

絡み合い系の流動誘電緩和

(京大化研) 渡辺 宏

【はじめに】

絡み合い高分子のダイナミクスとレオロジーを、種々のバージョンの管モデルやシミュレーションによって記述しようとする試みが多く行われている。特に、定常ずり流動下での thinning 挙動や、定常伸長流動下での hardening (直鎖溶液系) や softening (直鎖熔融系) が現在の研究の主要対象となっている。定常ずり流動下での thinning 挙動については、Convective Constraint Release (CCR)¹⁾ 機構による配向抑制が重要とされているが、実際に、この機構に対応する高分子鎖の大規模運動の加速が起こっているかどうかは不明のまま残されている。本研究では、流動誘電緩和測定により、この加速の有無を検証し、流動下の大規模運動について考察する。

【結果と考察】

シスポリイソプレン (PI) は鎖骨格に平行な A 型双極子を持ち、その末端間ベクトル \mathbf{R} の運動が遅い誘電緩和をもたらす。直鎖 PI の平衡時の規格化誘電緩和関数 $\Phi_e(t)$ は解析的に \mathbf{R} の電場方向の成分 R_E の自己相関関数 $\Phi_R(t) = \langle R_E(t)R_E(0) \rangle / \langle R_E^2 \rangle$ に一致する。一方、定常ずり流動下では、この解析的一致は得られないが、Langevin 方程式に基づく解析などから、十分に良い近似として $\Phi_e(t) = \Phi_R(t)$ となることを見出されている²⁾。

図 1 は流動下の直鎖 PI (分子量 119 万) の 15 wt% 絡み合い溶液 (溶媒 = ブタジエン・オリゴマー) に対し、ずり勾配方向に電場を印加して測定した誘電損失 $\epsilon''(\omega)$ を示す³⁾。図 2 は図 1 に対応する誘電緩和時間 τ_e 、誘電緩和強度 $\Delta\epsilon$ 、粘度 η のずり速度 ($\dot{\gamma}$) 依存性を示す。 $\dot{\gamma}\tau_e > 1$ の非ニュートン域においても $\epsilon''(\omega)$ 、 τ_e 、 $\Delta\epsilon$ は流動に殆ど影響されず、CCR 機構が想定するような大規模運動の加速はずり勾配方向には起こっていないことが結論される。

図 3 は現時点で想定されている運動機構 (reptation, thermal-CR, CCR, constraint renewal) をすべて取り込んだ NAPLES シミュレーションの結果をデータと比較する。シミュレーションは $\Delta\epsilon$ 、 η データを良く記述するが、 τ_e については明確な不一致が観察される。この結果は、CCR で取り除かれた絡み合いが、瞬時かつ等方的に再形成され、応力には寄与しない形で流動下の鎖運動の経路の長さを一定に保っていることを示唆する。

【参考文献】

- 1) Marrucci, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **62**, 279 (1996).
- 2) Uneyama et al., *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **47**, 1039 (2009).
- 3) Watanabe et al., *Macromolecules* **35**, 8802 (2002).

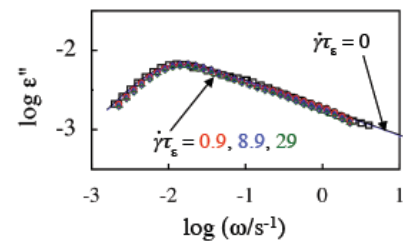


図 1 PI 溶液の流動誘電データ

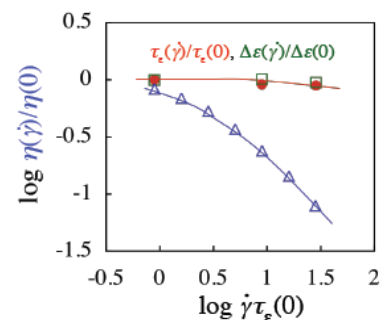


図 2 PI 溶液の流動誘電緩和時間、緩和強度、および粘度

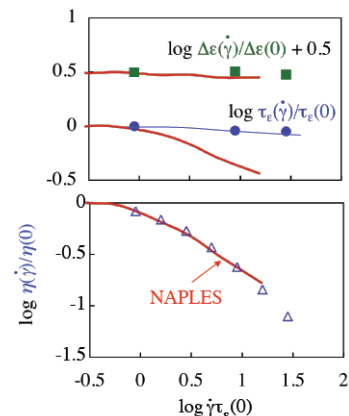


図 3 PI 溶液の流動誘電データとシミュレーション結果の比較