

令和7年度 卒業論文

高速せん断下における DOP 溶媒中での
ポリスチレンの分子量分布の経時変化と切断様式

名古屋大学 工学部 物理工学科
増淵研究室

082120080 岩根大和

要旨

高分子材料に熱や力学的な刺激が加わると、分子鎖の切断など分子レベルでの不可逆的な構造変化が生じることがある。これを高分子の分解と呼び、マクロな物性の変化による材料の安定性低下や、リサイクル時の障壁となるなど深刻な問題を引き起こすことが明らかになっている。

このような課題の解決を図るため、高分子の分解を対象とした様々な研究が行われてきた。本研究では特にせん断流動による力学的な高分子の分解に焦点を当て、その分解過程の経時的な観察および評価を行った。

実験においては、単分散に近いポリスチレンをフタル酸ジオクチルに溶解させた溶液を試料として用いた。回転型レオメーターを用いて高速せん断を印加した試料に対し、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて分子量分布を測定することで、せん断による分子鎖の切断挙動を観察した。その結果、せん断印加直後に急激な切断が進行し、その後は時間経過とともに切断速度が緩やかになるという経時変化の追跡に成功した。

さらに、実験で得られた分子量分布の経時変化に対し、分子鎖の midpoint 付近で選択的に切断が起こる midpoint 切断モデルを用いた数値計算による検証を試みた。その結果、本モデルによる計算結果が実験データを比較的良好に再現できることが確認され、本実験条件におけるせん断による力学的な高分子の分解が、おおよそ主鎖の midpoint 付近で生じていることが裏付けられた。

目次

要旨	1
第 1 章 諸言	4
1.1 はじめに	4
1.2 高分子の力学的切断	5
1.3 高速せん断による高分子切断	5
1.4 力学的切断における応力依存性	6
1.5 本研究の目的	8
第 2 章 実験手順	9
2.1 試料調整	9
2.2 劣化試料作成	10
2.3 分子量分布測定	10
2.4 線形粘弾性測定	11
第 3 章 実験結果および考察	12
3.1 分子量分布測定	12
3.2 分子量の経時変化	14
3.3 線形粘弾性測定結果	17
3.4 せん断による分子切断の様式	18
3.5 劣化の進行速度の減少	18
3.6 試料の緩和時間と分子量の関係	19
第 4 章 数値計算	20
4.1 分子量分布の時間発展方程式	20
4.2 中点切断モデルの検討	21
4.3 計算手法	21
4.4 結果	23
4.5 考察	24
第 5 章 結言	27
第 6 章 謝辞	28

第1章

諸言

1.1 はじめに

現代社会において、高分子材料はゴムや接着剤、包装容器から衣類に至るまで、極めて多岐にわたる用途で不可欠な役割を担っている。しかし、プラスチック製品の普及に伴い、廃棄物による環境汚染は深刻な社会問題となっており、その解決策としてリサイクルの推進が急務である [1]。

リサイクル過程において、高分子は熱や機械的ストレスによる物理化学的劣化が避けられず、分子量の低下を招く [2, 3]。一般に、こうした分子レベルでの不可逆的な構造変化は、材料のマクロな機械的特性、熱的特性、さらには光学特性に対して不可避かつ重大な変質をもたらす。したがって、多種多様な外的刺激下における高分子の物理・化学的挙動を解明することは、材料の耐用年数予測や高機能化において極めて重要な指針となる [4]。

高分子の劣化要因には光や熱など多くの因子が存在するが、本研究では力学的な作用、特に「せん断」による分子鎖の分解挙動に着目する。

1.2 高分子の力学的切断

先行研究によれば、力学的作用による高分子鎖の切断は、分子鎖の中心付近で優先的に発生する [5]。これは、流場における孤立した高分子鎖の動力学を考慮した際、分子鎖に加わる張力がその中心部に最大値として集中するためであると考えられている [6]。

この切断機構の支配因子は複雑であり、主に「伸長」と分子鎖間の「からみ合い」が考えられている [7]。分子鎖間からみ合いが存在する場合、各からみ合い点が運動の拘束点として機能する。これにより発生した張力が分子鎖の中央部に集中し、中心切断が強く促進される [8]。

本研究で用いる回転型レオメーターのような高せん断下においては、単一分子鎖の単純な伸長よりも、この「からみ合い」に起因する切断が支配的となる。なぜなら、孤立分子鎖を仮定した場合、高せん断速度下では分子の回転周期が極めて短くなり、破断に至る十分な張力が発生しにくいからである [9]。

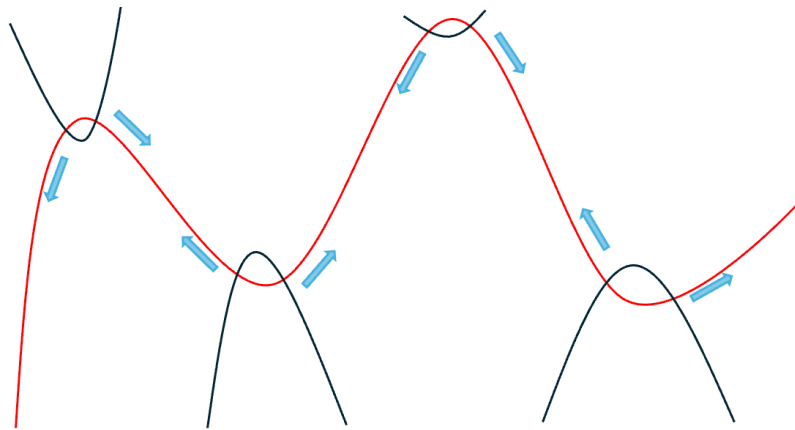


図 1.1 からみあった高分子が受ける力のイメージ図

1.3 高速せん断による高分子切断

高速せん断下における高分子鎖の切断挙動に関しては先行研究 [10] が報告されている。この研究ではポリスチレン ($M_w = 1.42 \times 10^6$) をフタル酸ジオクチルに溶解させた半希薄溶液を用い、コーン・プレート型レオメーターによるせん断流動下での鎖切断挙動が調査されている。

実験では、27°C の温度条件下において、広範囲のせん断速度およびせん断応力下での測定が行われた。切断された高分子鎖の解析にはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用い、せん断流動に伴う溶出時間の変化が評価されている。せん断履歴を与えた試料の GPC 測定結果 (溶出曲線) を以下に示す。

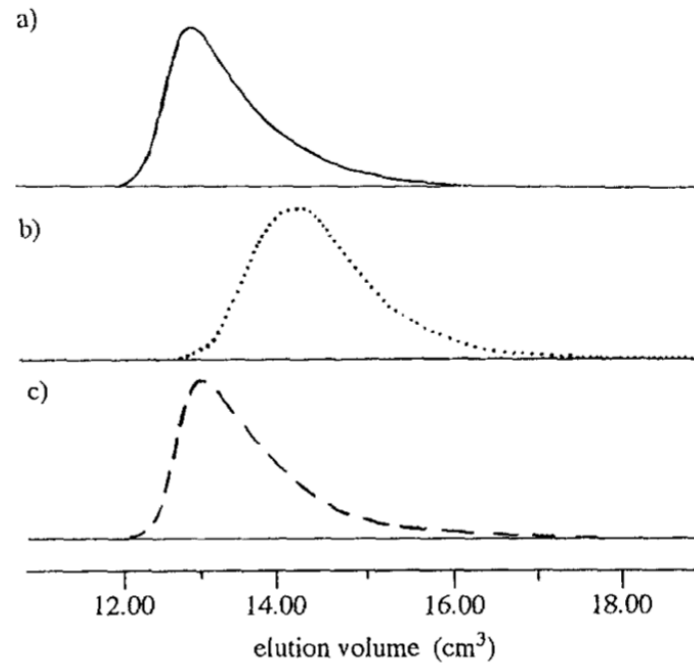


図 1.2 セン断により切断された高分子の溶出時間の変化 [10]

図 1.2 に示す GPC 溶出曲線において、横軸は溶出体積を、縦軸は濃度に由来する溶出量の強度を示している。GPC の測定原理 (二章三節参照) 上、高分子量の成分ほどカラム内を早く通過するため溶出体積は小さくなり、低分子量の成分ほど細孔に浸透するため溶出体積は大きくなる。初期試料 (曲線 a) の重量平均分子量は $M_w = 1.45 \times 10^6$ である。これに対し、濃度 5.4 wt% の溶液にせん断速度 $\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}$ の流動を与えた試料 (曲線 b) では、分子量が $M_w = 4.3 \times 10^5$ へと著しく低下し、溶出ピークも高溶出体積側へ大きくシフトしている。これは強いせん断応力により、高分子鎖の力学的な切断が生じたことを示している。

一方、濃度 3.0 wt% の溶液に $\dot{\gamma} = 380 \text{ s}^{-1}$ の流動を与えた試料 (曲線 c) では、溶出ピークの位置および形状が初期試料 (曲線 a) とほぼ完全に一致しており、初期と同等の分子量 ($M_w = 1.42 \times 10^6$) を維持している。すなわち、濃度およびせん断速度を低下させた流動条件においては、高分子の力学的な切断は生じなかったことが確認されている。

1.4 力学的切断における応力依存性

流動場において高分子鎖に作用する応力と、それに伴う力学的切断の相関については、詳細な実験的研究が報告されている [7]。Yu らは、高せん断を印加可能な自作の同軸二重円筒型粘度計を用い、層流かつ均一なせん断場における高分子溶液の劣化挙動を評価した。

実験手順として、単分散ポリスチレン (PS) およびポリイソブチレン (PIB) を溶媒に濃度 1.0 wt% で溶解させ、一定の力学的負荷を与えた後にゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて分子量分布の変化を測定している。以下はその結果である。

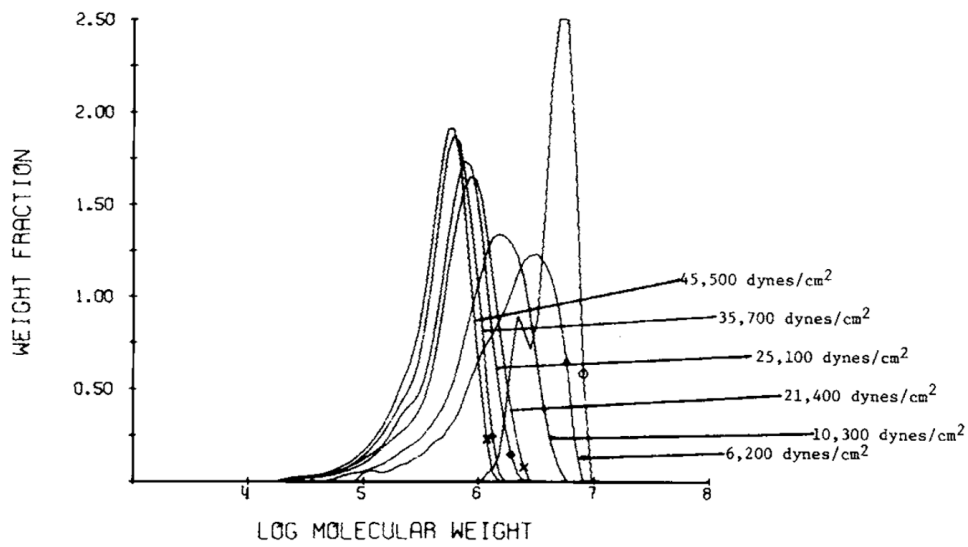


図 1.3 各せん断応力による単分散 PS の分解 [7]

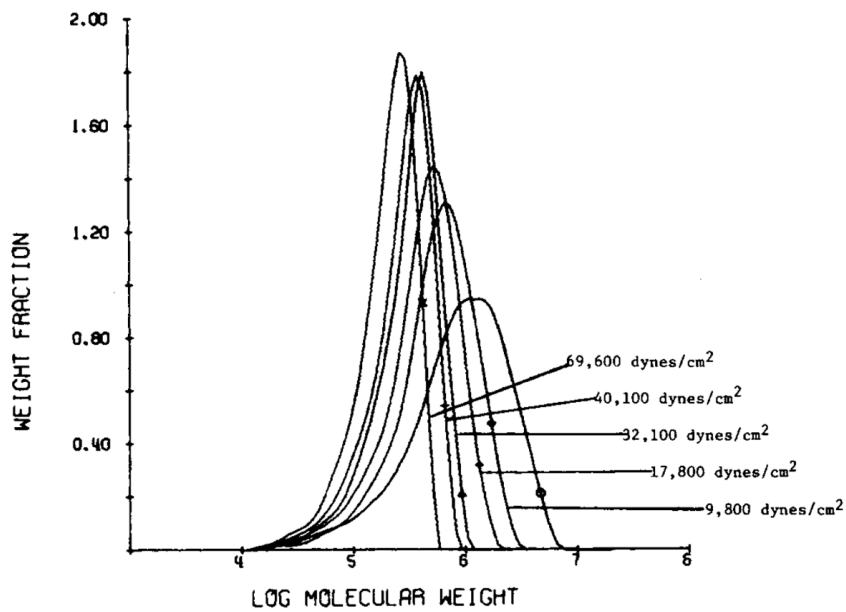


図 1.4 各せん断応力による多分散 PIB の分解 [7]

この結果から、せん断応力が大きいほど分解が大きく進行し、単分散の試料は分解により多分散の、多分散の試料は分解により単分散の分子量分布に変化していくことが見て取れる。この結果から力学的な切断の支配因子は応力であることが示唆される。

1.5 本研究の目的

従来の力学的分解に関する研究の多くは、分解が十分に進行した最終状態の評価に留まっており、分解の過渡的なプロセスを詳細に追跡した例は少ない。そこで本研究では、純粋な力学的負荷による高分子の分解が、時間の経過とともにどのように進展するのか、またせん断によって分解される高分子の切断様式がどのようなものであるのかを明らかにすることを目的とした。

第 2 章

実験手順

2.1 試料調整

実験で使用した試料を以下に示す。

ポリスチレン (TSKgel standard Polystyrene)(以下 PS) Lot No. TS-201

M_w : 685,000 [g/mol]

M_w/M_n : 1.05

入手元 : TOSOH

フタル酸ジオクチル (以下 DOP)

M_w : 390.56 [g/mol]

入手元 : nacalai tesque

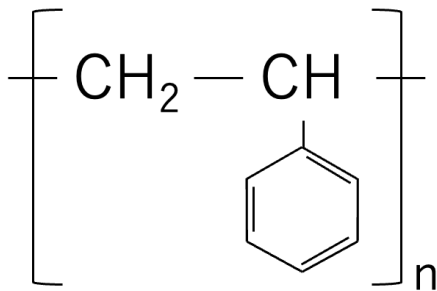


図 2.1 PS の構造式

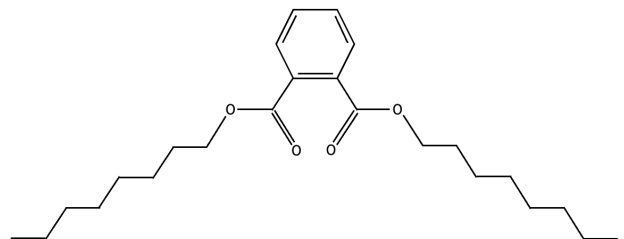


図 2.2 DOP の構造式

濃度は予備実験にて切断が確認された 10 wt% に調整した。常温において PS は DOP に非常に溶解しづらいため、スターラーを用いて、125 °C、100 rpm でおよそ二日ほど、PS が溶け切るまで攪拌した。PS 単体を THF に溶解させたものと、作成試料に対し GPC 測定を行った結果、この攪拌過程において高分子の切断は生じなかった。

2.2 劣化試料作成

2.1 で作成した試料に対し高速せん断をかけ力学的分解を引き起こした。装置には Anton Paar 社の MCR301 rheometer を使用し、測定治具は直径 25 mm の Cone Plate 治具 (CP 治具) を用いた。温度は室温を想定し 25 °C とし、せん断速度は試料が非線形領域に十分入るよう $1000s^{-1}$ 、 $2000s^{-1}$ 、 $3000s^{-1}$ に設定した。せん断は 0、3、6、9、12、15 分で印加し、せん断による分解の経時変化を追跡した。せん断印加後の試料は線形粘弾性測定用、分子量分布測定用に回収した。また、せん断印加時に溶剤トラップは使用しなかった。

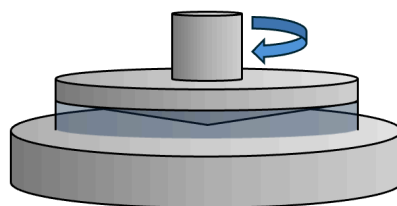


図 2.3 実験手順 2.2、2.4 に用いた装置の概念図

2.3 分子量分布測定

分子量分布は GPC 測定を用いて取得した。

GPC 測定は、図 2.4 に示したような多孔質のゲルに高分子溶液を流したときの溶出時間の違いを利用して分子量の分布を測定する手法である [11]。溶液がカラム内部を通るとき、分子量が小さい高分子ほど多孔質ゲルの内部まで到達する。この原理によって分子量が大きいほど短い時間、分子量が小さいほど長い時間をかけてカラムから溶出される。分子量があらかじめわかっている標準試料を用いて溶出時間と分子量を対応させる較正曲線を作成し、未知の分子量を推定することが可能となる。

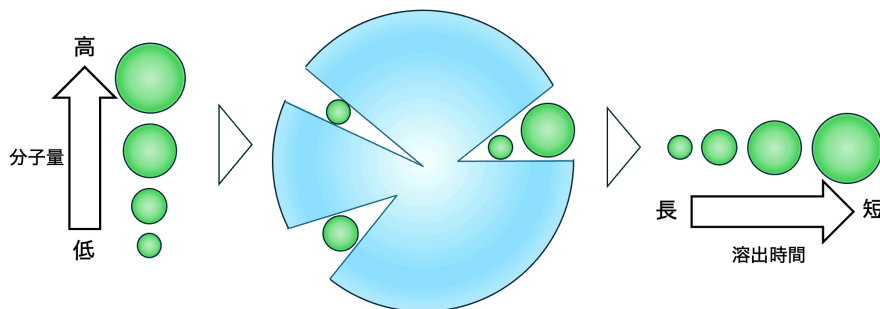


図 2.4 GPC 測定の原理

分子量分布を評価する指標として

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

$$M_w = \sum M_i W_i = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (2.2)$$

$$M_z = \frac{\sum M_i^2 W_i}{\sum M_i W_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} \quad (2.3)$$

で示される数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、 z 平均分子量 M_z がある。ここで M_i は分子量、 W_i はその分子量が占める重量分率である。数平均分子量 M_n は分子の数に重みを置き平均化した分子量、重量平均分子量 M_w は分子の重量に重みを置き平均化した分子量、 z 平均分子量 M_z は重量の重みをより大きく平均化した分子量である。

実験手順 2.3 で作成した劣化試料の分子量分布を確認するため、GPC 測定をおこなった。測定装置には島津高速流体クロマトグラフィー (HPLC) システムに Tosoh 製 G5000-HR カラムを 2 本接続したものを使用し、流速は 1 [mL/min]、カラムオープンは 40 °C に設定した。溶媒にはテトラヒドロフラン (以下 THF) を使用し、実験手順 2.3 で作成したせん断印加後の試料を THF で 0.3 wt% になるよう希釈し試料として用いた。GPC 内部での不純物による詰まりを防止するため、試料溶液は THF で希釈したのちに Anple 社製の CNW 親水性 13mm シリンジフィルター PTFE メンブレン 0.45 μ m を用いて濾過してから測定をおこなった。較正曲線の作成には shodex 社製の standard polystyrene ($M_w = 2.38 \times 10^6$, 1.39×10^6 , 5.98×10^5 , 2.70×10^5 , 1.39×10^5 , 4.51×10^4 , 1.95×10^4 , 6.32×10^3) を使用した。

2.4 線形粘弾性測定

せん断後の試料に対し、分子切断が粘弾性に与える影響を評価するために線形粘弾性測定をおこなった。測定に用いた試料はせん断をかけていないもの、 1000 s^{-1} 、 2000 s^{-1} で 15 分のせん断を印加したものをを用いた。測定に使用した装置は、劣化試料作成で用いた Anton Paar 社の MCR301 rheometer で治具も同様に図 2.3 に示した直径 25mm の CP 治具を用いた。ひずみは 0.1% とし、0.01~100 rad/s の範囲で測定をおこなった。温度は 25°C に設定した。また、 3000 s^{-1} での試料については、せん断過程での試料の飛び散りが激しく、GPC 測定の試料を回収するのみにとどまったため線形粘弾性測定はおこなうことができなかった。

第3章

実験結果および考察

3.1 分子量分布測定

横軸に分子量の対数 ($\log M$)、縦軸に重量分率 ($dW/d\log M$) をとった分子量分布曲線の経時変化を図 3.1~図 3.3 に示す。

図 3.1 (せん断速度 1000 s^{-1}) では、分解は時間とともに徐々に進行している。初期の分子量約 70 万 ($\log M \approx 5.85$) の鋭いピークが減少し、新たに約 35 万 ($\log M \approx 5.55$) の位置にピークが形成されていく様子が確認できる。このピーク位置が「元の分子量のほぼ半分」へシフトしている事実は、先行研究で指摘されている「中心切断」が支配的に起きていることを明確に示している。また、過渡期である 3 分や 6 分の曲線に着目すると、未切断の初期成分と切断後の成分が混在する分布を示している。分解速度は時間とともに減少しており、0~3 分の劇的な変化と 12~15 分の微小な変化を比較するとその差は顕著である。

図 3.2 (せん断速度 2000 s^{-1}) では、 1000 s^{-1} の条件下と比較して分解速度が顕著に増大している。3 分の時点ですでに初期ピークの大半が消失して低分子量側へのシフトが進んでおり、9 分経過時点でおおよその分解限界に達している。12~15 分にかけては、わずかに残存していた高分子量成分 (分布の右側の裾野) が遅れて分解され、分布全体が滑らかな一山に収束していく様子が確認できる。また、初期の鋭い単分散に近い分布と比較して、分解後の分布は裾野が広がり多分散化していることも見て取れる。

図 3.3 (せん断速度 3000 s^{-1}) では分解速度がさらに加速しており、わずか 6 分で分布の形状がほぼ変化しなくなり、早期に分解限界を迎えていることがわかる。

以上の 1000 s^{-1} 、 2000 s^{-1} 、 3000 s^{-1} の三条件の結果を総合すると、せん断速度 (すなわち高分子鎖に印加されるせん断応力) が大きいほど、初期の分解速度は劇的に上昇することが示された。しかし特筆すべきは、いずれのせん断速度においても、最終的に到達する分解限界の分布形状とピーク位置がほぼ一致している点である。これは、本実験の溶媒・濃度条件下において、分子量がある一定の値以下になると流場から受ける張力が結合を切断するために必要な臨界応力を下回り、それ以上の力学的切断が進行しなくなる「限界分子量」が存在することを明確に示している。

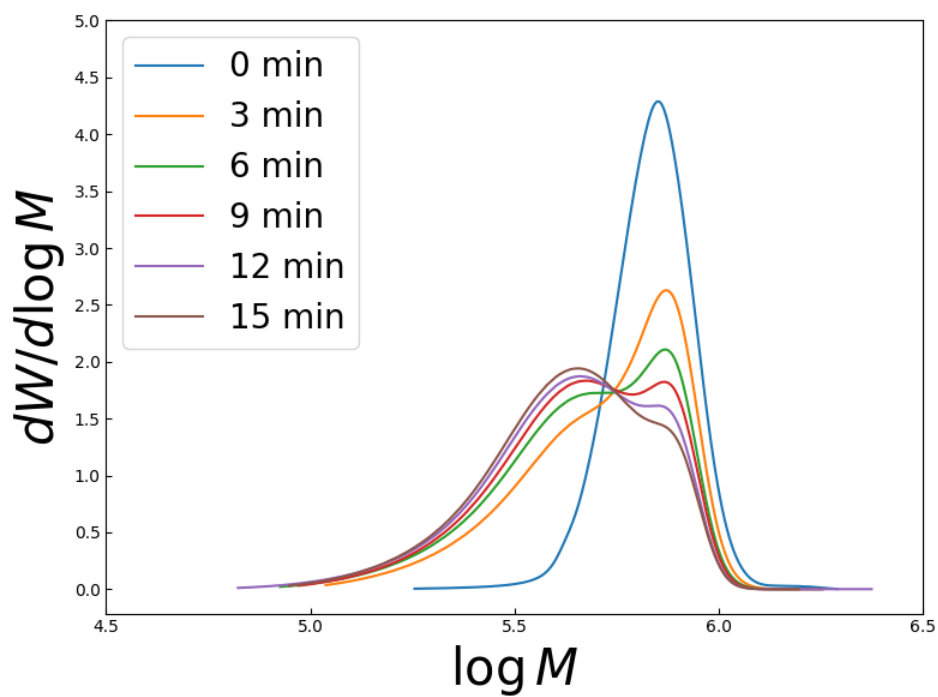


図 3.1 せん断速度 1000 s^{-1} の分子量分布の経時変化

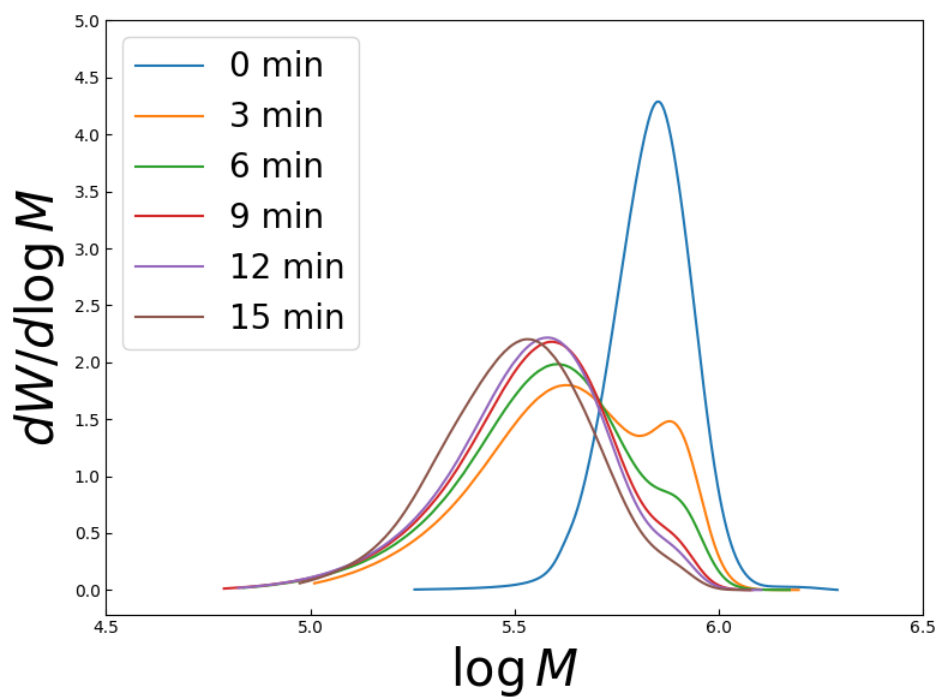


図 3.2 せん断速度 2000 s^{-1} の分子量分布の経時変化

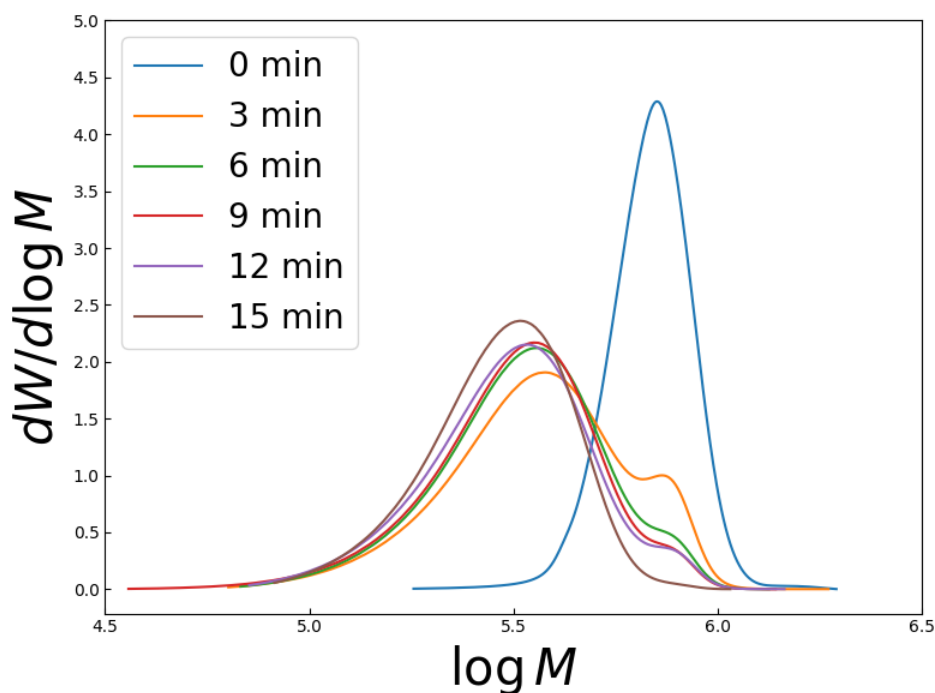


図 3.3 セン断速度 3000 s^{-1} の分子量分布の経時変化

3.2 分子量の経時変化

各せん断速度 (1000 s^{-1} , 2000 s^{-1} , 3000 s^{-1}) においてせん断を印加した際の、分子量分布より計算した数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、および z 平均分子量 M_z の経時変化をそれぞれ図 3.4、図 3.5、図 3.6 に示す。

図 3.4 に示す数平均分子量 M_n の経時変化において、 M_n はせん断初期 (0~3 分) に大きく減少し、その後は次第に変化が緩やかになっていく様子が観察された。せん断速度が大きいほど最終的な M_n の値は小さくなる傾向にあるが、せん断速度の違いによる大きな減少速度の差が見られるのは 0 分から 3 分の範囲に限られ、それ以降ほどのせん断速度においても顕著な変化は見られず、一定値 (限界分子量) に近づいていることがわかる。

次に、図 3.5 に示す重量平均分子量 M_w の経時変化について述べる。 M_w の変化も M_n と同様に、初期に分解が大きく進行し、その後は徐々に減少が緩やかになる傾向を示した。しかし、せん断速度の違いによるグラフの形状に着目すると、 1000 s^{-1} では 15 分付近でほぼ分解の限界に達しているように見えるのに対し、 2000 s^{-1} および 3000 s^{-1} では 15 分経過時点でもまだ減少傾向が続いており、さらなる分解の余地が残っていることが推察される。

さらに、図 3.6 に示す z 平均分子量 M_z の経時変化を確認する。高分子量成分の寄与を強く反映する M_z は、 M_n や M_w と比較して初期の急激な減少がやや穏やかであることがわかる。特筆すべき点として、せん断速度の違いによるプロットの差が M_n や M_w よりも顕著に現れていることが挙げられる。特に、せん断印加時間が長くなるにつれて 1000 s^{-1} と 2000 s^{-1} および 3000 s^{-1} のプロット間の開きは大きくなっており、高せん断速度であるほど、長時間にわたって高分子量成分の選択的な切断が継続していることが示唆される。

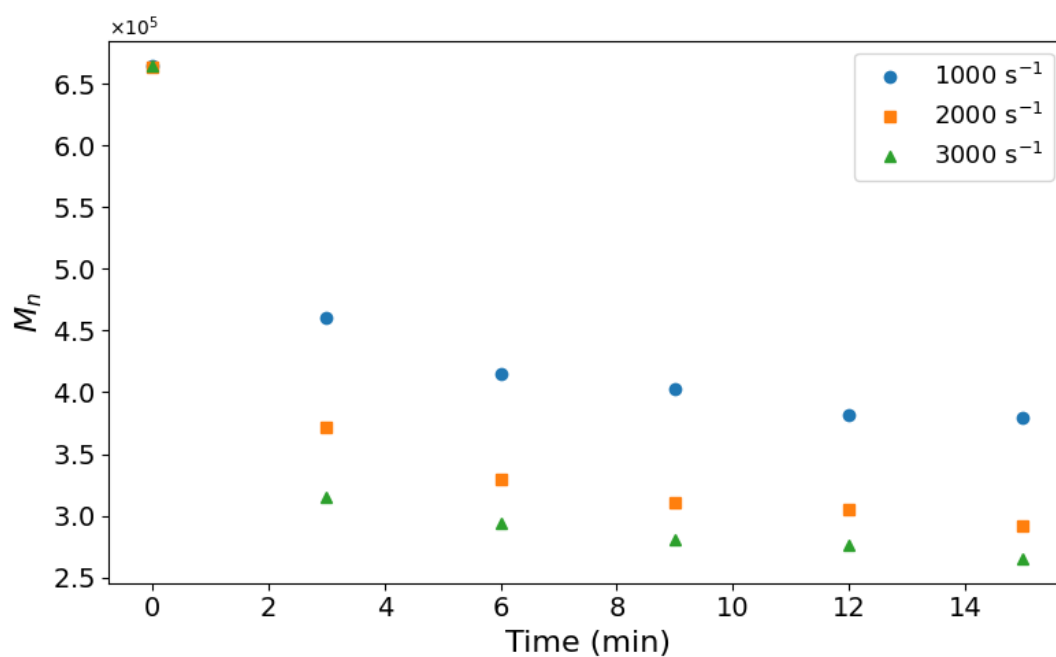


図 3.4 セン断印加時間増加に伴う M_n の経時変化

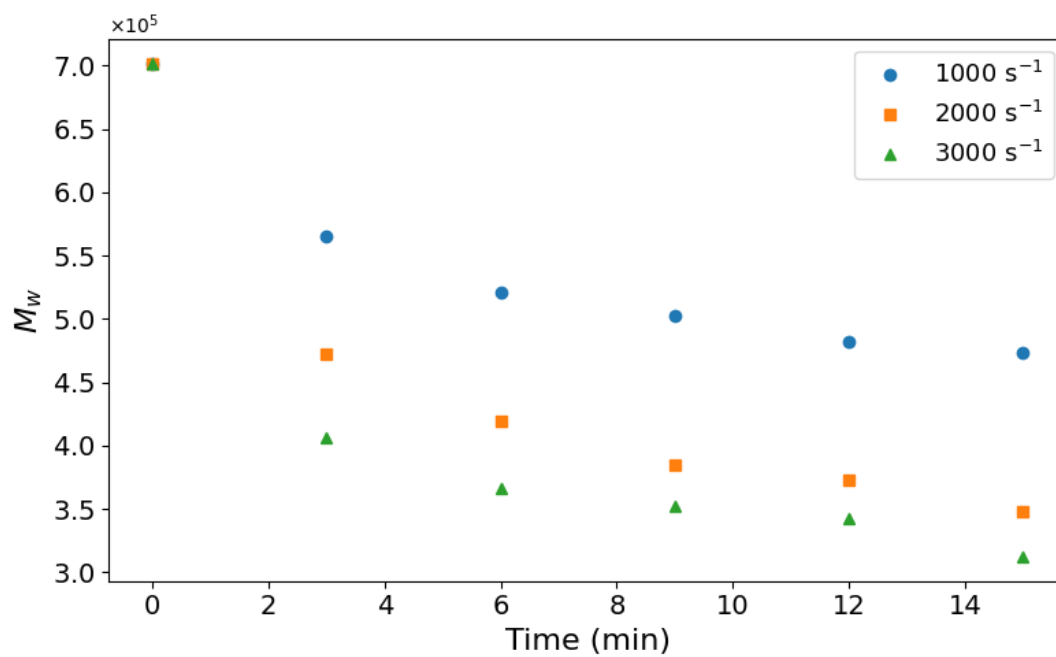
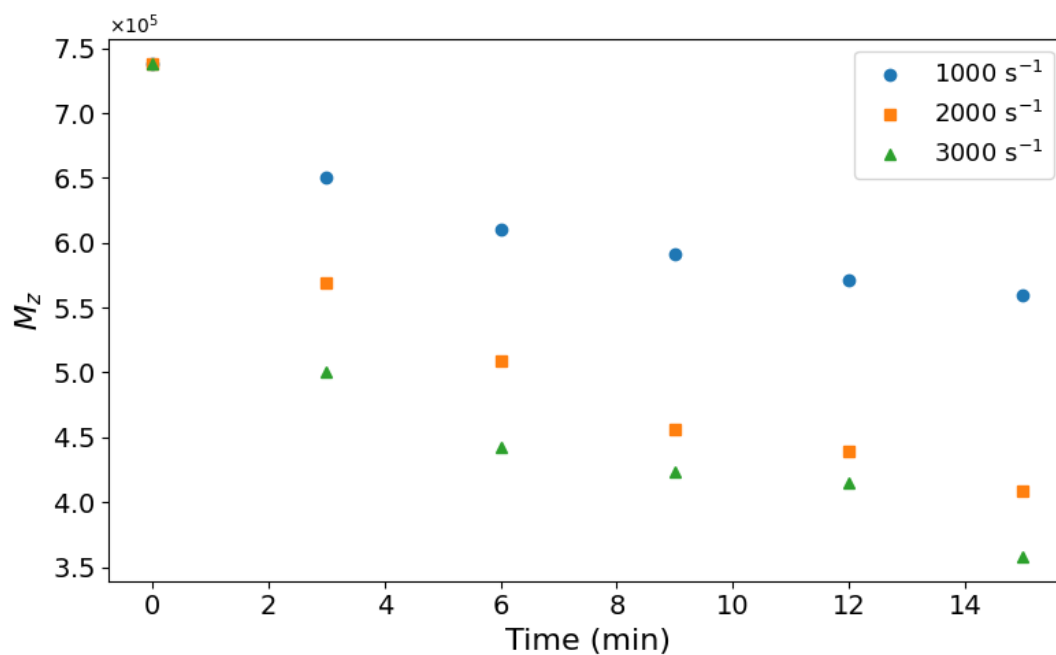


図 3.5 セン断印加時間増加に伴う M_w の経時変化

図 3.6 セン断印加時間増加に伴う M_z の経時変化

これらの結果を総括すると、せん断による分子鎖の切断は、まず初期に全体的な鎖の切断が急激に進行するが、その後は「より長い分子鎖」が選択的に流動場の応力を受けて切断され続けるため、高分子量成分を反映する M_w や M_z において、せん断速度や時間の依存性がより長く、顕著に現れたと考えられる。

3.3 線形粘弾性測定結果

図 3.7 は、初期試料および各せん断速度 (1000 s^{-1} 、 2000 s^{-1}) の各せん断速度で 15 分間のせん断を印加した後の試料における線形粘弾性測定の結果をまとめた両対数グラフである。縦軸に貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' 、横軸に角周波数 ω を示している。

初期試料（黒色プロット）においては、低周波数領域で典型的な終端緩和挙動が観測され、低周波数側のデータを外挿して求めた二次平均緩和時間は 0.13 s であった。

一方、高せん断を 15 分間付与した後の試料（赤色および青色プロット）では、グラフ全体が初期試料と比較して著しく高周波数側へシフトしていることがわかる。この右側への大きなシフトは、強力なせん断流動によって内部の高分子が分解され分子量が小さくなることで緩和が非常に早くなっていることを示している。実際に二次平均緩和時間を算出すると、 1000 s^{-1} のせん断後は $3.0 \times 10^{-2}\text{ s}$ 、 2000 s^{-1} のせん断後は $1.4 \times 10^{-2}\text{ s}$ となり、初期状態から大幅な減少が確認された。また、 2000 s^{-1} の方が 1000 s^{-1} よりも高周波数側へのシフト量がわずかに大きく、せん断速度が高いほど高分子の切断が進行していることがわかる。

さらに、本系におけるせん断流動の非線形性を示すワイセンベルグ数 (Wi) の推移に着目する。 1000 s^{-1} におけるせん断初期の Wi は 130 ほどであったが、15 分後には 30 程度まで低下し、安定した。同様に、 2000 s^{-1} においてもせん断初期の Wi は 260 であったが、15 分後には 28 付近まで減少している。初期の極めて高い Wi は、流動場において試料が著しい変形を強いられていることを意味しており、これによって急激な高分子の分解が進行したのだと考えられる。その後、 Wi が 28 ~ 30 付近で定常値に達していることから、各せん断速度の流動場において、それ以上の分解が進行しない定常流動状態へと移行したと考えられる。

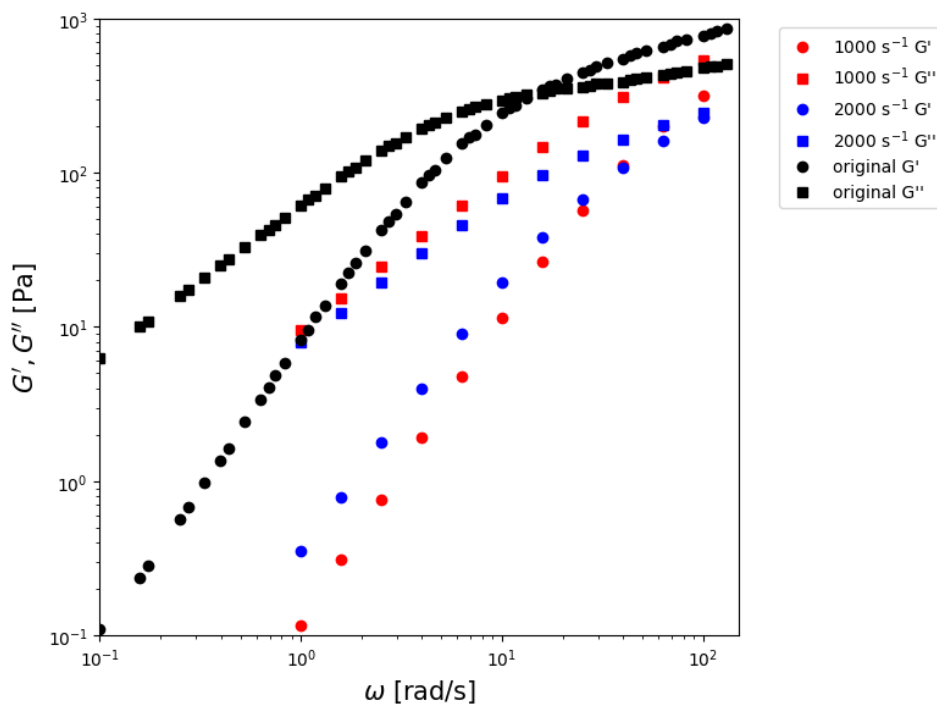


図 3.7 初期試料および各せん断速度 (1000 s^{-1} 、 2000 s^{-1}) でのせん断後の試料における $T_{ref}=25^\circ\text{C}$ での線形粘弾性の周波数依存性

3.4 せん断による分子切断の様式

図 3.1~3.3 より、せん断分解に伴い分子量約 70 万のピークが減少し、新たに低分子量側のピークが生成していることが確認できる。いずれのグラフにおいても新ピーク的位置はほぼ一定であり、せん断速度 1000 s^{-1} から 3000 s^{-1} の範囲における分解は、分子量約 70 万の分子鎖に対して概ね 1 回程度の切断であると考えられる。また、新ピークが約 35 万付近に現れていることから、この主鎖切断は分子鎖の midpoint 付近で生じていると推察される。

本章で得られた実験結果に対し、次章（第 4 章）では数値計算を用いた再現および検証を行う。

3.5 劣化の進行速度の減少

分子量分布の測定結果より、せん断による分子鎖の切断は初期に急激に進行し、その後緩やかになることが明らかとなった。この要因の一つとして、分子鎖間の「からみ合い効果」の減少が挙げられる。第 1 章第 2 節で述べた通り、比較的高分子量域では「伸長」が、比較的低分子量域では「からみ合い」が切断の支配因子となる。本実験で用いた分子量約 70 万のポリスチレンは、本系においては比較的低分子量側に属し、その切断機構はからみ合いに強く依存していると考えられる。したがって、初期の切断によって分子量が低下し、からみ合いの寄与（密度）が減少したことが、切断速度の低下を招いた一因であると推察される。

以下に、 1000 s^{-1} のせん断印加時におけるせん断応力の経時変化を示す。

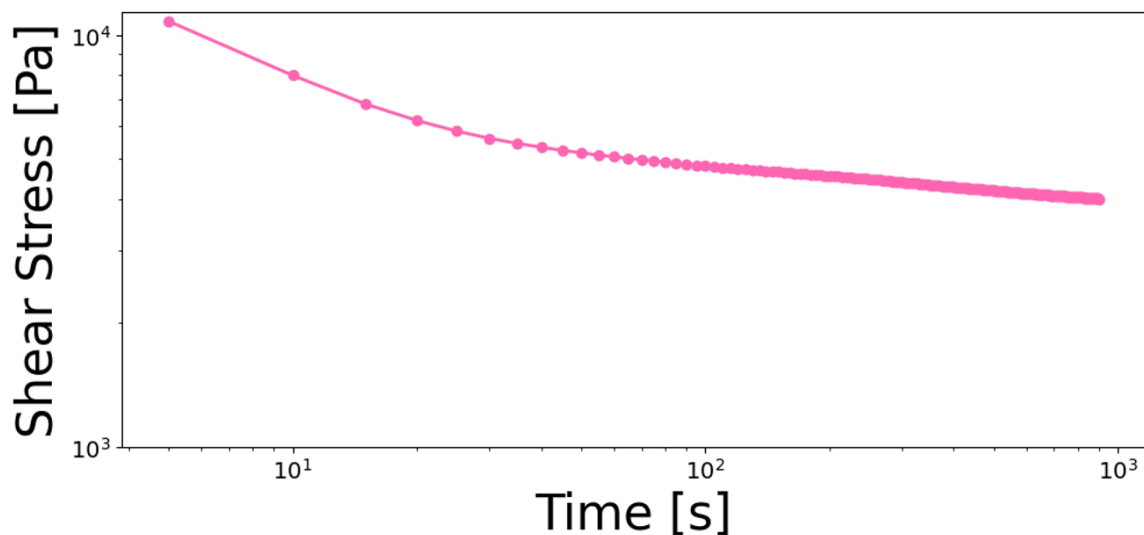


図 3.8 1000 s^{-1} におけるせん断応力と時間の関係

図 3.8 より、せん断応力は最終的に初期値の約半分まで減少していることが確認できる。この現象は、初期の分子鎖切断に伴い分子鎖間のからみ合い密度が減少したことに起因すると考えられる。すなわち、からみ合いの緩和によって系全体のせん断応力が低下し、その結果として、分子鎖に加わる有効な応力が減少したことで分解速度が減衰したものと推察される。

3.6 試料の緩和時間と分子量の関係

本章二節で示した M_w を横軸に、本章三節で求めた緩和時間を縦軸に取り作成した両対数グラフを示す。

図 3.9 からからみ合いの寄与について考える。Doi および Edwards の理論 [12] によると高分子同士がからみ合っている時、緩和時間は分子量の三乗に比例する。

本実験結果の両対数プロットにおいて、初期試料および各せん断速度で処理した試料の3点をフィッティングして得られる直線の傾きはおおよそ3であり、緩和時間が分子量の3乗に比例することを示している。この結果は、本実験条件下において溶液中の高分子が十分にからみ合った状態を形成していることを示唆する。

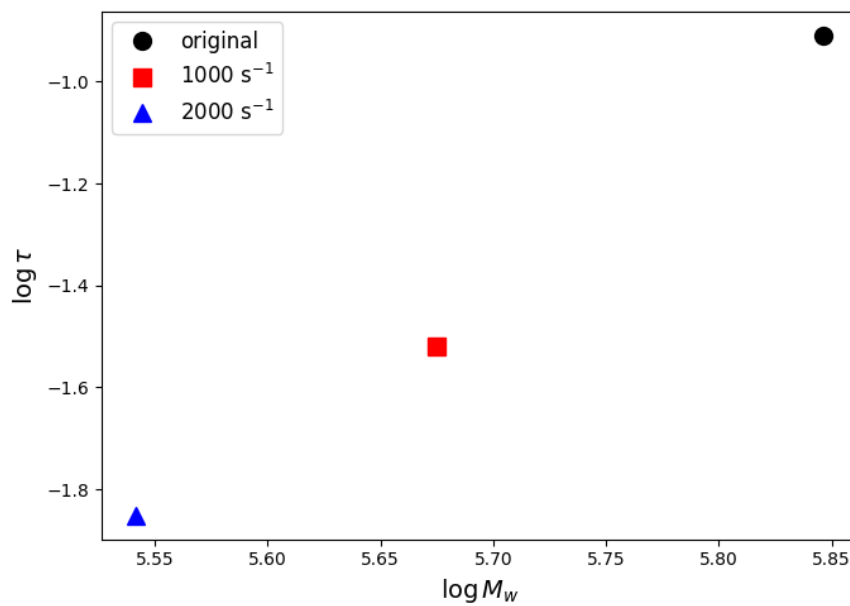


図 3.9 各試料の緩和時間と重量平均分子量 M_w の関係

第4章

数値計算

4.1 分子量分布の時間発展方程式

実験の結果を受け、その結果が数値計算によって再現可能か検証した。

溶液中に含まれる、重合度 N の高分子の数濃度を ν_N として表すとする。また簡単のために溶液全体を見たときの各重合度の数濃度をまとめて

$$\boldsymbol{\nu} = [\nu_1 \quad \nu_2 \quad \nu_3 \quad \cdots] \quad (4.1)$$

で表現することとする。高分子の分解は、重合度 N の高分子が重合度 N' と重合度 $N - N'$ の高分子に分かれることを意味する。

十分な高分子を含む高分子溶液中ではランダムに生じる個々の揺らぎは平均化されるため、濃度変化を議論するためには平均の切断を考えれば良い。濃度を時間の関数 $\boldsymbol{\nu}(t)$ として、時間発展を記述する。一次反応を仮定すると重合度 N の高分子の切断による時間変化は

$$\frac{d\nu_N(t)}{dt} = - \sum_{N'=1}^{N-1} k_{N',N} \nu_N(t) + \sum_{N'=N+1}^{\infty} (k_{N,N'} + k_{N'-N,N'}) \nu_{N'}(t) \quad (4.2)$$

のようになる [13]。ここで $k_{N',N}$ は重合度 N の高分子が重合度 N' と重合度 $N - N'$ の高分子に分解するときの反応速度定数である。各重合度の高分子の数濃度をまとめてベクトルで表すと

$$\frac{d\boldsymbol{\nu}(t)}{dt} = \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\nu}(t) \quad (4.3)$$

のようになる。行列 \mathbf{K} は反応速度定数で構成される行列であり、時間発展方程式は形式的には単純に解くことが出来て

$$\boldsymbol{\nu}(t) = \exp(t\mathbf{K}) \cdot \boldsymbol{\nu}(0) \quad (4.4)$$

となる。今回の実験条件では分子が結合して長い分子になることはないため、 \mathbf{K} は上三角行列であり、上三角行列の固有値は対角要素に等しいから固有値は N 番目の固有値 λ_N を用いて

$$\lambda_N = - \sum_{N'=1}^N k_{N',N} \quad (4.5)$$

で表される。また反応速度定数は正であるから、行列 \mathbf{K} の固有値は正にならないことが分かる。

4.2 中点切断モデルの検討

せん断による高分子の分解について記述するモデルとして中点でのみ切断される場合を考える。この場合、式 5.3 における行列 \mathbf{K} は

$$\mathbf{K} = k\mathbf{W}, \mathbf{W} = \begin{bmatrix} 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & 2 & \dots \\ 0 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 2 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

のように書ける。しかしこの式を用いて解析的に $\nu(t)$ を導出することは難しい。

完全な中点切断の時、式 5.2 は

$$\frac{d\nu_N(t)}{dt} = -2k\nu_N(t) + 2k\nu_{2N}(t) + k\nu_{2N+1}(t) + k\nu_{2N-1}(t) \quad (4.7)$$

のようになる。ただし重合度が奇数のときは中点にある結合二つのうちのどちらかが等確率で切れるものとして考えた。この式も解析的、または発見的に解くことが難しいため、数値シミュレーションを用いて分子量分布の経時変化を追跡することとする。

4.3 計算手法

本シミュレーションは、せん断流動場における高分子鎖の力学的な切断に伴う、分子量分布の経時変化を追跡することを目的として行った。そのため、実験データの中でも経時的な分解挙動が最も明確に観察されたせん断速度 1000 s^{-1} の条件を比較対象とし、計算を実施した。

GPC 測定から得られるデータは対数スケールで一定の分子量に含まれる分子の重量分率である。重量分布をその分子量で除算すると数濃度の意味を持つ値が得られる。これを初期分布として計算を開始した。

本研究における高分子鎖の切断シミュレーションでは、Gillespie アルゴリズム [14] を用いて、次の切断イベントが発生するまでの時間ステップ τ を決定した。

系内に存在する全結合数を N_{bond} 、結合一つあたりの切断速度定数を k とすると、系全体でいずれかの結合が切断される総反応確率 a_0 は次式で表される。

$$a_0 = kN_{\text{bond}} \quad (4.8)$$

Gillespie アルゴリズムにおいて、次の反応が起こるまでの時間 τ は、平均 $1/a_0$ の指数分布に従う。時間 τ に対する確率密度関数 $P(\tau)$ は以下の通りである。

$$P(\tau) = a_0 \exp(-a_0\tau) \quad (4.9)$$

この確率分布に従う乱数 τ を計算機上で生成するため、逆関数法を適用する。区間 $(0, 1]$ の一様乱数 u を用いると、累積分布関数から以下の関係が導かれる。

$$u = \exp(-a_0\tau) \quad (4.10)$$

上式の両辺の自然対数を取り、 τ について整理すると次式を得る。

$$\tau = -\frac{\ln(u)}{a_0} = -\frac{\ln(u)}{kN_{\text{bond}}} \quad (4.11)$$

本計算内では、この理論式に基づき、生成した一様乱数 u から次の切断が起こるまでの時間 τ を計算し、系の時間を進行させた。

本シミュレーションにおける高分子鎖の切断は、「系内から切断対象となる高分子鎖を選択する過程」と、「選択された鎖における切断位置を決定する過程」の2段階の過程を置いた。

本モデルでは、高分子鎖をセグメントの連なりとして扱い、そのセグメント数を重合度と同義の N と定義する。また本計算において、系内に存在する全ての結合は等しい確率で切断の機会を持つと仮定する。重合度 N の高分子鎖には切断可能な結合が $N - 1$ 個存在し、ある時刻において、系内に存在する重合度 N の鎖の数を $v(N)$ とすると、系全体の総結合数 N_{bond} は次式で表される。

$$N_{\text{bond}} = \sum_N (N - 1)v(N) \quad (4.12)$$

1回の切断イベントにおいて、特定の重合度 N の高分子鎖が選ばれる確率は、その鎖が有する結合数 $N - 1$ に比例する。プログラム内では、区間 $[1, N_{\text{bond}}]$ の一様乱数を用いて全結合の中からランダムに1つの結合を指定し、該当する結合を含む重合度 N の高分子鎖を切断対象として抽出している。

力学的切断において、切断が起こる位置は鎖の midpoint 付近でガウス分布的な確率を持つことが報告されている [15]。そこで対象となる重合度 N の高分子鎖が選択された後、実際の切断箇所はその鎖の midpoint 付近に確率的に分布するとし、ガウス分布（正規分布）モデルを適用して決定する。

切断位置となる連続変数 x の確率密度関数 $f(x)$ は、鎖の midpoint $N/2$ を平均値とする以下のガウス分布に従う。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{\left(x - \frac{N}{2}\right)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (4.13)$$

ここで、標準偏差 σ は鎖の熱揺らぎ等に起因する切断位置のばらつきを反映するパラメータであり、本研究では実験の系と整合するように、以下の値に設定した。

$$\sigma = 0.2 \quad (4.14)$$

最後に、本シミュレーションで得られた重合度 N の分布は、スチレンモノマーの分子量 $M_0 = 104.15$ を用いて $M = N \times M_0$ により分子量 M へと換算し、GPC 測定から得られた実際の分子量分布との比較・評価を行った。

4.4 結果

実験結果と計算結果の比較を図 4.1, 4.2 に示す。本シミュレーションでは、一定のせん断速度下における高分子鎖の純粋な分解挙動を評価するため、GPC 測定におけるせん断時間 3 分の分子量分布を計算の初期分布として設定した。これは、実験開始直後にせん断速度が 0 から 1000 s^{-1} へと立ち上がる過渡的な上昇過程の影響を排除し、定常的な流動場での切断を比較・検証するためである。

図 4.1 に、実験から得られた分子量分布の経時変化（実線）と、本シミュレーションによる計算結果（破線）の比較を示す。

グラフから、高分子量側 ($\log M \approx 5.9$ 付近) に位置する初期分布のメインピークの減衰挙動については、シミュレーションが実験結果を極めて良好に再現していることが確認できる。このことは本計算手法で用いた、全結合を対象とした切断確率の決定法により、一定せん断下で初期の高分子鎖が切断・減少していく過程を定量的に表現できていることを示している。

一方で、鎖の切断によって新たに生成した低分子量側の分布形状については、実験値と計算値の間に明確な差異が見られた。実験データでは分解の進行に伴い $\log M \approx 5.6 \sim 5.8$ 付近により高く鋭いピークが形成されているのに対し、シミュレーション結果のピークは高さが低く、よりブロードな形状となっている。さらに、シミュレーション結果においては、低分子量領域 ($\log M < 5.5$) への分布の裾野（テール）が実験値よりも長く伸びており、計算上では過剰な低分子量成分が生成されていることが読み取れる。

図 4.2 には実験と計算での重量平均分子量 M_w の変化の比較を示した。このデータからも最終的な M_w の値は実験値の方が大きく、シミュレーション結果の低分子量側のピークの高さが低く出ていることを示している。

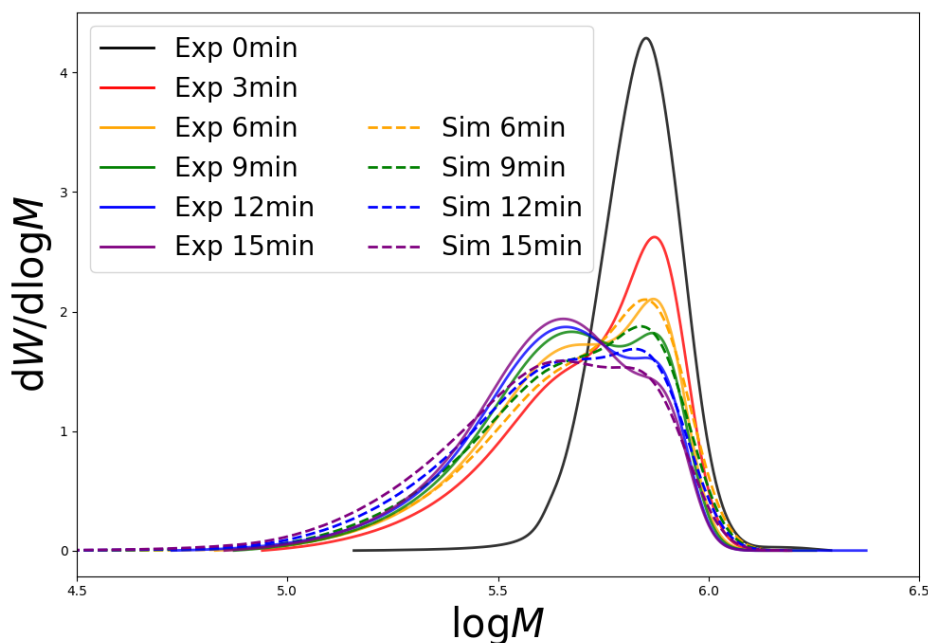
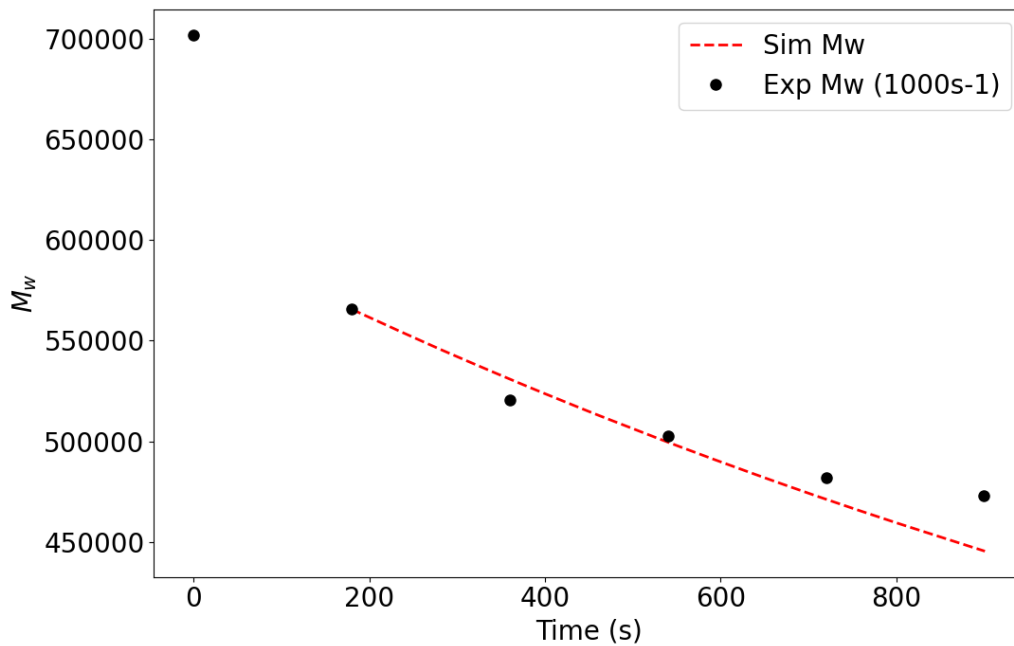


図 4.1 実験と計算の分子量分布の比較

図 4.2 実験と計算の M_w の比較

4.5 考察

結果で示した図 4.1 で確認された低分子量側への過剰な裾の広がり、実際の流動場に存在する「切断の限界分子量」の効果初期モデルに組み込まれていないことに起因すると考えた。

溶液中のコイル状高分子鎖が流動場によって完全に伸長するために必要な臨界ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ は、分子量 M に対して $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1.5}$ で依存する [16]。一方で、完全に伸長した鎖の共有結合が破断するために必要な臨界ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_f$ は、鎖の中心に最大応力が集中するという流体力学的なモデルから $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-2}$ で依存することが示されている [17]。このように、切断に必要なひずみ速度 $\dot{\epsilon}_f$ は、伸長に必要なひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ よりも分子量の減少に伴ってより急激に増大する。したがって、両者が等しくなる ($\dot{\epsilon}_f = \dot{\epsilon}_c$) 交点の分子量が存在し、それ以下の短い高分子鎖においては、鎖を伸長させることはできても、主鎖の共有結合を破断するに足る十分な流体力学的な応力が鎖の中心に発生しなくなる。この時の分子量を限界分子量という。

そこで、計算に限界分子量の制限を導入した。実験データから各時間での分子量分布曲線が一点で交わっていることを確認できる。この交点は、せん断を受けてもこれ以上低分子化が進行しない境界を示唆していると考えられるため、この交点における分子量を限界分子量 $M_{lim} = 5.4 \times 10^5$ として設定した。具体的には、鎖の分子量がこの M_{lim} 以下の高分子鎖については、流体力学的に切断されないものとして全結合の切断確率をゼロとし、切断対象から除外する条件を追加して再度シミュレーションを行った。結果を以下に示す。

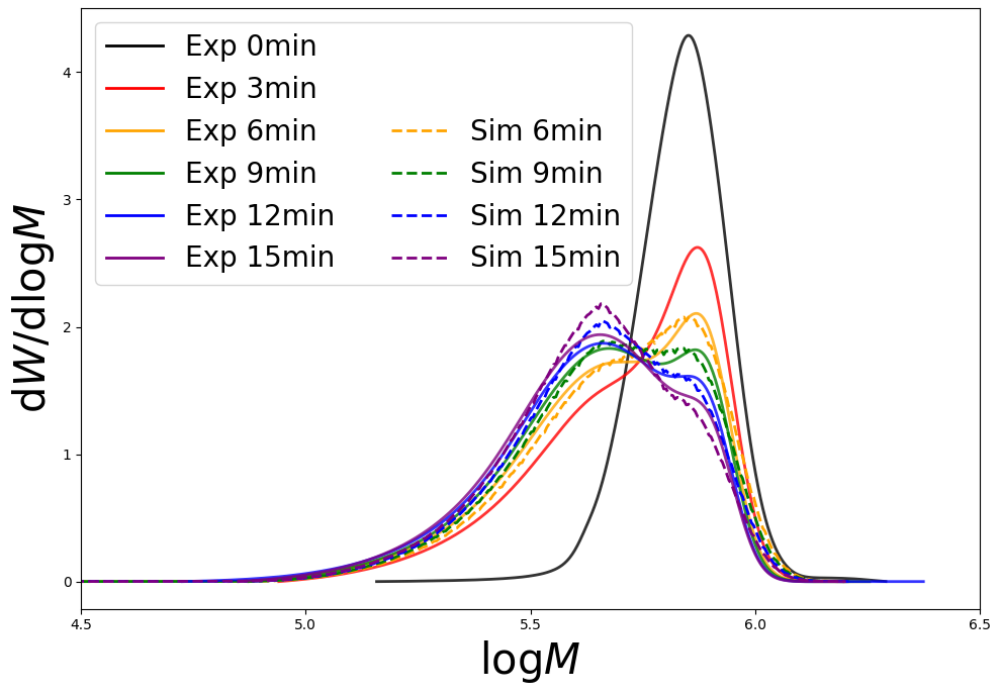


図 4.3 限界分子量条件を追加した計算結果と実験結果の比較

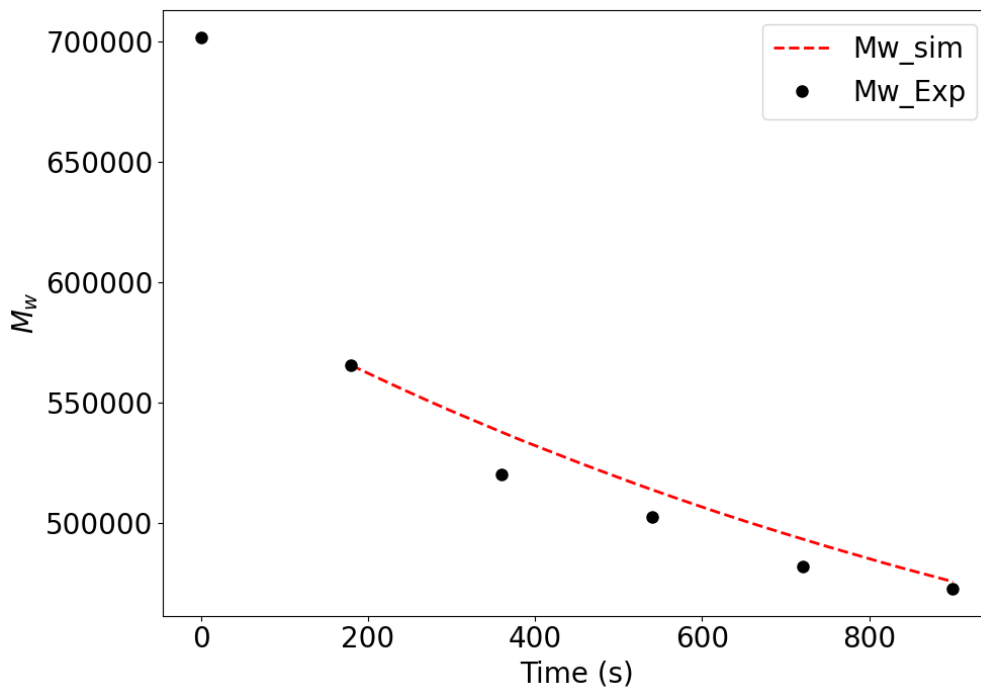


図 4.4 限界分子量条件を追加した計算結果と実験結果の M_w の比較

本手法を用いることで、切断制限を設けなかった前節の結果（図 4.1）と比較して、低分子量領域 ($\log M < 5.5$) における過剰な裾の広がりが顕著に抑制された。その結果、実験データの分布形状と極めて良好に一致する挙動が得られた。

また、分解の進行に伴って新たに形成されるピーク ($\log M \approx 5.6 \sim 5.7$ 付近) についても、実験値よ

り僅かにピークの高さが大きくなっていることが確認できるものの、図 4.1 と比較して明らかな改善が確認できる。さらに、重量平均分子量 M_w の経時変化（図 4.4）においても、切断制限を設けない場合より実験結果を精度良く再現しており、限界分子量の導入がモデルの妥当性向上に寄与していることが示された。

第5章

結言

本研究では、高速せん断場における高分子の力学的分解過程を実験および数値計算の両面から検討し、以下の知見を得た。

1. 切断様式の解明

分子量分布測定の結果、せん断印加に伴うピークの推移から、分子鎖の中心付近で選択的な切断が進行していることが明らかとなった。これは、流場において分子鎖に作用する張力が中心部で最大になるという理論的予測と整合するものである。

2. 分解速度の経時変化とその支配要因

劣化の進行はせん断印加直後に最も顕著であり、時間の経過とともに緩やかになる挙動を示した。線形粘弾性測定およびせん断応力のモニタリングにより、分子量の低下に伴うからみ合い密度の減少が系全体の応力低下を招き、結果として分解速度を減衰させていることが示唆された。

3. 数値計算による再現とモデルの妥当性

中点切断モデルを用いたシミュレーションの結果、初期の分解挙動は良好に再現されたものの、単純なモデルでは低分子量側への過剰な広がりが生じた。これに対し、流体力学的な応力が結合を破壊できなくなる「限界分子量」の概念を導入することで、実験結果と極めて良好に一致する分布形状を得ることができた。

以上の結果から、高速せん断下における高分子の劣化挙動は、分子鎖のからみ合い状態および限界分子量の存在に強く支配されていることが結論付けられる。

第6章

謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々に多大なご支援をいただきましたこと、この場を使い感謝申し上げます。

教授の増渕雄一先生には研究者としてのあり方から始まり、日々の研究や卒論の書き方など多くのことを学ばせていただきました。研究が進まず苦しい時でも腐らずに続けることができたのは日々の増渕先生の支えがあったためであると感じております。深く感謝を申し上げます。

准教授の畝山多加志先生には先行研究や実験結果への向き合い方を学ばせていただきました。畝山先生からいただく日々のゼミでの鋭い指摘や、参考となる先行研究の紹介などにより、研究結果に対し自信を持って本論文を書き上げることができたと感じております。深く感謝を申し上げます。

助教授の石田崇人先生には、メカニカル分解というテーマの担当になっていただいたこともあり、研究に対しての助言を数多くいただきました。1年でこの卒論を書き上げることができたのは、気軽に相談に乗ってくださった石田先生の力があったためだと感じております。深く感謝を申し上げます。

研究員の小井手祐介先生には研究に対する助言はもちろん、研究生活を楽しく送る上での心構えを学ばせていただきました。日々の研究室での雑談は、この一年の研究生活を楽しく送ることができた大きな要因であると感じております。深く感謝を申し上げます。

研究室の学生の皆様には、日々の実験室での相談やゼミでの活発な議論、有益なご提案など、多方面にわたり多大なるサポートをいただきました。この一年間が楽しく、かつ充実した研究生活となったのは、ひとえに皆様が増渕研究室の明るく温かい雰囲気を作り上げてくださったおかげです。深く感謝を申し上げます。

また、山形大学、准教授である土肥侑也先生には増渕研に来ていただいた際、GPCの調整をしていただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

最後に、私の大学生活を支えてくださった両親、祖父母、友人、全ての皆様に感謝の意を表し、これを謝辞とさせていただきます。

参考文献

- [1] H.W. May and Z.M. Ariff. Shear modification mapping within injection moulded product through mould filling simulation and molecular degradation assessment. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 17, pp. 1024–1032, 2019.
- [2] Junfeng Zhou, Tze-Gang Hsu, and Junpeng Wang. Mechanochemical degradation and recycling of synthetic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 62, No. 27, p. e202300768, 2023.
- [3] Mathew C. Celina. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, No. 12, pp. 2419–2429, 2013.
- [4] Bronwyn Laycock, Melissa Nikolić, John M. Colwell, Emilie Gauthier, Peter Halley, Steven Bottle, and Graeme George. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, Vol. 71, pp. 144–189, 2017. Topical Volume on Polymeric Biomaterials.
- [5] L. Mullins and W. F. Watson. Mastication. ix. shear-dependence of degradation on hot mastication. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 1, No. 2, pp. 245–249, 1959.
- [6] J. A. Odell and A. Keller. Flow-induced chain fracture of isolated linear macromolecules in solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 24, No. 9, pp. 1889–1916, 1986.
- [7] J. F. S. Yu, J. L. Zakin, and G. K. Patterson. Mechanical degradation of high molecular weight polymers in dilute solution. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 23, No. 8, pp. 2493–2512, 1979.
- [8] Arno Max Basedow and Klaus Heinrich Ebert. Ultrasonic degradation of polymers in solution. pp. 83–148, 1977.
- [9] F. Bueche. Mechanical degradation of high polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 4, No. 10, pp. 101–106, 1960.
- [10] Yoshiaki Takahashi, Nobuo Ochiai, Masaki Yanagida, Shinichi Kitade, and Ichiro Noda. Chain degradation in rheological measurements and effects of molecular weight distributions on rheological data for polymer solutions undergoing flow-induced phase separation. *Polymer*, Vol. 39, No. 18, pp. 4313–4317, 1998.
- [11] J. C. Moore. Gel permeation chromatography. i. a new method for molecular weight distribution of high polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, Vol. 2, No. 2, pp. 835–843, 1964.
- [12] M. Doi and S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [13] M. Ballauff and B. A. Wolf. Degradation of chain molecules. 1. exact solution of the kinetic

- equations. *Macromolecules*, Vol. 14, No. 3, pp. 654–658, 1981.
- [14] Daniel T. Gillespie. Stochastic simulation of chemical kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 58, No. Volume 58, 2007, pp. 35–55, 2007.
- [15] Lorenzo Turetta and Marco Lattuada. Brownian dynamics simulations of cavitation-induced polymer chain scission. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, No. 29, pp. 10539–10550, 2021.
- [16] Bruno H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 24, No. 2, pp. 269–278, 1956.
- [17] A. Keller and J. A. Odell. The extensibility of macromolecules in solution; a new focus for macromolecular science. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 263, No. 3, pp. 181–201, 1985.