

シミュレーションによる高分子レオロジーの予測

(山形大学・工学部) 滝本 淳一

【はじめに】

高分子溶融体や濃厚溶液のレオロジーは、分子鎖間の絡み合いに支配されており、物質によらない普遍的な挙動を示すことが多い。また、弱い外場でも容易に非線形を示すため、物理の立場からも興味深い研究対象である。一方、高分子材料の成形加工性は、そのレオロジーに大きく依存するので、高分子液体のレオロジーを予測することは、加工性の良い材料の分子設計を可能にするという点で、工業的にも大きな意味がある。

我々は、このような見地から、高分子液体の分子量・分子量分布や分岐構造からそのレオロジーを予測する手法の開発を進めている。現在のところ、直鎖および星型高分子についてかなりの精度での予測が可能になっている。

【シミュレーション方法】

高分子溶融体のダイナミクスを良く記述するモデルとして、Doi-Edwards の管模型⁽¹⁾がある。ここではそれをさらに抽象化した slip-link モデル⁽²⁾を用いる。このモデルでは、一本の高分子鎖は primitive path で表され、他の分子鎖との絡み合いは primitive path 上の slip-link で表される (図 1 参照)。このような分子鎖を計算機中に多数本用意するが、各分子鎖は各々自分専用の 3 次元空間中で運動する。分子鎖間の相互作用は、slip-link 間のランダムなペアリングを通してのみ取り入れられる。

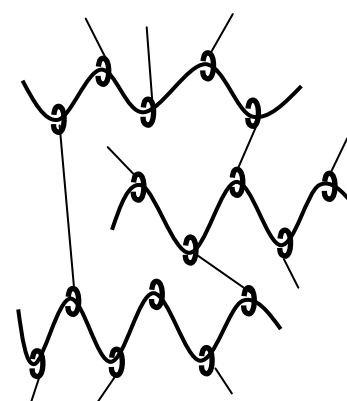


図1 slip link モデル

各分子鎖の持つ自由度は、その分子鎖上の slip-link の位置と、両末端の slip-link からはみ出した primitive path の長さ (図 2 の s_1 、 s_2) である。slip-link の位置は、試料の流動に従って移動する (アフィン変形する) と仮定する。

一方 s_1 、 s_2 はレプテーションと Contour Length Fluctuation (CLF) により変化する。レプテーションでは、 s_1 、 s_2 の一方があるランダムな長さだけ増え、他方が同じだけ減少する。CLF では s_1 、 s_2 の両方が同じだけランダムに増える (あるいは減少する)。

s_1 、 s_2 をこのように変化させた後、絡み合いの生成消滅 (Constraint Renewal: CR) を行う。すなわち、 s_i が負になったら、その末端の slip-link とそのパートナーを削除する。逆に s_i が slip-link 間の平均距離 a より長くなったら、末端に新しい slip-link を生成し、ランダムに選んだ分子鎖上にパートナーとなる slip-link も生成する。以上の過程 (アフィン変形、レプテーション、CLF、CR) を繰り返すことでシミュレーションを進める。

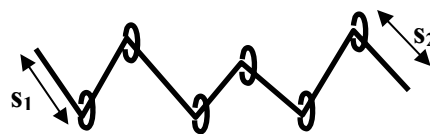


図2 primitive path

星形高分子の場合、分岐点は決して消えない slip-link とみなし、またレプテーション運動を行わない。それ以外は直鎖と同様にシミュレーションされる。このモデルでは、星形高分子のレオロジーは腕の分子量だけに依り腕の本数には依存しない。

【結果と考察】

図 3 に、単分散の直鎖および星型高分子の定常ずり粘度のシミュレーションによる予測結果を示す。ここで $Z = M/Me$ 、 M は分子鎖の分子量、 Me は絡み合い点間分子量である。星型高分子については、腕の分子量を Ma とし $Za = Ma/Me$ と定義している。ずり速度が速い領域では、直鎖・星型によらず、また分子量によらず同じ粘度になる。これは、高速流動下では、流動により絡み合いから分子鎖が引き抜かれる CCR (Convective Constraint Release)⁽³⁾ が支配的な緩和機構になることによる。CCR は直鎖・星型に同様に働き、その速度はずり速度だけで決まるからである。

図 4 は、直鎖多分散系の系について、成型加工上重要な一軸伸張粘度をシミュレーションにより予測した結果を実験と比較した例である。モデルに含まれる 2 つのパラメタ (時間スケールと応力スケール) は、線形粘弾性のシミュレーション結果を実験とあわせることであらかじめ決めているので、一軸伸張粘度はフィッティングパラメタ無しでの予測であるが、実験と良好に一致している。

【結論】

レプテーション、CLF、CR を全て取り入れ、直鎖・星型高分子の多分散系に適用可能なレオロジー予測シミュレーションの手法を開発した。さらに複雑な分岐高分子への拡張を現在おこなっている。

【参考文献】

- (1) M. Doi and S.F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press (1986)
- (2) M. Doi and J. Takimoto, *Phil. Trans. Royal Soc. London Ser.A*, **361** 641 (2003)
- (3) G. Marrucci, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **62** 279 (1996)

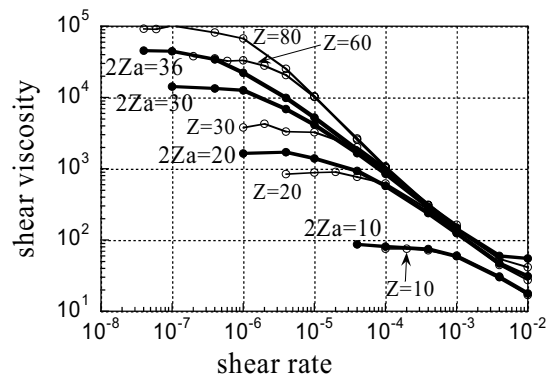


図 3 直鎖 (細線) および星型 (太線) 高分子の定常ずり粘度

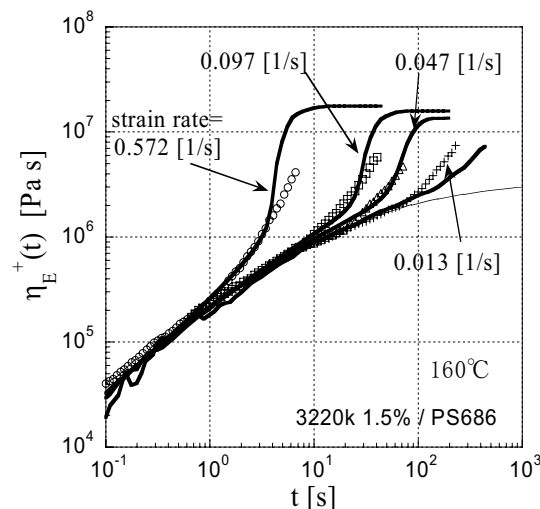


図 4 直鎖多分散系の系について、成型加工上重要な一軸伸張粘度の実験 (記号) とシミュレーション (実線) の比較