

伸長した高分子物質の結晶化と塑性の 速度論的な一つの取扱 I.

(一般形式論)

佐藤良泰*

(昭和27年9月5日受理)

Yoshiyasu SATO : A TREATMENT OF CRYSTALLIZATION AND PLASTICITY OF
STRETCHED LINEAR HIGH POLYMERS AS RATE PROCESSES. I.
(FORMAL THEORY)

まえがき

塑性及び結晶化の問題は、共に現在高分子科学或は技術上の、幾つかの中心題目の一つとして、夫々重要である。そして両者共に time factor の微妙に効く、所謂速度過程の現象で、測定も困難であり意味のある実験が少なく、理論的には至つて未開拓の分野である¹⁾。然るに常温で引き伸ばした高分子物質に於ては、塑性と結晶化及び弾性の三者が、相互に密に摺み合い、その度合に応じて極めて複雑な性格の多様性を示す。(Fig. 1. はその一例を示す。) 塑性と結晶化を併せ考察せねばならない、伸長した高分子物質の速度論的取扱は、未だ全く手が着けられていない様に見受られる、単なる塑性論についても KUHN-EYRING の塑性方程式は、MAXWELL-KUHN の式より、分子論的に非常に発展はしているが、未だその弾性項の意味が明瞭でなく、単に HOOKE の法則を仮定している点不十分である。同様に工学方面では、多くの HOOKE 的なバネと NEWTON 的なダツシュボットの複雑な組合せで、現象を表現し説明している²⁾。パラメターの性格は暫く措いても、事実と合せる爲に多くのパラメターを導入する間接的類推は、VOIGT 模型と MAXWELL 模型の対応の一義性が、数学的に証明されているにしても、これ等のマクロな模型とミクロな機構との対応は疑問であり、分子論的解明に直接寄與する処は多くない様に思われる。

さて小論では、一つの過渡的な粗い理論として、前論³⁾の一般弾性論の模型を基礎に、time factor を正面から取入れ、結晶化塑性現象の考察を試みた。先づ一応の形式的議論の下に、一つの結晶化塑性方程式の型式が定まる。これは単なる型式であるから、次に実在物質に応じて適切な模型を定め、結晶化ととの詳細且 consistent な素過程を規定し、更に複雑な式の省略近似を行わねば、実験との比較は行われぬ。併しこの式からでも、上の諸現象の摺み具合、或は縷状ミセル (fringed micell) 的な物質の弾性項の性格等が、可成り明かになる。

もとより、現象の難題は茲に問題とする time factor の支配だけでなく、協同現象と云う物理学

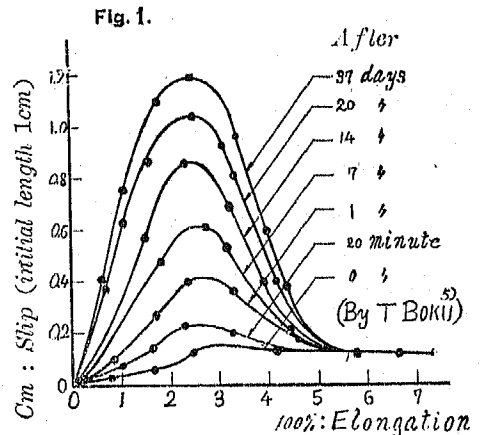


Fig. 1 shows the slip of unvulcanized rubber which stretched to each percentage of elongation and held each time.

* 徳州大学繊維学部教学研究室

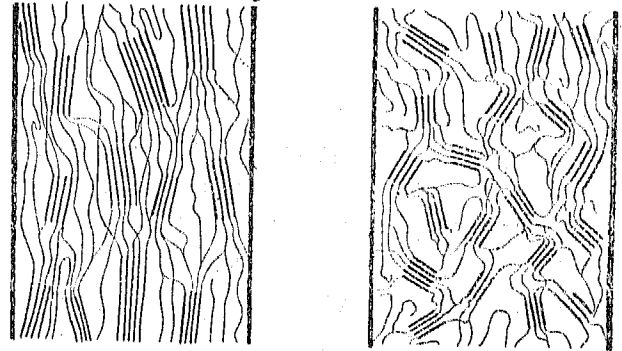
一般の多体相互作用の困難さが加わり、更に空荷障害等高分子特有の不規則性⁴⁾が凡てに影響して、この三重の困難さは、殆んど問題の数式的取扱を禁じている。而も尙昔者は、この粗い拙い取扱も過渡的には止むを得ない存在とするも、近い将来定量的議論に耐え得る正攻的な、同時にエレガントな数学的取扱が、何人に依つてか爲される事を疑わない。

方針、假定及び考察

茲では主として、高分子物質の総状ミセル的な凝集状態を考える。緩和時間の小さい相互作用を無視すれば、物質は主として或る規模以上の充分多くの要素を持つミセルと、それに両端を有する多くの鎖を抱いた“鎖の束”から構成されよう、少数の一次結合による架橋があつても、その緩和は或る規模のミセルの緩和に比して、遙かに容易であろう。併し今は鎖の束とミセルの関係を考察する。若しそれが描写され得たら、総状ミセル的な物質には良い近似を興え、更にこれを網状構造模型の中に持ち込み、その場合に拡張する事は困難ではない。(Fig. 2. 参照) そこで隣接する二つの結び目(ミセル)、及びその間を結ぶ長短とりどりの多数の鎖の“束”を考えよう(勿論束の鎖が殆んど等分され、分岐して数箇のミセルに入つて行く場合もあるが、その様な傾向の構造の物質では、網状構造模型の取扱に進めねばならぬであろう。それにしても基礎となるのは矢張り、相対した二箇のミセルと、その間の鎖の“束”である故、先づ Fig. 3. の様な状態のものを取扱うのである。)

Fig. 2.

Schematic Representation
Fringed Micelles

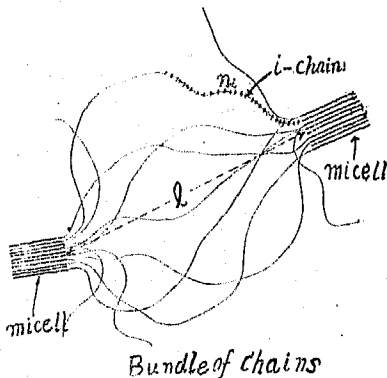


(a)
Oriented type
(Fibres etc.)

(b)
Network type
(Raw Rubbers)

束の中の各鎖は、前論³⁾の鎖の集束で表現される(但し単一の爲、構造変化しないとして $r_i = 1$) とする。外力の作用しない状態で、有効要素の数が n_i ($i=1, 2, \dots, \omega$) 箇の鎖が g_i 本あつたとし、これを“ i -鎖”と呼ぼう。つまり考察の束には、 ω 種類の長さの鎖があつた事になり、 $g = \sum_{i=1}^{\omega} g_i$ とすれば束の鎖の総数は g 本である i -鎖の要素数は単位時間に μP_i 箇宛増減するものとする。云う迄もなく P_i は、 i -鎖の確率であり、 i -鎖に働く外力 F_i と、物質の凝集的特徴を表わす模型の、 i -鎖の素過程により規定される量である。束の要素の総数を N とし現在の i -鎖の有効要素数³⁾を $n_i(t)$ で表わせ

Fig. 3.



Bundle of chains

束の中の各鎖は、前論³⁾の鎖の集束で表現される(但し単一の爲、構造変化しないとして $r_i = 1$) とする。外力の作用しない状態で、有効要素の数が n_i ($i=1, 2, \dots, \omega$) 箇の鎖が g_i 本あつたとし、これを“ i -鎖”と呼ぼう。つまり考察の束には、 ω 種類の長さの鎖があつた事になり、 $g = \sum_{i=1}^{\omega} g_i$ とすれば束の鎖の総数は g 本である i -鎖の要素数は単位時間に μP_i 箇宛増減するものとする。云う迄もなく P_i は、 i -鎖の確率であり、 i -鎖に働く外力 F_i と、物質の凝集的特徴を表わす模型の、 i -鎖の素過程により規定される量である。束の要素の総数を N とし現在の i -鎖の有効要素数³⁾を $n_i(t)$ で表わせ

註 記号は前論³⁾で用いられた意味のもの、及びそれから容易に類推出来るものは、説明なしに流用する事もあつる。但し前論で用いられた記号の文字に、 i -鎖に関する量であることを示す為の suffix i がつけられた量が多い。

ば：

$$N = \sum_{i=1}^{\omega} g_i n_i \tag{1}$$

$$n_i(t) = n_{i0} + \int_0^t \mu P_i dt, \quad (i=1, 2, \dots, \omega) \tag{2}$$

次に考察の隣接する二つの結び目（ミセル）間の距離 l は、鎖の縮み高を表わす配向度 λ_i を用いれば³⁾

$$l(t) = n_i \lambda_i \bar{a}_i(t), \quad (i=1, 2, \dots, \omega) \tag{3}$$

となる。但し $\bar{a}_i(t)$ は配向要素の平均の長さで、配向要素 $n_i \lambda_i$ 箇の中結晶要素の割合を θ_i （比結晶度）とし、無定形部の要素及び結晶要素が弾性的に伸びた長さを、夫々

$$a_c(i) = a_0 + \frac{F_i}{f_c} \quad \text{及び} \quad a_a(i) = a_0 + \frac{F_i}{f_a} \tag{4}$$

$$\text{とする時,} \quad a_i(t) = (1 - \theta_i) a_a(i) + \theta_i a_c(i) \quad (i=1, 2, \dots, \omega) \tag{5}$$

である。簡単な爲事案から離れるが、無定形凍結要素（frozen amorphous elements）は、外力の増大の極限として残らないものとして無視し得れば、 $0 \leq \theta_i \leq 1$ である。

測定との比較上、資料の容積或は密度の変化は、簡単に比較的正確な結晶化或は融解の度合を、指示する量として重要⁴⁾ である。無定形（及び準結晶）要素の容積を（その状態での原子間隙をも含めて） v とし、結晶要素のそれを v_c とすれば、束の實質部の容積 V は

$$V = \left\{ \sum_i^{\omega} g_i n_i (1 - \lambda_i) + \sum_i^{\omega} g_i n_i \lambda_i (1 - \theta_i) \right\} v + \sum_i^{\omega} n_i g_i \lambda_i \theta_i v_c = \sum_i^{\omega} g_i n_i \left\{ (1 - \lambda_i \theta_i) v + \lambda_i \theta_i v_c \right\} \tag{6}$$

となる。

束の合力、即ちこの束の部分にそれが連なる二つの結び目を、引締める力 F は明かに

$$F = \sum g_i F_i \tag{7}$$

である。

結 晶 化 塑 性 方 程 式

(3)の関係を時刻 t に関する微分形にして

$$\frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dt} + \frac{1}{\lambda_i} \frac{d\lambda_i}{dt} + \frac{1}{\bar{a}_i} \frac{d\bar{a}_i}{dt}, \quad (i=1, 2, \dots, \omega) \tag{8a}$$

l 及び $\frac{dl}{dt}$ は、 i に依らないから、 $g = \sum_i^{\omega} g_i$ 本につき上の平均をとれば：

$$\frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = \sum_i^{\omega} \frac{g_i}{g} \left(\frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dt} + \frac{1}{\lambda_i} \frac{d\lambda_i}{dt} + \frac{1}{\bar{a}_i} \frac{d\bar{a}_i}{dt} \right) \tag{8b}$$

$l(0) = l_0$, 伸長率を $\xi = \frac{l}{l_0} - 1$ とし

$$\frac{dl}{dt} = l_0 \frac{d\xi}{dt}, \quad \frac{dn_i}{dt} = \mu P_i, \quad \frac{d\lambda_i}{dt} = \frac{\partial \lambda_i}{\partial F_i} \frac{dF_i}{dt}, \quad \frac{d\bar{a}_i}{dt} = \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial F_i} \frac{dF_i}{dt} + \frac{\partial \bar{a}_i}{\partial \theta} \frac{d\theta_i}{dt}$$

であるから、力の常数 f_a, f_c に関して

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f} &= \frac{1}{f_a} + \frac{1}{f_c} \\ \frac{1}{f} &= \frac{\partial a(i)}{\partial F_i} = \frac{1}{f_a} - \theta_i \frac{1}{f_c} \end{aligned} \right\} \tag{9a}$$

とおけば、(8)式は次の如くなる：

$$\frac{d\xi}{dt} = \sum_i \frac{g_i}{g} \frac{\lambda_i \bar{a}(i) \mu}{l_0} P_i + \sum_i \frac{g_i n_i}{g l_0} \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_i} + \frac{\lambda_i}{f} \right) \frac{dF_i}{dt} - \sum_i \frac{g_i n_i \lambda_i}{g l_0} \left(a_0 - a_{c0} + \frac{F_i}{f} \right) \frac{d\theta_i}{dt} \quad (8')$$

或は KUHN-EYRING の塑性方程式に比較する爲に、張力 σ , σ_i に関する式にするには、

$$\frac{\sigma_i}{\bar{\epsilon}} = \frac{F_i}{a_0 f}, \quad \frac{\sigma_i}{\bar{\epsilon}} = \frac{F_i}{a_0 f} \quad (9, b)$$

$$\gamma = \frac{a_{c0}}{a_0}, \quad \lambda_{i0} = \lambda_i(0)$$

とおけば、 $l_0 = n_{i0} \lambda_{i0} a_0$ であるから (8') は

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} = \sum_i \frac{g_i}{g} \frac{\lambda_i \bar{a}(i) \mu}{\lambda_{i0} a_0 n_{i0}} P_i + \sum_i \frac{g_i n_i}{g n_{i0}} \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial a_0 f \lambda_{i0}} \frac{f \bar{\epsilon}}{\partial \sigma_i} + \frac{\lambda_i}{\lambda_{i0}} \right) \frac{1}{\bar{\epsilon}} \frac{d\sigma_i}{dt} \\ + \sum_i \frac{g_i n_i \lambda_i}{g_i n_{i0} \lambda_0} \left(\gamma - 1 - \frac{\sigma_i}{\bar{\epsilon}} \right) \frac{d\theta_i}{dt} \end{aligned} \quad (8'')$$

となり、一つの結晶化塑性方程式が得られる。配向度 λ_i は次節で與えられ、分布函数 g_i も後で與えられるから、若し $\dot{\lambda}_i$ 速度 μP_i と結晶度 θ_i が與えられれば、原理的にこの式から凡ゆる結晶化弾塑性の性質が計算される事になる。簡便は $F = \sum_i g_i F_i = const$ 或は $\sum_i g_i \frac{d\sigma_i}{dt} = 0$, 応力緩和は

$\xi = const$ 或は $\frac{d\xi}{dt} = 0$, 等であるが、(8'') から明かな様に、常に塑性と結晶化の効果が相克し合う。

(8'') は明かに、単位時間当りの $\dot{\lambda}_i$ の割合が、第一項の本来の塑性的な流れに依るもの、第二項の弾性的なもの(余効の含まれている事は明白であろう)、第三項の結晶化に依るもの、の和である事を示している、尙 (9a), (9b) は YOUNG 率に相当する $\bar{\epsilon}$ 及びその平均的な $\bar{\epsilon}$ が、分子論的な量 f_a, f_c からどの様に構成されているかを示し、更に (8'') は繊維状物質の実際の現象に於いて、見掛の弾性項は σ の $\bar{\epsilon}$ 及び $\bar{\epsilon}$, n_i, λ_i 等各種鎖の状態量についての、かかる平均である事を示す。

この式を直ちに、KUHN-EYRING (略K.E.) の式と比較して兎や角云う事は、その性格から云つても、適用性の限界から云つても妥当ではないが、唯注意すべき事はK.E.の式で線型である P_i, σ_i が、この式では非線型である事である。これは既に予想された事であるが、その上にK.E.の式は大塑性変形に不適當である許りでなく、非常に複雑なミクロ機構の、極めて簡単な平均である点で、小変形でも特定の機構を除いては、信頼し難い事を示す様に思われる。同時に (8'') 式の計算上の困難が予想され、可成り大胆な而も要を失わない省略近似を行わねば、実験との比較が不可能となるか、或は意味を失う事が判る。

状態量 (1)

λ_i, λ_i は妥当な近似として、平衡論³⁾のそれを流用する事が好ましい。故に

$$\lambda_i = \frac{1 - \left(\frac{e w_i}{1 + e^{u_i}} \right)^{\frac{2}{3}}}{1 + \left(\frac{e w_i}{1 + e^{u_i}} \right)^{\frac{2}{3}}}, \quad (i=1, 2, \dots, \omega) \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{但し} \quad u = u(F_i) &= \nu \left\{ \frac{F (a_0 - a_{c0})}{kT} + \frac{m(E_a - E_c)}{RT} + \frac{\phi}{\nu} - \phi_a \right\} \\ w_i = w(F_i) &= \phi_0 - \phi_a - \frac{a_0 F_i}{kT} + \frac{m E_a}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (10a)$$

である。従つて

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_i} = \frac{1 - \lambda_i^2}{3kT} \left\{ a_0 + \frac{a_{c0} - a_0}{1 + e^{-u_i}} \right\} \quad (10b)$$

明かに λ_i も, $F_i(t)$ の函数として時刻 t の函数となる。

あ と が き

以上で大体一般的な準備が出来た。後は鎖の束に於ける分布函数 g_i を定め、更に迂り及び結晶化の素過程を、両者の関聯に於いて矛盾なく決定する事になる。尚、束の鎖の分布函数 g_i の取扱には、簡単で確らしい分布の近似的函数を興えても良いし、外力の作用しない場合の熱力学的平衡状態で、或る仮定の下に正確な分布函数を、変分法で求めても良いであろう。簡単な近似分布函数の例は

$$g_i = A e^{-k^2 \cdot n_{i0} \cdot n}^2 \quad (n \sim \frac{l_0}{\lambda_{i0} a_0} \text{ の程度, ゴム状では } \lambda_{i0} \sim 0.1)$$

或は

$$g_i = A \cos \frac{\pi}{2} \left(\frac{n_{i0}}{n} - 1 \right) \quad (\text{これは } n_i \text{ の range が狭過ぎる})$$

等の連続分布の近似が考えられる。変分に依る方法は、外力の無い場合の i -エントロピー S_{i0} を、最も簡単な形

$$S_{i0} = - \frac{3}{2} k n_{i0} \left\{ \left(1 + \frac{l_0}{a_0 n_{i0}} \right) \ln \left(1 + \frac{l_0}{a_0 n_{i0}} \right) + \left(1 - \frac{l_0}{a_0 n_{i0}} \right) \ln \left(1 - \frac{l_0}{a_0 n_{i0}} - 2 \ln 2 \right) \right\}$$

で仮定し、束のエントロピー $S = \sum_i g_i S_{i0}$ 、與えられた l_0 、 $N = \sum_i g_i n_{i0}$ 、 $g = \sum_i g_i$ の下の平衡として変分をとれば良い。併しこの g_i は、稍々複雑な指数函数になるので、結局近似をとらねば計算には向かない。

速度の素過程の概略は、以前に一応定め概算もして見た。が、何分多くの本質的な仮定の外に、省略近似の仮定が必要となるので、夫等の中の無撞着性、及び近似度の一貫性には、更に再検討或は改良を加える必要がある様に思われるので、次論にゆずる。

本論に関し、色々と疑念を述べて下さつた、静岡大学、三宅彰氏及び日頃御励まし下さる小林理研中田修氏に、深く感謝申上げる。

尚いろいろ常に御指導を賜わり、又本論についてもコロキウムに於て、御批判御注意下された小林理研岡小天先生、押田、齊藤諸先生を始め岡研究室の諸氏に衷心より感謝申上げる次第である

文 献

- 1) 塑性或は結晶化の各々については、少数乍ら周知の如く次の優れた理論的考察がある：
 - 塑性 A. V. TOBOLSKY & H. EYRING : J. Chem. Phys. 11 (1943) 125
 - J. G. KIRKWOOD : J. Chem. Phys. 14 (1946) 51
 - 結晶化 (速度論的)
 - Ryoichi KIKUCHI : J. Phys. Soc. Japan 4 (1949) 1, 7
 - Akiya OKAWA : J. Phys. Soc. Japan 6 (1951) No. 6
- 2) T. ALFREY : "Mechanical Behavior of High Polymers" に詳しい。
- 3) 著者：物性論研究 No. 46 (1952) 118

- 4) 基礎的な研究に次の如きものがある。特に久保氏の分子内統計の理論は高分子として数学的表現がエレガントである：

Shoten OKA : Proc. Phys-Math Soc. Japan **24** (1942) 657

錦木 啓三, 錦木 康孝 : 物性論研究 No. **9** (1947) 39

Rygo KUBO : J. Phys. Soc. Japan **2** (1947) 47 (I), *ibid.* **2** (1947) 51 (II), *ibid.* **2** (1947) 84 (III), *ibid.* **3** (1948) 119 (IV).

E. MONTROLL : J. Chem. Phys. **18** (1950) No. 5.

寺本 英 : 物性論研究 No. **39** (1951) 65 (I), No. **40** (1951) 18 (III), No. **41** (1951) 14 (IV).

山本三三三, 松田 博嗣, 寺本 英 : 物性論研究 No. **39** (1951) 14 (II).

山本三三三 : 物性論研究 No. **44** (1951) 36

- 5) L. A. Wood and N. BERKEDAH : J. Appl. Phys. **17** (1946) 362.

朴 哲在 : 物理学講演集 (1) 167.

及び 2)

Summary

The mechanical treatment of stretched linear high polymers has triple difficulties. First, the plasticity and crystallization of high polymers are rate processes whose treatments are at present insufficient, and the relation between them is complicated. Secondly, the random property peculiar to high polymers makes all phenomena complicated. Thirdly, it is very difficult multiple-bodies problem of cooperative phenomenon in random.

It seems that the problem has not yet been treated on account of these difficulties. Despite of being practically important, it is almost impossible to treat the problem in the strict way.

In this paper, the author tried a rough formal consideration as a transitional treatment, by introducing time factor in the author's general equation of elasticity for any linear high polymer. Thus a formal crystallizable equation of plasticity is obtained. A contrast is made between the equation and the Kuhn-Byring's equation and the elasticity term of the latter is estimated from the point of view of the molecular theory.

Finally the determination of distribution function for the chains in a "bundle of chains" is referred to, and consistent elementary processes of crystallization and plasticity are considered in later paper. (Sept. 2, 1952)