

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐藤 健
論文題目	Transport Phenomena of Entangled Polymer Melts: A Multi-Scale Simulation Study (からみあい高分子溶融体における移動現象：マルチスケールシミュレーションによる研究)		
<p>化学工学における移動現象は、運動量・熱・物質移動の3つに大別され、それぞれの現象を特徴づける物理量の流束の保存則によって支配方程式が導かれる。例えば流体の移動現象においては、質量の保存方程式から連続の式が導かれ、運動量の保存方程式から運動方程式が導かれる。この運動方程式を解くためには、流体の変形と応力を結びつける関係式、すなわち構成方程式が必要となる。構成方程式を単純な形で書くことが可能なニュートン流体の場合、連続の式、運動方程式、構成方程式、および適切な境界条件を用いることで、等温条件の移動現象の問題を解くことができる。</p> <p>一方で、プラスチック製品の成形加工に用いられる「からみあい状態にある高分子溶融体」の移動現象の問題の場合、ひずみ速度 (変形) と応力の関係は、ニュートン流体のように単純な関係としては記述できない。これは、時空間的に高い階層構造を持つ高分子が示す応力が、分子鎖が受けてきた変形の履歴に依存するからである。このような階層構造を持つ高分子について移動現象の方法論を確立し、マイクロレベルの分子構造に基づいた高分子製品の設計をすることは、化学工学のみならず高分子科学や材料工学における究極の目標の一つである。</p> <p>この問題に対して、計算科学の観点から、マクロレベルの流動挙動とマイクロレベルの高分子の状態という異なるスケール間の関係を詳しく扱うために、マイクロモデルとマクロモデルを直接関連付ける Multi-Scale Simulation (MSS) 法の確立が強く望まれている。今までに、単純な流路の流動現象を検討することで手法の妥当性が確認されているが、高分子成形加工プロセスに応用するためには、マイクロ・マクロの両観点から更なる検討が必要である。本論文は、MSS 法を用いて高分子成形加工プロセスの解析を可能とし、マクロな流動とマイクロな分子の状態に関する知見を得ることを目標として行なった研究結果をまとめたものであり、5つの章から構成されている。</p> <p>第1章は緒論であり、からみあい状態にある高分子溶融体について、マイクロレベルからマクロレベルに至るまで、各スケールにおける理論およびシミュレーション法についてまとめるとともに、本論文の立ち位置について示している。</p> <p>第2章では、MSSにおけるマイクロレベルのモデルである Doi らによる Slip-link (SL) モデル [Doi & Takimoto, 2003] を取り上げ、そのレオロジー的性質・統計的性質を調べている。まず、基本的な線形・非線形のレオロジー特性についての調査を行い、成形加工プロセスで重要な非線形の伸長流動下において、SL モデルが実験データを正しく予測しないことを見出した。この問題に対して、「高ひずみ速度流動下において、高度に配向・伸長した高分子鎖が受ける摩擦は低減する」という分子のレオロジーの理論を援用することで SL モデルの改良を行った。結果として、非線形流動下においても実験結果を定量的に予測することに成功した。また、SL モデルの統計的性質について、他の粗視化モデルと比較・検討することで、SL モデルの妥当性について考察した。</p> <p>第3章では、高分子繊維を製造する代表的なプロセスである高分子溶融紡糸プロセスに着目し、MSS 法を発展させることで、マクロレベルの流動とマイクロレベルの高分子のダイナミクスを関連付けることを試みた。本章における MSS 法では、マクロレベルの支配方程式を、固定計算格子を用いて Euler 的に解き、このマクロレベルの方程式から得</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐藤 健
<p>られた速度で Lagrange 的に移流する流体粒子に SL モデルを埋め込むことで高分子に由来する応力を計算している。開発した MSS 法を用いて、繊維の局所速度や断面積などのマクロな流動挙動に加えて、分子論に立脚した SL モデルから得られるミクロレベルの高分子鎖の配向状態やからみあいの解析を行なった。結果として、ひずみ速度が大きくなる紡糸線の後半部で高分子鎖はからみあいを解消し、流動方向の配向が進むことを定量化した。これは、熔融状態におけるからみあい制御に向けて、シミュレーションの観点からミクロレベルの分子の状態を示した最初の研究である。</p>			
<p>第 4 章では、典型的な成形加工プロセスの 1 つである射出成形プロセスのモデル流路と考えられる急縮小・急拡大流路におけるからみあい高分子の流動に着目し、MSS 法を用いてマクロレベルの流動挙動とミクロレベルの高分子鎖の状態を関連づけることを試みた。この流路における流動は、前章の高分子熔融紡糸プロセスとは異なり、せん断変形と伸長変形の組み合わせになるため、複雑なものとなる。そのような流動挙動を正確に扱うために、マクロレベルの流体解法として、流体を粒子要素に離散化し、各流体粒子についての運動方程式を解く Smoothed Particle Hydrodynamics 法 [Monaghan, 2012] を用いている。各流体粒子には SL モデルが埋め込まれ、高分子鎖の分子運動に基づいた応力の計算が行われている。開発した MSS 法を用いることで、速度場などのマクロレベルの流動の特徴を捉えることに加え、SL モデルの特徴を活かした分子鎖の配向状態や、からみあい状態の定量化を可能とした。さらに、1 本の高分子鎖上のからみあいに着目した解析を行い、MSS による計算から、着目するひずみ速度領域において、高分子の鎖端の方が中央部より良くからんでいることを示すアーチ状のからみあい密度分布が形成されることを明らかにした。これについて、SL モデルに立脚したからみあい密度の時間発展を記述する方程式によって詳細な解析を行い、その形成機構が「高分子鎖上のからみあい点の移流と、高分子末端におけるからみあい生成のつりあい」であるという結論を得た。</p>			
<p>第 5 章は総論であり、これまで得られた研究成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p>			

本論文は、時空間的に高い階層構造を持つからみあい状態にある高分子溶融体の移動現象の問題に関して、マクロレベルの流動挙動とマイクロレベルの高分子の状態という異なるスケールを記述するモデルを関連づける Multi-Scale Simulation (MSS) 法の開発についての研究をまとめたものである。マイクロレベルのモデルの改良とマクロレベルの成形加工プロセスのモデル化という 2 つの観点から、高分子成形加工プロセスへの応用を見据え、MSS 法を発展させるための研究を行なっている。得られた主要な成果は以下の通りである。

- (1) 本論文における MSS に用いたマイクロモデルのレオロジー的性質、および高分子のマイクロなからみあい状態の統計的性質についての調査を行った (第 2 章)。成形加工において重要となる高ひずみ速度の伸長流動下のレオロジー挙動について、マイクロモデルが実験結果から逸脱するという問題に対して、レオロジーの分子論に立脚したモデル化を行い、実験結果を定量的に再現するモデルを構築する事に成功した。また、マイクロレベルのからみあい構造について、からみあい状態を記述する他の粗視化モデルと比較する事で、用いるモデルから得られるマイクロ構造の妥当性の検討を行った。
- (2) 高分子繊維を製造する代表的なプロセスである高分子溶融紡糸プロセスについて、MSS 法を用いて解析することを可能とした。紡糸プロセスにおける繊維の局所速度・断面積などのマクロな流動挙動に加えて、高分子鎖の配向・からみあい状態の定量化に成功した。得られた結果は、シミュレーションの観点から、このプロセスにおけるマイクロな分子状態を示したものとして意義深いものである。
- (3) 射出成形プロセスのモデル流路である急縮小・急拡大流路におけるからみあい高分子の流動について、Smoothed Particle Hydrodynamics 法とマイクロモデルを組み合わせた MSS 法を用いた解析を可能とした。開発した MSS 法によって、代表的な位置における高分子鎖の配向状態や、からみあい状態を定量化する事に成功した。さらに、マイクロレベルの結果である高分子鎖上のからみあい密度について、モデル式によって解析することで、その形成のために重要なメカニズムを明らかにした。

以上の結果は、からみあい状態にある高分子溶融体のレオロジーのモデル化およびマイクロモデルから得られるからみあい状態について新たな知見を多く含んでいるとともに、高分子溶融体の移動現象論の解析手法として MSS 法を発展させた点で、理学的にも工学的にも意義深い。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また令和 2 年 1 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。