

## 高分子鎖絡み合い状態の流動効果のシミュレーションによる解析

(山形大・VBL) 黒田明義, (山形大・工) 小山清人

### 1. 概要

現在、紡糸業界などでは高強度繊維化による極細繊維、機械業界では耐摩耗性に優れるシーリング剤など、産業界からプラスチック材料の高強度化に対する要望が高い。以上の高強度材料開発には、化学的手法の他に高結晶化／モルフォロジー制御という物理的手法も必要不可欠であり、様々な方法が考えられている。本研究では、低コストで高結晶化実現を目指すべく生成初期の熔融状態での流れのコントロールを行うことで、この絡み合い状態の制御の可能性を模索する。

### 2. 手法

研究手法としては、主に(財)化学技術戦略推進機構において開発された OCTA システムのうち PASTA[1]を用いた解析を行った。シミュレータは Mead-Larson-Doi らによる Dual Slip-Link モデル[2]を元に構成されており、以下の手続きからなる。

1. 流動による primitive path のアフィン変形
2. Contour length fluctuation
3. レプテーション
4. Constraint release/creation

### 3. 結果

高分子鎖は、成形加工機の流れの中、絡み合い状態を変える可能性がある。様々な流れの下、 $Z=10$  の直鎖高分子 100 本の系で計算を行いその絡み合い状態を調べた(図 1)。流れがない場合、絡み合い点数が一定の値で平衡に達し、一定流れ(Shear)の下では絡み合い数が減少した。更に周期が  $10^4 \tau_e$  の振動流下では流れに応じて絡み合い数が変化した。以上から、せん断速度に応じて、高分子鎖はその絡み合いを消滅させることがわかる。これは、1.でアフィン変形した高分子鎖が、もとの長さに戻ろうと Contour length fluctuation で縮むことで、その絡み合いが消滅するためである。以上は、周期  $10^4 \tau_e > Z^{3.5} = 10^{3.5} \tau_e$  の条件は平衡状態に近い遅い時間スケールでの計算であった。振動周期を  $10^2 \tau_e$  と短くして様々な振幅で振動 Shear を加えた計算例が図 2 である。振動振幅が小さい時、絡み合い点数に大きな変化はないが、振幅が大きくなると、そのせん断速度に応じて絡み合い数を変化させた。

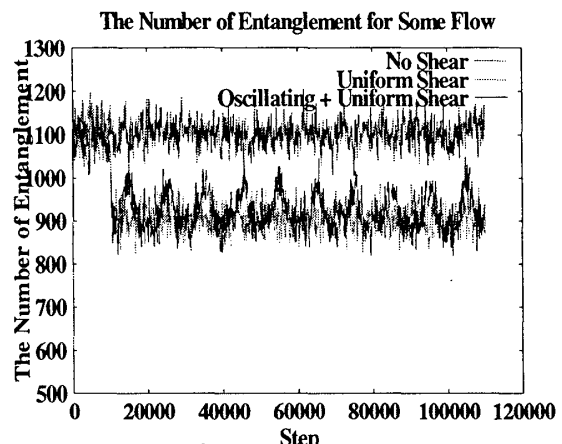


図 1: さまざまな流れ場での絡み合い点の変化の様子。(実線: 流れ場なし, 点線: 均一 Shear, 破線: 振動 Shear, 縦軸絡み合い総数、横軸時間:  $\times \tau_e$ )

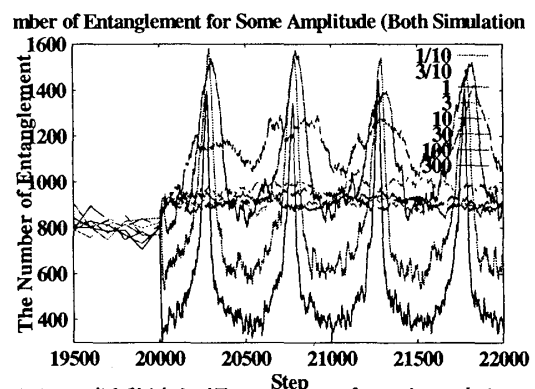


図 2: 振動流れ場での絡み合い点の変化の様子。(各線: 様々な流れ場、縦軸絡み合い総数、横軸時間:  $\times \tau_e$ 。周期  $10^2 \tau_e$ )

## 4. 考察

以上、既存の PASTA での計算にて絡み合いの流れ依存性を調べたが、これは、振動数に依存して、特異的に絡み合い状態がほどけたり、逆に増えたり(図 6)しないことを示す。想定する系によっては、これとは異なる振る舞いをする可能性もある。絡み合いが、ある振動数領域で、消滅するが、生成しない(またはその逆)である。今までの Dual Slip-Link モデルを用いた理論のみでは不十分であると思われ、実際の系で実現可能か探るべく、仮定を導入した計算を行った。具体的には、

1. 絡み合いをほどく確率と生ずる確立がまったく同等である。
2. 流れ場の下でランダムコイル状態からはずれた高分子鎖の場合、絡み合い点間分子量を平衡下での値を用いるのはおかしい？

以上の仮定を用い、再度シミュレータを構築し、その絡み合いの挙動を調べた。仮定 1. に対しては、絡み合いの生ずる確立をランダムに 1/10 する変更を、仮定 2. は、非平衡状態の絡み合い点間分子量を平衡値の量を用いず、その流れ状態でリアルタイムに算出される値を用いた。

図 3 が計算結果である。流れ場のない時に平衡絡み合い数に多少の差があるが、振動流れ場中での振る舞いには定性的な違いが見られなかった。この傾向は調べた範囲の振動数、振幅でも同様であった。仮定 1 に関しては、平衡下での絡み合い点間分子量が一定のため、絡み合いがほどけるタイムスケールと絡み合いが生成するタイムスケールが異なるだけで平衡値が変わらなかった可能性が大きい。仮定 2 については未解決である。現在、実際の流れでの絡み合い状態について、実験的に測定可能か検討中であり、今後これらと比較予定である。また実際の流れ場での絡み合いの様子について、成形機内の流体解析との練成計算を計画している。

## 5. 謝辞

本研究は、経済産業省産業技術総合研究所の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が(財)化学技術戦略推進機構(JCII)に委託した大学連携形産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム(通称「土井プロ」)」の成果物である OCTA システムを用いて、JCII 材料ナノテクノロジープログラム精密高分子技術プロジェクト高強度繊維グループ研究体制の委託研究として行われたものである。

## 参考文献

- [1] J.-I. Takimoto, H. Tasaki, and M. Doi, Polym. Preprints Jpn. **49**, 2512 (2000).
- [2] D. W. Mead, R. G. Larson, and M. Doi, Macromolecules **31**, 7895 (1998)

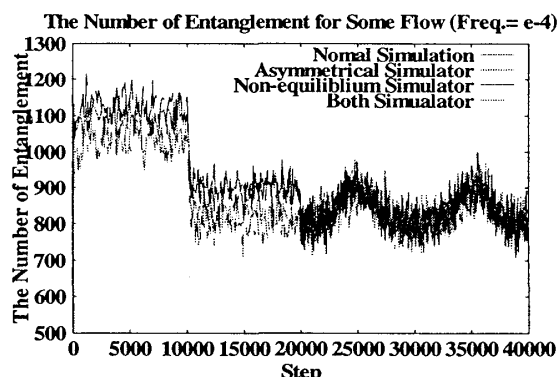


図 3: 2 種類の仮説を用いたシミュレーション結果。(実線: オリジナルモデル、点線: 仮定 1、破線: 仮定 2、二重破線: 両モデル)