

等二軸伸長流動下での高分子の配向/伸長による分子摩擦の低下

Friction reduction due to chain stretch and segment orientation under biaxial elongational flow

(山形大院) ○ (正) 武田敬子, (正) サティシュクマル スクマラン,
(正) 杉本昌隆, (正) 小山清人, (名古屋大) (正) 増渕雄一

We calculated the steady-state viscosity under equi-biaxial and uniaxial elongational flow using the multi-chain slip-link simulation (primitive chain network simulation) and examined friction reduction due to chain stretch and segment orientation. We used two types of the order parameter of stretch and orientation depending on the Weissenberg number based on the Rouse relaxation time (Wi_R) for biaxial elongation. One is orientation anisotropy S close to 1 (S_1) along elongational direction means almost perfectly orientated and the other S close to 1/2 ($S_{1/2}$) means half-orientated. At $Wi_R < 0.1$, there is no friction reduction both S_1 and $S_{1/2}$. At $0.1 < Wi_R < 1$, S_1 reduced friction value, and the steady-state viscosity decreased. On the other hand, $S_{1/2}$ reduced friction value same as uniaxial elongation at $1 < Wi_R$.

Keywords: Simulation, Friction reduction, Equi-biaxial deformation

1. 緒言

同じ高分子でも溶液と熔融体では、一軸伸長流動下での定常粘度に違いが出るのが知られている。速い流動場で前者は定常粘度が増加し、後者は減少する。Yaoitaら¹⁾は、この違いを分子摩擦によるものと報告した。分子摩擦は、伸長と配向により変化すると仮定し、ポリスチレン(PS)熔融体と溶液の一軸伸長流動後の応力緩和実験値から摩擦の変化率を配向秩序パラメータとして求め、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²⁾で一軸伸長変形下のPS熔融体と溶液の粘弾性を再現、実験結果を半定量的に再現した。摩擦減少は下記で表される。

$$\frac{\xi(F'_{SO})}{\xi(0)} = f_{FENE} \frac{1}{(1+\beta)^y} \left[\beta + \frac{1}{2} \{1 - \tanh \alpha (F_{SO} - F_{SO}^*)\} \right]^y \quad (1)$$

$$F'_{SO} = F_{SO} f_{FENE} \quad (2)$$

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
National Composite Center, Nagoya University
Furocho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

$$F_{SO} = \tilde{\lambda}^2 \bar{S} \quad (3)$$

ζ はセグメントの摩擦, $\zeta(0)$ は平衡化された値, f_{FENE} は FENE 因子, F_{SO} は伸長/配向秩序度, $\tilde{\lambda}$ はサブチェーンの最大伸長率で規格化された平均伸長率, \bar{S} は平均化された配向異方性を表す。

$$\bar{S} = \phi_p S \quad (4)$$

ϕ_p は高分子の体積分率, S は異方性を表す。

我々も、PCNシミュレーション²⁾を用いて、等二軸伸長流動下で、摩擦減少の効果を検討した³⁾。シミュレーションはポリスチレン熔融体の二軸伸長粘度成長を良好に再現し、その再現性に基づき定常粘度を計算した結果、速い流動速度で一軸、二軸とも摩擦減少が起こり粘度が減少した。その際使用した二軸伸長の配向の定義を下記に示す。

$$S_1 = \left(\langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \right) - 2 \langle u_x^2 \rangle \quad (5)$$

u はユニットボンドベクトル, x と y はそれぞれ伸長方向に平行と垂直を示す。次に一般的に考えられる等二軸伸長の配向を下記に示す。

$$S_{1/2} = \left(\langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \right) / 2 - \langle u_x^2 \rangle \quad (6)$$

式(6)では、最大伸長時の S の値が 1/2 となりセグメント配向の秩序パラメータも 1/2 となる。そこで最大値が 1 となる式(5)を用いた。

本研究では、前の報告で使用しなかった式(6)を加えた二つの式を使用し定常粘度での高分子

の分子摩擦の低下を観察した。

2. モデル及びシミュレーション

PCNシミュレーションは、ポリスチレンメルト (250K) の等二軸伸長粘度成長をほぼ再現し³⁾, この再現性に基づき, 定常粘度を測定, その結果をラウス緩和時間に基づくワイゼンベルグ数 Wi_R に対する分子の伸長, 配向, 摩擦減少の変化を調べた. ポリスチレンメルトは簡単のため単分散の直鎖高分子で構成されるメルトとし, 平衡基準弾性率 $G_0 = \nu kT$ (ν : からみあい点数密度) で表される応力とからみあい点間の緩和時間 τ_0 ⁴⁾で規格化された時間およびひずみ速度を使用した. 平衡状態での平均からみあいセグメント数 $\langle Z \rangle = 23$ は, 分子量をPCNモデルの単位分子量 $M_0 = 11 \text{ kDa}$ ⁷⁾で割って求めた. 一軸伸長は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. また, 定常粘度での分子の動きを解析するために下記のデカップリング式を用いた.

$$\sigma \approx \left(\frac{Z}{Z_0} \right) f_{FENE} \tilde{\lambda}^2 S \quad (7)$$

Z は平均からみ合い数, Z_0 は平衡化時の値, f_{FENE} はFENE因子を表す.

3. 結果

図1にラウス緩和時間に基づくワイゼンベルグ数 Wi_R に対する(上から)定常粘度の減少率, 配向, 伸長率, 摩擦減少率を示す.

$Wi_R < 0.1$ の時, $S_1 > S_{1/2}$ となるものの S の違いによる摩擦減少は見られなかった.

$0.1 < Wi_R < 1$ の時, S_1 の伸長率が一軸伸長よりも高い値を示すものの, 配向が1に近づき, 摩擦が減少し始め, 粘度も減少した. $S_{1/2}$ は配向が S_1 よりも弱い, 伸長率が S_1 及び一軸伸長よりも高くなり, 摩擦減少と粘度の減少を抑えた.

$Wi_R \geq 1$ の時, 摩擦減少を考慮しない場合, 分子は伸長し, 粘度は上昇する(点線). 考慮した場合は分子の伸長が抑えられ, 粘度は Wi_R の増加に伴い, 減少した(実線). $S_{1/2}$ は一軸伸長と同じ Wi_R 値で摩擦が減少した. 一軸伸長では, 配向と伸長が同時期に上昇すると摩擦減少を抑え, 粘度の減少が起きず, 二軸伸長で, S_1 では, 配向の飽和状態が $S_{1/2}$ よりも早い時期に起こるため, 配向と伸長が同時期に成長することができず, 摩擦減少につながっていると考えられる. $S_{1/2}$ は, S_1 より分子が伸長

し, 摩擦減少を抑え, 一軸伸長と同時期に摩擦減少した.

4. 結言

等二軸伸長流動下で2種類の配向の定義(完全配向に近い式とその1/2の式)を使用し, 単分散ポリスチレン溶融体の定常粘度をPCNシミュレーションで計算した. その結果よりデカップリング式を用いて抜き出した伸長, 配向, 摩擦減少を比較した. ラウス緩和時間に基づくワイゼンベルグ数を Wi_R として, $Wi_R < 0.1$ の時, 摩擦減少に違いは見られなかった. $0.1 < Wi_R < 1$ で S_1 は摩擦減少が起これ, 粘度も減少した. $Wi_R \geq 1$ で $S_{1/2}$ と一軸伸長の摩擦減少が起これ, 粘度が減少した. このことから配向の定義による違いは摩擦減少の開始時期の違いとなることがわかった.

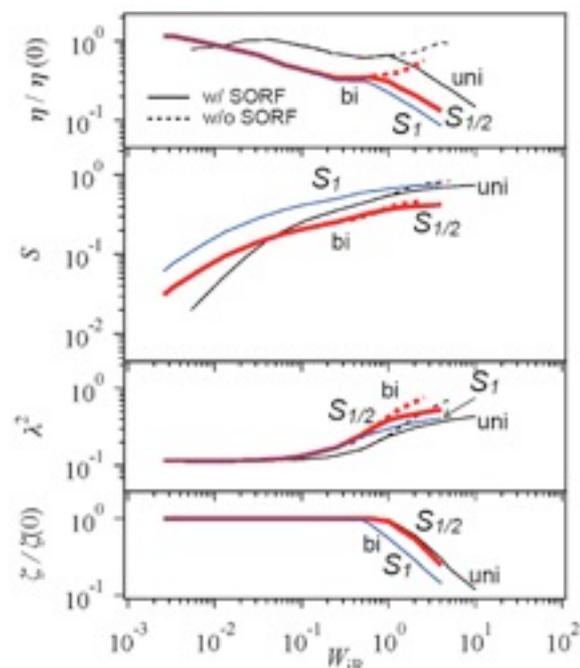


Figure 1 Steady state values for the reduced viscosity, orientation, squared reduced stretch and reduced friction for PS 250k Melt from top to bottom. The viscosity and friction are reduced with respect to the equilibrium values. The stretch is normalized by the maximum stretch. Thin curves ($S_{1/2}$) and thin curves (uni) are for biaxial and uniaxial deformations, respectively. Thin curves (S_1) are for biaxial deformations with definition of Eq. 5. Bold curves ($S_{1/2}$) are for biaxial deformations with definition of Eq. 6. Solid and dotted curves are for the results with and without friction reduction.

参考文献

- 1) Yaoita T, Isaki T, Masubuchi Y, Watanabe H, Ianniruberto G, Marrucci G, *Macromolecules*, **45**, 2773 (2012)
- 2) Masubuchi Y, Takimoto J-I, Koyama K, Ianniruberto G, Marrucci G, Greco F, *J Chem Phys*, **115**, 4387 (2001)
- 3) Takeda K, Sukumaran SK, Sugimoto M, Koyama K, Masubuchi Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **43**, 63 (2015)
- 4) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *J Nonnewton Fluid Mech*, **149**, 87 (2008)