

## 論文内容要旨（和文）

氏名 武田 敬子



論文題目 The behavior of entangled polymer melts under fast elongational flow using molecular simulations

(分子シミュレーションを用いたからみ合い高分子溶融体の高速伸長流動挙動

成形加工では高速流動で、大きな伸長変形が与えられるため、非線形粘弹性を評価することが重要である。また成形法によって、伸長流動の与えられ方が違い、装置の中の流れはせん断流動が支配的で、ブロー成形や、フィルム成形のように装置外で樹脂そのものを成形する場合には、伸長流動が支配的となる。代表的な様式に、一軸、等二軸、平面伸長流動が挙げられる。1960年代にレオメータ装置が開発されてから、一軸伸長粘度を計測し、成形加工を評価する方法が確立してきた。等二軸、平面伸長流動については、実験が難しく、研究例も少ない。しかし、同じ材料を使用しても、一軸伸長と等二軸伸長では、非線形挙動が大きく異なることが報告されている。伸長様式によって分子鎖の挙動が異なるためとされているが実験では分子レベルの挙動が直接にはわからず、高速伸長流動場での粘弹性測定も難しい。そこで本研究では、粗視化分子モデルを使用し、流動様式毎の高分子液体の非線形挙動を分子論的に理解することを目的とした。

本論文は、全5章で構成される。主な内容と明らかになった点を以下に記す。

第一章では、本研究の背景である、成形加工での高速流動での非線形粘弹性に関する実験結果、及び古典理論と実験結果の不一致について既存の研究結果を引用しながら記述し、本研究の目的を述べた。

第二章では、直鎖単分散ポリスチレン(PS)溶融体の一軸伸長と等二軸伸長流動下での過渡伸長粘度と定常粘度をPCNモデルでシミュレーションを行った。等二軸伸長の過渡伸長粘度の実験結果を実験のひずみ速度範囲でPCNモデルを使用し、良好に再現した。その結果を基に実際の成形加工で生じるもっと速いひずみ速度領域で、伸長粘度をシミュレーションし、等二軸伸長においても一軸と同様に速いひずみ速度で分子鎖を十分に配向させることができれば、加工性に影響するひずみ硬化性を示す可能性を示唆した。伸長配向誘起の摩擦減少(SORF)効果を組み込んだPCNモデルでもこれまで一軸伸長流動下でしか行われていなかったシミュレーションを等二軸伸長流動下でも行い、定常粘度での摩擦減少を一軸伸長と同様に確認、SORFは流動様式の違いには敏感ではないことを初めて明らかにした。

第三章では、単分散系材料の第一平面伸長粘度（伸長方向）と第二平面伸長粘度（圧縮と固定方向）を PCN モデルでシミュレーションし、多分散系の実験結果ではあるが、第一平面伸長粘度ではひずみ硬化、第二平面伸長粘度ではひずみ軟化する同様の傾向を再現した。第二平面伸長粘度はラウス緩和時間に基づくワイゼンベルグ数  $W_{IR}=1$  より速いひずみ速度でも等二軸伸長のようにひずみ硬化に転じることはなかった。デカップリング式を用いて分子鎖挙動の解析を行い、第二平面伸長粘度の配向が極めて弱いことによることが要因と推測した。

第四章では、一軸伸長流動下で、PS 溶融体の低分子量のマトリクスに超高分子量成分を少量加えた二様分布系での線形粘弹性、過渡伸長粘度、定常粘度の実験結果を SORF 効果を取り入れた PCN モデルでシミュレーションし良好に再現した。さらにデカップリング式による分子鎖挙動の解析により、二様分布系が単分散系よりひずみ硬化が強く発現する機構を分子鎖の配向と伸長の寄与の観点から、次の様に説明できることを明らかにした。長鎖成分だけの単分散系では、長鎖のワイゼンベルグ数  $W_{IRL} < 1$  のひずみ速度の時、長鎖同士の伸長と配向が同時に起きることで、ひずみ硬化性に寄与するが、 $W_{IRL} \geq 1$  のひずみ速度の時、長鎖の配向が飽和し、摩擦が低減し、定常粘度が減少する。一方、二様分布系では、 $W_{IRL} < 1$  のひずみ速度では、長鎖の配向と伸長の同時成長によりひずみ硬化することは同じだが、 $W_{IRL} \geq 1$  のひずみ速度では、マトリクスの低分子量成分（短鎖）が摩擦の低減(SORF)を抑制し、長鎖の伸長を維持することで、単分散系より強いひずみ硬化性が発生し、定常粘度の減少も抑制した。

第五章では、本研究で得られた知見を総括した。

## 論文内容要旨（英文）

氏名 武田 敬子



論文題目 The behavior of entangled polymer melts under fast elongational flow using molecular simulations

This thesis aims to investigate the molecular dynamics of polymer melts under uniaxial, equibiaxial, and planar elongational flows via primitive chain network simulation.

In Chapter 1 describe the purpose and background of the research citing references.

In Chapter 2, the experimental results of transient equibiaxial elongational viscosity of linear monodisperse polystyrene (PS) melts were reproduced well using the PCN model within the experimental strain rate range. Based on this, we simulated the elongational viscosity in more faster strain rate that occurs in polymer processing. If the molecular chains can be sufficiently oriented at the same as uniaxial, strain hardening may be occurred. For the first time, it was clarified that SORF is not sensitive to differences in flow methods.

Chapter 3 investigates the first planar elongational viscosities ( $\eta_{p1}$ ) in the stretching direction and the second planar elongational viscosities ( $\eta_{p2}$ ) in the compression and fixed direction. PCN simulation reproduced the experimental results  $\eta_{p1}$  showed strain hardening, whereas  $\eta_{p2}$  showed strain softening with monodisperse melts, although the experiments used bidisperse melts.

In Chapter 4, Strain hardening behavior of bidisperse of polymer melts under uniaxial elongation was investigated. The PCN simulation reasonably reproduced linear viscoelasticity and transient and steady uniaxial elongational viscosities for the experimental results of bidisperse polystyrene melts. The molecular analysis based on the decoupling approximation revealed for the first time that two molecular mechanisms to induce strain hardening in bidisperse blends.

Conclusions and future work are drawn in Chapter 5.

# 学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

令和 2 年 2 月 10 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 杉本 昌隆  
副査 瀧本 淳一  
副査 落合 文吾  
副査 Sukumaran, Sathish K.



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	氏名 武田 敬子		
論文題目	The behavior of entangled polymer melts under fast elongational flow using molecular simulations (分子シミュレーションを用いたからみ合い高分子溶融体の高速伸長流動挙動)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 2 年 1 月 22 日～ 令和 2 年 2 月 4 日
論文公聴会	令和 2 年 2 月 4 日	場所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター 4F406 号室
学力確認結果	合格	学力確認年月日	令和 2 年 2 月 4 日

## 学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

高分子の成形加工過程では、高速かつ大きな変形が与えられることが多いため、非線形粘弾性を示す。特に自由表面上では加工方法に応じて一軸、二軸、平面伸長変形を受ける。一軸伸長変形については、これまで多くの実験結果があり、またこれまで粗視化分子シミュレーションの発展によりそのダイナミクスの理解も進みつつあり実際の加工性向上に成功した報告もされている。しかし、二軸や平面伸長といった多軸伸長は実際の成形に多用されているにもかかわらず、実験的な再現の難しさからその理解はほとんど進んでいない。そこで本申請者は、等二軸及び平面伸長に粗視化分子モデルであるプリミティブチェインネットワーク (PCN) モデルを用いて伸長様式毎のからみ合い高分子溶融体の非線形粘弾性を検討し、分子論的に理解するため研究を行っている。等二軸、平面伸長流動下での直鎖単分散溶融体の実験結果を PCN モデルで再現することに成功し、デカップリング近似による高分子鎖挙動の解析から等二軸伸長、および平面伸長の特定の方向において特徴的なひずみ軟化挙動の原因を明らかにし、さらに実験的に再現が難しい二軸高ひずみ速度下においても高分子鎖の十分な伸長が生じることによってひずみ硬化性を示す可能性を指摘した。また、成形加工性向上につながるとされる二様分布において非線形伸長粘度挙動を良好に再現することができ、これは長鎖成分が短鎖とは独立に運動することによって長鎖の配向と伸長を同時に生じさせることに起因することを明らかにした。以上の結果は、一軸および多軸伸長流動下における高分子溶融体の非線形粘弾性を PCN モデルで再現でき、そのメカニズムを高分子鎖ダイナミクスの観点から解き明かすことができることを示しており、今後、実験的に再現が困難な変形挙動の予測や加工性を向上させるための材料設計に活かせるものと考えられる。また、本学位論文の構成は適切であり、記述は論理的で各テーマに対し明確な結論が述べられている。

上記の成果は、英語論文 2 報の掲載が決定済みで国際学会においても口頭発表を行っており、審査基準を満たしている。本論文は学術的、工業的に価値ある知見を多く含んでおり、博士論文として十分なものと認め合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

## 学力確認の結果の要旨

本学の規定に従い、口頭により本論文とそれに関連する分野に関して学力確認を行った。本学位申請者は博士に値する基礎学力と英語力を有しており、未解決の課題に対して自らの思考により実験を計画、実行した上で学術的に考察する能力を備えており、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していることから合格と判定した。