高分子材料の分子構造を反映した粗視化流動特性計算モデルの開発

畝 山 多加志*

Development of a Coarse-grained Model for Rheological Simulations of Polymers which Incorporates Molecular Structures

Takashi UNEYAMA*

In this work, we aimed to construct a highly coarse-grained model for entangled polymers, in which the information of molecular structures can be reflected. We formulated the transient potential model as a general coarse-grained dynamics model, which is applicable to various systems. By utilizing the transient potential model, the effect of the molecular structures could be integrated into the highly coarse-grained transient bond model as the distribution of the bond life time. A relation between the experimentally observable entanglement molecular weight and the characteristic molecular weight for constraints in a model was also investigated. These results enable us to model entangled polymers accurately based on a sound statistical mechanical basis.

1. 背景

高分子はモノマーと呼ばれる単位構造が一次元的に化学結合した巨大な鎖状分子であり、その分子構造を反映してさまざまな物性を発現する。高分子同士は互いに交差できないため、分子量の高い高分子の溶融体中での運動は動的に強く拘束を受ける。この動的拘束効果は「からみあい」と呼ばれ、からみあった高分子系は例えば粘度が分子量に非常に強く依存する等の特徴的な流動特性を示す(1)。からみあいは高分子に特有な効果であり、統計力学のような基礎科学面で興味が持たれるとともに、プラスチック製品の成形のような応用面でも重要なものである。

高分子のからみあいの発現する時間・空間的な大きさスケールは原子スケールよりもはるかに大きく、従ってすべての原子をあらわに考えるようなモデルでは取り扱いが困難である。そこで、不要な自由度を削減し対象を効率的に記述する方法である粗視化が重要となる。これまで、からみあいの粗視化モデルは多数考案されてきているものの、多くの粗視化モデルは経験的に構築されており、その理論的な正当性や一般化する際の拡張の指針は必ずしも明らかではない。例えば、からみあいの拘束をある方法でモデル化したものが熱統計力学的に適切と言えるか、線形高分子で成功したモデルがあったとしてそれをどのように分岐高分子に拡張すればよいのか、等は自明ではない。

本研究では、統計力学的に妥当な理論的基礎を持ちつつ、高分子の構造の影響を系統的に取り扱えるためのモデルの構築を目指して研究を行った。特に、著者が最近開発を続けてきた過渡結合モデル・過渡ポテンシャルモデルをベースとして、複雑な高分子を記述するためのモデルの基礎的な考え方の確立を試みた。

2. 理論と結果

まず、高分子系に限らず一般的な粗視化手法として、過渡ポテンシャルモデルの基礎的な定式化を行い、続いてそれを高分子の高レベル粗視化モデルである過渡結合モデルに適用することを考えた。現在、統計力学で一般的とされている粗視化手法は射影演算子法である(2)。射影演算子法は全原子の運動から興味ある一部の粗視化変数(複数の原子をまとめた有効粒子の位置等)の運動のみを抜き出すものであり、粗視化変数は一般化 Langevin 方程式と呼ばれる時間遅れの効果をともなう運動方程式に従う。この時間遅れの効果は複雑な相関を全て含み取り扱いが困難である。一方、本研究では時間遅れの代わりに相互作用ポテンシャルが時間とともに変化する(過渡ポテンシャル)とみなして粗視化を行った(3)。粗視化変数は Hamilton の正準方程式と同様の運動方程式で記述することができ、物理的に取り扱いやすい過渡ポテンシャルが

2021年3月3日 受理
* 豊田理研スカラー
名古屋大学大学院工学研究科附属計算科学連携教育研究センター

時間遅れの効果を示すことがわかった。粗視化変数 $\boldsymbol{Q}$ の運動方程式は具体的には以下のような形となる:

$$\frac{d\boldsymbol{Q}(t)}{dt} = \boldsymbol{m}^{-1} \cdot \boldsymbol{P}(t), \qquad \frac{d\boldsymbol{P}(t)}{dt} = -\frac{\partial \Phi(\boldsymbol{Q}(t), t)}{\partial \boldsymbol{Q}}.$$

ただし、$\boldsymbol{P}$ は $\boldsymbol{Q}$ に対する正準運動量、$\boldsymbol{m}$ は質量行列、$\Phi(\boldsymbol{Q},t)$ は過渡ポテンシャルであり、一般化 Langevin 方程式に従う(時間遅れをともなって運動する)。$\Phi(\boldsymbol{Q},t)$ のダイナミクスは時間遅れを持たない運動方程式で近似することも可能であり、そのような近似下でも時間遅れの効果を表現できる。さらに、適当な条件下で運動方程式を近似することで、(過減衰)Langevin 方程式と過渡ポテンシャルを組み合わせた形での記述[4]に帰着することもわかった。

過渡ポテンシャルの一般論の結果から、からみあった高分子系においてからみあいを高分子を表現する粗視化粒子の感じる過渡ポテンシャルとして表現することが正当化されたと言える。もし過渡ポテンシャルの形として既存の過渡結合モデル[5]で採用されている単純な線形バネ型のポテンシャル(過渡結合)を使うとすると、分子構造によるからみあいの違いは過渡結合の運動の違いに帰着する。これは過渡結合の寿命 τ に分布を持たせることに相当する。分岐がなく分子量も一定の高分子を再現するための過渡結合モデルでは寿命は一定値であると(暗黙のうちに)仮定されていた。一方、分岐がある高分子では一般にからみあいはその生じる場所に応じて寿命が変化するので、結合の寿命が一定でないことは物理的にも自然である。図 1 に分岐の有無による緩和挙動の違いをシミュレーションした例を示す。高分子が長くなると分岐による寿命の分布を反映して緩和が長時間にわたるようになる。従って過渡結合モデルに寿命の分布関数 $P(\tau)$ をモデルに導入して拡張し、個々の結合ごとに異なる寿命を割り当てることで分子量の違いや分岐を反映することが可能となる。現在、分岐高分子について粗視化レベルの低いからみあいモデルとの比較を通じて $P(\tau)$ を直接決定するためシミュレーションを行っている。

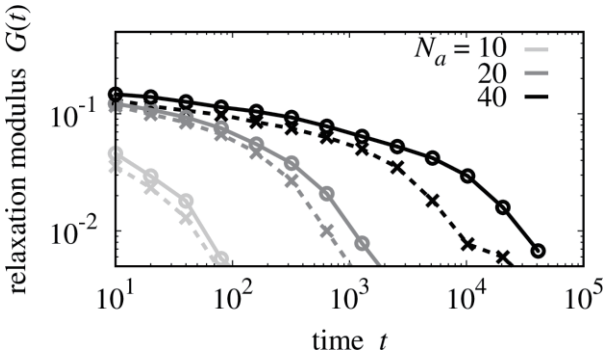

図 1 分岐の有無による高分子の緩和弾性率 $G(t)$ の違い．$G(t)$ は微小な応力を $t = 0$ で印加した後の応力の緩和を示す指標である．実線は中心に分岐があり動きが制限された高分子（星形高分子）を，破線は分岐を持たない線状高分子を表す．N_a は高分子の中心から測定した鎖の重合度である（線状高分子の重合度は $2N_a$ となる）．

また、もう少し粗視化レベルの低いからみあいモデルについて詳細な理論解析を行い、からみあいを特徴づける分子量として多くのモデルで用いられている「からみあい点間分子量 M_e」と「拘束の特徴的分子量 M_0」の関係を調べた。M_e と M_0 は類似してはいるものの異なる量である。粗視化モデルにおける拘束を直接的に決めるのは M_0 だが、実験的には M_0 は直接測定することができず、実験的に得られるのは M_e のみである。理論解析から、M_e と M_0 の関係はモデルに依存してどう変化するかを定量的に明らかにし、粗視化モデルのパラメータの決定についてのある種の指針を与えることに成功した[6]。これらの結果により、からみあった高分子を粗視化モデルを用いて統計力学に立脚した形でより高精度に記述できるようになった。

3. 今後の展望

今年度の研究で過渡ポテンシャルの方法を用いて統計力学的に妥当な形で粗視化モデル中でからみあいを表現することが可能となった。手法の改良を進め、将来的には実験的なデータと定量的整合性を取れるレベルの高レベル粗視化モデルの構築を目指す (そのため、レオロジー測定以外に誘電緩和測定等も併用して高分子の運動についての情報を取得することを試みている)。また、過渡結合の寿命の分布は高分子の置かれた環境が不均一であることを意味すると解釈することもでき、これは過冷却液体のようにより一般的に運動が不均一性を示す系にも類似の手法を適用できる可能性がある。

REFERENCES

1) M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, (1986).
2) K. Kawasaki, *J. Phys. A: Math. Nucl. Gen.*, **6** (1973) 1289-1295.
3) T. Uneyama, 投稿準備中.
4) T. Uneyama, *Phys. Rev. E*, **101** (2020) 032106.
5) T. Uneyama, *J. Chem. Phys.*, **150** (2019) 024901.
6) T. Uneyama and Y. Masubuchi, *Macromolecules*, **54** (2021) 1338-1353.