

**cis-Polyisoprene の多重融解**(B. C. Edwards<sup>1)</sup> の論文から)

ポリマーの多重融解は、isotactic polystyrene<sup>2)</sup>、Poly-caprolactam<sup>3)</sup>、Polyethylene<sup>4)</sup>、trans-polyisoprene (gutta-percha)<sup>5, 6)</sup>、nylon 66<sup>7)</sup>等について研究されている。天然ゴム (1,4-cis-polyisoprene) の等温結晶化物にも、2つの融解ピークが存在することが報告されている<sup>8, 9)</sup>。Kim と Mandelkern<sup>8)</sup>の詳しい研究によると、融点は結晶化温度に依存し、架橋やゲル分率には依存しない。またX線回折の研究から、2つの融解ピークを生ずる成分は構造的に同一であり、形態的に差異をもつものであるとされている。

ここに紹介する論文は高分解能透過型電子顕微鏡を用いてcis-polyisopreneの転移の性質を明らかにしたものである。試料としては、天然のcis-polyisoprene、合成cis-polyisoprene (Natsyn)、天然cis-polyisopreneより合成した最大10%のtrans型構造を含む異性体を用いた。

熱解析には Du Pont 900 热分析装置を用い、昇温速度10°C/minで結晶化時間が長くなると小ピーク（低融解ピーク）が現われることを確めた。この小ピークの割合は天然物よりもNatsynおよび異性体の方が大きく、いずれの場合にも結晶化度の増加に伴い大きくなかった。

透過型電子顕微鏡用の薄片は Andrewsら<sup>10, 11)</sup>の方法により調製した。天然cis-polyisopreneについては、放射状に配列したラメラ晶による球晶構造がみられ Andrewsらの報告<sup>10, 11, 12)</sup>と一致した(α-ラメラ)。これと対照的に Natsynおよび2.0%以上trans型構造を含む異性体については、成長速度およびラメラ厚、形態の異なる2種のラメラ晶の存在を観察した。

ラメラの配向は cold-stage electron diffraction を用いて調べた。Natsynではa軸、b軸のいずれもが延伸方向に対して垂直であり、天然ゴム中ではα-ラメラが延伸方向に垂直なa軸を有している<sup>10)</sup>ことから、Natsyn中にはα-ラメラとb軸を延伸方向に垂直にして成長するβ-ラメラとが存在することがわかった。α-ラメラは成長速度が大きく、球晶をなすのに対し、β-ラメラは成長速度が小さく菱形晶をなす。先の小ピークはこのβ-ラメラの融解に起因する。

この2種のラメラ晶について、透過型電子顕微鏡によるラメラ厚lを測定し、同一の構造と平衡融点を有するとして  $T_m^o$ 、 $\Delta h_f$  の文献値<sup>9)</sup>を用い、融点のl依存性から末端表面自由エネルギー $\sigma_e$ を計算した。 $23.9 \times 10^{-3}$

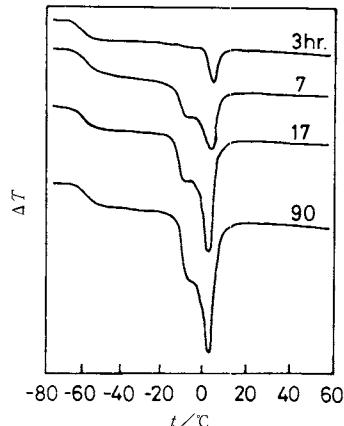
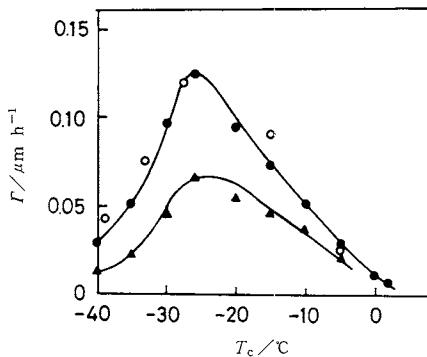


図1 Natsyn (-26°Cで結晶化) の融解曲線

図2 ラメラ成長速度 $\Gamma$ の結晶化温度 $T_c$ 依存性  
(●)  $\alpha$ -ラメラ (○) Andrews らによる  $\alpha$ -ラメラ  
(▲)  $\beta$ -ラメラ

$Jm^{-2}$ 、 $50.3 \times 10^{-3} Jm^{-2}$  が  $\alpha$ -ラメラ、 $\beta$ -ラメラについてそれぞれ得られた。このように  $\alpha$ -ラメラはラメラ厚が  $\beta$ -ラメラより薄いにもかかわらず小さい末端表面自由エネルギーを有するために安定であるといえる。

高分解能透過型電子顕微鏡を用いて多重融解の性質が明らかにされたことは興味深い。

## 文 献

- 1) B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt A-2*, 13, 1387 (1975).
- 2) J. Boon, G. Challa, D. W. van Krevelen, *J. Polym. Sci. Pt A-2*, 6, 1791 (1968).
- 3) F. N. Liberti, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci. Pt A-2*, 6, 833 (1968).
- 4) L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin, *J. Polym. Sci. Pt. E*, 3, 803 (1965).
- 5) E. G. Lovering, D. C. Wooden, *J. Polym. Sci. Pt. A-2*, 7, 1839 (1969).
- 6) Ong Eng Long, Ph.D. Thesis, Univ. of London, 1973.
- 7) J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, *J. Polym.*

- Sci. Pt. A-2*, 6 1773 (1968).
- 8) R. E. Hammett, R. E. Wingard, J. E. Land, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.* 4, 168 (1965).
  - 9) H. G. Kim, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Pt. A-2*, 10, 1125 (1972).
  - 10) E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. London* A277, 562 (1964).
  - 11) E. H. Andrews, P. J. Owen, A. Singh, *Proc. R. Soc. London* A324 79 (1971).
  - 12) E. H. Andrews, *Intern. J. Polym. Mater.* 2 337 (1973).

(宮川よしえ)

## 流動形熱量計による二成分溶液の混合熱測定

近年, Gill<sup>1)</sup>, Sturtevant<sup>2)</sup>, Wadsö<sup>3)</sup>, McGlashan<sup>4)</sup>, Picker<sup>5)</sup> らによって液体用流動形熱量計が製作されている。この形の熱量計は従来からあるバッチ形, 希釈形のものに比べ、いくつかの利点があるが精密測定を行う際には問題があった。特に二成分溶液の混合熱の測定に用いられる時には、混合前後でセル内の条件が大きく異なるので(粘度, 密度, 热容量などの変化), 精度の高い結果が得られなかった。また、この形の熱量計でもっとも重要なことは一定速度で、脈流を起さずに試料をセルの中に導入することである。水溶液の場合はペリスタチックポンプが有効であるが、有機物の場合は使用できない。最近、高速液体クロマトグラフの発達により種々の形の定流量ポンプが市販されているが、熱量測定に使用可能な程脈流の少ないポンプは未だ市販されていないようである。

ここに紹介する論文<sup>6)</sup>は比較的脈流の少ないシリンドル形定流量ポンプを自作し、LKB社流動形熱量計(10700-1型)を用いて、流速、溶液の熱容量の変化に対する依存性について調べている。

まず、著者達は LKB 社から供与された熱量計を有機二成分溶液の混合熱  $H^E$  の測定に適するように種々の改良を行っている。

### 1. 空気恒温槽の改良

二成分溶液の測定は 298K で行われることが多いので冷却水の循環が必要である。冷却能力を上げるためにパイプの長さを延長すると共に恒温槽の性能を上げるために( $\pm 0.005$ K), 温度コントローラーを取換えていた。これにより熱電対の出力の安定性は  $0.3 \mu\text{V}/\text{h}$  以下になった。しかし  $\pm 0.3$ K の恒温室に置かねばこれだけの安定性はないだろう。熱浴の温度が  $\pm 0.035$ K ということより、セルと熱浴間に温度差がわずかに生じている

可能性がある。(我々の経験では  $\pm 0.001$ K の水槽の中に浸け、放熱板を水槽内に入れ、セルまでの流路を長くすることにより、液を流している状態と止めている状態での熱電対の出力(ベースライン)の差を  $0.25 \mu\text{V}$  以下に抑え、ドリフトも長時間(週単位)  $0.2 \mu\text{V}$  にできた。)

### 2. 検出器の精度向上

熱電対からの出力を增幅後、DV 計およびプリンタに接続すると共に較正用ヒーターに流れる電流は標準抵抗の両端電圧を DV 計に接続し、読み取り精度を上げた。

### 3. 定流量ポンプの製作

通常のシリンドルはピストンとシリンドルがすり合せかまたはピストンの先端部がシリンドルに接触しているので、シリンドルの内径が均一でなければならない。これは工作上も構造上からも困難である。著者達はピストンとシリンドルの間に間隙を作り、シリンドルの入口でテフロンのスペーサーと “O” リングで両者を固定し、液をシールしている。ピストンはモーターをギヤーにより決められた一定速度でシリンドル内部に押し込まれる。従ってピストンの移動距離、すなわちモーターの回転数をモーター軸に取付けられたセクターを通過した光がフォトトランジスターに受光される回数から流速が決まる。上述のポンプ 2 台で全流量を固定し、それぞれのポンプの流速を相対的に変化させて、溶液の体積分率  $\phi_i$  を直接決めることができる。

LKB 社の流動形熱量計では定常状態でセル内に発生する熱  $W$  は次式で求まる<sup>3)</sup>。

$$W = \epsilon(V - V_0); \quad \epsilon = \epsilon_{f=0}^0 (1 + \alpha(f, \eta)) \quad (1)$$

ここで  $V_0$ ,  $V$  は液体を流した時および熱変化が生じた時の熱電対の出力で、流速  $f$  に依存する。 $\epsilon$  は熱量計の熱当量で  $f$  や粘度  $\eta$  に依存する。しかし、実際には試料の熱容量  $C_i$  にも依存することを種々の有機物で調べた。その結果、 $\epsilon$  は流速一定の下では  $C_i$  や溶液の熱容量  $C_M$  ( $\cong \phi_1 C_1 + \phi_2 C_2$ ) と直線関係があることを見出している。

$$\epsilon(f, C_M) \cong \sum_i \phi_i \epsilon_i (f_1 + f_2, C_i) \quad (2)$$

$V_0$  は元来零であるが、 $f=0$  の時のベースラインより  $1 \mu\text{V}$  位ずれる<sup>3)</sup>。このような zero effect は流速や液の粘度に依存しているといわれる。本論文の著者は上述の原因以外に熱浴とセル間に生じる温度差により、熱浴を通ってきた液体が余分の熱をセルに持込むためだと考えている。このような zero effect がある場合、ある条件の下で溶液の  $V_0^M$  は次式で近似できることを見出した。

$$V_0^M(f) \cong \sum_i \phi_i V_0^i (f_1 + f_2) \quad (3)$$

混合熱  $H^E$  は式(2), (3)と  $f_i$  を使って求めることができると、系統誤差から生じる  $H^E$  の不確さは  $0.2\%$  以下であろうと評価している。また実際に二成分溶液の標準系とみなされる hexane + cyclohexane 系を始め、今までによく

## 流動形熱量計による二成分溶液の混合熱測定

測定されているいくつかの系の  $H^{\circ}$  を測定した結果、バッヂ形や希釈形の熱量計で求められた結果とよく一致し、その精度も殆んど同程度であることを確めた。

今まで流動形熱量計はバッヂ形や希釈形に比べ、いくつかの利点をもつといわれながら有機二成分溶液に適用すると、その精度が悪かった。しかし本論文によって新しい形のポンプを作成し、種々の観点から検討した結果、精度的にも優れていることがはっきりしたので、今後ますますこの形の熱量計が利用されるだろう。

### 文 献

- 1) P. R. Stoesser, S. J. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* 38, 422 (1967).
- 2) J. M. Sturtevant, P. A. Lyons, *J. Chem. Thermodyn.* 1, 201 (1969).
- 3) P. Monk, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* 22, 1842 (1968)
- 4) M. L. McGlashan, H. F. Stoeckli, *J. Chem. Thermodyn.* 1, 589 (1969).
- 5) P. Picker, C. Jolicoeur, J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.* 1, 469 (1969).
- 6) R. Tanaka, P. J. D'Arcy, G. C. Benson, *Thermochim. Acta* 11, 163 (1975).

(村上幸夫)

## 関西地区大学セミナーハウス利用案内

[Inter University Seminar House of Kansai]

このセミナーハウスは広く国公私立大学、学会、教育関係団体および経済関係団体の研修会、あるいは国際的文化交流の場として利用することができる。

1. 所 在 地 神戸市北区道場町生野字ロクゴウ
2. 施 設 大セミナー室(120人)  
中セミナー室(30人)×2  
国際交流セミナー室(30人)×3  
約100名の宿泊施設、食堂その他
3. 使用料(1日) 大セミナー室 会員大学 無料、非会員大学 10,000円  
中セミナー室 会員大学 無料、非会員大学 6,000円  
宿 泊 室 会員大学学生 800円より  
教師 1,000円より  
非会員大学 1,200円より
4. 予約申込先 大阪事務室(06-443-5061 ext. 342)  
大阪市北区常安町36 大阪大学内