

高分子鎖の機械的切断における重合度変化の解析

東大物性研¹・住友ベークライト² ○中尾俊夫¹・和泉篤士^{1, 2}・柴山充弘¹

[緒言] 高分子鎖は、素練り・超音波・高速攪拌・噴射・毛細管流動など様々なプロセスで機械的な切断を受けるが、いずれの場合にも切断が進むにつれてそのプロセス固有の重合度に収斂することが知られている。また後藤らは種々のプロセスについて実験結果を調べ、いずれも次式で記述できると報告している[1]: $m(p, t) = m_0 \exp(-t/\tau) + m_\infty (1 - \exp(-t/\tau))$ 。ここに、 m_0 は定数、 $m(p, t)$ は時刻 t での重合度 (m_0 :初期重合度, m_∞ :収斂重合度)を示す。しかしながらこの収斂重合度の決定要因と経験式の成立理由は未だ明らかとなっていない。我々はこの問題を、高分子鎖の絡み合いとその束縛緩和時間で説明できることを見出したので報告する。

[定式化] 両側の絡み合いから張力を受ける部分鎖を考える。絡み合い部位の束縛緩和時間が張力を受けている時間よりも短ければ、分子鎖は絡み合いからすり抜ける事ができるので張力から解放される。一方、緩和時間が長いとすり抜けが間に合わず分子鎖が切断する可能性を生じる。我々は以上の

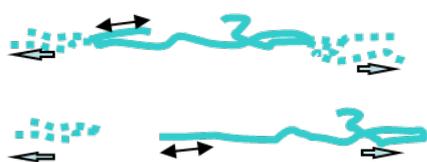


Figure 1. Constraint release from entanglement eliminates the possibility of chain scission.

仮説に基づき分子鎖切断による重合度の変化について Smoluchowski-type の反応速度式を検討した。

$$\frac{\partial m(p, t)}{\partial t} = -m(p, t) \int_0^p r(h, p) dh + 2 \int_p^\infty m(q, t) r(p, q) dq$$

ここに $m(p, t)$ は系中時刻 t に於ける重合度 p の分子鎖の数濃度を、また $r(h, p)$ は重合度 p の分子に於ける分子鎖末端から h 番目の結合が切断する確率に対応する速度定数を示す。切断の確率は分子鎖の絡み合い拘束緩和時間と張力負荷時間から決定され、鎖末端に近い程緩和時間は短い[2].

[計算結果と考察] 得られた Smoluchowski-type の式を用いて

計算した結果、切断の進行に伴い単に低重合度の分子鎖が増加するのではなく、「すり抜け可能な末端鎖長さ (Figure 1. 中の \leftrightarrow 部分)」の 1~2 倍に相当する重合度の分子が増加していく様子が認められた。平均重合度の時間変化についても計算結果は経験式の傾向を再現した。以上の結果は、これら分子鎖の機械的切断に特徴的な性質を理論モデルで解析した最初の例であり、さらに分岐構造や流れ場の影響などを解析の予定[3].

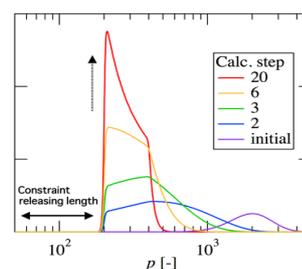


Figure2. Simulated time dependency of polymerization distribution in mechanical scission process.

[1] 後藤、藤原：高分子化学、第 23 巻、第 259 号 (1966)

[2] S.T.Milner et al.:Phys. Rev. Lett.,81,725(1998).

[3]Y. Masubuchi et al : *J.Chem.Phys.*,**115**,4387(2001)..

Analysis of time-dependent change of the degree of polymerization by mechanical scissions.

Toshio NAKAO¹, Atsushi IZUMI^{1,2}, Mitsuhiro SHIBAYAMA¹ (¹Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan, ²Sumitomo Bakelite Co. Ltd, 1-5, Murotani 1-Chome, Nishi-Ku, Kobe, 651-2241, Japan)

Tel: +81-4-7136-3419, Fax: +81-4-7134-6069, E-mail: t.nakao@issp.u-tokyo.ac.jp

Key Word: mechanical scission/ final degree of polymerization/ entanglement/ slippage/ relaxation time

Abstract: It is well known that various types of mechanical scission of polymer chain have each characteristic "final degree of polymerization", and have the same type of empirical equation about the average polymerizations. We succeeded in qualitative analysis of these phenomena by applying the relaxation time of entanglement chain dynamics and Smoluchowski-type kinetics equation.