

伸長による高分子ミセル成長過程の力学的性質

佐藤 良 泰

Yoshiyasu Saito : On The Mechanical Properties of High Polymeric Substances in Process of Crystallization induced by Stretching.

(1956年10月1日受理)

まえがき

よく知られているように、結晶性をもつゴム状物質の任意の状態は、繊維形成能のある物質の或る状態に対応する。例えば二次転移点と一次転移点の中間温度で繊維材料物質は、常温のゴム状物質と同様な性状を示す。この対応からゴム状物質と繊維状物質の任意の状態を、共通の分子模型の異なる状態として表現できよう。しかし鎖状分子の二次以上の構造の取扱が殆んど未開拓である為、両物質の状態の間の連絡は未だなされていないようである。繊維形成上の諸問題の中、この問題は重要なものの一つであろう。

ここではこの問題に対する若干の手がかりを得る目的で、伸長した結晶性ゴム状物質或は繊維の中に見られる linear crystallite に注目して、伸長によりゴム状態或は未延伸状態から linear crystallite が配向し成長しつつ、繊維形態に向う過程の力学的挙動を考察してみた。この非平衡過程における測定は、一般には定量的意義を持ち難い。また分子論的考察も、刻々と物質常数の変つてゆく不均質系の考察であるから、極く簡単な分子模型と変形条件についても、殆んど一般的な考察は絶望的であろう。われわれも、一応一般的な形式をセットし展望に備えるが、ここでは一応最も簡単に意義の明瞭な結晶化速度の充分遅い場合を考える。従つて準平衡の速度論というべき近似である。実験との比較は加硫天然ゴム及び液状絹について行つた。前者ではこの近似が大体妥当である様であるが、後者ではこの近似は二つの理由で不充分の様に見える。

§1. 分子模型と仮定

(分子模型、仮定の一部、記号等は別論と同じである。詳しい事は別論¹⁾を参照されたい)

分子模型は第1図(a)に図式化して示してある。構成要素は、linear crystallite (ミセル) とそれから出ている分子鎖 (鎖状分子の鎖の一部分) である。この外にミセルに連らならない鎖及び一端のみミセルに連らなる比較的自由的な鎖もあるであろうが、それ等は後で附加できる。

仮定：(a) ミセルの成長速度及び試料の変形速度は、鎖のマイクロ・ブラウン運動及び試料の変形に従うミセルの回転、移動の速さに比較して非常に遅く、また結晶化速度は変形速度に比して充分遅く、各瞬間での巨視的な諸量は、その時の変形及び結晶状態に統計力学を準用して近似し得る、ものとする。

(b) 試料の変形 $\alpha = (\alpha_{ij})$ は一様とする。任意のミセルの中心Oと、一端から出ている鎖の他端Pは、 α によつて次の如く移動するものとしよう：

$$\vec{OP}' = \alpha \vec{OP}. \quad (1.1)$$

(c) ミセル核の発生は一応無視して、結晶化を適当な平均密度の既存の核或は微小ミセルが、変形に従つて成長してゆく過程と見做す。またかかる linear crystallite では太さの成長は、長さのそれに対して第二義的なものであるから、任意の状態でミセルの長さに対し太さが一義的に対応するとしてもよい。が、ここでは自然状態と変形に伴う結晶化の極限の状態の、適当な平均の太さをとり固定して考えよう。伸長によるミセルの長さの成長は、その一端から出る鎖のベクトルのミセルの方向余弦 l とす角 θ' の平均が、自然状態での角 θ の平均に等しくなる逆結晶化しようとする速度過程とする。

(d) ミセル軸の方向余弦 l は、 α の廻転部分により l' に廻転し、結晶化の進行による自発的廻転は無視しよう：

$$l' = \frac{\alpha l}{|\alpha l|} = \frac{\alpha l}{\mu}, \quad (1.2)$$

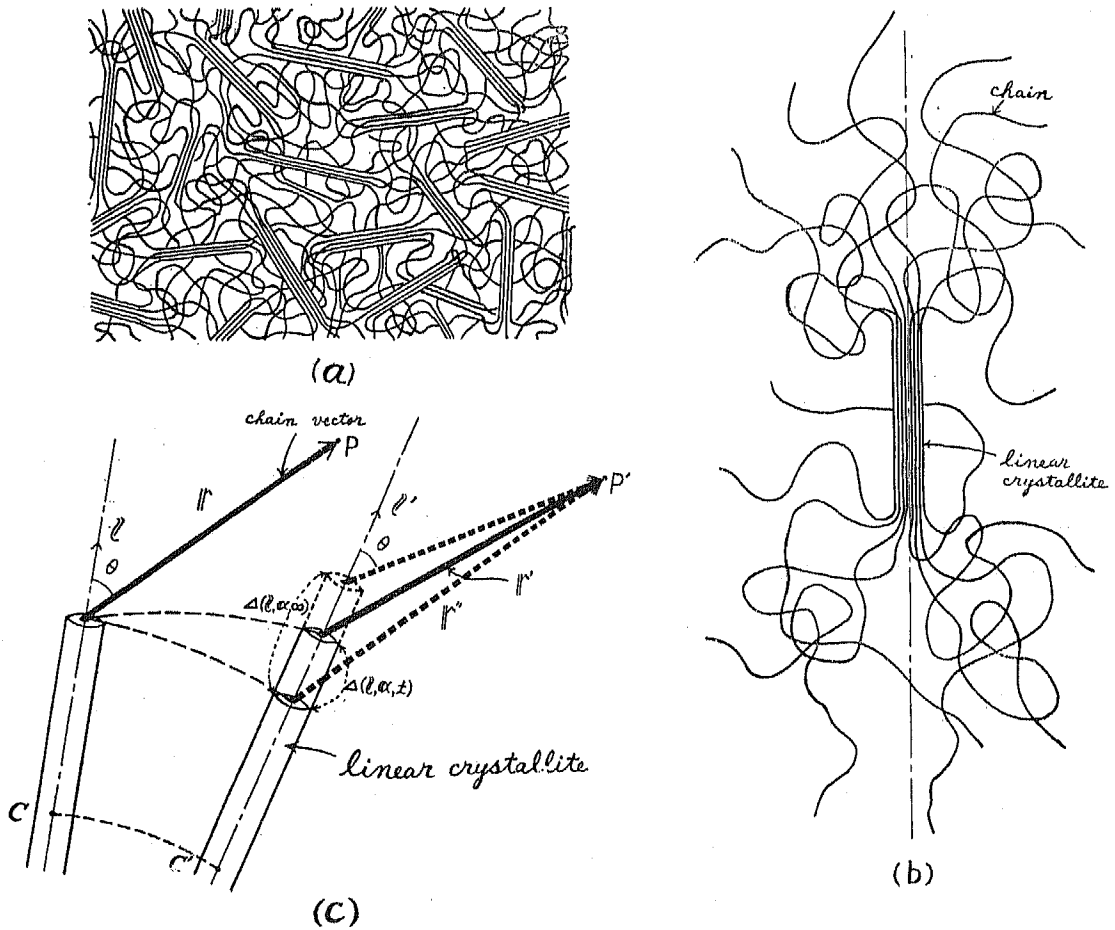
ここに $\mu^2 = \alpha l \cdot \alpha l = Tr. (\tilde{\alpha} \alpha) (ll) = \sum_{h,k} l_h l_k \sum_i \alpha_{ih} \alpha_{ik}$. (1.3)

(e) 鎖は Gaussian とする；要素数 n の鎖が両端距離 r に在る確率密度 $w_n(r)$ は、鎖要素の長さを a として

$$w_n(r) = \frac{\beta_n^3}{\sqrt{\pi^3}} \exp. \{-\beta_n^2 r^2\} \quad (1.4)$$

ここに $\beta_n^2 = \frac{3}{2na^2}$, $\tilde{\alpha} = \frac{1 + \cos \omega}{1 - \cos \omega}$, (ω : 鎖の原子価角).

(f) ミセルの伸びは、フックの法則に従う； l 方向の (鎖数で計つた) 太さ g , (結晶要素数で計つた) 長さ m のミセルの端面を通じて働く力を K , この力により force constant f_c の結晶要素が長さ a_0 から a_c に伸びたとす



第1図 A molecular model (Schematic representation)

れば： $K \cdot l = K = g f_c (a_c - a_{c0})$ 或は $a_c = a_{c0} + \frac{K}{f_c g}$. (1.5)

(g) ミセルより出る鎖の総数はミセルの太さ g^k とし、
 その中で長さ n の鎖数を g_n^k とする。これ等の鎖の方向
 分布は、ミセル軸に対して廻転対称とし、その分布函数
 を $f(\theta) \sin \theta d\theta$ ($\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta = 2$) (1.6)
 で表わす。特に自然状態 ($l=0$) で、要素数 n 、両端ベ
 クトル $r \sim r+dr$ の鎖の本数 $g^k(r, n, \theta) dr$ は、 φ を l に
 対する経角とすれば、(1.6) と (e) より

$$g^k(r, n, \theta) dr = g_n^k w_n(r) f(\theta) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (1.7)$$

(h) ミセルの初期方向分布は等方性とする；太さ g^k 、
 長さ m_k のミセルの箇数を M_k 、ミセルの総数を M とし
 空間に固定した座標系に対して l 方向の立体角 $d\Omega_l$
 $= \sin \theta d\theta d\varphi$ の中にある太さ k (subscript k で示される)
 ミセルの箇数 $M_k h(\theta, \varphi) d\Omega_l$ は、変形後の量に肩符 $'$ を

付け示せば

$$M_k h(\theta', \varphi') d\Omega_{l'} = M_k h(\theta, \varphi) d\Omega_l = \frac{M_k}{4\pi} d\Omega_l. \quad (1.8)$$

(i) 鎖要素のエネルギーは液体分子的な相互作用のみ
 とし、その他のエネルギーはミセルの弾性エネルギー

$$g_k m_k \frac{f_c (a_c - a_{c0})^2}{2} \quad (1.9)$$

のみを考える。

§2. 鎖の変形法則及び結晶化の過程

系の状態を記述するに、空間に固定した $x'y'z'$ -系の
 他に、 l 方向のミセル軸を z 軸としたミセルに固定した
 xyz -系を併用する。 xyz -系から $x'y'z'$ -系への変
 換行列を \underline{a} で示し、 $-l$ を z 軸とする座標系からのそれを
 \underline{a} で示そう。ミセルの l 端或は $-l$ 端より出る鎖の両端
 の長さを r 、方向余弦を k で表わせば、この座標系の

Euler の角を (θ, ϕ, ψ) とし

$$\vec{r} = r \underline{a} k \quad \text{或は} \quad r = r \underline{a} k, \quad (2.1)$$

$$\underline{a} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\psi & -\cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\theta \cos\phi \\ -\sin\theta \sin\psi & -\sin\theta \cos\psi & \cos\theta \\ \cos\theta \sin\phi \cos\psi & -\cos\theta \sin\phi \sin\psi & \sin\theta \sin\phi \\ +\cos\theta \sin\psi & +\cos\theta \cos\psi & \sin\theta \cos\phi \\ -\sin\theta \cos\psi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix}$$

で表わされる。変形は時刻 t の一価函数 $\alpha(t)$ とし、時刻 t における諸量に $'$ をつけ、仮想的に結晶化の無いとした場合の諸量に $''$ をつけて示す。自然状態 $t=0$ で l 方向の長さ m 、要素の長さ a_c のミセルとそれより出ている一つの鎖のベクトル r は、現在迄のこのミセルの長さの増分を $d(l, \alpha(t), t)$ 、もと r であつた n の鎖の現在迄の結晶化部分を $d(r, \alpha(t), t)$ で表わせば、假定 (a), (b), (d)、と第1図 (c) より

$$r'' = \alpha \left\{ r + \frac{m}{2} (a_c - \frac{a_c''}{\mu}) l \right\}, \quad (2.2)$$

$$r' = r'' - d(r, \alpha(t), t) l', \quad (l' = l'') \quad (2.3)$$

$$= \alpha r + \left\{ \frac{m}{2} (\mu a_c - a_c'') - d(r, \alpha(t), t) \right\} l'. \quad (2.3')$$

今このミセルに働く張力 K は (2.2) を用いて

$$K' = \sum_n \frac{3kT}{n \bar{n} a^2} \delta \int r' g(r, n, t) dr$$

$$= g \left\{ \frac{3kT}{a} \delta b'' \lambda_0 \mu + \frac{m f_n}{2} (\mu a_c - a_c'') \right.$$

$$\left. - \frac{1}{g} \sum_n \frac{3kT}{n \bar{n} a^2} \int d(r, \alpha(t), t) g(r, n, t) dr \right\} l' \quad (2.4)$$

である。ここに自然状態での平均の鎖の縮み高 λ_0 、鎖の平均の force constant: f_n 、及び鎖の方向に関する平均 $b'' = \langle \cos\theta \rangle$:

$$\lambda_0 = \left\langle \frac{r}{na} \right\rangle, \quad f_n = \left\langle \frac{3kT}{na^2} \delta \right\rangle,$$

$$b'' = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos\theta f(\theta) \sin\theta d\theta \quad (2.5)$$

を用いてある。自然状態での力 $K = g f_c (a_c - a_{c0})$ は、(2.4) の第一項で $\mu = 1$ としたものに等しいので

$$a_c - a_{c0} = \frac{1}{f_c} \frac{3kT}{a} \delta b'' \lambda_0 \quad (2.6)$$

を得る。同様に結晶化の起らない場合での力

$K'' = g f_c (a_c'' - a_{c0})$ は、(2.4) で $d(r, \alpha(t), t) = 0$ としたものに等しいから

$$a_c'' = (a_c - \frac{a_{c0}}{1+\gamma}) \mu + \frac{a_{c0}}{1+\gamma}, \quad (\gamma \equiv \frac{m f_n}{2 f_c}) \quad (2.7)$$

が得られる。これを (2.2) に代入して結晶化の起らない場合の鎖の変形法則を得る :

$$r'' = \alpha r + \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) l', \quad (\Gamma \equiv \frac{\gamma}{1+\gamma}). \quad (2.8)$$

この Γ は linear crystallite の reinforcement の度合を示す因子である事が、次の性質からも明かである :

$$\Gamma = \frac{m f_n}{2 f_c + m f_n} = \begin{cases} 0 & (m \rightarrow 0) \\ 1 & (m \rightarrow \infty) \end{cases};$$

$$\text{或は、} \Gamma = 0 \text{ ならば } r'' = \alpha r. \quad (2.9)$$

それ故 Γ を “reinforcement factor” と呼ぶことにする。(2.3) より

$$r' = \alpha r + \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\} l' \quad (2.10)$$

が近似的に、結晶化過程での鎖の変形法則となる。

次に假定 (c) により、 $d(r, \alpha(t), t)$ 或はその平均である $d(l, \alpha(t), t)$ を表わそう。変形 α の下に l' 方向ミセルの端から出ている、もと r であつた鎖の極限的結晶化部分 $d(r, \alpha, \infty)$ は

$$d(r, \alpha, \infty) = r'' \cdot l' - r' \cdot l' = r'' \cos\theta'' - r' \cos\theta$$

$$= r'' \cos\theta'' - r'' \frac{\sin\theta''}{\sin\theta} \cos\theta = r'' \cdot l' - |r''| \times l' |\cot\theta|$$

$$= \frac{1}{\mu} \alpha r \cdot \alpha l + \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1)$$

$$- \left\{ \alpha r \cdot \alpha r - \frac{1}{\mu^2} (\alpha r \cdot \alpha l)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \cot\theta. \quad (2.11)$$

簡単に為に一般の変形 α を単純な引張り :

$(a_{ij} = \delta_{ij} \alpha_j; \alpha_1 = \alpha_2 = \beta, \alpha_3 = \alpha)$ とすれば、

$d(l, \alpha, \infty)$ は (2.11) の平均であるから

$$d(l, \alpha, \infty) = \sum_n \frac{1}{n} \int d(r, \alpha, \infty) g(r, n, t) dr$$

$$= \sum_n \frac{g_n}{n} \langle r_n \rangle \frac{b''}{\mu} l', (\tilde{\alpha} \alpha) (l) + \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1)$$

$$- \sum_n \frac{g_n}{n} b'' \langle r_n \rangle \beta \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ 1 \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\mu^2} (\alpha^2 - \beta^2) \sin^2\theta \cos^2(\theta - \varphi) \right\}^{\frac{1}{2}} d\varphi$$

$$\sim \langle r \rangle b'' \left(1 - \frac{\beta}{\alpha} \right) \mu + \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) \quad (2.12)$$

が得られる。ただし (2.12) 内の積分は楕円積分であるから、假定 (c) の効果を失わない近似

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{\mu^2} (\alpha^2 - \beta^2) \sin^2\theta \cos^2(\theta - \varphi) \right\}^{\frac{1}{2}} d\varphi$$

$$\sim \frac{\alpha}{\mu} \left\{ 1 - (1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}) \sin^2\theta \right\} = \frac{\mu}{\alpha}$$

を行つた。上の結晶化部分を要素数の結晶化速度で表わすには、自然状態でのミセルの長さ $m(0)$ に対して、結晶化の極限での長さを $m(\infty)$ とすれば

$$m(t) - m(0) = d(l, \alpha(t), t) / a_c,$$

$$m(\infty) - m(0) = d(l, \alpha, \infty) / a_c. \quad (2.13)$$

である。結晶化の速度は、結晶化の可能性のある要素数 $m(\infty) - m(t)$ に比例するから、速度定数を k_c として

$$\frac{dm(t)}{dt} = k_c \{m(\infty) - m(t)\}$$

或は
$$\frac{d\{m(t) - m(\infty)\}}{m(t) - m(\infty)} = -k_c dt \quad (2.14)$$

となる。速度定数は変形 α の函数で Eyring 流に考えれ

ば²⁾
$$k_c = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta\phi^\ddagger + \epsilon}{kT}} e^{-\frac{(K/g)^2}{2fc_kT}} = k_{c0} e^{-\frac{(K/g)^2}{2fc_kT}}$$

$$\sim k_{c0} \left\{ 1 + \frac{K^2}{2f_c g^2 k T} \right\}, \quad (k; \text{ Boltzmann 常数}) \quad (2.15)$$

の形となる。 $\Delta\phi^\ddagger + \epsilon$ は活性化エネルギーであり、仮定 (2) により、これは考察の温度 T で kT 対して非常に大きい。従つてこれが充分大きい時には、或は k_c を全変形に対する平均値をとつたとして

$$m(t) - m(0) = (1 - e^{-k_c t}) \{m(\infty) - m(0)\}$$

或は
$$d(l, \alpha(t), t) = (1 - e^{-k_c t}) d(l, \alpha, \infty) \quad (2.16)$$

が或る近似で意味をもつ。(2.12) とこの式より：

$$d(l, \alpha(t), t) = (1 - e^{-k_c t}) \left\{ \langle n \rangle b'' \left(1 - \frac{\beta}{a} \right) \mu + \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) \right\}. \quad (2.16')$$

§ 3. 一般形式と一つの近似

自然状態で l 方向にあり、太さ g^k 、長さ m_k であつた考察中のミセルの、両端から出る鎖のエンタロピーによる自由エネルギーは

$$\begin{aligned} & \sum_n \frac{3kT}{2n/a^2} \delta \left\{ \int r' \cdot r' / g(r, n, o) dr + \int r' \cdot r' / g(r', n, o) dr \right\} \\ & = \sum_n \frac{3kT}{2n/a^2} \delta \left\{ \left[\alpha \bar{r} \cdot \alpha \bar{r} + \alpha \bar{r} \cdot l' \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\} \right]^2 \right. \\ & \quad \left. + \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\}^2 \right] g(\bar{r}, n, o) d\bar{r} \\ & + \sum_n \frac{3kT}{2n/a^2} \delta \left\{ \left[\alpha \underline{r} \cdot \alpha \underline{r} + \alpha \underline{r} \cdot l' \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\} \right]^2 \right. \\ & \quad \left. + \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\}^2 \right] g(\underline{r}, n, o) d\underline{r}. \end{aligned}$$

従つて系の自由エネルギー $F(\alpha, t)$ は、ミセルの弾性エネルギーを考慮して

$$\begin{aligned} F(\alpha, t) & = \sum_k M_k \int h(\theta, \phi) d\Omega \left\{ \frac{1}{2} \sum_{l, l'} \frac{3kT}{2n/a^2} \delta \left[r^2 \alpha l \cdot k \cdot \alpha l \cdot k \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + r \alpha l \cdot k \cdot \alpha l \mu \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(r, \alpha(t), t) \right\} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \left\{ \frac{f_c}{f_n} a_{c0} \Gamma(\mu - 1) - d(F, \alpha(t), t) \right\}^2 \right] g^k(r, n, o) dr \right\} \\ & + \sum_k M_k g^k \int h(\theta, \phi) d\Omega \left\{ \frac{f_c}{2} \left[m_k + \frac{d(l, \alpha(t), t)}{a_c} \right] \right. \\ & \quad \left. \times (a' - a_{c0})^2 + E(\alpha) \right\} \quad (3.1) \end{aligned}$$

となるここに $\sum_{l, l'}$ は各ミセル毎に二端から出ている鎖を加え合せる事を意味するものとするが、その様にすると重複し、系の鎖は二度づつ数えられたことになるので 2 倍にした。また $E(\alpha)$ は鎖要素の相互作用のエネルギーである。この式内の n' は結晶化による減少の外に、一般には弱小な結合の緩和による迂り出しにより増大する。この塑性的迂り出しによる n の増加速度 \dot{n}_s は、やはり Eyring に従つて大体次の様に評価される²⁾。迂りの素過程の一步の長さを ρ 、緩和される構造の中で単位長さ当りに ν 箇の乱れの箇所があつたとすれば、その活性化エネルギーを $\Delta\phi^\ddagger + \epsilon'$ として

$$\dot{n}_s = \frac{K/g}{\eta a_c}, \quad \left(\eta = \frac{\nu \rho^2}{h} e^{-\frac{\Delta\phi^\ddagger + \epsilon'}{kT}} \right). \quad (3.2)$$

従つて鎖の要素数 n の変化は、結晶化と迂りを考慮して

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} & = \frac{dn_s}{dt} - \frac{dm}{dt} = \frac{K/g}{\eta a_c} - k_{c0} \left\{ 1 + \frac{(K/g)^2}{2fc_kT} \right\} \\ & \quad \times \frac{d(l, \alpha, \infty) - k_c t}{a_c} e^{-k_c t} \quad (3.3) \end{aligned}$$

となり、定速伸長等の簡単な変形に対しては上式より容易に n' が得られる。その n' を (3.1) に入れ積分を行えば一般的な結果が得られる。しかしその結果は、簡単な変形の場合にも非常に複雑なものとなる。 (3.3) より明かである重要なことは、鎖の張力 K/g を小さく保つ様な変形例えば緩徐な伸長等では、 K/g の一次の迂りの項が主要となり塑性流れが表われ結晶化はし難く、逆に張力を大きくする様な変形例えば急激な伸長等では、迂りは小さく結晶化が非常に進む、ということである。

もし伸長による迂りが、結晶化に比して無視できるときには n' は (2.16') により

$$\begin{aligned} n' & = n - \Delta m = n - d(l, \alpha(t), t) / a_c \\ & = n \left[1 - (1 - e^{-k_c t}) \left\{ \lambda n b'' \left(1 - \frac{\beta}{a} \right) \mu + \kappa n \Gamma(\mu - 1) \right\} \right] \quad (3.4) \end{aligned}$$

と評価され、またミセルの一端から出ている総ての鎖の平均の要素数 $\langle n \rangle$ は

$$\begin{aligned} \langle n' \rangle & = \langle n \rangle - \Delta m = \langle n \rangle \left\{ 1 - \frac{\Delta m}{\langle n \rangle} \right\} \\ & = \langle n \rangle \left[1 - (1 - e^{-k_c t}) \left\{ \lambda_0 b'' \left(1 - \frac{\beta}{a} \right) \mu + \kappa \Gamma(\mu - 1) \right\} \right] \quad (3.5) \end{aligned}$$

となる。ここに

$$\lambda_n = \frac{\langle r \rangle}{n a_c}, \quad \kappa_n = \frac{f_c}{n f_n}, \quad \lambda_0 = \frac{\langle r \rangle}{\langle n \rangle a_c}, \quad \kappa = \frac{f_c}{\langle n \rangle f_n} \quad (3.6)$$

とおいた。後で必要となるので $\langle n' \rangle$ の等方的な方向平均をとつておく。 $\mu = \{\beta^2 + (a^2 - \beta^2) \cos^2 \theta\}^{1/2}$ であるから

$$\begin{aligned} \bar{n}' & = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \langle n' \rangle \\ & = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \langle n \rangle \left[1 - (1 - e^{-k_c t}) \left\{ \lambda_0 b'' \left(1 - \frac{\beta}{a} \right) \mu \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \kappa \Gamma(\mu - 1) \right\} \right] d\phi \end{aligned}$$

$$= \langle n \rangle \left[1 - (1 - e^{-k_0 t}) \left\{ \lambda_0 b' \left(1 - \frac{\beta}{a} \right) \phi + \kappa \Gamma' (\phi - 1) \right\} \right] \quad (3.7)$$

ここに

$$\phi = \frac{1}{2} \left\{ a + \frac{\beta^2}{\sqrt{a^2 - \beta^2}} \log \frac{a + \sqrt{a^2 - \beta^2}}{\beta} \right\} = \frac{1}{4\pi} \int \mu d\Omega_1 \quad (3.8)$$

(3.4) の n' を (3.1) に入れ積分を実行すれば、やはり項数は可成り多くなり、色々な効果の項が積の形で表われ簡単でない。もし (3.1) で n' を固定するか、適当な平均値で置き換え一定とすれば、項数は (3.1) に表われているより増えないが、 $\langle \frac{dm}{n} \rangle \ll 1$ 等の場合を除き他の項の $d(l, \alpha(t), t)$ に対して近似が不均衡になる。

ここでは、一つの簡単な明瞭な近似として結晶化速度が十分に小さい場合を考えよう。このときは準平衡の場合で (3.1) より自由エネルギーの変化 $\Delta F(\alpha)$ は $\Delta F(\alpha) = F(\alpha) - F(1)$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\kappa} M_{\kappa} g^{\kappa} n (2b + b') \lambda_0^2 \delta k T + \frac{1}{6} \sum_{\kappa} M_{\kappa} g^{\kappa} m_{\kappa} \epsilon_c v_c \right. \\ \times \left. \left\{ \lambda_{c0} (1 + \lambda_{c0}) (1 - \Gamma_{\kappa}) + \Gamma_{\kappa} \right\} (a^2 + 2\beta^2 - 3) \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\kappa} M_{\kappa} g^{\kappa} m_{\kappa} \epsilon_c v_c \{ 2\Gamma_{\kappa} + \lambda_{c0} (1 - \Gamma_{\kappa}) \} \right. \\ \left. \times \left\{ a + \frac{\beta}{\sqrt{a^2 - \beta^2}} \log \frac{a + \sqrt{a^2 - \beta^2}}{\beta} \right\} \right\} \quad (3.9)$$

となる。ここで ϵ_c , v_c , および $\lambda_{c0} \equiv \frac{a_c - a_{c0}}{a_{c0}}$ はそれぞれ結晶化要素のヤング率、体積、および自然状態での伸長率であり、また $b = \langle \sin^2 \theta \rangle$, $b' = 2 \langle \cos^2 \theta \rangle$ である。結晶化による試料の体積の収縮は測定値も多く興味深い、今は力学的性質の考察であるから一応体積一定； $a\beta^2 = 1$ 或は $\beta = a^{-\frac{1}{2}}$ としておこう。 λ_{c0} は相当小さいと思われるので省略して

$$\sigma = \frac{\partial \Delta F(\alpha)}{\partial \alpha} \\ = \left[\sum_{\kappa} M_{\kappa} \sum_{\kappa} g_{\kappa}^{\kappa} n (2b + b') \lambda_0^2 \delta k T \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{\kappa} M_{\kappa} g^{\kappa} m_{\kappa} \Gamma_{\kappa} \epsilon_c v_c \left\{ 1 - \frac{3}{2a} \left(1 - \frac{1}{6a^3} \right) \right\} \right] \left(a - \frac{1}{a^2} \right) \quad (3.10)$$

が得られる。これは別論¹⁾で導いた linear crystallite の reinforcement を考慮した弾性式と同一であるが、ここでは一般形式との関連が主要な問題となる。特に測定の結果との比較では、一般形式からのどの様な近似かという反省なしには行われぬ。

§ 4. 実験との比較

実験との比較をするために、(3.10) 式で結晶の規模

は平均として太さ g , 長さ m とし、(2.9), (3.6) を参照して

$$\sigma = \left[M g \bar{n}' (2b + b') \lambda_0^2 \delta k T + \frac{1}{6} M g m' \Gamma \epsilon_c v_c \left\{ 1 - \frac{3}{2a} \left(1 - \frac{1}{6a^3} \right) \right\} \right] \left(a - \frac{1}{a^2} \right) \\ + \frac{\epsilon_c v_c}{6} M g (m + 4m) \frac{m + 4m}{\kappa + m + 4m} \left\{ 1 - \frac{3}{2a} \left(1 - \frac{1}{6a^3} \right) \right\} \left(a - \frac{1}{a^2} \right) \\ = \frac{M g \bar{n}'}{N_0} \left[G \left(1 - \frac{4m}{\bar{n}} \right) + \frac{N_0 \epsilon_c v_c m + 4m}{6 \bar{n}} \right. \\ \left. \times \frac{m + 4m}{\kappa + \frac{m + 4m}{\bar{n}}} \left\{ 1 - \frac{3}{2a} \left(1 - \frac{1}{6a^3} \right) \right\} \right] \left(a - \frac{1}{a^2} \right) \quad (4.1)$$

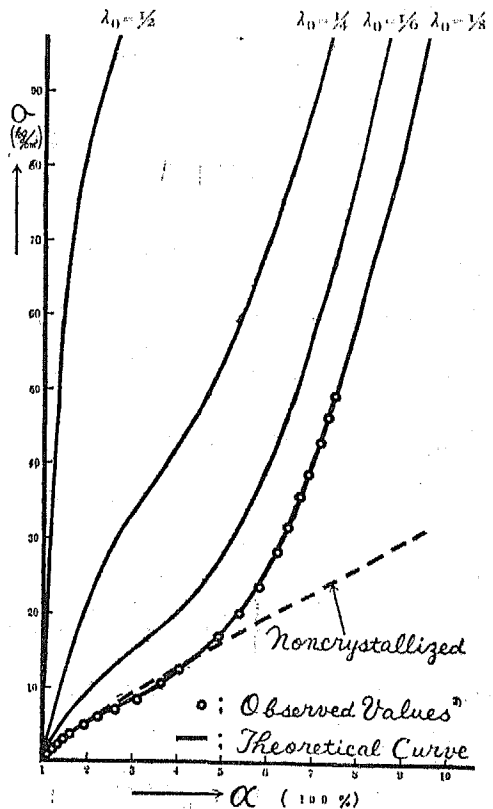
となる。ただし N_0 は単位体積中の全要素数であり、

$$G = N_0 (2b + b') \lambda_0^2 \delta k T \quad (4.2)$$

とおいた。 $\bar{n}' = \bar{n} \left(1 - \frac{4m}{\bar{n}} \right)$ は (3.7) に与えてある。

(1°) 加硫天然ゴム

(4.1) 及び (3.7) で、 $M g \bar{n}' / N_0 = 1$, $T = 297^\circ$, $k_0 = 0.2 = \text{const}$, $2b + b' = 2 \{ \langle \sin^2 \theta \rangle + \langle \cos^2 \theta \rangle \} = 2$,



第2図 Stress-strain curve
(Simple elongation of vulcanized rubber)

$$b'' = \langle \cos \theta \rangle = \frac{3}{4}, \quad k=0, 5, \quad \lambda_0 = \frac{1}{8}, \quad G=3.3 \text{ kg/cm}^2,$$

$\frac{N_0 \epsilon_c v_c}{6} = 40 \text{ kg/cm}^2$ として計算すれば、第2図の Tre-loar³⁾の測定値と大体一致する曲線が得られる。Gaussian chain を用いながら $a=7$ 附近で急激に立上ることは、注意されてよいことである。これは全く結晶化の影響で、同曲線の下の方結晶化の曲線と比較されたい。初期の縮み高 λ_0 を $\frac{1}{6}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ にとり、他の量を総て固定すれば、図の様に曲線は急激に立つて行く。これは λ_0 の傾向であるが、側鎖の極性基、空間障害等により、柔軟性の減少してゆく傾向とも見做せよう。後で行う液状絹の測定との比較では、 k_c は常数とは見做せないのに比して、ゴムは $k_c = \text{const.}$ としても大体良い様である。これは液状絹と比較してゴムの結晶化速度常数が変形に余り鋭感でなく、結晶化過程も常に均一に行われるものと、傾向として理解して良いであろう。用いた諸常数は、先づ常温の無伸長加硫ゴムの結晶性領域は殆ど無視されるから $Mgn/N_0 = 1$ としてよい。 b, b', b'' の上の値は等方性から当然であろう。 $\lambda_0 = \frac{1}{8}$ と $G=3.3 \text{ kg/cm}^2$ は通常用いられる値で問題ない。 $\epsilon_c = 10^{23} \text{ kg/cm}^2$,

$$V_c = \frac{1}{6} \cdot 8.3 \text{ \AA} \times 12.3 \text{ \AA} \times 8.2 \text{ \AA} \times 6 \times 10^{23} = v_c N_A,$$

$$(N_A = 6 \times 10^{23}) \text{ とすれば, } \kappa \sim f_c / \frac{3kT}{a^2} = \left(\frac{a}{a_{c0}} \right)^2 \frac{f_c a_{c0}^2}{3kT}$$

$$= \left(\frac{a}{a_{c0}} \right)^2 \frac{\epsilon_c V_c}{3kT} = 0.55$$

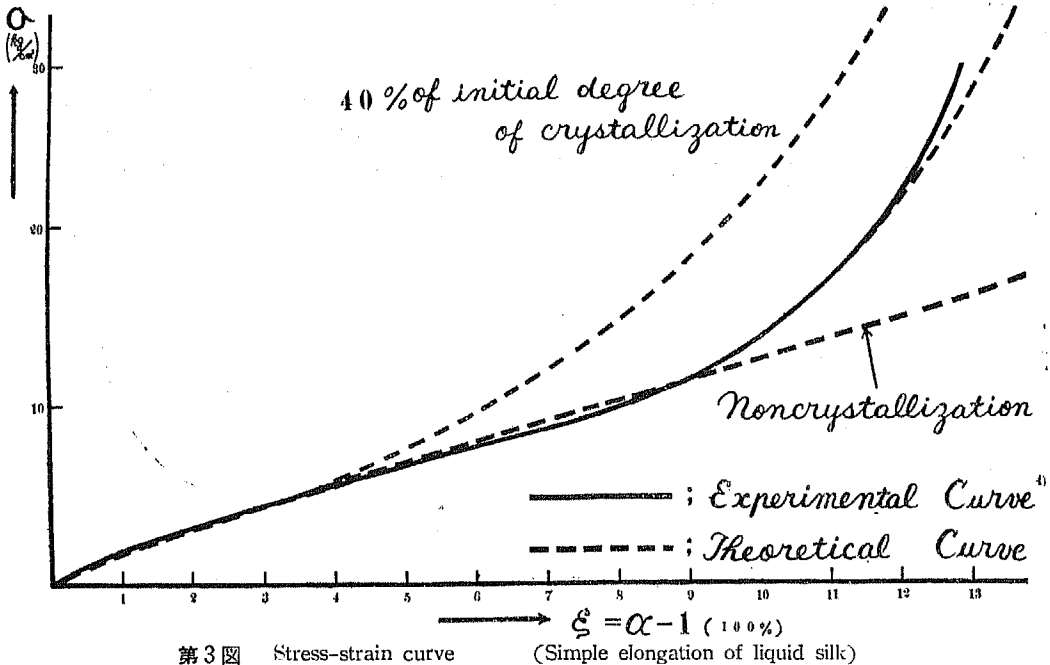
の程度であるから、上に用いた $\kappa=0.5$ は妥当であろう。終りに $N_0 \epsilon_c v_c / 6 = 40 \text{ kg/cm}^2$ としたが

$$\begin{aligned} \frac{N_0 \epsilon_c v_c}{6} &= G \frac{N_0 \epsilon_c v_c}{6G} = G \frac{N_0 \epsilon_c v_c}{6N_0(2b+b')\lambda_0^2 kT} = G \frac{\epsilon_c V_c}{12\lambda_0^2 kT} \\ &= 3.3 \frac{10^{23} \times 83.8 \times 64}{12 \times 25.3 \times 10^4} = 58.2 \text{ kg/cm}^2 \end{aligned}$$

となり、order として大体妥当であろう。結局、常温の加硫天然ゴムの様なものは結晶化速度が充分遅く、速度常数も余り変形によらない様な高分子物質の代表的な例と考えられよう。

(2°) 液状絹

液状絹では出来たてのミセルは取着水の為に、可成り弾性があるので³⁾ $\epsilon_c = 10^{23} \text{ kg/cm}^2$ とし、 $\lambda_0 = \frac{1}{12}, V_c = \frac{1}{4} \times 7.0 \text{ \AA} \times 8.9 \text{ \AA} \times 9.6 \text{ \AA} \times 6 \times 10^{23} = 90 \text{ cm}^3, G=1.15 \text{ kg/cm}^2$ の程度である。液状絹の実験曲線⁴⁾は第3図に示す様に $\epsilon = a-1$ が 1200% 前迄は張力が大きくなり、1200% で急激に上がる。もし速度常数 k_c を一定とすれば、 k_c を大きくとれば曲線は可成り単調に早くから畧々一定の勾配で上つて行き、終りも実験曲線より余程緩い曲率で立上るか、或は k_c を小さくとれば直線状に伏して伸々立上がらない。また終りの曲率も緩い。そこで (2.15) の関係を用いて $k_{c0} = 10^{-3}$ とし、 $N_0 \epsilon_c v_c / 6 = 5 \text{ kg/cm}^2$ と



第3図 Stress-strain curve

(Simple elongation of liquid silk)

すれば第3図の如く、殆んど実験曲線と一致する。併し液状絹では迂りも可成りある様であるから、傾向としてもこの一致は、どの程度評価してよいか疑問である。傾向として意義のあるのは、中頃以降急激に立上る迄の各部の曲率で、この曲率はパラメーターの特殊な組合せでなければ再現し得ない様である。初期結晶度40%の曲線も同図に示したが、これの立上りの曲率はわれわれの経験と比較して可成り緩い⁽⁹⁾。ゴムの場合及び初期結晶度0%の理論曲線と比較して、液状絹では n は変形或は張力に鋭感で、また結晶化が進めば進む程結晶化速度は飛躍的に大きくなる様に考えられよう。この結晶化速度の加速度的増加は、一つには一般形式(3.1)内の $d(r, \alpha(t), t)$, $d(l, \alpha(t), t)$ の一次、二次の項が終りには圧倒的に大きくなり、また n' が非常に小さくなる為であろう。他には伸長に従い鎖の束が引き張られ、鎖要素が構造的に伸び($\alpha \rightarrow \beta$ 移転)で鎖間の相互作用が急増し、分子間水素結合と van der Waals 凝集作用で平行集束し、ミセル核の発生速度が非常に大きくなる為でもあろう、と思われる。何れにしても液状絹の結晶化過程はゴムに比して余程複雑で、もつと高い近似で考察せねばならない様である。終りに用いた $N_0 e v_c / 6 = 5 \text{ kg/cm}^2$ に対して、始めに述べた諸量から当て見ると、
$$\frac{N_0 e v_c}{6} = G \frac{e v_c}{12 \lambda_0^2 R T} = 1.15 \frac{10^3 \times 90 \times 12^2}{12 \times 25.3 \times 10^3} = 4.98 \text{ kg/cm}^2$$
 となり非常に良く一致するが、その意味は未だ検討していない。

あ と が き

本論でわれわれは、linear crystallite が伸長により成

長する過程を、簡単な分子模型と仮定により一般的な形式に纏めてみた。一般式の計算は困難ではないが複雑になるので、先づ結晶化速度の非常に遅いという簡単な場合の近似をとり、加硫天然ゴムと液状絹について実験との比較を試みた。その結果加硫天然ゴムはその準平衡的な引き伸ばし過程から予想される様に、上の近似は大体満足すべきものと推察されるに反し、液状絹では結晶化速度の変化が否、結晶度に鋭感であり、更に進んだ近似を考察せねば適當でない、ことが推察された。これは一つの試みであり、分子模型自身についてもミセルの一体近似というべきもので、更に詳しくはミセルの二体近似に進まねばならない様に思われる。

終りに、本論の分子模型に関して、野辺山信大農場における高分子物性夏期研究討論会で、山本三三三氏、中田 修氏、池田勇一氏、三宅 彰氏の諸兄に、非常に有益な御助言と御討論を戴いたことを附記して、深く感謝申上げる次第である。また本論の図の作製、校正その他に関して前田勝啓氏の多大なる御尽力を得た。茲に深謝申上げる。本研究は文部省科学研究助成金により行われた。

文 献

- 1) 佐藤 良泰：物性研 (1957) (印刷中)
- 2) S. Glasstone, K. J. Laid'ler & H. Eyring: 'The Theory of Rate Processes' (1941)
A. V. Tobolsky, H. Eyring: J. Chem. Phys. 11, 125 (1943)
- 3) L. R. G. Treloar: Trans. Faraday Soc. 40. 59(1944)
- 4) 荻原 清治：日蚕誌：7, 171 (1936)
- 5) 佐藤 良泰：物性研. (47), 14 (1952)