

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13549

研究課題名(和文) 少数の遅い微視的自由度を残した高分子系自己無撞着場理論の構築と動的挙動の解明

研究課題名(英文) Development of an extended self-consistent field theory and studies on the dynamics of polymeric fluids

研究代表者

谷口 貴志 (TANIGUCHI, Takashi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60293669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材料は、我々の生活に不可欠な材料の1つである。より洗練された高分子製品を造るには、高分子流体の流動を予測制御して成形する必要がある。しかし、その流動予測は一般に容易ではない。なぜなら、高分子の微視的な状態が巨視的な流動と関係し合っているからである。そこで、本研究は本質的に重要な少数の高分子の微視的な情報を残したまま、巨視的な流動を計算によって求める新しい方法論の研究を行い、その動的過程を調べた。また、高分子溶融体紡糸プロセスに対するマルチスケールシミュレーション法の開発をおこない、紡糸過程の流動と紡糸線状の任意の位置の高分子の微視的な状態を結び付けることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Nowaday polymeric materials are indispensable in our daily life. To manufacture sophisticated polymer products, it is necessary to predict and control their flow behaviors in industrial processes. However, this is in general very difficult because the microscopic state of polymer chains and the macroscopic polymeric flow are tightly connected each other. Therefore, in this project we have developed an extended theoretical method where a small number of essential microscopic degrees of freedom are included. By using this method, we investigated the ordering dynamics of a block-copolymer melt.

In addition, we have also developed a multiscale simulation method for a polymer melt spinning process. Through simulations performed using this method, we have succeeded in predicting the microscopic state of polymer chains on an arbitrary position along the spinning line and the relation between this state and the corresponding flow behavior of spinning.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：ブロック共重合体 自己無撞着場理論 ソフトマター物理学 レオロジー からみ合い高分子 マルチスケールシミュレーション

1. 研究開始当初の背景

高分子を用いて製品を作るとき、高分子を高温にして液体状態にし、ある型に流し込んだり、ある流路中を流したりすることで目的の形状を付加する。この時、高分子液体は流動変形を経験する。このため、応用の観点からは、この系の流動(粘弾性)特性の理解が重要となる。一方、高分子材料の1つである高分子ブロック共重合体は、ある温度域で数十 nm サイズのラメラ、シリンダ等のマイクロ相分離構造を形成する。このブロック共重合体の平衡構造は、自己無撞着場理論によって予測できることが知られている。それゆえ、この理論を非平衡から平衡へ向かう秩序化過程や流動場下の動力学に適用した研究も精力的に行われてきた。しかし、様々な相構造をしているブロック共重合体系に流動を印加した時、この方法による計算結果は、この系が示す動的特性の実験結果と合致しない。実際、この系の粘弾性特性の理論的予測は成功しておらず、ブロック共重合体系の未解決問題の1つである。それでは、なぜ相構造の予測に有効な自己無撞着場理論を動的問題に拡張した理論は、粘弾性特性を予測出来ないのか？それは動的過程を記述するのに本質的な役割を果たす自由度を従来の理論では濃度場としているが、この選択が不十分であるからであると考えられる。図1から分かるに ABA 系では球状ドメイン間をブリッジしている鎖は構造を力学的に支え、流動下ではブリッジ鎖の時間的な変化が応力に本質的な役割をしているためである。それ以外にも、理論の拡張の必要性を示唆する実験が存在する。そこで申請者は、このようなブロック共重合体系の動的過程を、濃度場の拡散過程に加えて少数の遅いマイクロな自由度が重要な役割を演じている場合として捉え直し、新しい理論的方法論を構築することを考えた。

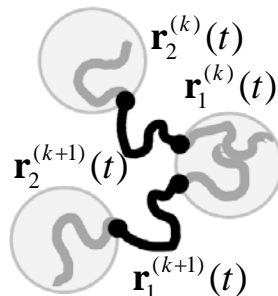


図1 トリブロック共重合体とジャンクションポイント

2. 研究の目的

高分子材料は、我々の生活に不可欠な材料の1つである。より洗練された高分子製品を造るには高分子流体の流動を予測制御して成形する必要がある。しかし、その流動予測は一般に容易ではない。なぜなら、高分子の微視的な状態が巨視的な流動と関係し合っているからである。そこで本研究は本質的に重要な少数の微視的な情報を残したまま、巨視的な流動を計算によって求める新しい方法論の研究を行うこと考えた。

様々な高分子の中で、高分子ブロック共重合体は平衡構造として数十 nm スケールの自己会合構造を形成することが知られており、

更にその平衡構造は自己無撞着場理論によって非常によく予測できることが知られている。しかしながら、ブロック共重合体の溶融体に剪断流動場を印加した非平衡系において、自己組織化を記述する従来の理論では、系の流動特性(例えば線形粘弾性さえも)をうまく説明できていない。本研究では、この問題を解決するために、「従来の自己無撞着場理論のように全てのマイクロな自由度を濃度場に縮約するのではない新しい理論的枠組みを構築すること」、そして「この方法論の妥当性の検証のために AB 型, ABA 型ブロック共重合体を例として取り上げ、今迄予測が不可能であったブロック共重合体の動的粘弾性特性を数値計算により予測すること」を目的とする。

さらに本研究のアイデアを一步進めると、本研究は高分子流体における高分子のマイクロな自由度を保持したまま、マクロな流動を解くという方法論の研究と捉えることができる。この観点から、マルチスケールシミュレーションによる流動予測の問題にも取り組み、最終的に、様々な高分子系の流動予測を可能とすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、従来の自己無撞着場理論の拡張として、「少数のマイクロな遅い自由度」と「各成分の濃度場」が動的変数として取り扱われる「拡張された自己無撞着理論の構築」を行う。理論としては、一般の高分子ブロック共重合体を記述する理論的枠組みを構築するが、まずは AB 型, ABA 型ブロック共重合体溶融体の動的粘弾性特性の解明へ向けて理論を構築する。そのために取り組む課題は、

- (1) ブロック共重合体のブロックを結ぶ結節点の座標と通常の自己無撞着場の理論と同様に体積分率場と自己無撞着場の関数としての自由エネルギーの表式を構築する。
- (2) 結節点を微小だけ変位させたときの自由エネルギーの第一変分を解析的もしくは数値的に求める。これにより、結節点に働く力が得られ、それを用いて結節点の時間発展方程式を導出する。
- (3) 濃度場に対する方程式を通常の自己無撞着場理論と同様に構築する。
- (4) 以上で得られた方程式を用いて数値シミュレーションを行う。

の4つである。研究の前半は理論の構築に重点を置き、初年度の後半からプログラムの開発を進める。2年目は開発したプログラムを用いて広範囲なパラメータで数値計算を行う。上述の系に剪断流動を印加した場合について動的粘弾性特性解析を進める。そして結節点の運動の観点からこの特性の物理的起源を解明する。最終的に本研究で得られたブロック共重合体の粘弾性特性について、実験

結果と比較を行い、本研究で構築した理論を検証する。

また同時に、系のダイナミクスを支配するマクロな自由度に加えてマイクロな自由度を縮約せずに残すという視点で、他の流動の問題を解明することに取り組むことも計画した。実際、本研究においてこの方法の有効性が示せれば、少数のマイクロな遅い自由度+幾つかのマクロな自由度が動力学を支配していると考えられる様々な系への応用が期待できる。

4. 研究成果

「少数のマイクロな遅い自由度」と「各成分の濃度場」が動変数として取り扱われる「拡張された自己無撞着理論の構築」を行った。遅い自由度としてブロック共重合体の結節点を選び、その結節点と相構造の時間発展が連携しあう理論的な枠組みを構築した。まずはABジブロック共重合体のラメラ構造において、自由エネルギーが結節点位置の関数としてどのように変化するか、また主要な寄与は何に由来するかを調べた。この知見は、次のStepとして行う結節点のダイナミクスに有益な情報を得ることができるからである。

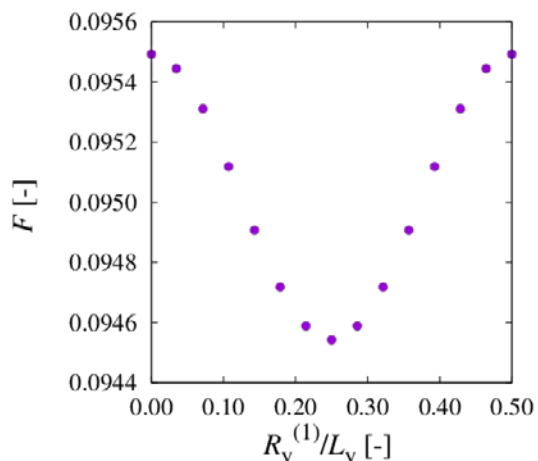


Fig.2:結節点位置と自由エネルギーの関係

ここで対象とした高分子鎖はセグメント数 $N=100$ であり、AブロックとBブロックの長さが等しく $f=0.5$ である。2次元シミュレーションを用いて、複数の結節点位置の場合での平衡構造計算を行った。系内には高分子鎖が2本存在し、 x 方向をラメラの周期構造の方向、 y 方向をラメラの面に沿ったある方向に設定した。系の x 方向のサイズは、最小単位である1周期分の長さ L_x とし、 y 方向のサイズは、高分子の体積から決まる長さ L_y に設定した。また、2つの結節点の位置関係は系の中心に関して対称であるとする。結節点座標を $\mathbf{R}^{(k)} = (R_x^{(k)}, R_y^{(k)})$ とし、 x 座標に関しては結節点が界面上にあるとき、エネルギーが低いのは明らかなので、 $R_x^{(1)} = L_x/2$, $R_x^{(2)} = 3L_x/2$ と設定した。そして結節点間の y 方向の距離 $R_y^{(2)} - R_y^{(1)}$ を $y=0$ から L_y まで変化させ計算を行った。 $\chi N = 25$ のときの結節点位置と自由エ

ネルギーの関係を図2に示す。結節点の位置が $\mathbf{R}^{(1)} = (L_x/4, L_y/4)$, $\mathbf{R}^{(2)} = (3L_x/4, 3L_y/4)$ のとき、自由エネルギーが最小となった。 $\chi N = 50, 75, 100$ した場合においても同様の結果が得られた。自由エネルギー中のエンタルピー項と高分子の配位エントロピー項は自由エネルギーと同様の傾向を示した。しかし、各項の単位体積あたりの変化量を求めると、エンタルピー項の変化量は、エントロピー項の変化量よりも2桁も小さく、エントロピーの寄与が支配的であることがわかった。そのため、結節点の位置は高分子鎖の配位が最も大きくなるような周期構造をとることがわかった。この結果を知見にして、構築を行ったブロック共重合体の結節点を自由度として残した拡張自己無撞着理論に基づいた数値計算により、相構造変化のダイナミクスを調べた。具体的には、通常動的平均場理論の方法と同様に、ある時刻 t の体積分率場を再現する自己無動着場を、その時刻での結節点の位置を固定したまま求める。それから化学ポテンシャル場と自由エネルギーを計算し、さらに結節点が微小だけ変位した時の自由エネルギーの変化を自己無動着場から近似的に求め、それにより微小時間後の結節点の位置を求めるという方法を用いた。結果として、相構造の形成とともに結節点は自由エネルギーの最安定な方向へ向かうことが再現出来た。さらにレオロジー特性の算出のため、Spectrum法を導入し高速化を図ったが、予想を超えてかなり多くの計算時間が必要であることが分かった。この問題の解決のためには、高速化と計算の安定性に関する更なる研究が必要である。

マイクロな自由度を残したまま、マクロな流動のレオロジーを予測するという観点から、マルチスケールシミュレーションによる高分子溶融体の流動予測の研究も進めた。

この研究では多分散性高分子の溶融紡糸工程に、微視的レベルの高分子状態の情報を保ったまま、巨視的レベルの流動を解くマルチスケールシミュレーション法(MSS法)を用いることで、高分子溶融紡糸プロセスでの流動と微視的な構造変化との相互関係を明らかにすることを目指した。

高分子流体の応力は高分子鎖の過去の変形履歴に依存するため、ラグランジュ的描像に基づき、流動点上で応力を算出した。応力の算出方法には、Slip-linkモデルを用いた。平衡時の絡み合い数が10の高分子の溶融体中に平衡時の絡み合い数が80の高分子を全体の7.5wt%の割合で混合して計算した。高分子量成分を少量添加することで、応力や絡み合い構造に影響を与えられられる。このような計算では通常、非現実的な時間がかかるため、MPIを用いて並列計算することで効率化を図った。Fig.3,(a),(b)にマクロな速度と断面積の変化を示した。ここで、 V_w は $x=0$ での吐出速度 V_0 に対する巻き取り速度の比を表す。また、Fig.4,(a),(b)に、あるラグランジュ点に

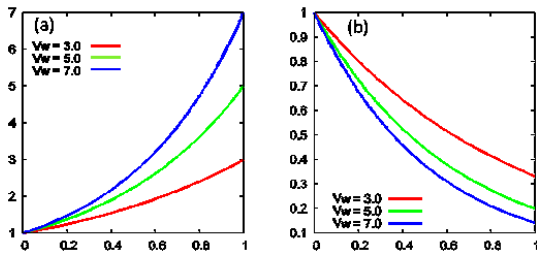


Fig. 3 Plots of (a) $V=V_0$ and (b) $A=A_0$ as a function of $x=L$

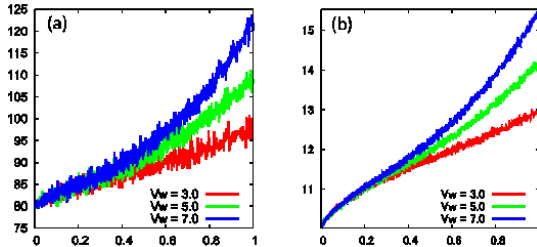


Fig. 4 (a) L of long chain vs. $x=L$, (b) L of short chain vs. $x=L$.

おける長い高分子と短い高分子の長さの変化を示した。分子の長さについて、Fig.3(a), (b)から、巻き取り速度を大きくするほど、特に長い高分子が長く伸びることがわかる。これはRouse緩和時間の逆数よりも大きな速度勾配を受けて流動するためであると考えられる。Slip-linkモデルを用いたMSSを多分散系の紡糸工程に適用し、糸の断面や速度の変化と、構成高分子成分の変形や絡み合いというミクロな物理量とを関係づけることができた。

MSS法を用い分子量分布のある高分子溶融体の紡糸プロセスでの流動予測をミクロな情報を保持しながら、マクロな流動予測を行うことに成功した。ここで開発した方法は、溶融紡糸プロセスでの任意の位置での分子の配向と絡み合いの情報を得た世界で初めての成果であり、工業的な応用の観点でもインパクトが大きく、今後工業的な紡糸プロセスへの大きな貢献が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Takeshi Sato and Takashi Taniguchi, "Multiscale simulations for entangled polymer melt spinning process", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **241**, 34-42 (2017). (査読有), DOI:10.1016/j.jnnfm.2017.02.001
- ② 佐藤健, 原田浩平, 谷口貴志, "高分子流体のマルチスケールシミュレーション", *成形加工*, **29** pp.52-56 (2017). (査読無), J-Stage: <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/seikeikakou/-char/ja/>

- ③ Takeshi Sato, Kazuhiro Takase and Takashi Taniguchi, "Multiscale simulation of polymer melt spinning by using the dumbbell model" *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **44** No.5, pp.265-280 (2016). (査読有), J-Stage: https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/44/5/44_265/_pdf

[学会発表] (計7件)

- ① 日本レオロジー学会 第43年会, 佐藤健, 原田浩平, 谷口貴志, "Slip-link モデルを用いた分岐高分子鎖の粘弾性解析", 2016年5月12日~2016年5月13日, 東京大学 生産研究所 (東京都・目黒区), (ポスター発表).
- ② The 32th International Conference of the Polymer Processing Society, Takashi Taniguchi and Kohei Harada, "Multi-scale simulations of Polymer Melt Flow in a contraction and expansion channel", 2016年7月25日~2016年7月29日, Lyon (France), (口頭発表).
- ③ The 32th International Conference of the Polymer Processing Society, Takeshi Sato and Takashi Taniguchi, "Multi-scale simulation for melt spinning process ~Analysis of entanglement and orientation~", 2016年7月25日~2016年7月29日, Lyon (France), (口頭発表).
- ④ 化学工学会 関西支部 第4回技術シーズフォーラム (主催 化学工学会関西支部) -攪拌, 混合, 流動, 伝熱- ~マイクロミキシングからヒートインテグレーションまで~ 大学・高専のシーズを企業に公開, 谷口貴志, 佐藤健, 岸田拓哉, "未来の高分子成形加工 CAE 技術へ向けての新しいアプローチ, -ミクロな分子情報からマクロな流動予測へ-", 2016年10月7日, 同志社大学 室町キャンパス (京都府・京都市), (ポスター発表).
- ⑤ 2nd Association of Computational Mechanics Taiwan, Takashi Taniguchi and Kohei Harada, "Multiscale simulations of well-entangled polymer melt flow in an abrupt contraction and expansion channel", 2016年10月20日~2016年10月21日, Taipei innovation city Convention Center, Taipei (Taiwan), (口頭発表, Keynote Lecture).

⑥ 第 64 回レオロジー討論会,
金子嘉高, 小柳直也, 谷口貴志,
“ブロック共重合体の結合点位置を考慮した自
己無撞着場理論の拡張”,
2016 年 10 月 28 日～2016 年 10 月 30 日,
大阪大学 豊中キャンパス (大阪府・大阪市)
(ポスター発表)

⑦ プラスチック成形加工学会 押出成形専門委員
会, 谷口貴志, “高分子流動のマルチスケールシ
ミュレーション”,
2017 年 3 月 28 日
三菱化学(株)中部支社会議室(愛知県・名古屋市)
(口頭発表, 招待講演)

[図書] (計 0 件)
該当無し

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)
該当なし
○取得状況 (計 0 件)
該当なし

[その他]
ホームページ等
Outreach (研究成果の紹介)
[http://www.tph.cheme.kyoto-
u.ac.jp/taniguch/Activity/Outreach.html](http://www.tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/taniguch/Activity/Outreach.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 貴志 (TANIGUCHI, Takashi)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号 : 60293669

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し