Award Lecture Article**Molecular Simulations for Entangled Polymer Dynamics**

Yuichi MASUBUCHI

*Department of Organic and Polymer Materials Chemistry,
Tokyo University of Agriculture and Technology and JST-PRESTO
2-24-16, Naka-cho Koganei, Tokyo 184-8588, Japan*

A novel method for multi-body molecular simulations for entangled polymers including branch polymers, polymer blends and copolymers is developed in this study. Entangled polymer dynamics is important in industry and still challengeable in polymer science due to complicated rheology caused by a broad variety of controllable polymer architectures such as molecular weight, molecular weight distribution, long chain branching, copolymerization, etc. and freedom of their blends. Conventional molecular simulations are inadequate to the polymer dynamics in long time range because of huge calculation cost. Theoretical approaches based on reptation theories are essentially difficult for multi-component situations due to the self-consistent treatment of entanglement among many chains. In this study a new method of molecular simulations for entangled polymer dynamics is developed based on the primitive chain network model where polymers are considered as primitive chains forming real network in 3D space similarly to the conventional molecular simulations and distinguishably from other entanglement based models. Reasonable consistency on established scaling behaviors for static and dynamic properties and quantitative agreement with experiments for linear and nonlinear rheology have been confirmed for linear and branched polymers. For copolymers and blends reasonable results have been obtained on phase behaviors.

Key Words: Molecular simulations / Entangled polymer dynamics / Branched polymers / Polymer blends / Block copolymers

**からみ合い高分子のダイナミックスの
多体シミュレーションに関する研究**

増淵 雄一

(原稿受理：2006年9月19日)

1. 緒 言

からみ合った高分子系の分子ダイナミックスは、ソフトマテリアルの代表的な問題であるだけでなく、熔融プラスチックのレオロジーに直接関係し工学的にも重要である。そのため数多くの研究がなされ、分子量、分子量分布、長鎖分岐、共重合、ブレンドなど、高分子の分子構造が分子ダイナミックスに及ぼす影響がさまざまに評価されてきた。¹⁾しかし、高分子の分子構造がもつすべての要因を同時に取り入れ、記述できる手法はなかった。

からみ合った高分子系の分子ダイナミックスを記述する従来の方法を大きく分けると二つある。まず一つめは多数の高分子モデルの運動を同時に計算する多体の分子シミュレーションである。二つめは多体の効果を平均場的に扱い一本鎖問題とするレプテーション理論に基づく取り扱いである。

従来の多体の分子シミュレーション²⁾は、分子の化学的な

構造をモデル化しやすく、多体の分子間相互作用を考えやすい利点がある。しかし、からみ合った高分子系を扱うことは計算コストの面で非現実的であり、計算負荷を低減させるためのいわゆる粗視化モデリングもからみ合い系に適当といえるものがない。原子間に働く相互作用により分子運動を計算する分子動力学法 (MD)³⁾は分子構造をあらわに扱う利点があるが、相互作用の計算に莫大な資源を要し、扱える分子量、時間スケールともからみ合った高分子系を扱うには全く不十分である。計算コストを軽減するために計算上の質点一つをKuhnセグメントに相当する原子団と仮定する、バネービーズモデルに基づく粗視化MD⁴⁾では、数十ミリ秒程度までの計算ができる。しかし、このモデルにおけるからみ合い点間分子量は約40質点に相当するため、からみ合った系を計算するにはモデル高分子を少なくとも100質点程度の分子量としなければならない。このため最長緩和時間に相当する現象を計算することは、不可能ではないがやはり莫大な計算資源を必要とする。計算負荷の更なる低減のために、1質点に含まれる原子数をさらに増やした散逸粒子動力学法⁵⁾は、計算コスト削減のために分子同士のすり抜けを許すためにから

み合った系には原理的に適用できない．分子間の幾何的な接触を数学的に扱う手法⁵⁾もあるが，分子量の高い系に適用するにはまだ無理がある．

一方，レプテーション理論⁶⁾をベースとした取り扱いには長時間にわたる高分子ダイナミクスを記述できる．しかし多体相互作用を平均場的に取り扱うために，高分子の多様性を取り入れることが困難である．オリジナルのレプテーション理論⁶⁾は，からみ合い効果を管状の束縛に置き換えることにより，複雑な多体問題であるからみ合った高分子の運動を束縛条件下での一本鎖の運動として定式化した．この大胆な仮定にも関わらずレプテーション理論は直鎖高分子のさまざまな粘弾性挙動を説明できるため，からみ合い系の記述として広く受け入れられた．その後拡張としてより精密な記述がなされるようになり，Contour Length Fluctuation (CLF)⁶⁾，Constraint Release (CR)⁷⁾，Convective Constraint Release (CCR)⁸⁾などの緩和モードが取り入れられ，長鎖分岐高分子を扱う理論も提案された．⁹⁾からみ合う“相手”の高分子の影響を擬多体的に取り扱うスリップリングモデル¹⁰⁾も提案され，CLF, CR, CCRおよびラウス緩和を一括に，しかも精密に扱うことが可能となった．しかしこれらのアプローチは，本質的にオリジナルのレプテーション理論が提唱した一本鎖近似の域を出ていない．スリップリングモデルでも多数の鎖の運動を同時に計算するものの，からみ合いのカップリングが実空間上でなく仮想的アンサンブル内で行われるため分子の位置関係は考慮されない．したがって高分子のブレンドなどには原理的に対応が難しい．また分岐点の取り扱いも簡単でないために星形以外の分岐高分子を扱えるモデルが存在しない．

本研究では分子シミュレーションとレプテーション理論の二つの考え方を併せ持った新しいモデル，プリミティブチェーンネットワークモデル¹¹⁾を考案した．本稿では，モデルの説明といくつかの計算結果を示し，有用性を議論する．

2. モデル

2.1 概要

高分子をレプテーション理論⁶⁾同様にからみ合いに注目したプリミティブチェーンで粗視化し，プリミティブチェーンを分子シミュレーションと同様に空間に配置して動かすことを考える．プリミティブチェーンにネットワークを形成させて運動させるので，このモデルをプリミティブチェーンネットワークモデルと呼ぶ．¹¹⁾

モデルの概念図と状態変数をFig. 1に示す．プリミティブチェーンを構成する各セグメントは他のセグメントと一対一でからみ合いを形成していると仮定する．二つのセグメントにより形成されたからみ合い点にはそれぞれスリップリングがあり，リンクは高分子鎖の末端から抜けない限りは外れないとする．プリミティブチェーンはファントム鎖であり，スリップリング以外には他の分子との直接の相互作用をもたない．高分子のダイナミクスは，スリップリング（からみ合い点）の運動と，スリップリングを介したモノマーの輸送（高分子鎖のすべり），それにからみ合いネットワークの組み替え（スリップリングの生成消滅）で記述する．

系の状態変数は，スリップリングの位置 $\{\mathbf{R}\}$ と，からみ合いセグメントに割り振られているモノマー数 $\{n\}$ ，および各分子がもつからみ合い数 $\{Z\}$ である． $\{\mathbf{R}\}$ と $\{n\}$ の時間発展を

記述する方程式は，非線形流動への対応¹²⁾，分岐高分子への対応^{13,14)}，ブレンドへの対応^{13,15)}，共重合への対応^{16,17)}，適用系を拡大する度に上位互換的に改変されている．一方 $\{Z\}$ の時間変化は系内のからみ合いの生成消滅を扱うアルゴリズムによるが，分岐高分子への対応¹⁴⁾，ブレンドおよび共重合への対応^{16,17)}，高速流動における検討¹⁸⁾などでこちらも併せて改変されている．ここでは執筆時点で採用している $\{\mathbf{R}\}$ と $\{n\}$ の時間発展方程式および $\{Z\}$ の時間変化アルゴリズムを説明する．

2.2 スリップリング，末端，分岐点の運動

スリップリングの位置 $\mathbf{R}$ の時間発展は以下の式で記述される．

$$2\zeta\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) = \frac{3kT}{b^2} \sum_i \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} - 2n_0 \nabla \mu + \mathbf{F} \quad (1)$$

左辺は摩擦力であり， ζ はセグメントあたりの抵抗， $\mathbf{k}$ は変形速度テンソルである．係数2は，一つのからみ合いに二つのセグメントが含まれることに由来する．右辺第1項は部分鎖の張力の和であり，からみ合いにおける局所的な力学的バランスを表している． b は高分子を構成するモノマーの長さ， n はセグメントに含まれるモノマー数， $\mathbf{r}$ はセグメントボンドベクトルである．右辺第2項は熱力学的力で， μ は化学ポテンシャル， n_0 は n の平衡値である．最後に右辺第3項 $\mathbf{F}$ は揺動散逸定理を満たす熱揺動力で，以下を満たす．

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \mathbf{0}, \quad \langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6kT\zeta\delta_{ij}\delta(t-t') \quad (2)$$

末端と分岐点もスリップリングと本質的に同様に取り扱われる．^{11,13)} それぞれに割り当てられるモノマー数と，関与するセグメント数を考慮して，式(1)は以下のように変更される．

$$\frac{1}{2}\zeta\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) = \frac{3kT}{b^2} \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} - \frac{1}{2}n_0 \nabla \mu + \mathbf{F}_e \quad (3)$$

$$\frac{q}{2}\zeta\left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) = \frac{3kT}{b^2} \sum_i^q \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} - \frac{q}{2}n_0 \nabla \mu + \mathbf{F}_b \quad (4)$$

Fig. 1. Schematic illustration of the primitive chain network model.

ここで q は分岐点に結合しているセグメントの数（すなわち分岐腕の数）である。右辺第三項の熱揺動力も流動摩擦に対応するように変更される。

異種高分子のブレンドや共重合の場合には、化学種が異なるセグメントどうしのからみ合いを考える必要がある。その場合式(1)は以下になる。^{13,15)}

$$\begin{aligned} & (\zeta_\alpha + \zeta_\beta) \left(\frac{d\mathbf{R}}{dt} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) \\ &= 3kT \left[\frac{n_{0\alpha}}{a_\alpha^2} \left(\frac{\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i}{n_{i+1}} - \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} \right) + \frac{n_{0\beta}}{a_\beta^2} \left(\frac{\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j}{n_{j+1}} - \frac{\mathbf{r}_j}{n_j} \right) \right] \\ & - \nabla(n_{0\alpha}\mu_\alpha + n_{0\beta}\mu_\beta) + \mathbf{F}_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (5)$$

添字は異なる化学種を表す。

共重合体では基本的にブレンドの場合と同様だが、ブロックの境界がセグメント j 上にあり、二種類のモノマーがそれぞれ n_α , n_β 個存在するときは、セグメント j の張力 $\mathbf{f}_j$ を以下のよう計算する。¹⁶⁾

$$\mathbf{f}_j = \frac{\mathbf{r}_j}{b_{0\alpha}^2 n_{\alpha j} + b_{0\beta}^2 n_{\beta j}} \quad (6)$$

2.3 モノマーの輸送

各セグメント上のモノマー数 n の時間発展は、隣接するセグメント間でのモノマーの授受を考えて以下の式で記述される。

$$\frac{\zeta}{\rho} \frac{dn}{dt} = \frac{3kT}{b^2} \left(\frac{r_i}{n_i} - \frac{r_{i-1}}{n_{i-1}} \right) - n_0 \nabla \mu + f \quad (7)$$

それぞれの項の意味は式(1)と同じだが、鎖に沿って一次元で考えることだけが異なる。ここで ρ はセグメントにおける局所的モノマー濃度であり、以下で与えられる。

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{n_i}{r_i} + \frac{n_{i+1}}{r_{i+1}} \right) \quad (8)$$

式(8)は非線形領域でからみ合いの数が減少するときに平衡値からのずれを補正する。¹²⁾ なお共重合体の場合は、ブロック境界があるセグメントにおいて、式(7)における張力項を式(6)と同様に変更する。¹⁶⁾

2.4 分子間相互作用

分子間相互作用は次式で表す自由エネルギー密度で系に導入され、式(1)および式(7)の化学ポテンシャルを通して分子運動に反映される。^{13,15,16)}

$$A = A_{\text{mix}} + A_{\text{vol}} \quad (9)$$

$$A_{\text{mix}}/kT = \chi \phi_\alpha \phi_\beta \quad (10)$$

$$A_{\text{vol}}/kT = \begin{cases} \varepsilon \left(\frac{\phi}{\langle \phi \rangle} - 1 \right)^2 & \text{for } \phi > \langle \phi \rangle \\ 0 & \text{for } \phi \leq \langle \phi \rangle \end{cases} \quad (11)$$

ここで ϕ はモノマーの体積分率、 χ はFloryの相互作用パラメーターである。 ε は非圧縮性を担保するための現象論的弾性パラメーターであり、均一系の場合でもゼロではない。なお化学ポテンシャル場を計算するにあたっては、系を $a = b\sqrt{n_0}$ の大きさのメッシュで離散化し、それぞれの単位胞毎に局所的な化学ポテンシャルを定義する。

2.5 スリップリングの生成消滅（からみ合いの組換え）

2.1節で述べたように、本モデルではスリップリングは鎖の末端が抜けない限りは外れない。この分子鎖末端でのからみ合いの組み替えを行わなければ、ネットワークのトポロジーが保存され分子の位置関係が保存されて拡散が起こらず、ゲルかゴムのような固体となる。

分子の拡散によるからみ合い網目の構造変化を起こすために、末端セグメントのモノマー数 n_e を監視し以下の条件を満たすかどうか判定する。¹¹⁾

$$0.5 < n_e/n_0 < 1.5 \quad (12)$$

この条件よりも当該モノマー数が少ない場合、当該末端に隣接するスリップリングはからみ合いが外れたものとして消滅する（当該からみ合いに関与する二つの鎖のからみ合いセグメント数がそれぞれ一つずつ減少する）。逆に当該モノマー数が多い場合には、ランダムに選んだ周辺のセグメント一つと新しくからみ合ったとしてスリップリングを生成する。

ブレンドや共重合の場合には、からみ合い点の生成時に χ パラメーターを考慮したMonte Carlo手法を導入する。^{16,17)}

$$p = \exp(-\chi n_0) \quad (13)$$

一分子中に複数の分岐点をもつ高分子（H型や櫛型等）の場合には、末端だけでは分岐点にはさまれたブリッジ部分どうしのからみ合い（いわゆる backbone-backbone entanglement; BBE）が解けない。そこで分岐部分の緩和を考慮してスリップリングと分岐点の位置をトポロジ的に交換する。¹⁴⁾ Fig. 2に示すようなpompom型高分子の片方の分岐点の周辺を考える。スリップリングモデルの枠内では、BBEが緩和するためには当該スリップリングと分岐点とのトポロジ的な交換が起きる必要がある。このようなトポロジ変化はここまで述べてきた末端部のみによるからみ合い構造の変化（スリップリングの生成消滅）だけでは達成されない。そこで分岐腕のトポロジ的な開放（complete arm retraction）を考慮して、以下に述べる機構を導入した。分岐腕のなかのある1本において、からみ合い点がすべてなくなったとき（本モデルではからみ合い点の個数は揺らいでおり、ある確率でこのような状態が実現される）、分岐腕がトポロジ的に開放されたとみなす（Fig. 2 (a)）。このときある確率で他の分岐腕とスリップリングを共有できると考える。（現実にはこのような複数の分岐腕によるからみ合い点の共有が起きているかどうかはさしあたり問題ではなく、スリップリングと分岐点のトポロジ変化を実現するための過程、分岐点をもつトポロジに由来する追加の緩和時間モード、を表現するための一つの手段として導入する。）本モデルでは、トポロジ的に解放された分岐腕が分岐点から伸びている腕の数を q と

して $1/q$ の等確率でスリッリンクを共有する相手を選択するものとする。腕の数 q には自分自身も含んでおり、自分自身を選択した場合は他の腕とのスリッリンクの共有はせずに単に新しく（通常の）からみ合いが作られる。共有されたスリッリンクは通常のスリッリンクと同じく、どちらかの分岐腕の末端でのからみ合いの解消により除去されることもある。二つの分岐腕でスリッリンクを共有している状況をFig. 2(b)に示す。Fig. 2(b)の状態では、さらに他の分岐腕がトポロジ的に開放されたと仮定する。このようにすでに複数の分岐腕を含むスリッリンクがある状況では、エントロピー的な効果でこの複数の腕を含むスリッリンクに他の腕が引き込まれやすい。そこで開放腕がスリッリンクを選択する際の確率を、 $2/q$ のように、あるスリッリンクに含まれる腕の数だけバイアスする。このような結果、Fig. 2(c)のように分岐腕の半数以上（ $> q/2$ ）が一つのスリッリンクを共有する状況が実現される。この状況では、多数の腕を含むスリッリンクと分岐点とのトポロジ的な位置関係を交換するのに十分なエントロピー効果があると考えられるので、Fig. 2(d)のように交換を行う。

2.6 パラメーター

計算を実施するには、従来の分子シミュレーションと同じく、分子の分子量、分岐形状、体積分率、ブレンドやブロックの場合には χ パラメーター、等の系を構成する分子の情報が必要である。計算の単位長さは平均部分鎖長 $a = b\sqrt{n_0}$ 、単位エネルギーは kT 、単位時間は $\tau = \zeta a^2 / 6kT$ で、それぞれ分子量や分岐形状にはよらずモノマーの化学種と温度によって変わるものとする。無次元化された計算結果を現実の系とあわせる場合には、単位量を該当する系で求めて計算結果を読み替えればよい。しかし実際には上記の単位量を直接計算することは困難なので、適当なレオロジーの実験データと比較して単位弾性率 G_0 （単位エネルギーと単位長さに関係する）と単位時間 τ を決める。単位弾性率は単位長さ又は相当する単位分子量 M_0 と矛盾なく決められるべき量であることから、分子の構造が与えられれば、必要なパラメーターは実

質単位弾性率 G_0 と単位時間 τ の二つである。本モデルはからみ合い描像に立脚した粗視化モデルであるため、この二つの量はパラメーターとして妥当である。なお3.2で議論するように本モデルの単位弾性率 G_0 と単位分子量 M_0 は、平坦部弾性率 G_N およびからみ合い点間分子量 M_e と関係しているが、同じではない。¹⁹⁾

3. 結 果

3.1 分子量に対する種々の指数則

Fig. 3に分子量（正確には一分子あたりのからみ合いセグメント数 Z の平均値）に対する、二乗末端間距離、ゼロせん断粘度、拡散定数を示す。それぞれ分子量に対して指数則を満たしており、指数は二乗末端間距離では1、ゼロせん断粘度では3.5、拡散定数では分子量の -2.3 であり、本モデルで計算される高分子の運動がからみ合った高分子として妥当な振る舞いであることがわかる。

3.2 線形粘弾性とパラメーター

Fig. 4に種々の単分散高分子の線形粘弾性カーブと本モデルの計算結果の比較を示す。それぞれ良好に一致する。ここで実験値を予測するために用いたパラメーターは、PI($T=313\text{ K}$)²⁰⁾では $M_0 = 3.5 \times 10^3$ (Da), $G_0 = 6.3 \times 10^5$ (Pa), $\tau = 5 \times 10^{-5}$ (sec), PS($T=453\text{ K}$)²¹⁾では $M_0 = 1.1 \times 10^4$ (Da), $G_0 = 3.3 \times 10^5$ (Pa), $\tau = 2 \times 10^{-3}$ (sec), PB($T=313\text{ K}$)²²⁾では $M_0 = 1.6 \times 10^3$ (Da), $G_0 = 1.8 \times 10^6$ (Pa), $\tau = 1.1 \times 10^{-5}$ (sec)である。ここで G_0 と M_0 は、一般的な平

Fig. 2. Schematic presentation of the topological change around branch point.

Fig. 3. Molecular weight dependence of square end-to-end distance, zero shear viscosity and diffusion coefficient of linear polymers.

坦部弾性率 G_N およびからみ合い点間分子量 M_e と同様に、 $G_0 M_0 = \rho RT$ の関係を満たす。しかし値は異なっており、複数の高分子メルトおよび濃厚溶液で調べた結果 $1.4 \leq M_e / M_0 \leq 1.7$ となっている。²³⁾ このことは本モデルで考えている部分鎖がゴム弾性理論やレプテーション理論よりも小さなものであることを示している。¹⁹⁾ James と Goth による理論²⁴⁾ に従うと、ゴムのようクロスリンクネットワークにおいて架橋点のブラウン運動を考慮し、一つのノードに四つの部分鎖が接続されるとすれば $M_e / M_0 = 2$ である。またレプテーション理論⁶⁾ によれば、ノードがアフィン変形するだけでブラウン運動しないスリップリングからなるネットワークの場合 $M_e / M_0 = 1.25$ である。本モデルはブラウン運動をするスリップリングからなるネットワークであり、 $1.4 \leq M_e / M_0 \leq 1.7$ の結果は James と Goth の理論およびレプテーション理論から考えて一定の妥当性があるが、理論的な裏付けはまだ不十分である。

3.3 非線形粘弾性

Fig. 5 にせん断流動下における粘度成長曲線を実験²⁵⁾ とともに示す。計算で系に与えるせん断速度は、線形粘弾性の比較¹⁹⁾ により得られた τ , G_0 , M_0 から決めた。線形粘弾性を再現するパラメータを用いているので線形粘度成長曲線は当然再現されるが、流れが速い非線形領域においても、シアシニングや高速流動域での粘度のオーバーシュート等が再現されている。なお応力緩和やダンピング関数も実験を再現することを確認している。²⁶⁾ ただし、式(1)や(6)において、線形バネの仮定を用いていることから、伸長粘度における定常粘度は実験と合わない。²⁷⁾

3.4 からみ合い網目の構造

からみ合い網目の構造は系の代表長さに対応するからみ合い点間分子量 M_e のみで記述されてきた。²⁸⁾ しかし網目を構成する分子は常に運動しており、網目構造の組み替えも頻繁に発生することを考えれば構造を代表長さのみで考えるのは不十分であるといえる。最近になって原子レベルの分子シ

ミュレーション²⁹⁻³²⁾ により高分子メルト内のからみ合い構造を抽出する手法がいくつか提案され、からみ合いに基づく描像との整合性が議論されている。本モデルはからみ合いに基づきながら3次元空間で分子鎖の多体運動を解く唯一のモデルであることから、そこで得られるからみ合い網目の構造を調べることはモデルの妥当性を調べる上でも一定の意義がある。Fig. 6 に直鎖単分散系の平衡状態における(a)分子鎖あたりのからみ合いの数の分布、(b)からみ合いセグメント長の分布、(c)からみ合い点の動径分布、を示す。³³⁾ 分子鎖あたりのからみ合い数の分布およびからみ合いセグメント長の分布は、スリップリングからなるネットワークの統計理論³⁴⁾ と定性的に合致する。ある原子レベルの分子シミュレーションによるからみ合い抽出法³²⁾ とはからみ合いセグメントの分子量も含めて定量的によく合う結果を与える。(c)のからみ合い点の動径分布は理論がなくこれまで議論もほとんどされていないが、ここでの結果は部分鎖間の張力により局所的なクラスタリングを起こしていること、つまりからみ合いは実質的には2体以上の鎖から形成されていることが多いこと、を示唆している。原子レベルの分子シミュレーション³²⁾ でも同様の結果が報告されている。からみ合い網目の構造は実験的にとらえづらいために十分議論されてこなかったが、シミュレーションの発展による性質の解明や応用展開が期待できる。例えば我々は最近(a)と(b)の分布に基づく高速計算法³⁵⁾ も提案している。

3.5 分岐高分子

Fig. 7 に星型分岐高分子の線形粘弾性を計算した結果を実験^{36,37)} とともに示す。星型高分子では拡散定数の分子量依存性も実験を良好に再現することが示されている。^{13,14)} 2.5 で述べた分岐点近傍でのトポロジーの組み替えにより計算したH型高分子の緩和挙動もモデルの枠内で妥当な結果を与える

Fig. 4. Linear viscoelastic envelope of monodisperse linear polymers compared with experiments for polyisoprene²⁰⁾, polystyrene²¹⁾, and polybutadiene²²⁾ (symbols are for experiments and lines are for simulations). Molecular weight is indicated.

Fig. 5. Viscosity growth curve of polybutadiene entangled solution²⁵⁾. Hatched lines are for the experiments (PBB: M=350 kDa) and solid lines are for simulations with $M_0 = 34 \times 10^3$ (Da), $G_0 = 5.0 \times 10^4$ (Pa) and $\tau = 2 \times 10^{-2}$ (sec).

Fig. 6. Distribution functions for (a) segment number per chain, (b) segment length and (c) inter-sliplink distance for monodisperse linear chains consisting $10n_0$ monomers per chain.

Fig. 7. Linear viscoelastic envelope of monodisperse 6-arm star polyisoprenes with arm-molecular weight of 20.5 k and 35.5 k. Experimental data^{36,37)} are indicated by symbols and simulation results with $M_0 = 2.5 \times 10^3$ (Da), $G_0 = 8.2 \times 10^5$ (Pa) and $\tau = 2 \times 10^{-4}$ (sec) are by lines.

ことがわかっている。¹⁴⁾ただし星型以外の分岐高分子では、例えばH型やpompom型等では報告例が少ない上に緩和時間が非常に長いので、計算が困難で検証が進んでいない。検証されている星型分岐高分子の場合も τ , G_0 , M_0 が直鎖状高分子のものと必ずしも一致しない³⁸⁾という問題がある。分岐高分子と線状高分子のブレンドでの検討や分岐高分子の非線形粘弾性の検討なども課題として残っている。

3.6 誘電緩和

Fig. 8に直鎖状PIの粘弾性と誘電緩和の予測結果を示す。実験²⁰⁾と定量的に一致する。これは実験の解析で示されているように動的管膨張理論^{39,40)}の妥当性を示すものである。せん断流動下に報告されている誘電緩和の加速⁴¹⁾についてもHidden Entanglement Appearanceと名付けた高速流動下に特有のからみ合い網目構造の組換え機構を組み込めば、ある程度説明ができることも示した。¹⁸⁾一方、星型高分子の粘弾性予測には定量的に成功しているMilner-McLeish理論^{42,43)}により説明できない星型高分子の誘電緩和についてはFig. 9に示すように本モデルも実験³⁶⁾と合わない。³⁸⁾しかもMilner-McLeish理論では誘電緩和が実験よりも遅く緩和する結果になるのに対して、本モデルでは逆に速く緩和する。この速すぎる緩和の原因の一つは、同じ星型高分子に含まれる分岐腕どうしの間での動的な協調運動の取り込みが正しくないためであると考えられるが³⁸⁾、詳細は不明であり今後の検討の必要がある。

3.7 ブレンドおよびブロック共重合体

分子量が等しく χ パラメーター以外には性質に違いがない二成分ブレンドの相図¹⁵⁾、同様のジブロック共重合体の相図¹⁶⁾は従来の報告⁴⁴⁾と矛盾しないことを確認している。なおブロック共重合体の場合には式(12)で導入した、バイアスされたからみ合い形成手法を用いないと正しい相図を再現しないことがわかっている。¹⁷⁾からみ合いが相分離ダイナミクスやレオロジーに与える影響の評価が今後の課題として残されている。

Fig. 8. Viscoelastic and dielectric relaxation of linear polyisoprene of $M = 49$ k(Da) under $T = 313$ K.²⁰⁾ Symbols are for experiments and lines are for simulations.

3.8 高速計算手法

本モデルは従来の多体分子シミュレーションに比べれば高速だが、ポリオレフィンのようにからみ合いが多い工業材料や3.6で述べた分岐高分子などでは計算速度が十分ではない。本手法ではからみ合い網目構造の組換えは末端部分鎖の緩和時間を単位時間として行っているが、分子量が大きな分子では最長緩和時間と比べて数桁もの開きがある短時間過程であり計算上のネックである。そこで計算を高速化するための手法を検討した。まず動的管膨張理論による自己多階層計算⁴⁹⁾を試みた。直鎖分子における誘電緩和と粘弾性緩和の関係が示すように、本モデルでは動的管膨張理論がよく成立する。このことを利用すると、長い鎖の長時間挙動を短い鎖の計算で置き換える、鎖長-時間換算則を仮定することができる。直鎖単分散系に適用したところ、実験と妥当な整合性を示すことを確認している。有用性が高いため、分子量分布がある場合や分岐高分子、非線形粘弾性等への拡張を検討している。次に3.4で示したからみ合い網目構造の統計的性質を利用した高速計算手法を検討した。³⁵⁾ 網目構造でも平衡状態においては時間平均とアンサンブル平均が同じであると仮定し、網目構造の短時間での詳細な組換え過程を時間的に平均化したものがからみ合い構造の統計分布からのサンプリングで得られるとする。基本的には上述の動的管膨張理論の応用と同じように短時間過程を平滑化することに狙いがある。プリミティブチェーンネットワークモデルとは独立に検討した平均場モデル³⁵⁾では直鎖単分散系で一定の有用性を確認したが、流動下などの非平衡状態や分岐高分子等での適用性などに検討の余地が多い。

4. 結 言

プリミティブチェーンネットワークモデルに基づきからみ合った高分子系での多体分子計算が可能な新規シミュレーション手法を開発した。直鎖高分子の分子量に対する種々の指数則／線形粘弾性／非線形粘弾性／誘電緩和、星型高分子の線形粘弾性／拡散常数、ブレンドとブロック共重合体の相図、について、実験や従来知見との一致を確認しモデルと手法の妥当性を検証した。その結果をふまえ、からみ合い網目の構造の検討、流動誘電緩和における新しいからみ合い組換え機構の導入、星型高分子の誘電緩和における腕間協調運動の解析、など実験的にとらえることが困難な量や現象の解析を試み一定の成果をあげた。一方、分子量分布や分岐／直鎖ブレンドの線形／非線形粘弾性への影響、ブレンドやブロック共重合体の相分離ダイナミクスとレオロジーにおけるからみ合い効果の影響など、モデルの範囲内でやり残している問題が多数ある。定常伸長粘度の予測、分岐高分子の誘電緩和の定量予測、分岐高分子と直鎖状高分子でのパラメータの違い、高速手法の検討など現状のモデルの改良が必要な問題もわかっている。また原子レベルの分子動力学計算とのマッピング、マクロな構成方程式とのブリッジなど、関連する計算手法との接続も考えるべき問題である。新たなモデルの提案や適用系の拡張も含め、今後さらに検討を進める。

謝 辞

共同研究者のG. Marrucci先生、G. Ianniruberto先生（ナポリ大）、F. Greco先生（イタリアCNR）の、本研究開始以来不断かつ無比のご厚情に深く感謝いたします。ブレンド系への拡張について有益な助言をいただいた青木雄二博士（三菱化学）に感謝いたします。管膨張理論に基づく高速化とCCRについてご指導いただいている渡辺宏先生（京大）、同手法の検討にご尽力いただいている八百板隆俊氏、伊崎健晴博士（三井化学）に感謝いたします。種々の変形様式における粘弾性の検証についてご協力いただいている古市謙次氏、野々村千里博士（東洋紡）に感謝いたします。からみ合い網目の統計に基づく高速計算手法についてともに研究した学生の堀尾和史君（農工大）に感謝いたします。高分子レオロジーと高分子の運動に関する研究へとお導きいただき、さらに研究全般についてご理解、ご助言とサポートをいただきました小山清人先生、瀧本淳一先生（山形大）、土井正男先生（東大）に感謝いたします。本研究は科研費、NEDO産業研究助成、JST-CREST、JST さきがけ研究の援助を受けました。

REFERENCES

- 1) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed, (1980), John Wiley & Sons Inc, NY; Osaki K, "Kouza Reorogi", The Society of Rheology, Japan ed, (1992), Kobunsikankokai, Kyoto; Takahashi M, *Kobunshi*, **55**, 722 (2006).
- 2) Allen MP, Tildesley DJ, "Computer Simulation of Liquids," (1987), Oxford University Press Inc, NY; Ueda A, "Conpyuta shimureshyon", (1999), Asakura, Tokyo; Masubuchi Y, *Seikei-kakou*, **18**, 489 (2006).

Fig. 9. Viscoelastic and dielectric relaxation of 6-arm star polyisoprene with arm-molecular weight of 20.5 k(Da) under $T = 313$ K.³⁶⁾ Symbols are for experiments and lines are for simulations.

- 3) Binder K ed., "MonteCarlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science", (1995), Oxford University Press Inc, NY; Aoyagi T, "COGNAC", <http://octa.jp>.
- 4) Ahlrichs P, Dunweg B, *J Chem Phys*, **111**, 8225 (1999).
- 5) Padding JT, Briels WJ, *J Chem Phys*, **115**, 2846 (2001).
- 6) Doi M, Edwards SF, "The theory of polymer dynamics", (1986), Oxford University Press Inc, Clarendon.
- 7) des Cloizeaux J, *Europhys Lett*, **5**, 437 (1988).
- 8) Marrucci G, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **62**, 279 (1996).
- 9) Larson RG, *Macromolecules*, **34**, 4556 (2001); McLeish TCB, Larson RG, *J Rheol*, **42**, 81 (1998).
- 10) Hua CC, Schieber JD, *J Chem Phys*, **109**, 10018 (2001); Takimoto J, Doi M, *Phil Trans R Soc Lond A*, **361**, 641 (2003); Schieber JD, Neergaard J, Gupta S, *J Rheol*, **47**, 213 (2003); Likhtman AE, *Macromolecules*, **38**, 6128 (2005).
- 11) Masubuchi Y, Takimoto J, Koyama K, Ianniruberto G, Marrucci G, Greco F, *J Chem Phys*, **115**, 4387 (2001).
- 12) Masubuchi Y, Doi M, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Adv Polym Proc Iwakura ed*, (2003) p30, Yonezawa.
- 13) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Modelling Simulation Mat Sci Engng*, **12**, S91, (2004).
- 14) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Rheol Acta*, in print (available on line: DOI: 10.1007/s00397-006-0112-4).
- 15) Masubuchi Y, Takimoto J, Doi M, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, "Slow Dynamics in Complex Systems", Tokuyama M and Oppenheim I ed, (2004), p261, AIP
- 16) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *J Non-crystalline Solids*, in print.
- 17) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Korea-Austraria Rheol J*, **18**, 99 (2006).
- 18) Masubuchi Y, Watanabe H, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **32**, 197 (2004).
- 19) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *J Chem Phys*, **119**, 6925 (2003).
- 20) Matsumiya Y, Watanabe H, Osaki K, *Macromolecules*, **33**, 499 (2000).
- 21) Schausberger A, Schindlauer G, Janeschitz-Kriegl H, *Rheol Acta*, **24**, 220 (1985).
- 22) Wang S, Wang S-Q, Halasa A, Hsu W-L, *Macromolecules*, **36**, 5355 (2003).
- 23) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, submitted.
- 24) James HM, Guth E, *J Chem Phys*, **11**, 455 (1943).
- 25) Menezes EV, Graessley WW, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **20**, 1817 (1982).
- 26) Furuichi K, Nonomura C, Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *Nihon Reorji Gakkaishi*, submitted.
- 27) Masubuchi Y, unpublished.
- 28) Larson RG, Sridhar T, Leal LG, McKinley GH, Likhtman AE, McLeish TCB, *J Rheol*, **47**, 809 (2003).
- 29) Everaers R, Sukumaran SK, Grest GS, Svaneborg C, Sivasubramanian A, Kremer K, *Science*, **303**, 823 (2004).
- 30) Shanbhag S, Larson RG, *Macromolecules*, **39**, 2413 (2006).
- 31) Foteinopoulou K, Karayiannis NC, Mavrantzas VG, Kröger M, *Macromolecules*, **39**, 4207 (2006).
- 32) Tsoumanekas C, Theodorou DN, *Macromolecules*, **39**, 4592 (2006).
- 33) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, in preparation.
- 34) Schieber JD, *J Chem Phys*, **118**, 5162 (2003).
- 35) Horio K, Masubuchi Y, *Macromol Symp*, in print.
- 36) Watanabe H, Matsumiya Y, Osaki K, *J Polym Phys Part B: Polym Phys*, **38**, 1024 (2000).
- 37) Matsumiya Y, Watanabe H, *Macromolecules*, **34**, 5702 (2001).
- 38) Masubuchi Y, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, in preparation.
- 39) Marrucci G, *J Polym Sci: Polym Phys*, **23**, 159 (1985).
- 40) Watanabe H, Matsumiya Y, Inoue T, *Macromol Symp*, **228**, 51 (2005) and references therein.
- 41) Watanabe H, Ishida S, Matsumiya Y, *Macromolecules*, **35**, 8802, (2002).
- 42) Milner ST, McLeish TCB, *Macromolecules*, **30**, 2159 (1997).
- 43) Milner ST, McLeish TCB, *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998).
- 44) Matsen MW, Bates SF, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
- 45) Yaoita T, Isaki T, Masubuchi Y, Watanabe H, Ianniruberto G, Greco F, Marrucci G, *J Chem Phys*, **121**, 12650 (2004).