

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03876

研究課題名(和文) 絡み合いモデルの分子動力学シミュレーションと絡み合い抽出による基礎付け

研究課題名(英文) Microscopic basis of entanglement model by molecular dynamics simulation

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子液体中では、分子鎖間の絡み合いのため非常に遅い運動が生じるため、そのシミュレーションには長時間を要する。そこで絡み合い相互作用だけを抽出したスリップリンク(SL)モデルが、我々を含め複数の研究者により提案されている。このモデルを、特に高速流動下において基礎付けるため、より高精度だが計算量の多い分子動力学シミュレーション(MD)を行った。すり流動下での分子鎖の回転周波数はSLとMDで一致し、流動下でもSLモデルの基本的仮定が使えることを確認した。また、SLモデルに追加すべきと提案されている流動下での摩擦低減についても調べ、すり流動下では摩擦低減だけでは不十分な可能性が高いことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料は、殆どの場合、熔融状態において成形加工されて製品となる。成形加工性を向上することは、高分子材料の利用範囲を広げるだけでなく、使用料の削減や、リサイクル性の向上にも結びつく。この成形性に最も影響するのが材料のレオロジー(どのような流動・変形によりどんな力が発生するか)である。しかし、レオロジーの分子動力学シミュレーションに予測は長時間の計算を要するため、絡み合い相互作用のみを抽出したスリップ・リンクモデルが、我々を含め複数の研究者により提案されている。このモデルを、特に高速流動下にも使えるようにするための改良(流動による分子鎖の伸長・配向による摩擦低減など)に関する情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Simulation of the dynamics of polymeric liquids takes very long time due to the entanglement interaction among polymer chains. To overcome this difficulty, various slip-link (SL) models (highly coarse grained models that take account of only the entanglement) has been proposed (by us and other researchers). In order to verify and improve SL models, more realistic (but time consuming) molecular dynamics (MD) simulation is used. Under fast shear flow, even if there are entanglements, polymer chains can rotate because chains are pulled out of entanglements due to flow, and the rotation frequency agree between MD and SL, indicating that release and recreation of the entanglements under flow is correctly handled by SL model. We also studied the reduction of the friction due to the orientation and stretch of the chains by the flow.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：からみあい 分子動力学シミュレーション 摩擦低減 スリップ・リンクモデル

## 1. 研究開始当初の背景

高分子液体のレオロジーは、高分子材料の成形加工性を支配する重要な物性である。高分子の分岐構造や分子量分布からそのレオロジーをシミュレーションにより予測することが出来れば、加工性の良い材料の分子設計も可能になる。しかし、分子鎖間の絡み合いに起因する非常に遅い運動が存在するため、分子鎖中の個々の原子の運動を追跡する分子動力学(MD)シミュレーションは、非常に長時間の計算を必要とする。そこで、レオロジーにとって重要な絡み合いだけを抽出した粗視化モデル(スリップ・リンクモデル)が、我々を含め、幾つかの研究グループにより提案されてきた。しかしこれらのスリップ・リンクモデルでは、絡み合いの生成・消滅について多くの仮定をしており、マイクロに基礎付けられているとは言えない。一方、MDシミュレーションのスナップショットから絡み合いを抽出し解析する手法(PPA)が分担者らにより開発され、広く用いられるようになってきている。そこで、MDシミュレーションの連続するスナップショットに対しPPAを行うことで、絡み合いの生成・消滅を追跡出来るのではないかと考えた。

また、高速流動下では、スリップ・リンクモデルの仮定や予測が良く検証されているとは言えなかった。特に、スリップ・リンクモデルを含む従来の高分子レオロジーの理論・モデルは、定常伸長粘度が高ひずみ速度下で急上昇することを予言していたが(分子鎖が強く伸長されることによる)、実験により単分散の高分子溶液体では定常伸長粘度が高ひずみ速度でも低下し続けることが見いだされ、従来の理論は再考を求められた。その結果、「摩擦低減」という考えが提案された。これは、流動による分子鎖の配向・伸長により、異なる分子鎖のセグメント間の摩擦が低減する、というアイデアで、徐々に受け入れられつつあった。しかし、特にずり流動下においては検証が不十分であり、また shear blob など他のモデルによる理解も可能であるという理論もあり、詳細な検討が必要とされていた。

## 2. 研究の目的

(1) まず上記背景に述べたように、MDシミュレーションとPPAによりスリップ・リンクモデルにおける絡み合いの生成・消滅に関する仮定を検証・改良していくことを目標とした。しかし後述の通り、研究の過程でこれには相当の困難が伴うことが明らかになって来た。そこで、高分子レオロジーの理論・シミュレーションによる予測の精度・適用範囲を広げていく(特に高ひずみ速度へ広げる)ことを念頭におき、以下の様な点も明らかにすることを目指した。

(2) 上述の「摩擦低減」(我々のスリップ・リンクモデルには含まれない)について、MDシミュレーションにより検証し、理論やスリップ・リンクモデルの改良の基礎とすることを目指した。特に高速ずり流動下においては、シミュレーション結果を摩擦低減と blob モデルの予言と比較し、両者の適用可能性を判断したい。さらに、高分子溶液での実験では、定常伸長粘度は高ひずみ速度で(従来の理論の予想通り)急上昇するが、その理由は、分子鎖の周囲の溶媒は配向しないため摩擦低減が起こらない(あるいは弱い)ため、と考えられている。この考えを確認するため、高分子溶液のシミュレーションにより、溶液体に比べ実際に粘度低下が弱められる(粘度増加が強められる)かどうかを調べる。

(3) ずり速度下では分子鎖は回転運動をしているが、その回転速度をMDシミュレーションで求め、我々の以前のスリップ・リンクモデルによる結果と比較し、スリップ・リンクモデルの高ずり速度下での適用可能性を検討する。

(4) 異種高分子間の界面でのスリップは、異種高分子の積層フィルムを押し出し成形する際の成形不良の原因ともなり、その理解は実用上も重要であるが、絡み合いとの関係などの理解は殆ど進んでいない。そこで、MDシミュレーションにより界面でのスリップを調べることが出来るかを明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 絡み合いの生成・消滅の追跡

高分子の粗視化モデルとして広く用いられているKG(Kremer-Grest)モデルを用い、絡み合い点間重合  $N_e$  (70 程度)より十分長い系で熱平衡状態のMDシミュレーションを行う。短い時間間隔でのスナップショットからPPAで絡み合いを抽出し、絡み合いの生成・消滅の追跡を試みる。

### (2) ずり流動下での摩擦低減

摩擦低減は高分子のセグメントレベルでの配向によるものであり、絡み合いの無い高分子でも生じるはずの機構である。そこで、絡み合いに起因する複雑性を避けるため、絡み合いの無い系を調べるのが望ましい。しかし標準的なKGモデルでは、重合度が  $N_e \sim 70$  より大きくなると絡み合いの影響が現れてしまう。一方、短い(重合度の小さい)高分子では高速流動下で伸びきりの影響が現れて複雑になる。そこで、広い重合度と流動速度範囲で絡み合いの無い高分子を調べるため、分子鎖が長くても絡み合わないモデルを調べるのが有効である。このようなモデルとしては、既にDPD(Dissipative Particle Dynamics)などがあるが、これらのモデルではモノマ

一同士が重なることが可能（排除体積相互作用が殆ど無い）ことで、分子鎖のすり抜けが可能になっている。しかし、このモデルでは実験で観測されている粘度低下を再現出来ないことがわかった。そこで新たに、モノマー間には排除体積相互作用があり、モノマー同士は重なることは出来ないが、分子内のモノマー同士の結合が伸びることで分子鎖のすり抜けを許すモデル（Rouseモデルに排除体積効果を追加したモデルに相当するので Rouse+XV モデルと呼ぶ）を提案し、これを用いてずり流動下でのずり応力、第一法線応力差、および分子鎖の伸びを調べ、摩擦低減および blob モデルの予言と比較する。

また、KG モデルを用い、高分子溶液の定常伸長およびずり粘度を調べ、溶液では摩擦低減が生じにくくなるかどうかを検証する。溶媒分子は、高分子のモノマーと同一の粒子とする（つまり無熱溶媒に相当する良溶媒）。

さらに、流動によって摩擦が低減した状態になっているとすれば、流動停止後もしばらくは摩擦が低減しているはずなので、停止後の応力緩和は、熱平衡状態での応力緩和（線形の応力緩和）より加速するはずである。これを MD シミュレーションにより検証する。

#### (3) ずり流動下での分子鎖の回転

KG モデルおよび Rouse+XV モデルで定常流動状態のシミュレーションを行い、分子鎖の回転周波数を求める。先行研究では、分子鎖の末端間ベクトルの自己相関関数の振動から回転周波数を推測していたが、特に高速流動下では振動の振幅が非常に小さいため、解析は困難になる。そこで我々は、個々の分子鎖の末端間ベクトルの  $x$  成分（流動方向成分）の符号が変化することを（正または負の）1/2 回転とカウントし、長時間での正味の回転数から回転周波数を求める方法をとる。

#### (4) 異種高分子界面でのスリップ

KG モデルを用い、非相溶な A, B 2 種の高分子を上下に配置した初期状態を作る。そのために、平均場理論により A, B の濃度分布を求め、それに合わせて分子鎖を生成す手法を用いる。この構造に対し、上下の壁面を逆方向に移動させることでずり流動を与え、AB 界面でのスリップを調べる。分子鎖の重合度  $N$  が絡み合い点間重合度  $N_e$  ( $\sim 70$ ) より小さい場合、大きい場合を調べ、絡み合いのスリップへの影響を調べる。

### 4. 研究成果

#### (1) 絡み合いの生成・消滅の追跡

重合度  $N=400$  までの系の熱平衡状態での長時間のシミュレーションを行い、時間的に接近する多数の MD のスナップショットから PPA で絡み合い抽出を行った。得られた絡み合い構造をアニメーション表示し、絡み合いの生成・消滅イベントを捉えることを試みたが、抽出された絡み合いは不規則・不連続な変化を含み、絡み合いの生成・消滅頻度を定量的に捉えること、あるいは、特定の絡み合いの分子鎖上での移動・拡散を追跡することは、残念ながら現状では困難であることがわかった。

#### (2) ずり流動下での摩擦低減

① KG モデルで絡み合いの無い重合度  $N=20, 40$  の系を用い、定常ずり粘度  $\eta$  を求めたところ、ワイゼンベルグ数  $Wi = \dot{\gamma}\tau_R$  ( $\dot{\gamma}$  は歪み速度、 $\tau_R$  は緩和時間) が 1 より大きい範囲で、粘度が歪み速度の -1/2 乗に比例して減少する結果を得た。これは絡み合いの無い系の実験とも一致する。

② しかし短い鎖では伸びきりの効果がすぐに現れるため、より広い歪み速度範囲を調べるため、Rouse+XV モデルで同様計算を行った。第一法線応力差係数  $\Psi_1$  の結果も含め図 1 に示す。これから、 $\eta$  の 2 乗と  $\Psi_1$  の歪み速度依存性は一致 ( $\dot{\gamma}$  に反比例) することがわかる。Watanabe らによる、摩擦低減を取り入れた拡張 Rouse モデル (*Macromolecules*, **54**, 3700(2021)) によれば、これは流動下でも揺動散逸定理が成り立っていることを意味する。しかし、流動下での分子鎖の長さ  $R$  をシミュレーションで調べると、 $\dot{\gamma}$  の 1/4 乗という弱い幂でしか伸びないことが解った。一方、拡張 Rouse モデルで摩擦低減だけを仮定すると、 $R$  は  $\dot{\gamma}$  の 1 乗に比例して大きく伸びるはずである。拡張 Rouse モデルの範囲で我々のシミュレーション結果を説明するためには、摩擦低減は生じておらず、有効バネ定数が  $\dot{\gamma}$  の 1/2 乗に比例して大きくなる、と仮定する必要があるが、これは理解しにくい結論である。

一方、Colby らの shear blob モデル (*Rheol. Acta* **46**, 569 (2007)) によれば、 $\eta$  と  $R$  の  $\dot{\gamma}$  依存性は、全く仮定なしにシミュレーション結果を再現出来る。しかし、 $\Psi_1$  については  $\dot{\gamma}$  の 3/2 乗に反比例するという予想になり、1 乗に反比例するというシミュレーション結果とは一致しない。

③ 定常ずり流動停止後の応力緩和を KG および Rouse+XV モデルで調べたところ、流動時の歪み速度の増加とともに、停止後の緩和は加速しており、流動による摩擦低減が停止後

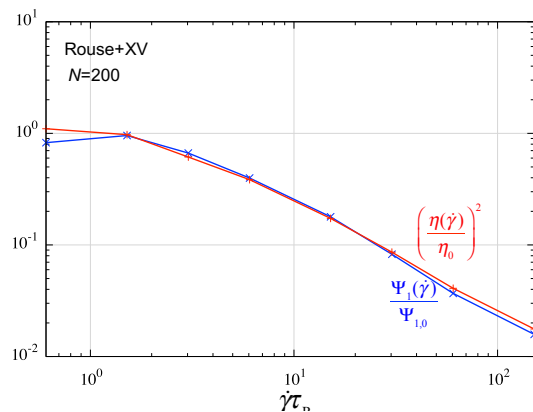


図 1. Rouse+XV モデルの定常ずり粘度  $\eta$  の 2 乗と第一法線応力差係数  $\Psi_1$

もしばらく残っているという考えと、定性的には矛盾しない。しかし、摩擦低減だけを考えるモデルでは、粘度の低下率と緩和の加速率は一致するはずであるが、シミュレーション結果ではかならずしも両者は一致しない。KG モデルで伸長流動停止後の応力緩和も調べたが、同様の結果である。従って、摩擦低減は起こっているとしても、粘度低下や緩和の加速の全てが摩擦低減によるものではないと考えられる。

④ KG モデルを用い、絡み合いの無い高分子溶液の定常伸長およびずり粘度を調べた。結果を図 2 に示す。ここで  $\eta_p$  は、溶液の粘度  $\eta$  から、溶媒の粘度  $\eta_s$  を除いたもの、 $\phi$  は高分子の体積分率である。図 2(a) の定常伸長粘度は、歪み速度とともに増大したあと、減少する。これは Matsumiya らの実験結果 (*Macromolecules*, **51**, 9710(2018)) とともに定性的に一致する。Matsumiya らは高歪み速度での粘度低下を摩擦低減により説明している。また、 $\phi$  の低下に伴い、高歪み速度での粘度低下は弱くなる。これは、溶液では高分子鎖の周囲の溶媒分子は伸長・配向しないため摩擦低減が弱まる、という考えと定性的には矛盾しない。一方、図 2(b) のずり粘度では、歪み速度の増大による粘度低下は  $\phi=0.1$  の溶液でも  $\phi=1$  の熔融体とくらべわずかに弱いだけであり、粘度低下が摩擦低減だけによると考えるのは難しい。

以上のように、摩擦低減モデルは、シミュレーション結果をある程度説明するものの、特にずり流動下では、シミュレーションで観測される粘度低下が、すべて摩擦低減によるとは考えにくい。一方、shear blob モデルでは、第一法線応力差を説明することが出来ない。摩擦低減と shear blob には共通する部分もあり、両者を統合したモデルが必要なのではないかと考えられる。

### (3) ずり流動下での分子鎖の回転

図 3 に、絡み合いのある KG モデルと、絡み合いの無い Rouse+XV モデルの、ずり流動下での分子鎖の回転周波数  $f$  のずり速度依存性を示す。縦軸・横軸ともに、それぞれの系の最長緩和時間  $\tau$  で無次元化してある。 $Wi < 1$  では、 $f$  はずり流動自体がもつ回転周波数  $\dot{\gamma}/4\pi$  に一致する。一方  $Wi > 1$  では、 $f$  は  $\dot{\gamma}$  の 1/2 乗に比例する。 $N=700$  の KG モデルは、(熱平衡時の) 分子鎖上の絡み合いの平均数  $Z = N/N_e =$  約 10 に対応する。MD シミュレーションではこれ以上の  $Z$  の計算は困難であるが、以前、我々のスリップ・リンクモデルモデルを用い  $Z=40$  までの計算も、図 3 と殆ど同じ結果であった。これは、高速流動下でもスリップ・リンクモデルの(絡み合いの生成・消滅等に関する) 仮定に大きな誤りが無いことを示唆する。

一方、絡み合いの無い Rouse+XV モデルも殆ど同じ結果になっており、高速流動下(分子鎖が強く配向)で絡み合いが回転に大きな影響を与えないことを意味する(但し、姑息流動下では熱平衡時より絡み合いは減少する)。

### (4) 異種高分子界面でのスリップ

MD シミュレーションにより非相溶高分子の界面スリップを調べた例は過去に殆ど無いが、我々は 3. 研究の方法の(4)で述べた方法で、通常の実験より高ひずみ速度ではあるが、AB 界面でのスリップ速度  $V_{slip}$  を求めることに成功した。図 4 に  $V_{slip}$  のずり応力依存性を示す。 $V_{slip}$  は応力

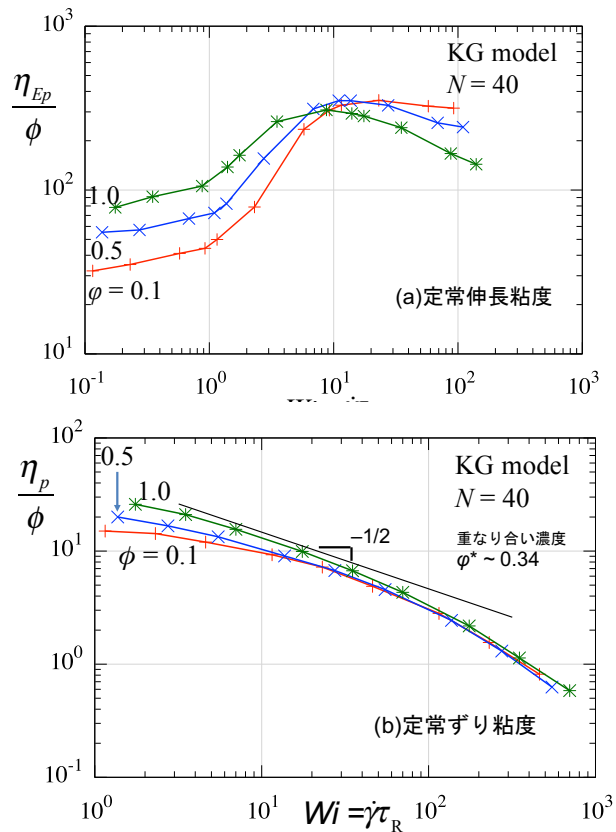


図 2. KG モデルによる高分子溶液の(a)定常伸長粘度、(b)定常ずり粘度

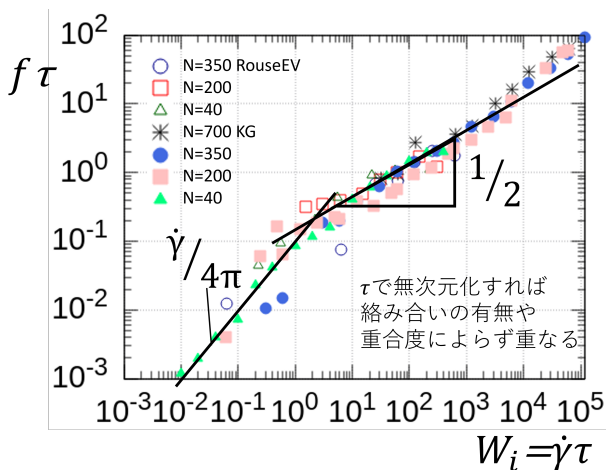


図 3. KG モデルおよび Rouse+XV モデルの、ずり流動下での回転周波数

の 0.5 から 0.6 乗程度に比例することが解る。また、A, B の重合度  $N$  が 40 (絡み合い無し) と 200 (分子鎖あたり 2 から 3 個の絡み合い) の場合を比較すると、絡み合いにより同じ応力での  $V_{slip}$  は減少するが、応力に対する依存性には大きな違いは無いこともわかる。

上記 (3) (4) の結果は、高速流動下での分子鎖の運動と絡み合いの影響に関し、これまででない情報を与えているが、その理論的解釈にはまだ成功していない。今後、理論およびスリップ・リンクモデル等の改良に繋げて行きたい。

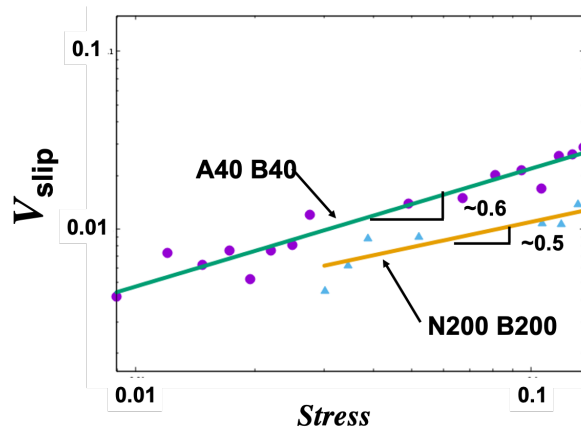


図 4. KG モデルによる AB 界面でのスリップ速度のずり応力依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 滝本淳一、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 絡み合いの無い高分子のずり流動: shear blob と摩擦低減
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平田悠人、滝本淳一、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 ずり流動下での非相溶高分子界面におけるスリップのシミュレーションによる研究
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 滝本淳一、小林茉夕、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 絡み合いの無い高分子の高速ずり流動のシミュレーション
3. 学会等名 第68回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 滝本淳一、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 Entangled and unentangled polymer chains under fast shear flow: a simulation study
3. 学会等名 18th International Congress on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田悠人、滝本淳一、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 ずり流動下での非相溶高分子界面におけるスリップのシミュレーションによる研究
3. 学会等名 日本レオロジー学会第49回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 滝本淳一、村山亜聡、中島駿介、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 絡み合いの無い高分子溶液のずり及び伸長流動のシミュレーション
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浦山幸大、滝本淳一、Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 高分子のずり流動下での回転と形態のシミュレーションによる研究
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. K. Sukumaran, Y. Watanabe, R. Nitto, J. Takimoto
2. 発表標題 Dynamics and Entanglements in Binary Polymer Blends
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 滝本淳一
2. 発表標題 高速流動下での高分子の振る舞い
3. 学会等名 22-1 高分子計算機科学研究会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun-ichi Takimoto
2. 発表標題 Unentangled polymer under fast flow: a simulation study
3. 学会等名 Nagoya Workshop on Molecular Simulations of Soft Matters 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun-ichi Takimoto, Sathish K. Sukumaran
2. 発表標題 Simulation Study of Unentangled Polymers under Fast Flow
3. 学会等名 8th Pacific Rim Conference on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	SUKUMARAN S. K.  (Sukumaran Sathish)  (70598177)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授    (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------