

流動による高分子鎖絡み合い構造制御のシミュレーション並びに理論解析

黒田 明義¹ 山形大学大学院ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
 小山 清人 山形大学工学部機能高分子工学科

1. 緒言

近年、繊維業界など、高付加価値材料として高強度材料に対する要望が大きい。我々は高強度化の実現を目指し、流動による絡み合い制御による紡糸過程での高結晶化に着目し、その可能性について解析を行った。ここでは、最終的に高強度化を実現しうる口金などの設計を目指し、シミュレーション並びに理論による基礎解析を行った。

2. 計算手法並びに計算結果

手法としては、JCII により名古屋大学にて開発された OCTA システムのうち高分子の絡み合い状態の粘弾性特性解析に適したシミュレータ PASTA[1] による解析を行った。このシミュレータは、高分子鎖大変形の絡み合い挙動を Dual Slip-Link[2] を置くことで計算を行っており、Mead-Larson-Doi らにより、詳しくその振る舞いが調べられている。

まず加速せん断流動下での高分子鎖の絡み合いの振る舞いを調べた[図 1]。絡み合いは、Slip-Link として表現されるためその Link を数えることで見積もった。これによると、高分子鎖の絡み合い数は、せん断速度と共に減少するのが分かる。一般に、この現象は大変形における絡み合い形状の回復のための緩和時間(最大緩和時間)がせん断速度に追いつけないことによるものと考えられている。更に図を詳しく見ると、せん断速度 0 の極限で絡み合い数に飛びがあることも分かる。この絡み合い数の飛びは分子内の絡み合いの数が 10 個程度以上の十分絡み合っている分子にて観測することが出来、分子量が大きくなるほど、その飛びも大きくなる事が分かる。

3. 解析

次に以上の現象の理論による解析を試みた。Mead-Larson-Doi 理論によると Dual Slip-Link モデルで記述される系は、以下の様に確立的に緩和の形で記述でき、

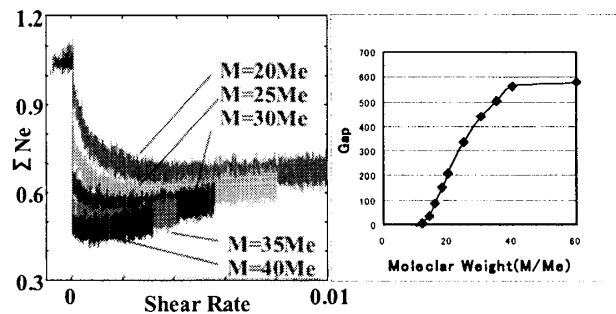


図 1 左図はせん断速度[$\dot{\gamma}$]を増やした時の絡み合い数。右図は絡み合い数に観測された飛びの大きさを分子量に対してプロット。

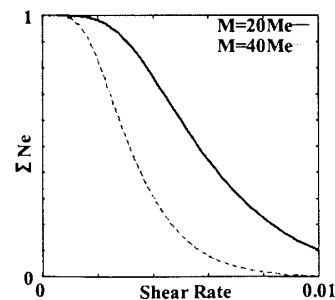


図 2 Mead-Larson-Doi による緩和型方程式系(1)を用いて評価したせん断速度に対する絡み合い数の変化。

¹ kro@yz.yamagata-u.ac.jp

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(t, t')}{\partial t} &= \left[-\frac{1}{\lambda^2 \tau_d} - f(\lambda)(\kappa : \mathbf{S} - \frac{\dot{\lambda}}{\lambda}) \right] P(t, t') \\ \mathbf{S} &= \int_{-\infty}^{t'} dt' \left(\frac{\partial}{\partial t'} P(t - t') \right) \mathbf{Q}(\mathbf{E}(t, t')) \\ \dot{\lambda} &= \lambda \kappa : \mathbf{S} - \frac{1}{\tau_R} (\lambda - 1) - \frac{1}{2} (\kappa : \mathbf{S} - \frac{\dot{\lambda}}{\lambda}) (\lambda - 1) \quad (1) \\ \sigma &= 5 G_N^0 \lambda^2 \mathbf{S} \\ \mathbf{Q} &\equiv \left\langle \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}' \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}'}{|\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}'|^2} \right\rangle \end{aligned}$$

と記述される。ここで λ は規格化された高分子鎖の全長で、 \mathbf{S} は \mathbf{Q} テンソルと生存確率 P で記述された高分子の丸さを現す方向テンソルである。絡み合いの数を評価するためには、全長の他に Dual Slip-Link 間の距離、つまりセグメント長 l を知る必要がある。この長さは、絡み合い生成消滅(CCR)に伴う緩和は起こり得るが、全長緩和に見られる Rouse 緩和は起こりえず、式(1)の λ とほぼ同じ形で記述することが可能である。

$$\dot{l} = l \kappa : \mathbf{S} - \frac{1}{2} (\kappa : \mathbf{S} - \frac{\dot{l}}{l}) (l - 1) \quad (2)$$

以上から、せん断速度に対する絡み合い数の変化を λ/l により見積もった[図2]。この図を見ると、せん断速度上昇による絡み合い数の減少は説明できたが、絡み合い数の飛びを観測することは出来なかった。この絡み合い数の飛びは、シミュレーションによると、せん断速度の加速度を少なくすると小さくなるのが分かっており、相転移ではなく、あくまでも非平衡の現象である。もし上記のシミュレーションを十分な緩和時間の下で行えば、このようなギャップは観測されないだろう。しかしプラスチックの押出機内部では、このような十分な待ち時間をとることなく製品が生成されるので、このギャップはメルトフラクチャー現象と関係して興味深い現象であることは間違いない。

4. 考察

高分子材料は大変形時に、メモリー効果に代表される非線形粘弾性などのしばしば興味深い現象が観測される。ダブルステップせん断[3]などで観測される奇妙な応力応答などを考えると、絡み合い数も流れにより奇妙に振舞い得ると考えられる。しかしこれらのレオロジー測定実験で観測される応力テンソルは、式(1)からも分かる通り、主に \mathbf{S} テンソルに起因するものであり、長さによる影響は比例係数として働いている。このためか、現在シミュレーションで計算された鎖長の振る舞い自身は単純ではあるが、シミュレーションにて観測された非平衡の飛びは工業技術的に大いに役立つものと考えられる。

参考文献

- [1] J.-I. Takimoto, H. Tasaki, and M. Doi, *Polym. Preprints Jpn.* **49** (2000) 2512.
- [2] D. W. Mead, R. G. Larson, and M. Doi, *Macromolecules* **31** (1998) 7895
- [3] K. Osaki, S. Kimura, and M. Kurata, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **19** (1981) 517