について以上の3点を考慮しながら種々実験的に検討を加えた。

2. 実験

2.1 試料の調製

試料としては低圧法線状ポリエチレンの三つの試料、すなわち Marlex 6050 の未分別物、Sholex 6009 分別物、ならびに Marlex 6050 熱分解物を使用した。分別物は Sholex 6009 ポリエチレンをキシレン-ポリエチレングリコール系で 130°C で分別沈殿により行なった⁴⁾。また、熱分解試料は Marlex 6050 を 360°C で 6 時間真空中で熱分解をして調製した。Marlex 6050 の未分別試料の粘度平均重合度および数平均重合度は、それぞれ $\bar{P}_v=2390$, $\bar{P}_n=290$ であり、Sholex 6009 の分別試料の粘度平均重合度は、 $\bar{P}_v=2100$ であった。ただし、粘度平均重合度はデカリン中 135°C で測定した $[\eta]$ より次式⁹⁾

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M^{0.70} \quad (4)$$

を用いて計算し、また数平均重合度は直鎖状フィリップス法ポリエチレンの各分子の一端には、必ずビニル基が存在するので⁶⁾、赤外吸収スペクトル法によって末端ビニル基含量 [Vinyl] % を定量し、次式から求めた⁷⁾。

$$\bar{P}_n = \frac{100}{[\text{Vinyl}]} \quad (5)$$

また Marlex 6050 の熱分解物の数平均分子量は 2000 (ラスト・ショウノウ法)、融点は 124.5°C であった。

ポリマーのみの融点測定用としては圧縮成形により板状の試料をつくり、これをたんごく型に切って使用した。炭化水素希釈剤としては $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ および $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ (いずれも Eastman Organic Chem. の製品) を $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ は真空蒸留により、 $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ は再結晶により精製して使用した。試料と希釈剤との混合は次のようにして行なった。すなわち、 $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ の場合はポリエチレンと $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ とを所定の比でキシレンに 130°C で溶解し、約 4% 溶液とし、-40°C に冷却した大量のメタノールに投入した。再沈殿試料を回収すると損失率は約 0.4% で $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ はほとんど溶出していないと思われる。この混合物をシート状に窒素中で加熱成形して融点測定試料とした。 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ の場合はこの方法で混合してメタノールに投入すると相当損失があり、この方法は使えないので Flory^{8),9)} らの方法に準じてガラス管中に高分子と $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ を所定の比で入れてシリコンオイルの加熱溶

で加熱しながら窒素中でかきまぜ、230°C で 1 時間混合した後、急速に冷却し、融点測定試料とした。この場合 $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ の蒸発による損失はほとんど見られなかった。

2.2 ディラトメトリー

この実験に使用したディラトメーターは植松¹⁰⁾のものとほぼ同じもので、Bekkedahl¹¹⁾の方法に準じて種々の補正を行なった。約 1~2 g の試料を約 2~4 cc の容量のディラトメーターの球部に秤量して入れ、十分真空にした後、水銀を満たした。融点測定のための加熱用の恒温槽としては 0.01°C の感度を有するサーミスター温度調節器をつけたシリコンオイルの恒温槽を使用した。アニーリング用には、0.1°C の精度のシリコンオイルの恒温槽を使用した。ディラトメーターの読みを比容積に変えるための基準の温度としては、140°C の値をとり、その温度における水銀およびポリマーの比容積は、その重量とその温度における比重から計算した。温度 t (°C) における液体状ポリエチレンの比容積 $\bar{v}$ は次の式によって表わされる¹²⁾。

$$\bar{v} = 1.152 + 8.8 \times 10^{-4} t \quad (6)$$

ポリエチレンと希釈剤との混合物の場合も、ディラトメーターの読みを比容積に変えるのに、140°C を基準にして高分子のみの場合と同様にして行なった。この際、液体ポリエチレンと希釈剤との混合に際して、比容積の加成性になりたつとして、混合物の比容積を計算した。炭素数 n の液体飽和炭化水素の温度 t (°C) における比容積 $\bar{v}_{liq}$ は次の桜田、中島の式¹³⁾から計算した。

$$\bar{v}_{liq} = 1.143 + 0.00089t + \frac{1}{(0.500 - 0.00110t)n} \quad (7)$$

2.3 試料の結晶化

ディラトメーターに入れた試料は融点以上に加熱していったん熔融した後、ポリマーのみの場合は 130°C で、また、ポリマーと希釈剤の混合物の場合は融点の 8°C 下でアニーリングした。アニーリングの期間は約 3~4 週間(だいたい水銀柱が動かなくなるまで)で、純ポリマーの場合はアニーリングした後、ゆっくりと温度を下げて室温になるまで冷却した。ポリマー-希釈剤系の場合は 100°C までゆっくりと冷却した後、ポリマーからの希釈剤の離脱を防ぐため、これ以上冷却することなく直ちにディラトメトリーを始めた。

2.4 融解曲線

希釈剤を加えない純ポリマーの場合のディラトメーターによる比容積-温度曲線の測定は、ほぼ Mandelkern^{9),14)}の方法に従って次のように行なった。すなわち、25~100°C までは 5°C/hr, 100~110°C までは 1°C/hr, 110~115°C までは 1°C/3 hr, 115~120°C は 1°C/5 hr, 120~125°C は 1°C/8 hr, 125~135°C は 1°C/day, 135°C

から融点の 1°C 下までは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{day}$, それ以上融点までは $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}/\text{day}$ の昇温速度で行なった^{*2}。ポリマー-希釈剤系についても、純ポリマーの場合に準じて行なった。

3. 実験結果

まず, Marlex 6050 の熱分解物について各種飽和炭化水素との混合物の融点測定から (3) 式でポリエチレンのくり返し単位あたりの融解熱 ΔH_u を検討した。希釈剤としては, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$, $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$, $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ の 10 種類を用いた。融点と組成との関係を Fig. 1 に示す。この場合も前報³⁾ のポリプロピレンの場合と同様に $[(1/T_m) - (1/T_m^0)]/v_1$ の v_1/T_m に対するプロットから ΔH_u を求めると Table 1 のごとく, ポリプロピレンの場合と同様に希釈剤の炭素数が増加すると ΔH_u

Table 1. Heats of fusion obtaining from melting points measurement on mixtures of polyethylene and n -alkanes.

Diluent	ΔH_u (cal/mol of repeating unit)
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	990
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	950
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	935
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	915
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	930
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	830
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	785
$n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$	765
$n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$	665
$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$	615

1: n -pentane, 2: n -hexane, 3: n -heptane, 4: n -octane, 5: n -decane, 6: n -tetradecane, 7: n -octadecane, 8: n -docosane, 9: n -octacosane, 10: n -dotriacontane.

Fig. 1. Melting point plotted against the volume fraction of polymer for degraded polyethylene in n -alkane.

^{*2} 実験によると, 十分長時間アニーリングした試料では, 融点測定の際アニーリング温度以下では, 上述の昇温速度よりずっと速い昇温速度でも融点是不変である。

は見かけ上, 減少した。

次に Marlex 6050 未分別試料-希釈剤系のディラトメーターによる融点測定の結果について述べる。一例として Marlex 6050 未分別試料- $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 混合物の種々の混合組成における比容-温度曲線を Fig. 2 に示す。混合物の比容曲線の他に Marlex 6050 未分別試料の比容

Curve 1: Pure Marlex 6050, 2: $v_1=0.106$, 3: $v_1=0.313$, 4: $v_1=0.464$, 5: $v_1=0.615$.

Fig. 2. Specific volume-temperature curves for pure Marlex 6050 (unfractionated) and for its mixtures with n -dotriacontane.

Open circle: specimen quenched from melt at 160°C to 0°C prior to fusion, and heated at a heating rate of 0.5°C per minute. Solid circle: specimen crystallized at 130°C for 20 days then slowly cooled to room temperature prior to fusion, and heated at the heating rates explained in this paper.

Fig. 3. The effect of annealing and heating rate for unfractionated linear polyethylene (Marlex 6050) on the melting point determined by dilatometry.

Table 2. Melting points of the mixtures of unfractionated Marlex-6050 and hydrocarbons ($T_m^0 = 409.8^\circ\text{K}$).

Marlex-6050- $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$		Marlex 6050- $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$	
v_1	t_m ($^\circ\text{C}$)	v_1	t_m ($^\circ\text{C}$)
0.311	128.5	0.106	133.0
0.460	126.2	0.313	130.3
0.598	124.5	0.464	128.3
0.724	122.2	0.615	125.9

曲線もあわせ示してある。なお、融点は普通比容温度曲線のクニクの点から求めているが、この報告では Flory らの方法⁹⁾に従って比容積の読みが液相線と一致する点を融点とした。かくして得られた融点は普通の昇温速度 0.5 ($^\circ\text{C}/\text{min}$) で得られた融点 (アニーリングも行なわない) より数度高く、一例を Fig. 3 に示す。純ポリマーの融点は 136.8°C であり、この値は Flory ら⁹⁾によって測定された Marlex 50 の未分別試料の融点 137.0°C とほぼ一致する。ポリマー希釈剤系の融点をま

とめて Table 2 に示す。

次に ΔH_u を求めるため、 $[(1/T_m) - (1/T_m^0)]/v_1$ を v_1/T_m に対してプロットすると Fig. 4 のごとくなり、前報のポリプロピレンの場合と全く同様に、ポリマー濃度の高い所では直線から外れてきて上に凹の曲線となる。

●: $n\text{-octadecane}$, ○: $n\text{-dotriacontane}$
Fig. 4. $(1/T - 1/T_m^0)/v_1$ plotted against v_1/T_m for mixtures of Marlex 6050 (unfractionated) with $n\text{-octadecane}$ and $n\text{-dotriacontane}$.

直線部分から求めた ΔH_u は $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ の場合、 $\Delta H_u = 675$ (cal/mol), $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ の場合は $\Delta H_u = 485$ (cal/mol) で数値は Table 1 と多少異なるが同じような傾向を表わしている。

この実験では試料は未分別であり、粘度平均重合度は大きい、数平均重合度は $\bar{P}_n = 290$ で相当小さい。(1) 式を変形し、

$$\frac{\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0}\right)}{v_1} = \left(\frac{R}{\Delta H_u}\right) \times \left\{ \left(\frac{V_u}{V_1}\right) + \left(\frac{1}{x}\right) \left(\frac{v_2 + \frac{x}{x - \xi_e + 1}}{v_1} \right) - \left(\frac{BV_1}{R}\right) \left(\frac{V_u}{V_1}\right) \left(\frac{v_1}{T_m}\right) \right\} \quad (8)$$

において重合度が不均一の場合は x の代わりに $\bar{P}_n$ が効いてくると考えると、用いた試料の $\bar{P}_n$ は小さいから前報の考察で述べたごとく、 V_1 が大きい (希釈剤の炭素数が大きい) 場合には特に v_2 の大きいところで (8) 式右辺の第 2 項 $(1/x)[\{v_2 + x/(x - \xi_e + 1)\}/v_1]$ が V_u/V_1 に対して無視できなくなり、もし、この第 2 項を無視すると ΔH_u は真の値より小さくなることが期待される。それでいまこの項を考慮して、 $[(1/T_m - 1/T_m^0) - (R/\Delta H_u)(1/x)\{v_2 + x/(x - \xi_e + 1)\}]/v_1$ を v_1/T_m に対しプロットすれ

ばよいわけであるが、そのためには ΔH_u および ξ_e の値が必要である。重合度均一のポリマーに対しては Flory より、 v_2D と ξ_e との関係が次のごとく求められている¹⁾。

$$-\ln(v_2D) \cong \frac{1}{x} + \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\xi_e}{x}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{\xi_e}{x}\right)^3 + \dots \quad (9)$$

ただし D は核の生成に関するパラメーターである。(9) 式の x の代わりに $\bar{P}_n=290$ を入れて数値計算により、 ξ_e と v_2D の関係を求めると Fig. 5 のごとくなる。パラメーター D は 0 から 1 の間の値をとるが、いまか

Fig. 5. Equilibrium crystallite length at incipient crystallization as a function of v_2D for chains of uniform chain length ($x=290$).

りに $D=0.25$ として Fig. 4 から ξ_e と v_2 の関係を求め、(8) 式において x の代わりに $\bar{P}_n$ とおき、 $\Delta H_u=925$ (cal/mol) として、さきの Marlex 6050- n -C₁₈H₃₈ および Marlex 6050- n -C₃₂H₆₆ の場合について $[(1/T_m - 1/T_m^0) - (R/\Delta H_u)(1/x)\{v_2 + x/(x - \xi_e + 1)\}]/v_1$ を計算し、 v_1/T_m についてプロットしてみると Fig. 6 のごとく今度は直線となり、切片から ΔH_u を求めてみると n -C₁₈H₃₈ の場合は $\Delta H_u=920$ (cal/mol)、 n -C₃₂H₆₆ の場合は $\Delta H_u=930$ (cal/mol) となり、溶剤によらずほぼ一定で、しかも初めに仮定した $\Delta H_u=925$ (cal/mol) と一致する。したがって ΔH_u が希釈剤の炭素数が大きくなる

Fig. 6. $[(1/T_m - 1/T_m^0) - (R/\Delta H_u)(1/x)\{v_2 + x/(x - \xi_e + 1)\}]/v_1$ plotted against v_1/T_m for mixtures of linear polyethylene (unfractionated Marlex 6050) with n -octadecane and n -dotriacontane.

に従って見かけ上小さくなったのは、試料の数平均重合度が小さいためと考えられる。したがってもしそうならば試料の数平均重合度が十分大きいならば $[(1/T_m) - (1/T_m^0)]/v_1$ の v_1/T_m に対するプロットは直線になるはずで、また、その直線の勾配から求めた ΔH_u は炭素数によって変化しないはずである。それで次に Sholex 6009 の分別試料 ($\bar{P}_v=2100$) について n -C₃₂H₆₆ との混合物の融点を未分別試料の場合と同様ディラトメトリーにより測定した。その結果を Table 3 に示す。純ポリマーの融点は 137.0°C であった。

Table 3. Melting points of the mixtures of fractionated Marlex 6009 and n -dotriacontane ($T_m^0=410^\circ\text{K}$).

v_1	t_m (°C)
0.109	135.9
0.315	133.7
0.518	131.5
0.713	129.5

この結果から $[(1/T_m) - (1/T_m^0)]/v_1$ を v_1/T_m に対してプロットすると Fig. 7 のごとく直線となり、その切片より $\Delta H_u=980$ (cal/mol) となる。

4. 考 察

以上の実験で Flory の融点降下の式 (2) 式は、ポリマーの重合度 x が大きい場合の式であり、重合度 x が小さいときには x と ξ_e を考慮して (1) 式を使うと結果が合理的に説明できることがわかった。しかしながら、 ξ_e の値を評価するためには結晶核の生成に関するパラ

Fig. 7. $(1/T_m - 1/T_m^0)/v_1$ plotted against v_1/T_m for mixtures of linear polyethylene (fractionated Sholex 6009) ($\bar{P}_n=2100$) with *n*-dotriacontane.

メーター D が必要であるが、実験的に D の値を求めることは今のところ困難で、この報告でも $D=0.25$ と仮定して $v_2 D$ と ξ_e の関係式から ξ_e を求めたわけで、その点任意性はまぬがれない。また Flory の理論は結晶性ポリマーのモデルとして房状ミセルを採用しているので、この点にも問題があり、これらについては別報¹⁵⁾で詳細に検討する。

次にわれわれの実験で Flory の融点降下の式は炭化水素希釈剤の炭素数が 32 まではなりたつことがわかったが、さらに希釈剤の炭素数が大きくなるとどうなるかということはポリマーブレンドにも関係があるので、たいへん興味がある。いま高分子 (1)-高分子 (2) 系の高分子 (2) の融点 $T_m(2)$ の融点降下を次に考えてみよう。高分子 (1) および高分子 (2) のセグメント数をそれぞれ x_1, x_2 とし、くり返し単位の数それぞれ m_1, m_2 とする。セグメントのモル容積を V_s とし、高分子 (1) および高分子 (2) のくり返し単位あたりのモル容積をそれぞれ $V_{u(1)}$ および $V_{u(2)}$ とすると、

$$x_1 V_s = m_1 V_{u(1)} \quad (10)$$

$$x_2 V_s = m_2 V_{u(2)} \quad (11)$$

高分子-高分子系でも Flory の格子模型による溶液論がなりたつとすれば、低分子-高分子系の融点降下²⁾の場合と同様にして、次の式がなりたつ。

$$\frac{1}{T_m(2)} - \frac{1}{T_m^0(2)} = \frac{R}{\Delta H_{u(2)}} \cdot \frac{V_{u(2)}}{V_s} \times \left\{ \frac{\ln(1-v_1)}{x_2} + \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) v_1 - \frac{\chi_{12}}{x_1} v_1^2 \right\} \quad (12)$$

ただし $T_m^0(2)$ は純粋の高分子 (2) の融点、 $\Delta H_{u(2)}$ は高分子 (2) のくり返し単位あたりのモル容積、 χ_{12} は高分子 (1) と高分子 (2) の相互作用パラメーターで、次の式で表わされる¹⁶⁾。

$$\chi_{12} = \frac{x_1 Z \Delta w_{12}}{kT} \quad (13)$$

ここで Δw_{12} は交換エネルギー (高分子 (1) のセグメントと高分子 (2) のセグメントを交換するとき、すなわち [1, 2] 型接触と [2, 2] 型接触から [1, 2] 型接触が形成されるとき自由エネルギー変化) で、 Z は配位数、 k はボルツマン定数である。このように定義された χ_{12} は (1) 成分が高分子のときはきわめて大きく、その場合は χ_{12}/x_1 すなわち $Z \Delta w_{12}/kT$ がセグメントあたりの相互作用の強さを表わしており、これは低分子 (1)-高分子 (2) 系の χ_1 と比較できる量である。

高分子 (2) の重合度が非常に大きいときは、

$$\frac{1}{T_m(2)} - \frac{1}{T_m^0(2)} = \frac{R}{\Delta H_{u(2)}} \cdot \frac{V_{u(2)}}{V_1} (v_1 - \chi_{12} v_1^2) \quad (14)$$

となり、低分子 (1)-高分子 (2) 系の場合の融点降下と同じ形となる。(13) 式により χ_{12} を $x_1 Z \Delta w_{12}/kT$ で表わすと、

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_m(2)} - \frac{1}{T_m^0(2)} &= \frac{R}{\Delta H_{u(2)}} \left(\frac{V_{u(2)}}{V_1} v_1 - \frac{V_{u(2)}}{V_s} \cdot \frac{Z \Delta w_{12}}{kT} v_1^2 \right) \end{aligned} \quad (15)$$

したがって高分子 (1) の重合度が大きくなると $Z \Delta w_{12}/kT=0$ のときは (15) 式の左辺の値は 0 に近づき、 $Z \Delta w_{12}/kT<0$ のときは (互に相溶性のある高分子-高分子系の $Z \Delta w_{12}/kT \leq 0$ である)、(15) 式の左辺の値は次のごとくなる。

$$\frac{1}{T_m(2)} - \frac{1}{T_m^0(2)} = -\frac{R}{\Delta H_{u(2)}} \cdot \frac{V_{u(2)}}{V_s} \cdot \frac{Z \Delta w_{12}}{kT} v_1^2 \quad (16)$$

本報告の第 1 報のポリエチレン (1)-熱分解ポリプロピレン (2) 系の融点降下にこの式を適用してみる。ただし、(16) 式は、高分子 (2) の重合度が非常に大きい場合の近似式であり、熱分解ポリプロピレンは重合度が小さいのでこの式は正確には適用できないわけであるが、 $Z \Delta w_{12}/kT$ のだいたいの大きさを知るために $\Delta H_{u(2)}=2000(\text{cal/mol})$ ³⁾ として試算してみることにする。ポリエチレン：ポリプロピレン=5:5 ($v_1=0.5$) の混合物のポリプロピレンの融点 $T_m(2)=439.5^\circ\text{K}$ であり、また純ポリプロピレンの融点 $T_m^0(2)=440.5^\circ\text{K}$ であるから (16) 式より、

$$\frac{V_{u(2)}}{V_s} \cdot \frac{Z \Delta w_{12}}{kT} = -0.021$$

今セグメントは炭素数 25 個からなるとすれば¹⁷⁾,

$$\frac{Z\Delta w_{12}}{kT} = -0.19$$

となる。

付 記： 終りに終始ご懇篤なるご指導をいただいた桜田先生に厚く感謝いたします。なお、本報告は高分子学会第 12 回年会 (1963 年, 東京) で発表した。

文 献

- 1) P. J. Flory: *J. Chem. Phys.*, **17**, 223(1949)
- 2) P. J. Flory: "Principle of Polymer Chemistry", 568 (1958), Cornell Univ. Press, New York
- 3) 浜田文将, 中島章夫: 高化, **22**, 577(1965)
- 4) L. H. Tung: *J. Polymer Sci.*, **24**, 333(1957)
- 5) R. Chiang: *J. Polymer Sci.*, **36**, 91(1957)
- 6) C. D. Smith: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1161(1956); 高橋 彰: 高分子, **10**, 316(1961)
- 7) 小島寛男, 山口金哉: 高化, **19**, 715(1962)
- 8) P. J. Flory, L. Mandelkern, H. K. Hall: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2532(1951)
- 9) R. Chiang, P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2857(1961)
- 10) 植松市太郎: 実験化学講座, **8**, 下 83 (丸善)
- 11) N. Bekkedahl: *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **53**, 361 (1954)
- 12) M. J. Richardson: 未発表, (9) の文献に引用されている。
- 13) 桜田一郎, 中島章夫: 高化, **3**, 91(1946)
- 14) F. A. Quinn, L. Mandelkern: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3178(1958)
- 15) A. Nakajima, F. Hamada: *Memoirs of Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto (Japan)*, **27**, Part 2, 231 (March, 1965)
- 16) P. J. Flory: "Principle of Polymer Chemistry", 549(1958), Cornell Univ. Press, New York
- 17) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: "The Theory of Rate Processes" 498 (1941), McGraw-Hill Book Co., New York

Studies on Thermodynamic Properties of Crystalline Polymer-Diluent System

II. Melting Points of the Mixtures of Polyethylene and *n*-Alkanes

By Fumiyuki Hamada* and Akio Nakajima*

In the preceding paper (part 1), it was found that the heat of fusion per repeating unit, ΔH_u , calculated from the melting point of the mixtures of a degraded polypropylene with *n*-alkanes was not constant but the values apparently decreased with increasing carbon number of the diluents. In the present paper, the experiment of the same kind on the three kinds of linear polyethylene (fractionated Marlex 6050, a thermally degraded sample of Marlex 6050 and fractionated Sholex 6009) carried out on its mixtures with *n*-alkanes and the numerical value of ΔH_u obtained was discussed. It followed that the value of ΔH_u apparently decreased with increasing carbon number of solvent in the case of polyethylene of low number average degree of polymerization. It was found that constant value of ΔH_u was obtained when the effect of the degree of polymerization of polymer is taken into consideration. The value of ΔH_u obtained for linear polyethylene was 980 cal per mole of repeating unit.

* Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Kyoto)