Netsu Sokutei **30**（3）125-130

解　説

熱分析による高分子の溶解性パラメータ予測

田中信行

（受取日：2003年3月12日，受理日：2003年5月22日）

Solubility Parameter Prediction of Polymers by Thermal Analysis

Nobuyuki Tanaka

(Received March 12, 2003; Accepted May 22, 2003)

Solubility parameter of polymers is defined as the square root of the cohesive energy per cm^3. For crystalline polymers, the cohesive energy is approximated by the sum of the heat of fusion, the heat of transition due to ordered parts in the amorphous regions, and the heat of glass transition. In this review, the methods to obtain these thermodynamic quantities by thermal analysis and as the background, the glass transition and the melting for polymers were discussed.

1. はじめに

本題は，高分子のガラス転移や融解を分子レベルでわかりやすく理解できたことで，ようやくたどり着き，21世紀を先取りしてきたテーマである。最近このことについて，Handbook of Solvents[1]でも記述しているので，本稿では，特に熱分析によるアプローチにこだわって高分子の溶解性パラメータ予測について述べてみたいと思う。でも，なぜ，ガラス転移や融解と溶解性パラメータが関係あるのだろうか。そう思われた読者は，まず主節の2.から読んでいただくとして，本稿では，予測のための基礎として，本題のバックグランドにもなっているガラス転移や融解について，まず述べてみたい。

1.1　分子鎖コンホメーションからみたガラス転移

高分子のガラス転移に関する解説は，筆者がこれに関連した研究にかかわり始めた1970年代当初からたくさんあった。しかし，それらをいくら読んでも，ガラス転移の本質は，よくわからなかった。ようやく，それがわかりかけてきたのは，当時，ベル研究所のTonelli博士が高分子のコンホメーションからガラス転移にアプローチしていた論文を読んでからである。[2-6] それをきっかけに，筆者も分子鎖コンホメーションからガラス転移の研究に取り組み始め，ガラス転移温度T_gのクライテリオンやガラス転移熱の存在を熱力学的に明らかにしてきた。まずは，それらの結果について述べてみたい。

1)　T_gでは，すべての高分子鎖は擬平衡状態に凍結されるとすると，次の二つの関係式がT_gのクライテリオンとして成り立つ。[7,8]

$$f_{flow}\ (=h_{flow}-T_g s_{flow}) \approx 0 \tag{1}$$

$$s_{flow} \approx 0\ (\therefore h_{flow} \approx 0) \tag{2}$$

ただし，$h_{flow}=H_l-3RT_g/2$及び$s_{flow}=S_l-3R/2$

ここで，H_lは構造単位モルあたりの高分子液体のエンタルピー，S_lは構造単位モルあたりの高分子液体のエントロピー，そしてRは気体定数である。$f_{flow}=0$は熱力学的平衡条件であり，$s_{flow}=0$は高分子液体の凍結を意味する。そして$s_{flow}=0$（$\therefore h_{flow}=0$）からは，T_gでの構造単位モル当たりのガラス転移熱h_gが，次式のように導かれる。[7,8]

$$h_g\ (=h_g^{conf}+h_g^{int}) \approx RT_g^2/c_2 \tag{3}$$

ここで，c_2（$\approx \varphi_g/\alpha_f$）はWilliams，Landel，及びFerryの式（WLF式）[9]中の定数，α_fはT_g前後における体積膨張係数の差，及びφ_gはT_gにおける自由体積分率である。また，h_g^{conf}及びh_g^{int}はT_gでの構造単位モル当たりのコンホメーションエンタルピー及び凝集エンタルピーである。WLF式は粘弾性体の緩和現象の温度T依存性を示す経験式で，次式のように与えられている。[9]

© 2003 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

Table 1 The values of T_g, c_2, h_g^{int}, h_g^{conf}, h_g ($=h_g^{int}+h_g^{conf}$), and h_g (from c_2) for PET and PS.

Polymers	T_g	c_2	h_g^{int}	h_g^{conf}	h_g ($=h_g^{int}+h_g^{conf}$)	h_g (from c_2)
	K	K	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
PET	342	55.3[11]	16.3	1.18	17.5	17.6
PS	373	56.6[9]	18.0	2.25	20.3	20.4

$$\log a_T = -c_1(T-T_g)/(c_2+T-T_g) \quad (4)$$

ここで，a_T は時間−温度換算則の移動因子，c_1及びc_2は定数である。式(4)を用いて実験的に求められるc_2の標準的な値は51.6 Kである。[9] **Table 1**は，ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリスチレン（PS）について，h_g^{int}を主要残基の凝集エネルギー[10]として求めたh_g（$=h_g^{conf}+h_g^{int}$）及びc_2の実験値から求めたh_gを，T_g，h_g^{int}，h_g^{conf}，及びc_2とともに示す。ここで，PETの主要残基は-C_6H_4-，及びPSのそれは-CH(C_6H_5)とした。[10] PET及びPSとも，両h_gはほぼ一致していることから，h_g^{int}は主要残基の凝集エネルギーであることがわかる。

また，式(4)と関連して，緩和過程の活性化エネルギーE_aは，次式のように導かれる。[9]

$$E_a = 2.303Rc_1c_2T^2/(c_2+T-T_g)^2 \quad (5)$$

$T=T_g$では，式(3)と式(5)から，h_gが次式のように導かれる。

$$h_g = \varphi_g E_a \quad (6)$$

ここで，φ_g（$=1/(2.303c_1)$）は，一般的に0.025±0.003であることが知られている。[9] PSのエンタルピー緩和測定[12]から$T=T_g$（359 K）でえられているE_a＝835 kJ mol^{-1}を用いると，式(6)からh_g＝20.9 kJ mol^{-1}がえられる。この値は，**Table 1**の結果とほぼ一致している。T_g以下でのエンタルピー緩和は，主要残基によるものであるから，これは当然の帰結と思われる。

2) 高分子のT_gは，ブロードなC_pジャンプ挙動の立ち上がり温度であり，その後の挙動は，ガラス中に含まれる擬結晶（**Fig.2**ではordered parts）の融解によるものである。[7]

Fig.1は，T_g近傍における非晶高分子物質の定圧モル熱容量C_p及びエンタルピーH^aのモデル曲線を示す。T_lはガラス中のすべての擬結晶が消滅する温度，T_g以下の鎖線は過冷却液体のH^aである。**Fig.2**は，$T\leq T_g$，$T_g<T<T_l$，及び$T_l\leq T$の温度範囲にある高分子の状態モデルを示す。

T_g以上で融解される擬結晶の構造単位モル当たりのエンタルピーh_xは，次式で表される。[7]

$$h_x = h_g + \Delta h, \qquad \Delta h = \int_{T_g}^{T_l} \Delta C_p \, dT \quad (7)$$

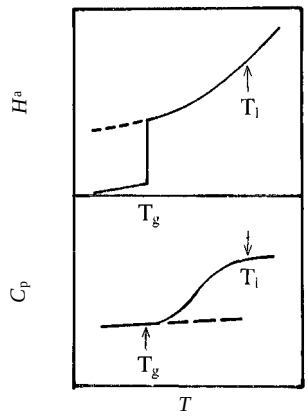


Fig.1 Schematic curves of H^a and C_p in the vicinity of T_g for an amorphous polymer. Two lines of short and long dashes show H^a for a super cooled liquid and C_p for a super heated glass (hypothesized), respectively. T_l is the end temperature of C_p jump. [after reference 7]

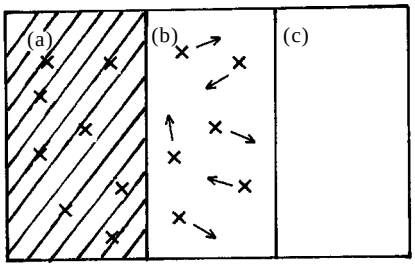


Fig.2 State models for an amorphous polymer in each temperature range of (a) $T\leq T_g$, (b) $T_g<T<T_l$, and (c) $T_l\leq T$, where hatching: glass parts, crosses: ordered parts, and blank: flow parts. The arrows show the mobility of ordered parts. [after reference 7]

ここで，ΔhはT_gからの擬結晶の融解に関係した構造単位モル当たりのエンタルピーの変化量，ΔC_pは実測の定圧モル熱容量と仮想の過加熱ガラスの定圧モル熱容量の差である。また，Δhは，高々$T_g\{s_g^{conf}-(R\ln Z_0)/x\}$の次の範囲にあると予測される。[1,13-15]

$$(RT_g\ln Z_t)/x \leq \Delta h \leq T_g\{s_g^{conf}-(R\ln Z_0)/x\} \quad (8)$$

ここで，Z_t（$=Z/Z_0$）は一本の分子鎖のコンホメーション分配関数Z内の温度に依存する分配関数，Z_0は温度に依存しない分配関数，s_g^{conf}はT_gでのコンホメーションエントロピー，そしてxは重合度である。式(8)から，アイソタクチックポリプロピレン（iPP）では，0.25 kJ mol$^{-1}\leq\Delta h\leq$1.00 kJ

mol^{-1}，PETでは5.04 kJ mol^{-1} $\leq \Delta h \leq$ 6.22 kJ mol^{-1}が予測される。[14,15] iPPの文献値0.77 kJ mol^{-1} [15]は最大値に近い。Δhの最大値を用いると，iPPについては，T_g＝270 K，h_g＝6.44 kJ mol^{-1}として，h_x＝7.45 kJ mol^{-1}，また，PETについては，T_g＝342 K，h_g＝17.5 kJ mol^{-1}として，h_x＝23.7 kJ mol^{-1}がえられる。iPP及びPETのh_xの値は，それぞれの融解熱h_u（7.95 kJ mol^{-1}及び23.0 kJ mol^{-1}）に近い値を示している。

3) 高分子のT_gからのC_pジャンプは，融解と結晶化の競合の結果として，擬結晶の融解挙動の優勢な分が，温度幅をもったC_pジャンプとして現れたものである。すなわち，式(7)中のΔC_p（$=\Delta C_p(T)$）は，次式のように分割して考えることができる。[13,16]

$$\Delta C_p(T)=\Delta C_p^a(T)+\Delta C_p^b(T) \qquad (9)$$

ただし，

$$\int_{T_g}^{T_l}\Delta C_p(T)\mathrm{d}T=\int_{T_g}^{T_l}\Delta C_p^a(T)\mathrm{d}T,\quad \int_{T_g}^{T_l}\Delta C_p^b(T)\mathrm{d}T=0$$

ここで，$\Delta C_p^a(T)$は擬結晶の融解によるC_p変化で，吸熱ピークを示す。そして，$\Delta C_p^b(T)$は結晶化とその後の融解によるC_p変化である。

Fig.3は，プロピレン/エチレン（P/E）ランダム共重合体の上述の考察から推察されたC_pジャンプ曲線を示す。[16] P単位のモル分率X_Aが0.3と0.4でC_pジャンプ曲線にピークが現れている。実験でも，P単位のX_Aが0.2～0.3で，T_g近傍にピークをもつC_p曲線が報告されている。[17] 熱処理によるT_gの増加では，$\Delta C_p^a(T)$が高められ，ピークがC_pジャンプ曲線上に現れてくる。[13] この傾向は，PSやポリヘニレンオキサイド（PPO）の実験結果に顕著に現れている。[12,18]

以上のことをふまえて，筆者は，これまでいくつかの高分子のガラス転移を分子鎖コンホメーションからアプローチしてきた。[19-22]

ポリプロピレンの回転異性状態（RIS）モデルでは，70 K以下になると，とりうるコンホメーション数は，iPPでは重合度と同じx，シンジオタクチックポリプロピレン（sPP）では1となる。[19,22] また，メソ単位とラセミ単位がランダムに配置されたアタクチックポリプロピレン（aPP）では，それは各連鎖のメソ単位数の積で表される。**Fig.4**の**(a)**及び**(b)**は，一本のiPP（x＝17）及びaPP（x＝40，X_A＝0.95）のRISモデル鎖が70 K以下でとりうる動的コンホメーションを示す。[22] X_Aはメソ単位のモル分率である。連鎖中，*TT*はトランス–トランス形態の反転ラセン欠陥（Helix Reversal Defect）を示し，TTはラセミ単位のトランス-トランス形態を示す。T_g以下では，*TT*の左右の移動はなく，鎖のコンホメーションは凍結されている。iPPやaPPの凍結には，このようなラセン部分の凝集が密接に関係していると考えられる。液体ガラスでは，*TT*が，**Fig.4**に示したように，ラセン連鎖

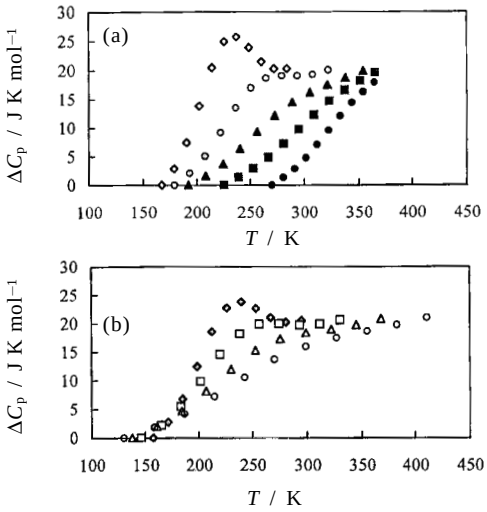


Fig.3 C_p jump profiles for P/E random copolymers. a: (●) X_A＝1; (■) X_A＝0.8; (▲) X_A＝0.6; (○) X_A＝0.5; (◇) X_A＝0.4. b: (◇) X_A＝0.3; (□) X_A＝0.2; (△) X_A＝0.1; (○) X_A＝0. [after reference 16]

(a)
TGTGTGTGTGTGTGTGTG*TT*G'TG'TG'TG'TG'TG'TG'T

(b)
TGTGTGTG*TT*G'TG'TG'TG'TG'TTTTGTGTGTGTGTGTG
*TT*G'TG'TG'TG'TTTTGTGTGTGTGTGTGTG*TT*G'TG'TG'T
G'TG'TG'TG'T

Fig.4 Schematic images of conformation for RIS models of (a) iPP (x＝17) and (b) aPP (x＝40 and X_A＝0.95) below 70 K, respectively. T, G, and G' are trans, gauche, and gauche' isomers. TT: conformation of a racemi diad, *TT*: conformation of a sliding meso diad. The arrow means the movement of *TT* conformation.

上を左右に移動していると想像される。

同様のアプローチは，ナイロン6（N6），ナイロン6,6（N66），さらにPETについても行ってきた。[20,21] そして，20 K以下で，N6構造単位は49種，N66構造単位は2401（＝49×49）種，そして10 K以下のPET構造単位では，**Fig.5**に示す4種のコンホメーションしかとりえないことが示された。T_g以下では，このような限られた数のコンホメーションをもった分子鎖が凍結されていると考えられる。とくにPETについては，4種（a, b, c, d）のコンホメーション中に，平面ジグザグ構造がなく，また，T_g以下でのATHAS（Advanced Thermal Analysis System）データベース[23]の液体ガラスの残留エンタルピーΔHが -C_4H_6- の凝集エネルギーにほとんど等しいことを考え合わせると，前述のPET

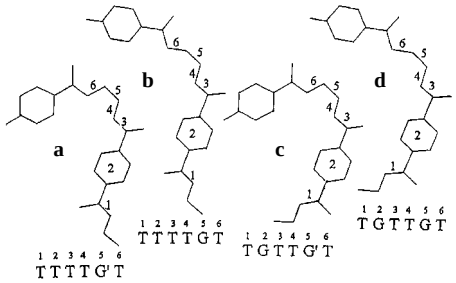


Fig.5　The 4 kinds of conformation for a RIS model of PET below 10 K.

のh_g^{int}が主要残基 -C_4H_6- の凝集エネルギーであることが理解できる。すなわち，凍結ガラス状態では，**Fig.5** に示した a, b, c, d の -C_4H_6- 同士の凝集が想定される。もしPETガラス中に平面ジグザグ構造が含まれているとすれば，それは擬結晶ということになる。

1.2　非結晶域中に擬結晶を含む系の融解

筆者がかって出あった高分子の融解に関する解説では，当時，東工大の植松市太郎教授のかかれた「共重合体の固体物性」という総説[24]が思い出される。そこには，1950年から1970年代にかけて，金科玉条といわれていたFloryの共重合体の融解の式（$a=1$の式(11)）の記述があり，その式は実験結果とあわないので，怪しいかもしれないというものであった。Floryの融解理論[25,26]を利用して繊維の収縮の研究をしていた筆者にとっては，それは，大変な問題であった。しかし，その理由を考察し，拡張Flory式を提案するなどして，不一致の原因は，すでに筆者らによって解決されている。[27-29]

最近再版されたフロリダ州立大のMandelkern教授の著書 Crystallization of Polymers[30]には，初版[31]と同様に，従来のFloryの共重合体の融解の式についての記述があり，上記の不一致の原因は，我々の考察と同様，非晶モデルに理想的なメルトを用いていることによるとしている。そこで，まず我々が検討してきた非結晶域中に擬結晶を含む系の拡張Flory式から解説していくことにする。[27-29]

同形結晶を形成しないランダム共重合体の融解の拡張Flory式は，$f_x-f_u \approx (-1/\zeta)RT\ln D$の近似のもとで，次式のように導かれる。

$$2f_u-f_x=-RT_m\ln P_cX_A \tag{10}$$

ここで，f_u（$=h_u-T_ms_u$）は構造単位モル当たりの融解自由エネルギー，f_x（$=h_x-T_ms_x$）は非結晶域中の擬結晶による構造単位モル当たりの転移自由エネルギー，h_u及びs_uは，主成分高分子の構造単位モル当たりの融解熱及び融解エントロピー，h_x及びs_xは，非結晶域中の擬結晶による構造単位モル当たりの転移熱及び及び転移エントロピー，ζは結晶長，Dは核形成因子，T_mは融解温度，X_Aは主成分構造単位のモル分率，そしてP_cは一本の鎖中の主成分構造単位が結晶連鎖に含まれる確率である。

さらに，式(10)は，$P_c \approx X_A$と近似して，$(2h_u-h_x)/(2s_u-s_x) \approx T_m^0$又は$h_x/s_x \approx h_u/s_u=T_m^0$のもとで次式のようになる。

$$1/T_m-1/T_m^0=-(aR/h_u)\ln X_A,\quad a \approx 2h_u/(2h_u-h_x) \tag{11}$$

ここで，T_m^0は$X_A=1$での融解温度である。また，式(11)において，$a=1$の場合が従来のFlory式である。式(11)中のaからは，h_xが次式のように導かれる。

$$h_x=2h_u(1-1/a) \tag{12}$$

なお，ノンランダム共重合体については，式(10)のP_cを次式のP_c^*で置き換えることによって，考察が可能である。[28]

$$P_c^*=X_A(P_b/X_A)^{(1-\gamma)}(P_b/X_A)^{(1-\gamma)^2} \tag{13}$$

ここで，$P_b\{=(P_c^*X_A)^{1/2}\}$はAB型ブロック共重合体のP_c，γ (≤ 1)はランダムの程度を表す定数で，ランダム共重合体で$\gamma=1$，AB型ブロック共重合体で$\gamma=0$である。

単独重合体の結晶相と擬結晶を含まない非結晶相からなる単純な系については，h_uを単位体積当たりとして，熱力学的平衡条件から，T_mは次式のように導かれる。[32]

$$T_m=T_m^{\infty}\{1-2\sigma/(\zeta h_u)\} \tag{14}$$

ここで，T_m^{∞}は$\zeta=\infty$での平衡融解温度，σは結晶末端の単位面積当たりの表面自由エネルギーである。一方，非結晶域中に擬結晶を含む単独重合体系については，擬結晶によるT_mへの寄与を考慮する必要がある。このような系に対しては，$X_A=1$の式(10)から次式が導かれる。[14,15]

$$2f_u-F_x=0 \tag{15}$$

ただし，$F_x\ (=H_x-T_mS_x)=f_x-RT_m\ln P_c$,

$H_x=h_x+RT_m^2\mathrm{d}\ln P_c/\mathrm{d}T$, $S_x=s_x+(R\ln P_c+RT_m\mathrm{d}\ln P_c/\mathrm{d}T)$

したがって，T_mは次式のように表される。

$$T_m=(2h_u-H_x)/(2s_u-S_x) \tag{16}$$

式(16)の$(2h_u-H_x)$は，このような系に対して実測される融解の構造単位モル当たりの吸熱量Qに相当している。ただし，Qは融解後の再結晶化分の融解による吸熱量を含まない。したがって，h_u（$=Q/\alpha$）は，次式のように表される。

$$h_u(=Q/\alpha)=(Q+H_x)/2 \tag{17}$$

ここで，αは融解開始直前の結晶化度である。

2. 高分子の溶解性パラメータ

溶媒の溶解性パラメータδ_sは，次式によって定義されて

いる。[33]

$$\delta_s = \{(L_v - RT)/V_1\}^{1/2} \quad (18)$$

ここで，L_vは溶媒のモル当たりの分子蒸発熱，V_1は溶媒のモル体積（cm_3），Rは気体定数，及びTは絶対温度である。式(18)中のRTは，L_vが大きい場合，無視できる。一方，高分子の溶解性パラメータδ_pは，次式によって定義されている。[33-40]

$$\delta_p = (h_0/V)^{1/2} \quad (19)$$

ここで，h_0は高分子の構造単位モル当たりの凝集エンタルピー，Vは高分子の構造単位モル体積（cm_3）である。

さて，高分子を溶媒に溶かしたときの熱量変化Δwをδ_pとδ_sで表わすと，次式のようになる。[41]

$$\Delta w = V_0(\delta_s^2 + \delta_p^2 - 2K\delta_s\delta_p) \quad (20)$$

ここで，V_0は高分子セグメントの比容，Kは定数である。この式によれば，$K<1$では$\Delta w>0$（吸熱系），$K>1$では$\Delta w>0$（吸熱系）と$\Delta w<0$（発熱系）の場合があり，さらに，$K=1$では，$\Delta w = V_0(\delta_s - \delta_p)^2$となり，$\delta_s = \delta_p$で$\Delta w = 0$（無熱系），$\delta_s \neq \delta_p$で$\Delta w > 0$（吸熱系）となる。いずれの場合も，$K$が1前後で，$\delta_p^2$を一定としたとき，$\Delta w$は$\delta_s^2$に対して下に凸の曲線を示し，また$\Delta w$の最低値を示す$\delta_s^2$値は，$K=1$では$\delta_p^2$の一定値，$K \neq 1$ではそれに近い値を示す。すなわち，高分子は，それ自身のδ_pにより近くて，かつΔwの最低値を示すδ_sをもった溶媒によく溶けるということである。それ故，δ_pは，高分子の溶媒選択の目安となる。

実験的には，δ_pは，δ_sの異なる種々の溶媒に対する高分子の溶液粘度,[40] 溶解温度[34]あるいは膨潤度[35,40]を測定し，それらが前の二つは最小，後の一つは最大を示す溶媒のδ_s値に等しいとして決められる。δ_pの実験値からは，式(19)を用いてh_0が計算できる。

結晶性高分子の場合，T_0（測定温度），T_m，及びT_gとの大小関係によって，h_0に関して，次式が成り立つ。[1,7,29]

$$T_0 > T_m \qquad h_0 \approx h_a \quad (21)$$

$$T_m \geq T_0 > T_g \qquad h_0 \approx h_u + h_x \quad (22)$$

$$T_0 \leq T_g \qquad h_0 \approx h_u + h_x + h_g \quad (23)$$

ここで，h_aは高分子液体の構造単位モル当たりの凝集エンタルピーである。非晶高分子のh_0は，h_uを除いた式(22)及び式(23)で表される。以下では，式(23)の検証をしていく。

Table 2は，PET及びN66について，δ_pの実験値を用いて式(23)から求めたh_xの値を，h_0，h_u，h_g，δ_p，及びT_gの値とともに示す。**Table 2**で，N66の*印のついたh_gの値は，2個の -CONH-の凝集エネルギー（2×35.6 kJ mol^{-1}）を含んでいるため，大きな値となっている。本来，h_xは式(7)によれば$h_x > h_g$になるはずであるが逆になっている。しかし，N66が結晶を含んでいなければ，$h_x = 85.3$ kJ mol^{-1}となって，式(7)を満たすことになる。この場合の擬結晶は，実際には結晶を含む二相構造になっていると想定される。

Table 2 The values of T_g, δ_p, h_0, h_u, h_g, and h_x for PET and N66.

Polymers	T_g K	δ_p (MPa)$^{1/2}$	h_0 kJ mol^{-1}	h_u kJ mol^{-1}	h_g kJ mol^{-1}	h_x kJ mol^{-1}
PET	342	21.9[36]	68.9	23.0	17.5	28.5
N66	323	27.8[38]	160.5	43.1	75.2*	42.2

Table 3 The values of h_x (from eq.(12)), a, and h_u for ET/(EA or ES) and N66/(N6 or N610) copolymers.

Copolymers	a	h_x kJ mol^{-1}	h_u kJ mol^{-1}
ET/(EA or ES)	2.50	27.6	23.0
N66/(N6 or N610)	1.87	40.1	43.1

Table 3は，エチレンテレフタレート／（エチレンアジペート又はエチレンセバケート）（ET/(EA又はES)）共重合体[31,42]及びヘキサメチレンアジパミド／（カプロアミド又はヘキサメチレンセバカミド）（N66/(N6又はN610)）共重合体[31]について，aの実験値を用いて，式(12)から求めたh_xの値を，a及びh_uの値とともに示す。**Table 3**のh_xの値を，**Table 2**のそれと比べてみると，互いにかなり近い値を示し，いずれの場合も，PETについては$h_x > h_u$，N66については$h_x \leq h_u$の関係がみられる。これらのことから，h_xはδ_pからも推定できることがわかる。PETについては，h_uの文献値23.0 kJ mol^{-1} [31]はグリコール結合の捩れを含む不完全結晶の値であるとして，h_uの値に，仮に**Table 2**又は**Table 3**のh_xの値を用いると，式(23)から$h_x < h_u$の関係が導かれる。また，前述したPETガラス中の擬結晶のh_x（＝23.7 kJ mol^{-1}）は，**Table 2**又は**Table 3**のh_xより小さく，h_uにほぼ等しいことから，ガラス中の擬結晶は，グリコール結合の捩れた結晶と同類の構造物であると推測される。

以上，熱分析装置のうち，とくに示差走査熱量計（DSC）によって測定が可能なh_u，h_x，及びh_gを用いて，式(22)及び式(23)から，δ_pが予測できることを解説してきた。さらに留意すべきこととして，DSC測定前には試料中に結晶がなくても，昇温過程中に徐々に結晶ができてしまい，融解吸熱ピークが現れたり，また，昇温前の結晶が昇温過程中に再組織化し，さらにその結晶の融解後に再結晶化がおこり，それがまた融解ピークを示すといった場合がある。前者の例は，

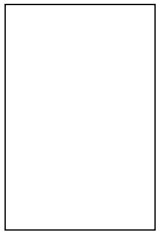
δ_pを過大評価してしまうことになり，また，後者の例は，結晶化度を過大評価してしまうことになる。そこで，このような構造変化が起らないように，結晶表面を化学修飾してからDSC測定をする方法が検討されている。[43-48)]

文　献

1) N. Tanaka, in: G. Wypych (Ed.) "Handbook of Solvents", ChemTech Publishing, Toronto, 253 (2000).
2) A. E. Tonelli, *J. Chem. Phys.* **54**, 4637 (1971).
3) A. E. Tonelli, *J. Polym. Sci., Phys.* **15**, 2051 (1977).
4) A. E. Tonelli, *Macromolecules* **7**, 632 (1974).
5) A. E. Tonelli, *Macromolecules* **8**, 544 (1975).
6) A. E. Tonelli, *Macromolecules* **10**, 716 (1977).
7) N. Tanaka, *Polymer* **33**, 623 (1992).
8) N. Tanaka, *Polymer* **19**, 770 (1978).
9) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Reinhold, New York (1961).
10) C. W. Bunn, *J. Polym. Sci.* **16**, 323 (1955).
11) H. Sasabe, K. Sawamura, S. Sawamura, S. Saito, and K. Yoda, *Polymer J.* **2**, 518 (1971).
12) 吉田博久, 熱測定, **13**[4], 191 (1986).
13) N. Tanaka, *AIDIC Conference Series* **4**, 341 (1999).
14) N. Tanaka, Preprints of the 5th Italian Conference of Chemical and Process Engineering, Florence, Italy (2001).
15) N. Tanaka, *AIDIC Conference Series* **5**, 309 (2002).
16) N. Tanaka, *Thermochimica Acta* **374**, 1 (2001).
17) G. A. Glagg, D. R. Gee, and T. P. Melia, *Makromol. Chem.* **116**, 130 (1968).
18) T. Hatakeyama and Z. Liu, "Handbook of Thermal Analysis", Wiley, Chichester (1998).
19) N. Tanaka, *Polymer* **34**, 4941 (1993).
20) N. Tanaka, *Polymer* **35**, 5748 (1994).
21) N. Tanaka, presented at International Conference on Applied Physical Chemistry, Warsaw, Poland (1996).
22) N. Tanaka, presented at the 4th Italian Conference of Chemical and Process Engineering, Florence, Italy (1999).
23) B. Wunderlich, ATHAS database, Recommended data (1992).
24) 植松市太郎, 高分子 **15**, 324 (1966).
25) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 223 (1949).
26) P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 848 (1955).
27) 田中信行, 中島章夫, 繊学誌 **29**, T-229 (1973).
28) N. Tanaka, *Sen-I Gakkaishi* **42**, T-606 (1986).
29) N. Tanaka, *Sen-I Gakkaishi* **44**, T-541 (1988).
30) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers, 2nd Ed.", Cambridge Univ. Press (2002).
31) L. Mandelkern, "Crystallization of Polymers", MacGraw-Hill, New York (1964).
32) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **66A**, 13 (1962).
33) H. Burell, J. Brandrup, and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience, New York (1966).
34) A. S. Michaels, W. R. Vieth, and H. H. Alcalay, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 1621 (1968).
35) G. W. Bristow and J. M. Watson, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1742 (1958).
36) W. A. Lee and J. H. Sewell, *J. Appl. Polym. Soc.* **12**, 1397 (1968).
37) P. A. Small, *J. Appl. Chem.* **3**, 71 (1953).
38) W. R. Moore, *J. Soc. Dyers & Colourists* **73**, 500 (1957).
39) D. P. Maloney and J. M. Prausnitz, *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 2708 (1974).
40) A. F. M. Barton, *Chem. Rev.* **75**, 731 (1975).
41) 中島章夫, 細野正夫, "高分子の分子物性" 化学同人 (1969).
42) O. B. Edgar and E. Ellery, *J. Chem. Soc.* 2633 (1952).
43) 川口達郎, 十時 稔, 繊学誌 **34**, P-11 (1978).
44) B. Wunderlich, *Polymer* **5**, 611 (1964).
45) T. Arakawa, F. Nagatoshi, and N. Arai, *J. Polym. Sci., A-2* **7**, 1461 (1969).
46) N. Tanaka, *Sen-I Gakkaishi* **42**, T-431 (1986).
47) 田中信行, 林 瑞崑, 繊学誌 **44**, T-439 (1988).
48) N. Tanaka and T. Fukushima, *Thermochimica Acta* **396**, 79 (2003).

要　旨

高分子の溶解性パラメータは，単位体積（cm^3）当たりの凝集エネルギーの1/2乗で定義されている。結晶性高分子の場合，凝集エネルギーは，融解熱，非結晶域中の擬結晶による転移熱，そしてガラス転移熱の和で近似される。本稿では，これらの熱力学量を熱分析によってうる方法と，それらのバックグランドとして，高分子のガラス転移と融解について解説した。



田中信行　Nobuyuki Tanaka
群馬大学工学部生物化学工学科教授
Department of Biological and Chemical Engineering, Gunma Univ., TEL. 0277-30-1491, FAX. 0277-30-1401, e-mail: tanaka@bce.gunma-u.ac.jp
研究テーマ：相転移・相転換，多孔形成，歪回復弾性
趣味:：ウォーキング