プリミティブチェーンネットワークシミュレーションにおける一軸、二軸、平面伸長変形下での分子伸長

Comparison of Molecular Behavior in Uniaxial, Biaxial and Planar elongation using Primitive Chain Network Simulations

（山形大院）○（正）武田敬子、（京大化研）（正）増渕雄一、
（山形大院）（正）サティーシュクマル スクマラン、（正）杉本昌隆、
（正）小山清人

Experimental data shows that different results by using same samples under different elongational methods. While experimental data for uniaxial deformation of entangled polymer melts have recently become reasonably plentiful, the same cannot be said for biaxial and planar deformations due to experimental difficulties. We have compared molecular origin behavior under uniaxial, biaxial and planar elongation in same polymer melts using the Primitive Chain Network model, originally proposed by Masubuchi et al., 2001. Assuming the decoupling expression of stress, molecular stretch, orientation and entanglement ratio are measured. The weak orientation and the loss of entanglement cancel the contribution of molecular stretch in biaxial elongation, and this causes strain softening. The entanglement ratio is almost same in uniaxial and planar elongation. Molecular stretch and orientation is slightly higher in uniaxial than in planar elongation. It is assumed that planar elongation causes strain softening in stretched direction.
Keywords: Strain hardening, Biaxial deformation, Uniaxial deformation, Planar deformation, Molecular stretch, Orientation, Entanglement ratio, strain invariants

1. 緒言

同じポリマー材料を使用して一軸、等二軸、平面伸長変形を与えた場合、異なる挙動を示すことが高橋ら[1]、西岡ら[2]により報告されている。一軸伸長では,線形粘度よりも高い伸長粘度を現すひずみ硬化性を示す場合があるが、二軸伸長ではひずみ軟化性を示す場合がある。

本研究では、プリミティブチェーンネットワーク（PCN）シミュレーション[3]を用いて高橋ら[1]が行った一軸及び二軸伸長変形の実験結果と比較し、高分子鎖のからみあい率、分子伸長、分子配向の点からひずみ硬化性の違いを議論した。また同サンプルを用いて、平面伸長のシミュレーションも行った。異なる伸長様式を比較するため、ひずみ速度は第二ひずみ不変量[4]より算出した。

2．モデル及びシミュレーション

実験に使用されたサンプルとPCNでのパラメータを表1に示す。PCNモデルの単位分子量M_0=11kDa[5]、平衡状態での平均からみあいセグメント数は、<Z>=23となる。Z23の直鎖単分散高分子で構成されるメルトについて，一軸伸長、平面伸長はHenckyひずみ4まで，等二軸伸長はHenckyひずみ3.2まで一定ひずみ速度で与えた。時間およびひずみ速度は、からみあい点の緩和時間τ_0 [5]で規格化されている。また弾性率は式(1) [5] より求めた。

$$G_0 = \rho RT / M_0 \qquad (1)$$

Table 1 Parameters of PS50124 used in the simulations

M_w	M_w/M_n	Z_0	G_0[Pa]	τ_0[s]
25*10^4	1.2	23	3.1*10^4	1.8*10^{-2}

表2に異なる伸長様式におけるひずみ速度を示す。

Table 2 Strain rate of different elongation

uniaxial	$\dot{\varepsilon}$	1.86	0.447	0.0861
planar		1.611	0.387	0.075
biaxial		0.93	0.224	0.043

3. 結果

図１に一軸伸長粘度の実験値とPCNシミュレーションの値を示す．伸長粘度の立ち上がりを定量的に再現できており、速いひずみ速度では、線形粘度より上昇するひずみ硬化性を示している。その下にPCNによる平面伸長粘度を示す。一軸伸長と比べて、ひずみ硬化性が少し弱い。次に等二軸伸長粘度を示す。最初、線形粘弾性から求めた線形粘度成長曲線（破線）にほぼ一致し、その後ひずみ速度が遅くなるに従い、若干ではあるが伸長粘度の上昇が見られるが線形粘度より下のひずみ軟化を示している。

図2, 3, 4にそれぞれ一軸、等二軸、平面伸長変形時のPCNによるからみ合い率、分子伸長率、分子配向の結果を示す。からみ合い数の減少は二

Keiko TAKEDA*, Sathish Kumar SUKUMARAN, Masataka SUGIMOTO and Kiyohito KOYAMA
Graduate School of Science and Engineering
Yamagata University, * 4-3-16, Jonan Yonezawa, 992-8510, Japan, Tel: 0238-26-3055, Fax:3411
E-mail: kei@yz.yamagata-u.ac.jp

Yuichi MASUBUCHI
Institute for Chemical Research
Kyoto University
Gokasho, Uji, 611-0011, Japan

成形加工シンポジア'12
Preprints of Seikei-Kakou Autumnal Meeting 2012
Copyright©2012 一般社団法人 プラスチック成形加工学会

軸が最も顕著で、平面、一軸はほぼ同じである。分子伸長は速いひずみ速度で等二軸が先に伸長するものの、配向の弱さがそれを打ち消している。

4. まとめ

PCNシミュレーションにより、ポリスチレンの一軸、等二軸、平面伸長粘度におけるひずみ硬化性の違いの機構を分子論的に調べた。 からみ合い個数は等二軸が最も早く減少し、分子も伸長するが、配向の弱さがそれを打ち消す事により、ひずみ軟化を生じさせる事がわかった。からみ合い個数の減少率は、一軸と平面ではほぼ同じだが、分子伸長と配向はわずかではあるが一軸の方が高い。これは平面伸長が圧縮方面での応力の弱さを生じさせていると推測される。

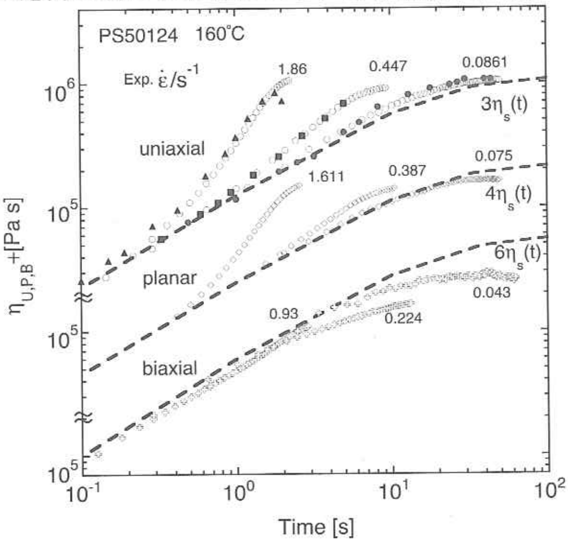

Figure 1 Time-dependent transient elongational viscosities for different strain rate under uniaxial (top), equibiaxial(middle) and planar(bottom) elongation. Experimental results(closed symbols), PCN results (open symbols).

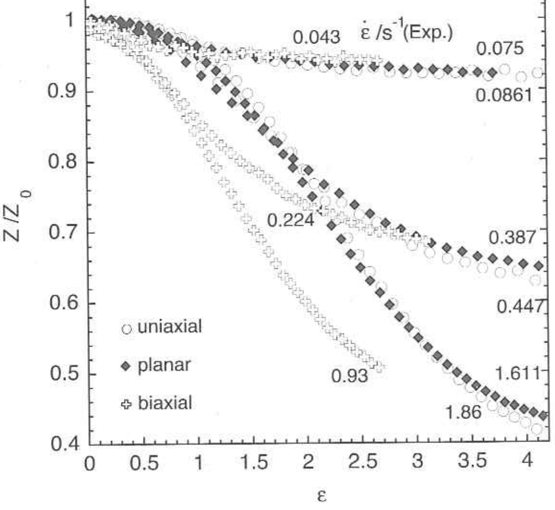

Figure 2 PCN simulation data of uniaxial, equibiaxial and planar elongational entanglement ratio vs. strain for z23 at various strain rates.

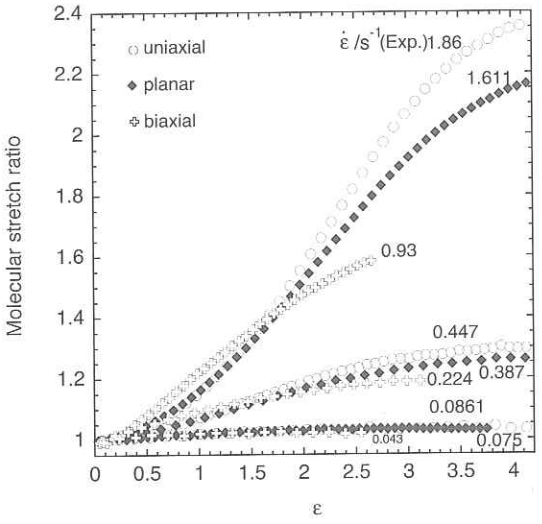

Figure 3 PCN simulation data of uniaxial, equibiaxial and planar elongational molecular stretch ratio vs. strain for z23 at various strain rates.

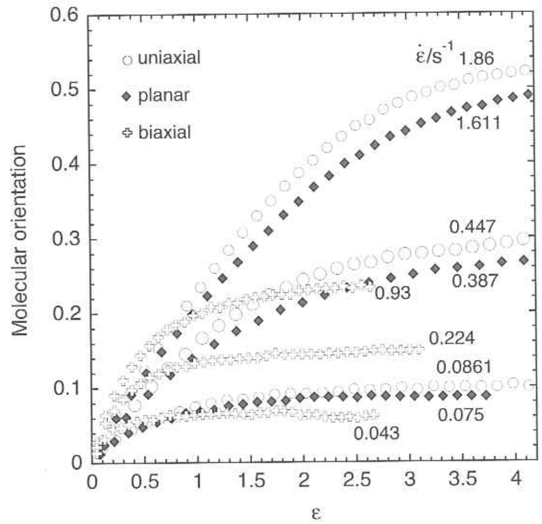

Figure 4 PCN simulation data of uniaxial, equibiaxial and planar elongational molecular orientation vs. strain for z23 at various strain rates.

参考文献

1. M. Takahashi, T. Isaki, T. Takigawa and T. Masuda, *MJ.Rheol.*, **37(5)**, 827-846 (1993)
2. A. Nishioka, M. Nishio, T. Takahashi, and K. Koyama, *J. the Soc of Rheology*, Japan, **32**, 2, 65-69 (2004)
3. Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, G. Ianniruberto, G. Marrucci, and F. Greco, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4387 (2001)
4. K. Hohenemser and W. Prager, Z. Angew. Math. Mech., 12, 216-226 (1932)
5. Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, and G. Marrucci, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 149, 87-92 (2008)
6. R. B. Bird et al., Dynamics of Polymeric Liquids, vol.1, 170-171, Wiley (1987)

成形加工シンポジア'12
Preprints of Seikei-Kakou Autumnal Meeting 2012
Copyright©2012 一般社団法人 プラスチック成形加工学会