

高分子系の破壊（変形・流動・剥離）における自励振動

広島大学 総合科学部 戸田 昭彦¹

1 はじめに

定常状態が不安定になり自励振動が始まる現象は、高分子の成形・加工では非常によく出くわす不安定現象である。例えば、フィルムの延伸過程におけるネック伝播の振動 [1]、溶融体押し出し過程における melt fracture [2]、繊維の紡糸過程における draw resonance [3]、ゴム引き裂き時 [4] や、粘着テープ剥離時 [5] の振動などがある。これらの現象の解明は実用的側面からも非常に重要な、古くからの問題である。今回は、非線形動力学系での定常安定解のリミットサイクルへの分岐であるとの立場から、これらの現象を紹介していく。当然のことながら、これらの系における微視的な機構は全く異なるが、共通に理解できる部分と個性が重要となる部分を区別して紹介していきたい。以下では、PETフィルムの延伸、ポリエチレン溶融体のダイ押し出し、粘着フィルムのはく離過程でみられる自励振動現象の順に紹介していく。

現象の共通点

まず、これらの自励振動におけるダイナミクスの類似点を以下に挙げる。

1. 定荷重での変形で、ある荷重域での変形速度に双安定な状態が存在し、それに伴うヒステリシスが現れる（図 1a）。
2. 定速変形に必要な荷重が、変形速度に対してN字形の依存性を示す。すなわち、高速になるほど小さな荷重で済む速度域が存在する（図 1b）。
3. この負の傾きの速度域で自励振動が現れる。
4. ただし、系全体の堅さ（バネ定数）が十分堅ければ、定常変形は安定であり自励振動は現れない。（図 1c）

以上の現象は、反応・拡散系における自励振動などの非線形動力学系でよく見られる特徴であり、定性的には以下のように説明される。まず、図 1b の負の傾きを持つ速度域は定荷重変形で常に不安定であるために、図 1a の定荷重変形ではヒステリシスが現れる。一方、定速変形（速度 V ）では、系全体の弾性変形の変化分のために実際の変形速度（ v ）は以下ように変化する。

¹ E-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp

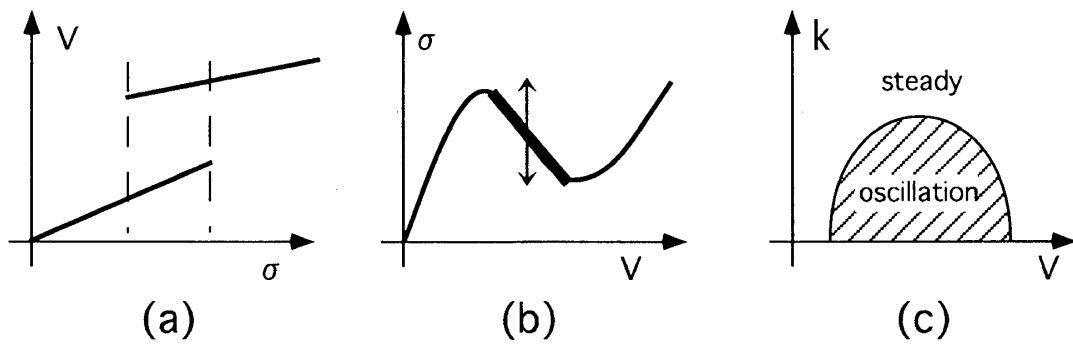


図 1: (a) constant load, (b) constant speed and (c) kinetic phase diagram

$$v + \frac{1}{k} \frac{d\sigma}{dt} = V (\text{Constant}) \quad (1)$$

ただし、 σ は応力（ないしは荷重、圧力）である。そこで、系全体の堅さ（ k ）が安定性を決定するパラメータとなり、系全体が十分に柔らかくなると定常解が不安定化し自励振動のリミットサイクルへと分岐する。

個々の物理的機構を明らかにするためには、まず定荷重変形で見られる高速・低速の定常変形モードが何故表れるのかを知る必要がある。異なる変形速度のモードでは、加えられた仕事の散逸様式に違いがある。また、二つのモードが同一荷重で共存しうるのは系の状態が荷重と変形速度だけでは決まらないためであり、状態を特徴づける新たな自由度を見つける必要がある。状態を特徴づける物理量のダイナミクスに見当がつけば、定速変形での負の傾きを持つ速度域の存在や、線形安定性解析・数値計算による定常解のリミットサイクルへの分岐の可能性が検討できる。以上の解析は、どの過程がダイナミクスを決定し、どれが副次的な現象であるのかを明らかにする上で有用になるはずである。

2 PET フィルムの冷延伸

高分子フィルムのネック延伸では、不均一降伏により試験片の一部にせん断変形が生じ、その部分にくびれができた状態が定常的に試験片の延伸方向に伝播する [1]。この過程で、いくつかの高分子では上記の負の傾きをもつ速度域が現れ、応力に鋸歯状の周期的な振動が現れる [6]。そのとき試料外観にも振動に対応した周期模様が現れる（図 2）。

このネック伝播の振動現象は、サーモ・メカニカル・カップリングによるものとして以下のように説明される。まず、ネック伝播における延伸過程はネック部で局所的に起こり、延伸時になされた仕事の大部分は熱へと転化する。ネック部の温度は局所的に最大 90℃位まで上昇しうることが知られている [7]。そこで、延伸によりなされた仕事によるネック部での温度上昇と自励振動を関係づけるのがサーモ・メカニカル・カップリングに基づく Barenblatt によるモデルである [8]。

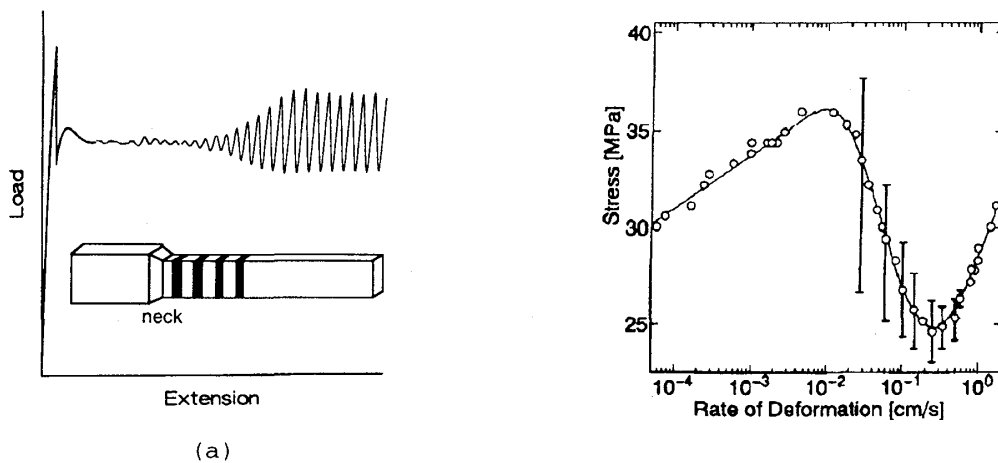


図 2: Oscillation behavior in the cold drawing of PET film with constant speed. The error bars in (b) represent the amplitude of oscillation.

このモデルでは、応力 σ 、ネック伝播速度 v に加えて、ネック部の温度 T で系の状態が決まると仮定する。ネック伝播による延伸は温度が高くなるほど起こりやすくなるのがこのように考える理由である。そこで、定荷重延伸時に温度上昇があれば、ネック部での延伸速度が加速され、ますます温度上昇が起こるという正のフィードバック機構が働きうる。また、定速延伸では高速になるほど温度が上昇し、要する荷重が低くなるような（図 1b の負の傾きの領域）状況が期待される。

応力 σ 、ネック伝播速度 v 、ネック部の温度 T の間には、以下の Eyring の速度式でうまく記述できるような依存性があることが経験的に知られている（図 3a） [1, 9]。

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \exp\left(\frac{\alpha \sigma}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 ΔF は activation free energy、 α は activation volume である。すなわち、ネック部伝播が図 3b のような 2 次元曲面上でおこることになる。

一方、ネック部での熱の収支は以下のように表される。

$$A \frac{dT}{dt} + Bv(T - T_0) = -C(T - T_0) + D\sigma v \quad (3)$$

ここで、左辺第二項はネック部が移動することによるネック部からの熱のロス、右辺第一項はネック部からの放熱、第二項は仕事による発熱をあらわす。図 4a に熱収支の定常状態を与える曲面を示す。

両曲面の交線で与えられる定常解の $\sigma - v$ 面への投影（図 4b）は確かに N 字型になり、傾きが負の領域および高速・低速のモードが存在しうることが確認できる。両モードでのネック部からの廃熱様式には、周囲への熱伝導によるのか（低速モード）、ネック部の移動によるのか（高速モード）という違いがある。すなわち、ネック伝播に由来するネック部からの熱のロス（(3) 式左辺第二項）は、ネック伝播速度が速くなると大きくなり、ある程度高速になるとネック部での

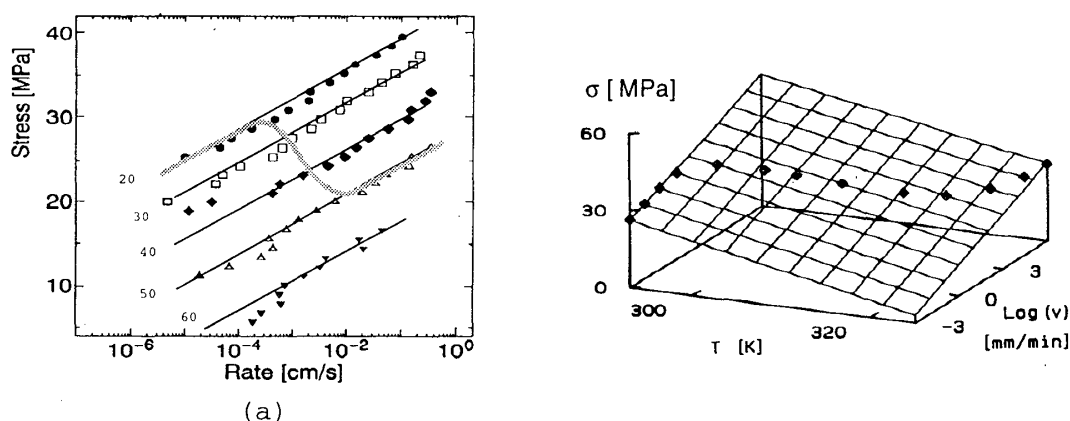


図 3: (a) Temperature dependence of σ - $\log v$ relationship in the cold drawing of PET film. (b) Plots of rate equation of Eyring's type (eq. (2)). Faint line in (a) and $\bullet$ in (b) represent the steady drawing with thermo-mechanical coupling.

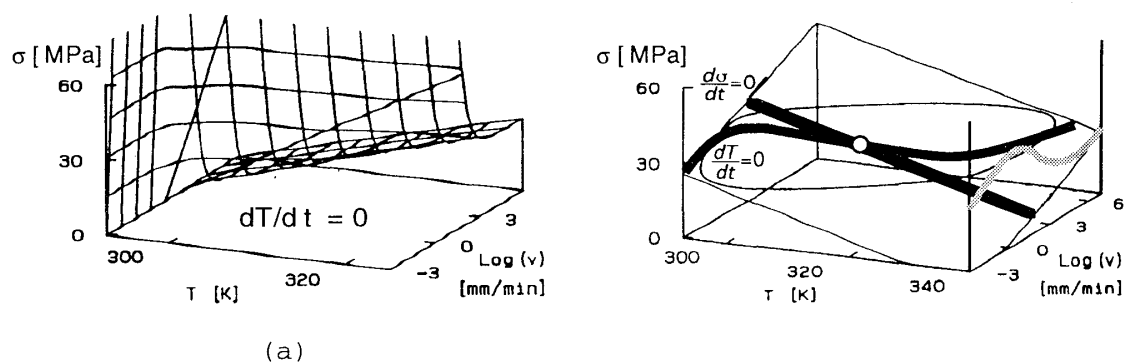


図 4: (a) Plots of steady state of eq. (3) (b) σ - and T - nullcline (thick lines) and the projection of steady state on σ - $\log v$ plane (faint line).

温度上昇が次第に抑えられるようになる。そこで、高速モードでは再びほぼ等温での延伸となり（図 3a）、高速になるほど（温度上昇のために）低荷重になるような速度域には上限がある。

負の傾きを持つ速度域での定常解の安定性については、(1)–(3) 式の線形安定性解析により判断される。定荷重延伸では常に不安定、定速延伸では系全体の堅さ (k) が安定性を決定するパラメータとなり、ある臨界値以下になると不安定化することが示される [8]。また数値計算により、不安定化した定常解はリミットサイクルへと分岐することも確認できる [10, 11]。

図 5 に σ - T 面上に投影された σ と T のヌルクラインを表す。系全体のバネ定数 k が小さい極限では (1) 式から、 σ の変化が遅くなり、自励振動は T -ヌルクラインに沿った運動として記述される。一方、臨界値近傍では、超臨界型のホップ分岐としてバネ定数の減少と共に振動の振幅は連続的に大きくなることが期待される。実際の高分子フィルムの延伸では、延伸前後の弾性率に大きな変化がない一方、延伸の進行に伴い試料の全長が長くなるので、系全体として次第に柔らかくなりバネ定数も小さくなる。そこで、図 2a のように、ある程度延伸が進行した後に

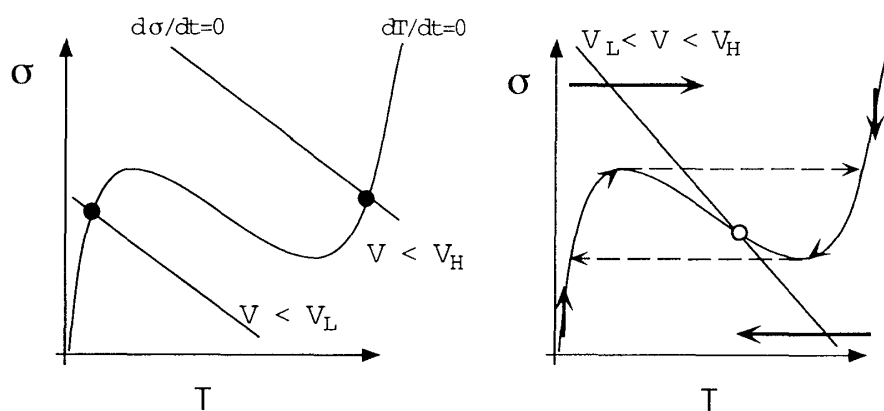


図 5: σ - and T - nullcline for the cases of stable steady state in (a) and unstable steady state in (b).

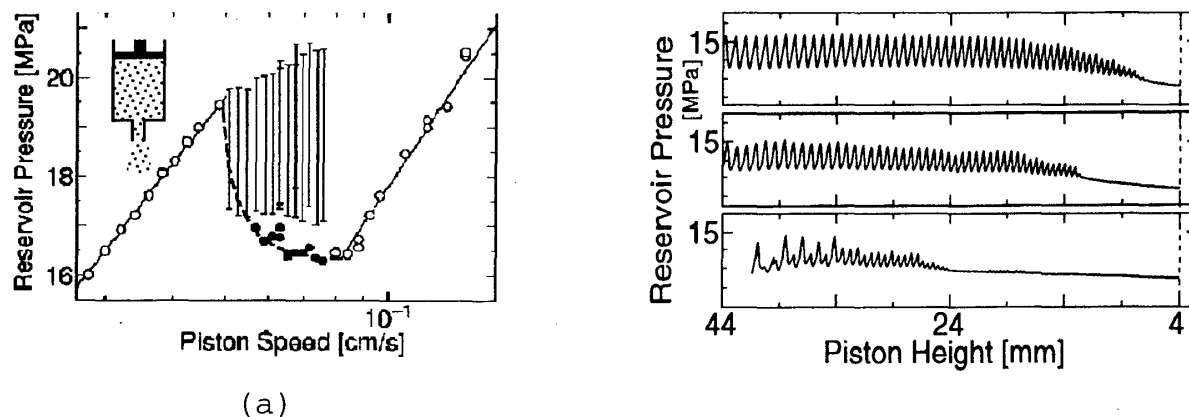


図 6: Oscillation behavior in the melt extrusion of polyethylene.

振動が成長し始める様子が実際に観察される。

3 高分子溶融体のダイ押し出し

押し出し試験機などのピストン、シリンダ、キャピラリの系で一定圧力の押し出しを行うと、高剪断応力 ($0.1 - 0.5 \text{ MPa}$) 高剪断速度 ($1 - 10^2 \text{ s}^{-1}$) 下で、臨界応力を境に流出速度が不連続的に変化する不安定現象が起こる。一定のピストン速度で押し出した場合には、臨界応力に対応する速度域で付加圧力・流出速度に自励振動が現れる (図 6a)。この際、高速側で押し出された試料の外観は非常に荒れたものになる。メルト・フラクチャーと呼ばれるこの現象は古くから知られており、表面形状制御の観点からも重要な問題であった [2]。

溶融体押し出しの場合、系全体の堅さはシリンダ内の溶融体の圧縮率とその残量で決まり、開始直後に最も柔らかいため、自励振動は押し出し開始直後に始まる。溶融体残量が減るにつれ系

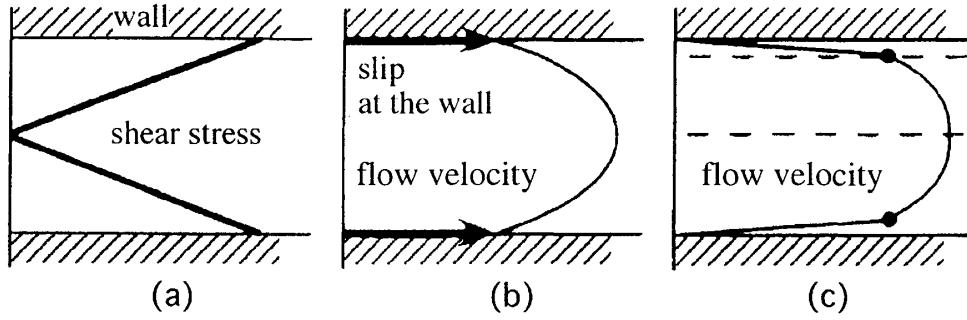


図 7: Possible mechanism of melt fracture: (b) slip of adhesion of polymer chains at the wall. (c) constitutional instability of polymer melt near the wall with higher shear rate: alignment of reptation tubes.

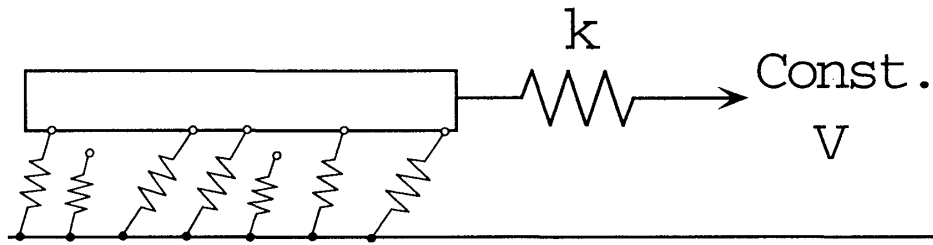


図 8: Stochastic stick-slip model of a group of springs.

は堅くなり、振動は消失する（図 6b） [12]。

これらの現象を説明しようと考えられている微視的なモデルとして、ダイ壁面での溶融体のすべり、あるいは剪断流動場下での絡み合いの解消による壁面近傍の溶融体内部でのすべりの可能性が従来から提案されている（図 7） [14]。どちらもダイ壁面近傍での現象であるため、実験的に判別するのは非常に難しい。ただ、微視的な過程がどちらであっても自励振動時に起こっていることは、個々の分子鎖による stick-slip であるといえる。このような観点から佐藤により提案されたモデル（図 8）では、荷重、押し出し速度に加えて、stick (slip) 状態の分率で系全体の状態が特定されとする。1 個の高分子鎖は分子バネで置き換えられ、多数の分子バネの集合体におけるそれぞれの分子バネの stick-slip 過程を考え、押し出し速度に依存する stick, slip 状態の寿命を導入して、各状態の分率を変数とするダイナミクスを以下のように考える [12, 13]。

$$\dot{X}_\alpha(t) = -\frac{X_\alpha(t)}{\tau_-(\kappa(t))} + \frac{X_\beta(t)}{\tau_+(\kappa(t))} \quad (4)$$

ただし、 X_α , X_β はそれぞれ stick、slip 状態の分率 ($X_\alpha(t) + X_\beta(t) = 1$)、 κ はマクロな滑り速度、 τ_- と τ_+ は stick $\rightarrow$ slip、slip $\rightarrow$ stick の緩和時間である。押し出しに必要な圧力 (σ) は stick 状態にある分子バネの弾性力 (A_α) と slip 状態での粘性力 (A_β) の和に相当する。

$$\sigma(t) = A_\alpha(\kappa(t))X_\alpha(t) + A_\beta(\kappa(t))X_\beta(t). \quad (5)$$

このモデルに基づけば、ほとんどの分子鎖が slip 状態にあり粘性によりエネルギーが散逸する高速モードと、stick 状態の分子バネが時々はずれることによりバネに蓄えられていたエネルギーが散逸する低速モードの二つのモードが期待される。stick 状態の弾性力のほうが slip 状態の粘性力よりも大きいので、定速押し出しで slip 状態の分率がたまたま増加すると、より高速になり stick 状態の寿命がますます短くなるという正のフィードバックがはたらきうる。また、定速押し出しで、より高速になると、slip 状態の分率が高くなるために、要する圧力がより低くなる（負の傾きの領域）状況が、ネック延伸におけるサーモ・メカニカル・カップリングの場合と同様に期待される。

スリップした状態の分率が一定であれば速度と力の間には当然正の相関があり、スリップした状態の分率 (X_β) が増えれば依存性は弱くなる。このような傾向から、 X_β はネック延伸における図 3 の温度 (T) と同様な役割をもっているといえる。一方、スリップ状態の分率を決定するダイナミクスに関しても、ネック伝播による温度上昇と同様の傾向にある（高速になるほど X_β は増加するが、ほぼ全ての分子バネがスリップした状態になると速度依存性がなくなる）ので、定常解はネック延伸の場合の温度 (T) の代わりに X_β をとった場合の図 4 の形状と同様になり、力と速度の N 字型の関係が説明できる。ヌルクラインに関する議論も同様で、系全体のバネ定数 (k) が十分小さいときに X_β - ヌルクラインにそった自励振動となる。実際、このモデルでの線形安定性解析・数値計算の結果はネック延伸の場合と同様な自励振動の振る舞いを予想する [12, 13]。

上記の二つの微視的なモデル（界面での真のすべり・界面近傍の溶融体内部での分子鎖同士のすべり）を直接区別できるような実験は非常に困難かもしれないが、このようなダイナミクスの温度依存性や分子量依存性の検討から有用な知見が得られるはずであり、微視的モデルの妥当性についても検証できる可能性がある。

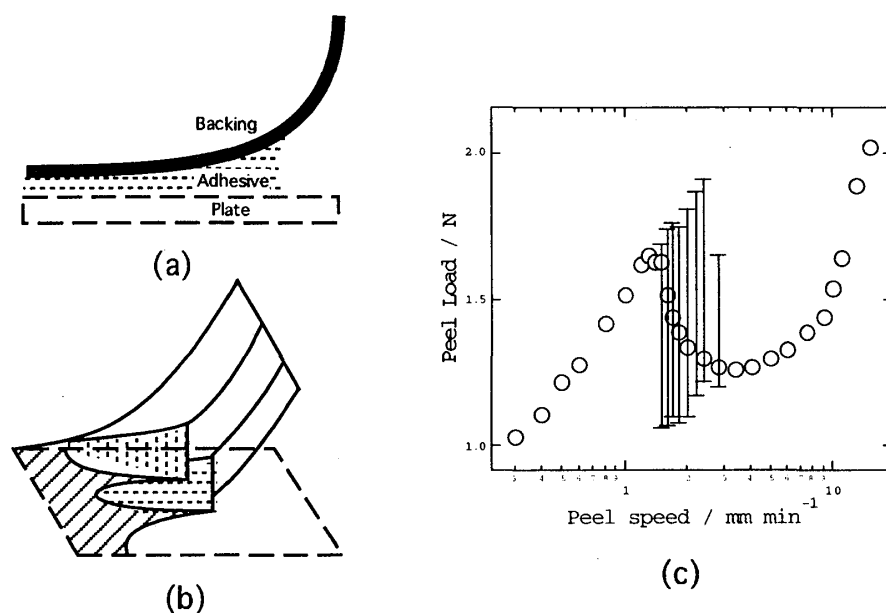


図 9: Peeling of pressure sensitive adhesive. The view from the bottom is shown in (b).

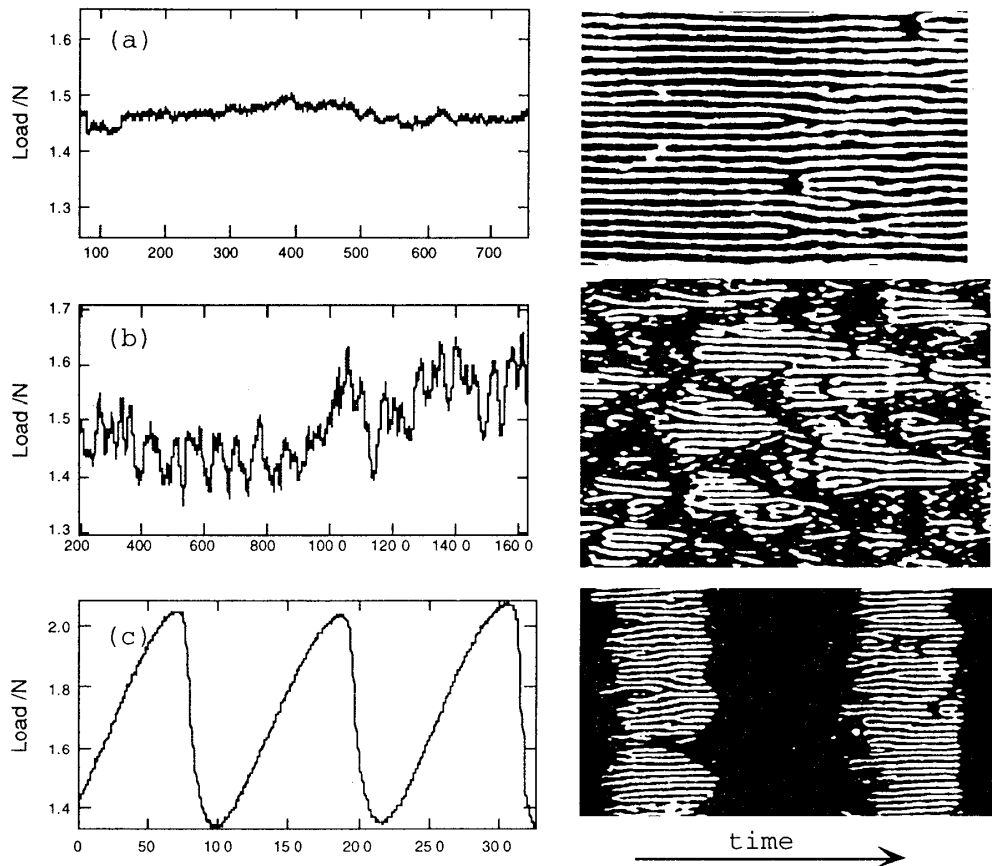


図 10: Change in applied load and the appearance remained in the peeled tape.

4 高分子粘着フィルムの剥離

ゴム系、アクリル系の架橋・非架橋粘着剤による粘着テープの剥離過程（図 9a）では 2 種類の自励振動が見られる。ひとつは日常よく経験するセロテープをはがすときのビリビリという振動で、粘着材の粘弾性的性質と関係が深いことがわかっている [15]。もうひとつの自励振動は低速で起こり、以下で述べるような興味深い時空パターンを伴う。

粘着テープの剥離先端には、図 9b のような等間隔に並んだ糸引き状のパターンが現れる。これは、界面張力と粘着材内での内圧分布によるメニスカス不安定性に由来する [16, 17]。

低速自励振動が起きる速度域での速度と力の関係は、やはり図 9c のように N 字型になり、系全体が十分に柔らかいときに負の傾きの速度域で自励振動が起きる、という点に関しては他の系の場合と同様な振る舞いを見せる。ただし、この負の傾きを持つ速度域で自励振動が起きていない状態での力の大きさは安定せず、大きく揺らぐ（図 10b）。また、剥離後に粘着テープに残ったパターンに図 10b のような三角形の領域を基本とする複雑な時空パターンが形成される。縞状の

領域が低速剥離、縞が抜けている部分が高速剥離をしている領域であり、負の傾きを持つ速度域ではこれら二つの剥離モードが共存し局所的に両モード間を遷移した結果がこのようなパターンとして見えている。

二つの剥離モードに関しては、未架橋の粘着材における低速モードでは粘着界面の破壊が起こり、高速では糸引き内部で凝集破壊がおこるというように、破壊の様式が異なることがわかっている。架橋高分子による粘着材の場合にも、同様に二つのモードが存在するが、その理由はよくわかっていない。図 10b のようなパターンは、1 次元の複素ギンツブルグ・ランダウ方程式の数値計算 [18] でも得られており、なんらかの共通する機構を類推させる。

二つの破壊モードが共存するという点は、上記の溶融体のダイ押し出しにおける分子バネのスティック・スリップ状態の共存と共通であり、(スケールは異なるであろうが) ダイ押し出しの場合にも時空パターンが期待される。これらは、これからの課題である。

5 まとめ

以上、3つの例を中心に高分子系の破壊で見られる自励振動現象について紹介した。上記の系以外にも紡糸過程での draw resonance やゴム引き裂き時の自励振動など、同様な現象が知られている。これらの系には上記のような共通した特徴があり、今回提案した系統的な研究手法を用いることが、個々の発現機構を探る上でも非常に有用であることを強調しておきたい。

最後に、佐藤勝彦氏（京大基研）及び山崎義弘氏（広大理）との有益な議論に感謝したい。

参考文献

- [1] 横堀 武夫、成澤 郁夫, 高分子材料強度学, オーム社 (1982).
- [2] S. Middleman: in *Fundamentals of Polymer Processing*, McGraw-Hill, New York, 1977 Ch. 14 and 15.
- [3] S. Kase: in *High-Speed Fiber Spinning*, A. Ziabicki and H. Kawai (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1984 Ch. 3.
- [4] A.G. Thomas, *J. Polym. Sci.* 18 (1955) 177.
- [5] 浦濱 圭彬: 日東技報 29 (1991) 1.
- [6] G.P. Andrianova, A.S. Kechekyan and V.A. Kargin, *J. Polym. Sci. A-2*, **9** (1971) 1919.
- [7] P.I. Vincent, *Polymer*, **1** (1960) 7.
- [8] G.I. Barenblatt, *Mech. Solids*, **5** (1970) 110.
- [9] 日比野 有, 京都大学理学部物理学第一教室修士論文 (1994).

- [10] A. Toda, *Polymer*, **34** (1993) 2306.
- [11] A. Toda, *Polymer*, **35** (1994) 3638.
- [12] K. Sato, A. Toda, *J. Phys. Soc. Japan*, **68** (1999) 77.
- [13] K. Sato, *Progr. Theor. Phys.*, **102** (1999) 37.
- [14] R.G. Larson, *Rheologica Acta*, **31** (1992) 213.
- [15] D. Satas: Handbook of pressure sensitive adhesive technology, Chapman & Hall / Kluwer, 1989 Ch. 5.
- [16] A.S. Argon and M. Salama, *Mater. Sci. Engin.* 23 (1976) 219.
- [17] R.J. Fields and M.F. Ashby, *Phil. Mag.* 33 (1976) 33.
- [18] 森肇、蔵本由紀, 散逸構造とカオス (岩波講座: 現代の物理学 15) , 岩波書店 (1994) 44.