

自由連結鎖モデルによる配向分布関数と配向結晶化の動力学

奈良女大 生活環境 松生勝

従来、屈曲性高分子鎖の延伸に伴う配向分布関数の計算には、ゴム弾性理論（セグメント数が多くない場合）に基づいて、高分子鎖の形態を紐状と仮定し、分子鎖の架橋点間の配向をアフィン変形モード、架橋点間方向への分子鎖の配向には、ランジュバン関数を採用するのが常であった。本研究では、より現実の鎖に近い形態と考えられうる自由連結鎖について、 n 次の配向のモーメントの計算を行った。実際の計算には、距離 r に固定された一本の鎖の n 次の配向モーメントと一本の鎖のコンフィギュレーション分配関数との積のフーリエ変換を適用して行った。計算は8次のモーメントまでについて算出し、球面調和関数を用いて、その8次のモーメントを基に非晶鎖セグメントの配向分布を関数表示した。この手法は、フローリーにより提出された未変形状態における鎖状高分子の統計熱力学的取り扱いを延伸系に応用したものである。さらに、この分布関数を用いて、円柱形状を仮定した臨界状態でのクラスターの配向分布を結晶分子鎖軸の配向分布関数と定義して、結晶の分布関数の形状を求めるとともに、臨界状態で形成される結晶核のサイズの大きさの配向係数依存性ならびに臨界状態での核生成に要する自由エネルギーの延伸倍率依存性についても検討を加えた。その結果、動力学的手法により求まる結晶の延伸方向への配向は、非晶鎖セグメントの配向よりも優先し、一方結晶クラスターの臨界サイズは、延伸とともに、子午線方向で小さくなり、赤道方向で大きくなった。なお、未変形状態と比較すると、配向系における鞍点での自由エネルギーは配向度の増加とともに、角度分布依存性が顕著になり、赤道方向でより安定性が高く、子午線方向で極めて低いことが判明した。