

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05619

研究課題名(和文) 絡み合い高分子の高速流動下でのダイナミクスのシミュレーションによる研究

研究課題名(英文) Simulation study of the dynamics of entangled polymers under fast flow

研究代表者

瀧本 淳一 (Takimoto, Junichi)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50261714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：絡み合った高分子は熱平衡下ではレプテーション運動により自ら絡み合いを外すことで緩和するが、この緩和速度より速い流動を与えると、流動により分子鎖が絡み合いから引き抜かれるため、緩和が加速すると考えられてきた(CCR機構)。本研究では、シミュレーションによりずり流動下での応力緩和と誘電緩和を調べ、実際にCCRによる加速があることを示した(但し、誘電緩和については実験とは必ずしも一致しない)。また、ずり流動下では分子鎖は回転運動を行っており、回転速度はずり速度の1/2乗に比例することも示した。

研究成果の概要(英文)：Entangled polymer chains relax by escaping from the entanglements by reptation motion under equilibrium. If flow faster than this relaxation is applied, it is believed that the chains are pulled out from the entanglements by flow and the relaxation is accelerated. This acceleration (known as CCR) is now considered as an essential ingredient of the polymer dynamics. In this study, we have shown by numerical simulation that stress and dielectric relaxations are indeed accelerated by flow. It is also found that polymer chains are rotating under shear flow, with the rotation frequency proportional to the square root of the shear rate.

研究分野：レオロジー、高分子物理学

キーワード：高分子ダイナミクス 高速ずり流動 絡み合い 回転運動 応力緩和 誘電緩和

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 絡み合った高分子のレオロジーの標準的理論である管模型(レプテーション理論)では、高速ずり流動下で分子鎖が過度に配向してしまうため、応力がずり速度の減少関数になるという問題がある。この問題を解決するため、高速流動下では流動により分子鎖が絡み合いから引き抜かれるためレプテーションによらずに緩和出来る(CCR: Convective Constraint Release)という機構が提案され、広く受け入れられてきていた。また、ずり流動下で動的粘弾性測定を行い、実際に流動により応力の緩和が加速されることを確認したとする実験も複数報告されていた。

CCRが実際に緩和機構として働いているのであれば、応力緩和だけでなく誘電緩和(type-A鎖の誘電緩和、すなわち末端間ベクトルの緩和)も加速されることが期待される。実際、既存の理論は誘電緩和の加速を予言し、我々のスリッリンクモデルによるシミュレーションでも、ずり流動により誘電緩和が加速するという結果が得られていた。しかし実験(引用文献[1])によれば、 $Wi = 10$  ( $Wi = \text{ワイゼンベルグ数} = \text{ずり速度} \times \text{最長緩和時間の積}$ )程度的高速流動下でも誘電緩和の加速がほとんど観測されておらず、高分子ダイナミクスの未解決の問題となっていた。

(2) 高分子レオロジーのもう一つの未解決の問題は、高ひずみ速度での定常伸長粘度である。既存の理論では、伸長ひずみ速度がラウズ緩和時間(管の伸縮の緩和時間)の逆数を超えると分子鎖が伸ばされ、伸長粘度が急激に増大することが予想される。しかし高分子溶液体での実験では、伸長粘度は増大せず、減少を続けることが報告されていた。この問題を解決するため、流動により分子鎖が伸長・配向すると分子鎖間の摩擦が低減し、そのため分子鎖の伸びが抑えられるため、伸長粘度も増大しない、というメカニズムが提案されている(引用文献[2])。しかし摩擦低減をシミュレーション等により具体的に示した研究はほとんどなかった。

## 2. 研究の目的

(1) ずり流動により応力緩和および誘電緩和が加速されるかどうかを、シミュレーションにより明らかにする。

(2) ずり流動は回転成分を含むため、ずり流動下では個々の分子鎖は回転運動をすると予想され、これが応力および誘電緩和に影響する可能性がある。シミュレーションによりこの回転運動を詳細に調べ、回転速度などを明らかにする。

(3) 流動による伸長・配向により摩擦低減が起こっているかどうかを、MDシミュレーションにより明らかにする。定常流動が調べられるずり流動を用い、分子鎖間の摩擦に加え、

系内に入れた微粒子と周囲の高分子鎖との摩擦についても調べて比較する。

## 3. 研究の方法

(1) 高速ずり流動下での高分子鎖の運動をスリッリンクモデルと分子動力学(MD)シミュレーションにより調べ、流動による応力緩和および誘電緩和の加速の有無を明らかにする。またずり流動下での個々の分子鎖の回転運動を調べる。

スリッリンクモデルは計算負荷が小さく、多数の絡み合いを持つ(高分子量の)系を調べる事が可能であるが、モデルには幾つかの仮定が含まれる。一方MDシミュレーションは本質的な仮定を含まないが、高分子量の系を扱うのは困難である(分子鎖あたりの絡み合い数は高々数個まで)。この2つの方法を用いて結果を比較することで、高分子量の系まで信頼出来る結果が得られる。また、MDシミュレーションでは絡み合いの無い低分子量の系も調べる事が可能である。絡み合いが無い系では当然CCR無いため、絡み合いのある系との比較により、CCRの効果により明確にすることが出来る。なお、スリッリンクモデルは我々が以前開発したものを、MDシミュレーションには標準的なKremer-Grestモデルを用いる。

(2) 定常ずり流動下での分子鎖の拡散、およびトレーサー粒子の拡散をMDシミュレーションにより調べる。流動下ではEinstein則(拡散係数と摩擦係数の間の関係)は厳密には成り立たないが、拡散の加速は摩擦低減の十分有効な指標になると期待される。また、流動方向および流動に垂直方向の拡散を調べて比較し、摩擦低減の異方性を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) 流動下での誘電緩和

まずスリッリンクモデルにより、流動により誘電緩和が加速することを再確認した(流動方向=xと垂直方向=yに電場を印加)。流動下での誘電緩和時間はCCRを取り入れた理論の予想と良く一致する。

しかしこの結果は実験とは一致しないので、スリッリンクモデルの近似に由来する可能性もあるため、MDシミュレーションによりずり流動下での誘電緩和を調べた(重合度 $N=200$ 及び $350 = \text{絡み合い点間重合度の約} 3 \text{倍および約} 5 \text{倍の系を用いた}$ )。その結果、MDシミュレーションでも流動により誘電緩和は加速され、スリッリンクモデルの結果と定量的にも一致した。従って実験との不一致の原因は、現時点では不明のままである。

さらに、加速の原因がCCRであるかどうかを確認するため、絡み合いの無い重合度 $N=40$ の系でもシミュレーションを行った。その結果、絡み合いの無い系においても誘電緩和の流動による加速が確認された。従って、流動

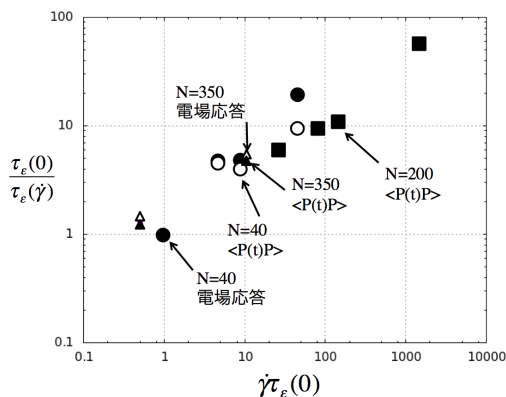


図1 流動下での誘電緩和時間 (MD)

による加速はCCRによるものとは断言出来ない。加速の原因の一つは、流動配向により末端間ベクトル(双極子モーメントに比例)のy成分(流動に垂直な成分)が減少し、わずかの運動で反転出来るようになることが考えられる。

図1に、ずり流動下での誘電緩和時間 $\tau_e(\dot{\gamma})$ のずり速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示す(「電場応答」は実際に電場を印加した際の応答速度、 $\langle P(t) \rangle$ は流動下での双極子の自己相関から見積もった緩和時間)。絡み合いの無い $N=40$ の系も、絡み合いのある $N=200, 350$ の系も、ほぼ同程度の加速があることがわかる。

## (2) ずり流動下での応力緩和

誘電緩和に関しては、実験では流動による加速が見られないのに対し、理論・シミュレーションでは加速が予想される。この不一致の原因は未解明であるが、一方応力緩和については、実験でも加速が観測されるとされてきた。そこでシミュレーションによりずり流動下での応力緩和を調べ、流動による加速の有無を確認した。

まず実験と同様、定常ずり流動下での動的粘弾性をMDシミュレーションにより調べた。その結果、実験(およびCCRの理論)と同様、緩和時間はおよそずり速度の逆数程度にまで加速されることを確認した。しかし流動下での貯蔵弾性率は低周波領域で周波数の2乗より強い周波数依存性を持つなどの異常があるため、単純な指数関数的緩和では無いことが示唆される。

そこで、ずり速度 $\dot{\gamma}$ の定常ずり流動にステップ変形を重ね合わせ、流動下での応力緩和を時間領域で詳細に調べた(スリッリンクモデル)。具体的には、定常応力からの増加分 $\sigma(t)$ から、流動下での緩和弾性率 $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$ を求めた( $\gamma_0$ は与えたステップひずみ量)。その結果、緩和はやはり加速しており、さらにステップ変形後の定常流動によるひずみ $\dot{\gamma}t$ が1程度に達すると、 $\sigma(t)$ が負になるアンダーシュート現象が観測された。また、異なるひずみ速度 $\dot{\gamma}$ での $G(t)$ をひずみ $\dot{\gamma}t$ に対してプロットすると、同一のマスターカーブに乗ることを見いだした(引用文献[3]

の実験でも確認されている)。これらの結果は、緩和の「加速」がCCRではなく定常ずり流動が持つ回転成分により誘起されていることを強く示唆する。実際、わざとCCRの効果を取り除いた理論でも、ずり流動の回転成分により応力緩和が加速されるという理論が報告されている(引用文献[4])。

そこで、緩和の加速がCCRによるものかどうかを確認するため、絡み合いの無い重合度 $N=20$ の系をMDシミュレーションで調べた。その結果、絡み合いが無い(従ってCCRも存在しない)系でも、ずり流動により応力緩和が加速されること、 $\sigma(t)$ が負になるアンダーシュート現象が存在することが確認された。従って、絡み合いのある系における緩和の加速も、少なくともその一部分は、CCRではなくずり流動の回転成分によるものと考えられる(しかしCCRも働いているはずである。以下の(3)参照)。

第一法線応力差の応答 $N_1(t)$ は、無流動下では与えたステップひずみ $\gamma_0$ の2乗に比例するが、流動下では $\gamma_0$ の1乗に比例する成分を持つ。これは、 $\gamma_0$ に比例する誘起ずり応力が、定常流動(の回転成分)により法線応力差に変換されるためである。 $N_1(t)$ もアンダーシュートを示すが、 $\sigma(t)$ はひずみ1程度から負になるのに対し、 $N_1(t)$ はひずみ2から3程度で負になる。なお、流動下での誘電緩和では、このようなアンダーシュートは観測されていない。

## (3) ずり流動下での分子鎖の回転

前述の通り単純ずり流動は回転成分を持つため、流動下では個々の分子鎖も回転していることが予想され、これが誘電緩和や応力緩和にも影響している可能性がある。そこで、定常ずり流動下での分子鎖の回転を、スリッリンクモデルとMDシミュレーションで調べた。具体的には、個々の分子鎖の末端間ベクトルのx成分(流動方向成分) $R_x$ の時間変化を追跡し、 $R_x$ の符号変化を正あるいは負の1/2回転と数え、正負の回転数差から、単位時間あたりの回転数 $f$ を求めた。分子鎖あたりの絡み合い数 $Z = 10, 20, 30, 40$ のスリ

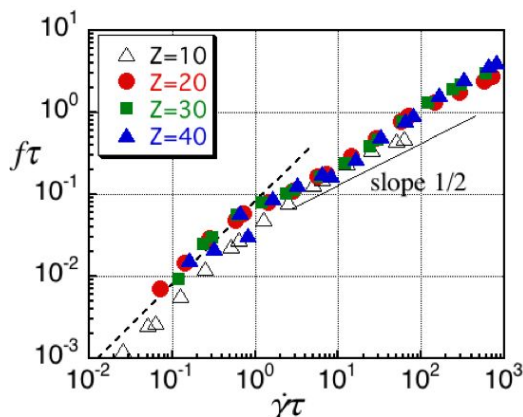


図2 流動下での分子鎖の回転周波数

ップリンクモデルで求めた回転数  $f$  のずり速度依存性を図 2 に示す(重合度  $N=200, 300$  の MD シミュレーションも同様の結果になる)。縦軸・横軸とも各  $Z$  での緩和時間  $\tau$  で無次元化すると、 $Z$  に依らないマスターカーブに乗ることがわかる。 $\dot{\gamma}\tau < 1$  の低速流動下では、 $f$  はずり流動が持つ回転成分の周波数  $\dot{\gamma}/4\pi$  に一致する。これは当然予想される結果である。一方  $\dot{\gamma}\tau > 1$  の高速流動下では  $f$  はずり速度  $\dot{\gamma}$  の  $1/2$  乗に比例し、およそ

$$f \approx 0.1(\dot{\gamma}/\tau)^{1/2}$$

で与えられることを見いだした。

流動下での応力緩和からは、流動の回転成分が応力緩和の加速の原因(の少なくとも一部)であることが示されたが、これは CCR が働いていないことを意味するわけではない。実際、この様な個々の分子鎖の回転が可能であること自体、CCR が働いていること(分子鎖が流動により絡み合いから引き抜かれていること)の証拠となる。なぜなら、分子鎖がお互いに絡み合ったままでは個々に回転することなど不可能だからである。また、流動の回転成分だけが原因なら、 $\sigma(t)$  は長時間にわたって振動するはずであるが、実際はアンダーシュート後、再度正にはなるが、速やかにゼロに近づく。これは流動の回転成分から来る振動の下にある緩和自体がやはり加速されていることを意味する。

図 2 から、高速流動下での個々の分子鎖の回転は、流動自体が持つ回転速度  $\dot{\gamma}/4\pi$  よりもずっと遅いことがわかる。従って、個々の分子鎖も回転はしているが、この回転が応力緩和や誘電緩和の加速の直接の原因ではない。

#### (4) ずり流動下での摩擦低減

重合度  $N=1, 10, 20, 40, 100, 200$  の Kremer-Grest モデルを用い、分子鎖のモノマーの 2 倍の大きさのトレーサー粒子を少数個入れた系に定常ずり流動を与え、流動下でのトレーサー粒子と分子鎖(の重心)の平均二乗変位(msd)を求めた。流動方向(x)の平均二乗変位には流動に起因する時間の 3 乗に比例する成分があるが、これは  $y$  方向(速度勾配方向)の拡散係数と関係する(実際  $y$  方向の平均二乗変位から求めた拡散係数と一致する)。流動方向の拡散係数は、比較的短時間で  $x$  方向の平均二乗変位が時間に比例する領域から求められる。 $y, z$  方向の平均二乗変位は時間に比例するので、それから各方向の拡散係数が求まる。

このような解析の結果、流動方向(x)およびそれに垂直な 2 方向( $y$  および  $z$ )の 3 方向とも、流動により拡散が加速(即ち摩擦が低減)していることが確認された。加速は、トレーサー粒子と高分子鎖の重心のどちらの拡散でも観測されるが、高分子鎖の方が加速が大きい(トレーサーは最大 4 倍程度、高分子鎖は最大 8 倍程度の加速)。これは、高分子鎖は自分自身も伸長・配向することを考えれば、

理解できる。 $y, z$  方向の拡散係数は流動下でもほぼ等しく、加速はされるが  $x$  方向に比べ  $1/2$  程度の加速である。

このように、流動による分子鎖の伸長・配向により分子鎖間(あるいは分子鎖とトレーサー粒子間)の摩擦は、確かに低減している。しかし、その低減幅は最大でも  $1/8$  程度であり、ポリスチレンなどの実在高分子に対して仮定されている値(伸長粘度の実験値から予想される値)にくらべ、かなり低減幅が小さい。これは、シミュレーションに用いた Kremer-Grest モデルが、側鎖も無く、結合角ポテンシャルも全く無いモデルであり、元々分子鎖間の摩擦が(実在高分子に比べ)小さいモデルであることが、原因のひとつと考えられる。

#### (5) 等二軸伸長における摩擦低減

摩擦低減の効果は一軸伸長粘度に対して議論されてきているが、同様に強い伸長・配向をもたらず等二軸伸長においても重要なはずである。摩擦低減の存在を仮定し、摩擦低減の効果のスリッリンクモデルに導入する 2 つの方法を比較し、低減の始まるはずみ速度に差があることなどを明らかにした。

#### < 引用文献 >

- [1] H. Watanabe et al., *Macromolecules*, **35**, 8802 (2002)
- [2] T. Yaoita et al., *Macromolecules*, **45**, 2773 (2012)
- [3] X. Li and S.Q. Wang, *Macromolecules*, **43**, 5904 (2010)
- [4] H. J. Unidad and G. Ianniruberto, *Rheol. Acta.*, **53**, 191 (2014)

#### 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 6 件)

1. K. Takeda, Sathish K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama, Y. Masubuchi, "Re-examination of the effect of the Stretch/Orientation-Induced Reduction of Friction under Equi-biaxial Elongational Flow via Primitive Chain Network Simulation using Two Definitions of Orientation Anisotropy", *Nihon Reorji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)* (2018). 査読有り、印刷中
2. E. Nishi, T. Satou, S. K. Sukumaran, T. Katou, M. Sugimoto, K. Koyama, "Rheology and Foaming of Long-chain Branched Ethylene-tetrafluoroethylene Copolymer and its Blends", *International Polymer Processing*, (2018). 査読有り、印刷中
3. Junichiro Tateishi, Tyuyoshi Nishiwaki, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto, "Effect of the particle diameter of the chemical

forming agent on the forming process and cellular structure of one-shot compression molded polyethylene foams”, J. Polym. Eng., Vol.38, 41-50, (2018) 査読有り  
DOI: 10.1515/polyeng-2016-0411

4. Eiichi Nishi, Takashi Satou, Satoru Imai, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto, Kiyohito Koyama, “ジビニルモノマー変成エチレン - テトラフルオロエチレンのレオロジー挙動”, 成形加工, Vol.29, 97-102 (2017)、査読有り  
DOI: 10.4325/seikeikakou.29.97

5. 滝本淳一、「シミュレーションに基づく絡み合い高分子のレオロジーの研究」、日本レオロジー学会誌、Vol.44, 223-229 (2016)、査読無し(学会賞受賞記念招待論文)  
DOI: 10.1678/rheology.44.223

6. Sathish K. Sukumaran, “Topological Analysis of Entanglements in Polymeric Liquids”, 繊維学会誌、Vol.72, 563-564 (2016), 査読無し(招待論文)、DOI: 10.2115/fiber.72.P-563

〔学会発表〕(計 17 件)

1. Jun-ichi Takimoto, “Stress relaxation of polymer melts under fast shear flow: a simulation study”, Annual European Rheology Conference, (2018 年)

2. S. K. Sukumaran, “Entanglements in polymer blends: insights from molecular simulations”, Complex Fluids, CompFlu-2017, (2017 年)

3. 滝本淳一、「高分子溶融体のずり流動下での応力緩和のシミュレーションによる研究」、第 65 回レオロジー討論会、(2017 年)

4. Y. Mori and J. Takimoto, “Diffusion of particles in polymer melts under fast shear flow: a simulation study”, 12<sup>th</sup> International Workshop for East Asian Young Rheologists, (2017 年)

5. 森祐太郎、滝本淳一、「高分子液体中の粒子のずり流動下での拡散のシミュレーションによる研究」、第 64 回レオロジー討論会 (2016 年)

6. Sathish K. Sukumaran, “Correlation between Chains and Coarsegraining in Entangled Polymer Liquids”, XVIIth International Congress on Rheology, (2016 年)

7. Jun-ichi Takimoto, “Simulation Study of Rotation of Polymer Chains under Fast Shear Flow”, XVIIth International Congress on Rheology, (2016 年)

8. 滝本淳一、「高速ずり流動下での高分子鎖の回転運動」、平成 28 年度繊維学会秋期発表会、(2016 年)

9. 森祐太郎、滝本淳一「ずり流動が高分子溶融体中の粒子拡散に与える影響のシミュレーションによる研究」、平成 28 年度繊維学会秋期発表会、(2016 年)

10. 滝本淳一、「相溶高分子ブレンドにおける絡み合い」、第 65 回高分子討論会、(2016 年)

11. 滝本淳一、「シミュレーションに基づく絡み合い高分子のレオロジーに関する研究」、日本レオロジー学会 43 回年会(学会賞受賞講演)、(2016 年)

12. Sathish K. Sukumaran, “Correlation between Chains and Coarsegraining in Entangled Polymer Liquids”, Institute for Chemical Research International Symposium 2016, (2016 年)

13. Sathish K. Sukumaran, “Entanglements in binary polymer blends: Mixing rules for blends of flexible and stiff polymers”, Complex Fluids-CompFlu-2016, (2016 年)

14. Jun-ichi Takimoto, “Rotational motion of polymer chains under simple shear flow”, PACIFICHEM2015, (2015 年)

15. Sathish K. Sukumaran, “Primitive path analysis of entanglements in polymer blends”. PACIFICHEM2015, (2015 年)

15. Jun-ichi Takimoto, “Rotation of polymer chains under fast shear flow”, PPS31, (2015 年)

16. Sathish K. Sukumaran, “Bridging scales: using molecular simulations to understand the dynamics of entangled polymers”, 3rd International Workshops on Advances in Computational Mechanics (IWACOM-III), (2015 年)

17. Sathish K. Sukumaran, “Structure of entanglements in binary blends: Mixing rules for blends of flexible and stiff polymers, Sathish K. Sukumaran”, International Symposium on Rheology, (2015 年)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：

権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

瀧本 淳一 (TAKIMOTO, Jun-ichi)  
山形大学・大学院有機材料システム研究  
科・教授  
研究者番号： 50261714

##### (2) 研究分担者

スクマラン サティシュ  
(SUKUMARAN, Sathish)  
山形大学・大学院有機材料システム研究  
科・准教授  
研究者番号： 70598177