高分子レオロジーと成形加工 CAE の基礎 —その中身と周辺問題—

(19)ミクロスコピック系のCAE：分子シミュレーションによる高分子の物性予測

増 淵 雄 一*

1. 分子構造からの物性予測の必要性

プラスチックの物性を、プラスチックを構成する高分子の分子構造から予測できると、成形加工における材料設計のあり方を大きく変える可能性がある。現状の材料設計と成形加工との関係を図1(a)に示す。材料設計とプロセス設計は、それぞれシミュレーションの助けを得て行われている。ところが、材料設計とプロセス設計の間は直接つながることができず、いったんモノを作って材料の物性計測を行わなければプロセス設計ができない。これは、材料の分子構造から物性を予測する手段がないことによる。分子構造から物性予測をすることができれば、プロセス設計と材料設計をコンピュータ上で接続することが可能となり、プロセスに見合った材料、材料に見合ったプロセスをあわせて考えることができるようになる (図1(b))。

本稿では材料物性のうち、特にレオロジー予測について考える。レオロジーを取り上げる理由は本誌編集委員会からの執筆依頼によるが、その背景を筆者なりに考えると、他の物性に比べてプロセスとの関係が強くかつ材料設計の自由度が大きいことが挙げられる。熱物性（ガラス転移温度、結晶化温度等）や固体物性（弾性率、強度、硬度）の多くは材料の化学種（ポリエチレンか、ポリプロピレンか）に強く影響され分子の構造（分子量、分子量分布、分岐構造）によっては大きく変化しない。このため材料データベースにも鋼や銅などの材料の物性とともなプラスチックのデータが掲載されている。ところが、レオロジーは化学種よりも分子構造に強く依存する（例えば分子量が2倍になると粘度はほぼ10倍になる¹⁾）ため簡単にはデータベース化されない。逆に言えば、材料を成形して製品とした後の物性を要求された仕様に保ちながらレオロジーを大きく変化させることが可能である。

本稿ではレオロジーを分子構造から予測する手法について説明していく。図1のようなシステムの実現には現状はほど遠いが、成形条件から結果を予測するCAEがプロセ

図1 (a)現在の材料設計とプロセス設計の関係
(b)分子シミュレーションの発展による設計の統合化イメージ

ス設計に大きく貢献しているように、今後材料設計に役立つことが期待できる技術である。

2. 分子シミュレーションとは

分子シミュレーションとは、分子構造を入力として分子運動の時間変化を得、そこからマクロな物性値を解析によって得る計算手法である。図2に、CAEと分子シミュレーションの比較を入力と出力、その後の解析によって得られる情報について示した。入力分子構造で、分子運動が出力として得られる。これを解析して物理量を得る。CAEでは実験的に得られた材料物性を入力し、樹脂の流動挙動を得、そこから樹脂配向などの付加的な情報を得る。以下にCAEとの違いをより具体的に挙げておく。

1) 系のサイズ

CAEでは成形材料そのもののサイズであるので1mのオーダーだが、分子シミュレーションは分子のサイズ（数nm）のたかだか10倍程度しか扱うことはできない。

* Masubuchi, Yuichi

東京農工大学大学院共生科学技術研究部、科学技術振興機構さきがけ

東京都小金井市中町2-24-16 (〒184-8588)

2005.5.17 受理

図2 分子シミュレーションとCAEの入出力データ比較

2) 計算時間

個々の分子の運動をすべて計算するため大きな計算コストがかかる割に計算可能な時間は実時間に変換するときわめて短い。一般には成形加工のプロセス全体を計算することは不可能である。

3) 計算結果のゆらぎ

極小サイズの系を扱うために、計算されるマクロな物理量（温度、圧力、粘度、熱伝導率…）の揺らぎが大きくなる。

4) 初期構造依存性

CAEでは同じ条件で何回計算をしても結果は同じになるが、分子シミュレーションでは分子の初期配置を変えると結果もある程度変わる（これは上記3）とも関係する。）。

5) 精度

絶対的な精度は議論する意味がない。これは分子シミュレーションの重要な入力である分子間相互作用に高精度が期待できないことによる。

6) 出力結果

分子シミュレーションは、あくまでも分子の位置の時間変化を計算するものである。その結果から様々なマクロな物理量を計算するには、別の計算が必要になる。

上記の特徴のうち、特に2)と3)が高分子のレオロジー予測にとって大きな壁となっている。

3. 分子シミュレーションとレオロジー

高分子のレオロジーを分子シミュレーションで予測しようとするとき問題は2つある。一つは高分子が巨大なことから、もう一つは高分子の緩和が遅いことである。このことはCAEに例えれば、巨大な厚肉成形品の長時間成形過程を3次元CAEで解析するようなものである。シミュレーションを行うコンピューターの能力（CPUの速度とメモリーの量）には限界がある。CAEでは精度を上げようとしてメッシュを細かく切ると大きな部品は扱えなくなり、また長時間の挙動を追うこともできなくなる。これと同様に、分子シミュレーションでも分子の化学的な詳細構造にこだわると大きな分子を扱うことができず、計算時間も稼ぐこ

表 高分子の分子シミュレーションモデルの比較

モデル	計算可能 分子量	計算可能 時間
全原子モデル	>1 k	>1 ns
ユナイテッドアトムモデル	10 k	10 ns
バネービーズモデル	<10 k	<1 ms
レプテーションモデル/プリミティブチェーンネットワークモデル	<100 k	<1 ks

とができない。表1に、本稿で紹介する手法で計算できる分子量と、再現できる現象の時間スケールを示す。以下でそれぞれについて詳しく紹介していく。

4. 化学的構造にこだわる手法

多くの場合、分子シミュレーション、というときには分子を構成する原子を入力し、それぞれの原子の寄与によってどのように物性が変化するかを計算できることを期待する。これは分子シミュレーションのいわば“王道”である。高分子においても、化学的な構造を変えることで生ずる熱物性や固体物性の変化をある程度調べることができる。しかし残念ながら高分子のレオロジー予測には利用できない。以下に詳しく述べる。

4.1 全原子モデル

最も広く用いられ、市販化されているプログラムもあるのは、分子動力学法（Molecular Dynamics Simulation Method）である²⁾。この方法では、原子一つ一つが独立した質点であると考え、それぞれの原子の運動はニュートンの運動方程式によって記述できるとする。

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = -\nabla U \quad (1)$$

ここで $\mathbf{R}$ は原子の位置座標、 m は質量、 U は原子間相互作用ポテンシャルを表す。

相互作用ポテンシャル U の式の形と U に多数含まれるパラメーターの値で計算結果は大きく変わる。ポテンシャルパラメーターのセットがいくつか知られているが、それぞれ特定の目的に応じて作られたものであるため、自分が計算しようとする現象にとって最適なセットがどれなのかを判断することは簡単ではない。量子化学計算から決めようとする手法もあるが、計算コストは非常に大きくなる。

高分子の場合、相互作用ポテンシャルには原子間の結合相互作用と非結合相互作用が含まれる。

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{non-bond}} \quad (2)$$

結合相互作用には、高分子を構成する原子をつなぐ共有結合の他に、高分子の堅さなどを表す相互作用も用いられる。

$$U_{\text{bond}} = U_{\text{spring}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} \quad (3)$$

$$U_{\text{spring}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} k_s R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right) \right] & r \leq R_0 \\ \infty & r > R_0 \end{cases} \quad (4)$$

$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (5)$$

$$U_{torsion} = k_t \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \phi \quad (6)$$

共有結合を表す U_{spring} には、FENE (Finitely extendable nonlinear elastic) とよばれる有限長さをもつ非線形バネをあげてある。 r が原子間の距離であり、 k_s と R_0 は結合の強さと結合長を表すパラメーターで原子種間の結合によって違う。結合変角ポテンシャル U_{angle} には結合角の安定性を記述するもので、分子の曲げに対する硬さを表す。結合二面角ポテンシャル $U_{torsion}$ は分子鎖方向に対するねじれに対するエネルギーを記述するためのものである。それぞれ k_a, k_t, θ_0, A_n は結合によって異なるパラメーターである。

非結合相互作用には、原子間に生ずるファンデルワールス力を模した以下のようなレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones) 相互作用がよく用いられる。

$$U_{non-bond} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (7)$$

ここで σ, ϵ, r_c は相互作用を考える原子のペアによって決まるパラメーターである。また、原子が電荷を持つ場合にはクーロン相互作用も加えられる。

原子1個1個を質点として式(1)を解く分子動力学法を、特に全原子モデル (Full atomistic model) と呼ぶ。現在のところこのレベルの計算で実用的に可能なのは分子の大きさで分子量1000程度である。これはプラスチック成形加工に一般的に用いられている高分子に比べて不十分に小さな分子量である。分子の大きさ以上に致命的なのは、計算可能な現象の時間が1 ns程度までに限られることである。高分子液体は100秒程度もの長時間の緩和現象を示すので、これではコンピューターがいくら発達しても追いつくことができない。

全原子モデルによる計算は計算コストの問題からレオロジー予測に用いることは現実的でないが、分子の化学的な性質が重要な現象を見たい場合や、高分子の分子量が問題の本質とあまり関係ない場合 (ガラスや結晶の性質) には良い方法である。図3に、固体状態のポリスチレンを延伸する過程を計算した様子を示す³⁾。

4.2 ユナイテッドアトムモデル

計算コストの問題を解決するために、分子に含まれるいくつかの原子を一塊に扱う手法が提案されてきている。これらは粗視化分子動力学法と呼ばれる。粗視化動力学法は、運動方程式は式(1)であるが、相互作用ポテンシャルの式の形やパラメーターを変えることで原子団としての振る舞いを再現しようとする。

例えば高分子によく見られる CH_2 や CH_3 の構造を一つの質点として計算する (図4)。このとき CH_2 が一つの質点となるので、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 間の相互作用パラメーターを準備する。これはユナイテッドアトム (united atom) モデル⁴⁾と呼ばれ、結晶化、融解、ガラス転移などの熱物性を調べるために使われてきている。

図3 ポリスチレンの延伸過程の分子動力学シミュレーション

図4 ユナイテッドアトムモデルの概念図

図5 ユナイテッドアトムモデルによるポリエチレンの結晶シミュレーション

ユナイテッドアトムモデルでは、全原子モデルの計算よりもコストの削減が可能である。一般に分子シミュレーションでは、計算コストは粒子数 N に対して N^2 (または工夫されたアルゴリズムの下で $N \log N$) の依存性を持っている。従って CH_2 を構成する原子3つをバラバラに動かすかわりに CH_2 をひとまとめに扱ってやれば、 3×3 で9倍の計算効率を得られることになる。しかしそれでも計算できる実時間はたかだか10 ns程度にしかない。

レオロジー予測から少しはずれるが、同様に重要な高分子の結晶化について紹介したい。このユナイテッドアトムモデルは、高分子の結晶化挙動を調べるために用いられてきている。現実には結晶化が可能な速度ではなく、また計算されるのは結晶化の極初期段階の核形成だけに限られるが、定性的には実験的に得られる特徴 (Avrami式で結晶化度の時間変化が記述できることなど) が再現できるとされている⁵⁾。計算可能なサイズは結晶ラメラまでが限度であり、球晶構造はとても扱えないが、高分子の結晶化や結晶を含む系を扱うことができるのは現状ではこのモデルだけであ

る。図5にポリエチレンの結晶を計算した結果を示す⁶⁾。

5. 高分子の物理モデルに基づく手法

前説で紹介した手法は、原子の運動がニュートンの運動方程式に従うことに基づいた手法であり、粗視化されたユナイテッドアトムモデルでも原子の個性にこだわった方法であるといえる。しかし、そのような手法では計算コストの問題から高分子の特徴である長時間の緩和現象（レオロジーにおける弾性率の長時間緩和など）を再現することができない。そこで高分子が紐状の構造をしている、という特徴を大胆に抽出し、紐の運動で高分子の運動を表すことが着想された。別の表現をすると、前節の原子モデルに基づくシミュレーションが高分子の化学的性質に注目しているのに対して、ここで紹介する手法は高分子の物理的性質に注目している。

なお、本節で紹介する手法も粗視化分子シミュレーションとよばれるが、ユナイテッドアトムモデルとはモデルの考え方が本質的に異なることに注意されたい。これらの手法は高分子物理とともに発展してきたもので、一般の分子シミュレーションの文献や教科書には情報がないことが多い。必要ならば高分子物理学の文献⁷⁾を参照されたい。

5.1 バネ-ビーズモデル

紐状の構造を数学的に簡単に表した一つのモデルが、バネで多数個のビーズを接続したバネ-ビーズモデルである⁸⁾（図6）。各ビーズは高分子を構成する繰り返し単位（モノマー）をいくつかひとまとめにしたものである。バネ-ビーズモデルの近似を許すには、一般にビーズ1個あたり5~10モノマーを含まなければならない。1個のビーズに含まれるモノマーの個数は高分子の硬さを表す指標であり、ビーズの大きさは光散乱などで求められるクーン（Kuhn）セグメントに相当する。各ビーズの位置に対する運動方程式は式(8)で表される。

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = -\nabla U - \zeta \frac{d\mathbf{R}}{dt} + \mathbf{F}_R \quad (8)$$

この式はランジュバン（Langevin）方程式と呼ばれ、式(1)のニュートンの運動方程式に、溶媒の効果を加えた確率微分方程式になっている。右辺第2項は、溶媒からうける抵

抗力を示しており、 ζ は抵抗係数である。右辺第3項は溶媒分子の衝突によるブラウン運動の効果を示すランダム力である。

式(8)と式(1)は似ているが、考え方が大きく異なる点に注意されたい。式(1)では系に存在するすべての原子の運動をあらわにあつかうのに対して、式(8)では注目する高分子の運動以外（周囲の溶媒の運動）は、統計的に平均して、抵抗力やランダム力に置き換えてしまっている。このモデルは溶媒中の高分子の運動だけでなく高分子メルトにも用いられるが、そのときでも各ビーズを構成する多数の原子による衝突が統計的に処理できると考える。

式(8)において相互作用ポテンシャルは、式(2)と同様に結合相互作用と非結合相互作用を考える。結合相互作用は以下の式を用いる。

$$U_{\text{bond}} = \frac{3kT}{2nb^2} \quad (9)$$

ここで n はビーズ間を接続するモノマー数、 b はモノマーのサイズである。バネ-ビーズモデルの元々の考えに基づけばこの形の他に選択肢はない。ただし分子の硬さやボンド長の伸びきりの効果などを考えるために、より複雑な相互作用を想定する場合もある。

非結合ビーズ間に働く相互作用は式(7)のレナード・ジョーンズ型の相互作用がよく用いられる。なお、高分子の濃度が稀薄な溶液のモデル、あるいは、高分子の分子量が小さくからみあいの効果がないメルトのモデル、として知られているラウス（Rouse）モデルは、式(9)の相互作用のみ考え、非結合ビーズ間の相互作用を考えない。

バネ-ビーズモデルは広く用いられており、高分子の物性予測に関する報告が多数ある。計算できる分子量も、ビーズ数にして一分子あたり100程度（分子量に換算すると数万程度）である。時間も現象によっては秒のオーダーまで追跡できる。ただし、計算可能時間と引き換えに、化学的な構造は失われてしまっている。使い方として、例えば、分子量を増やしていったら、分子に分岐を持たせたら、どのように結果が変化するか、というような、化学的な詳細とは関係のない、物理的な傾向を掴むために用いるべきである。

バネ-ビーズモデルによるレオロジー予測に関する研究も多数ある。このモデルでは以下のような計算が可能である。1) 分子量が小さいか、濃度が希薄でからみあいが起きていない液体のレオロジー、2) ガラス状態にある高分子の力学特性、3) 分子量の小さい高分子ブレンドのレオ

図6 バネ-ビーズモデルの概念図

図7 バネ-ビーズモデルによる高分子ブレンド界面のシミュレーション

図8 レプテーションモデルの概念図

ロジー, 4) 分子量があまり大きくない, からみあった系のレオロジー (からみあい点間分子量の3倍程度). また, 計算は実用的なコストとはいえないが, フィラーがある系や高分子液晶系 (楕円型に近い形のビーズを導入する) では, 現状でバネ-ビーズモデル以上の選択肢がない. 図7に, バネ-ビーズモデルで計算された高分子ブレンド界面の剥離の様子を示す⁶⁾.

5.2 レプテーションモデル

レプテーションモデルは高分子の分子量が大きく濃度が高いときに, からみあっている分子の運動をモデル化したものである. からみあった高分子では, 図8のように周囲の分子の幾何学的な束縛によって分子運動が拘束される. は虫類 (reptile) がぐねぐねと歩く様子に似ていることから, レプテーションモデル (reptation model) と呼ばれている⁹⁾. このモデルを粘弾性構成方程式に発展させた研究者の名前を取って土井-エドワーズ (Doi-Edwards) モデルとも, 束縛の形状から管模型 (あるいはチューブモデル) とも呼ばれる.

レプテーションモデルは, 扱える時間スケールと分子量がバネ-ビーズモデルよりも格段に大きくなる. この理由は, からみあいに着目して, それ以外の要因を極力排したことにある. 要点は以下である. 1) 高分子は自由に運動せず, チューブ状の束縛の内部を一次的に運動する. 2) 周囲の分子の効果は管状の束縛に置き換えられているため, 分子間相互作用は考えない. 3) 管状束縛の直径 (からみあい点間分子量に相当する大きさ) よりも小さな構造は考えない. 4) からみあいは分子末端によってのみほかれる. レプテーションモデルは上記のような大胆な仮定により, 扱える分子量を数十万程度にまで引き上げることができ, 計算可能時間も高分子が示す長い緩和時間をカバーする. もちろん予測されるレオロジーも実験にあう. 図9はレプテーション理論に基づくシミュレーター PASTA による, ポリスチレンメルトの一軸伸長粘度の予測である¹⁰⁾.

レプテーションモデルは, 入力が必要なパラメーターと予測精度の面で, これまでに紹介した化学的構造に基づくシミュレーターやバネ-ビーズモデルと大きく異なる. これまでに紹介した手法では, 分子間相互作用ポテンシャルが必要であり, このポテンシャルに含まれるパラメーターに物性が影響されるために高精度化は困難であった. 一方, レプテーションモデルでは分子間相互作用を, 単なる管状の束縛に置き換えており, ポテンシャルによる記述をしない. 分子そのものの形状の他に必要な入力としては, 束縛管の直径に相当するからみあい点間分子量と, 分子運動にかかる摩擦係数の2つだけである. からみあい点間分子量は, レプテーションモデルが提唱される以前から, 高分子のレオロジーを特徴づける量として測定されていた量であ

図9 レプテーションモデルに基づく計算によるポリスチレンの伸長粘度予測. 伸長速度 ($d\epsilon/dt$) を大きくすると線形粘度成長曲線 (3η) よりも粘度が高くなるひずみ硬化挙動が定量的に予測されている.

る. 動的粘弾性データにおけるゴム平坦領域の弾性率から求められ, 様々な高分子についてデータベース化されている¹¹⁾. 一方摩擦係数は直接求めることは簡単ではないが, 高分子の特性時間が一つ決まれば間接的に決められる. どちらも高分子の化学種と, 溶液の場合には高分子の濃度, それに温度によって決まり, 分子量, 分子量分布, 分岐構造にはよらないと考えられている. これら2つのパラメーターから予測されるレオロジーは, これまでに紹介した分子間相互作用ポテンシャルに基づく分子シミュレーションにより予測される物性値に比べれば, 非常に精度が高い.

レプテーションモデルは様々に拡張が進んでおり, 分子量分布や星形分岐構造が扱えるようになってきている. オリジナルのモデルでは複雑な分岐構造, ブレンド, 共重合体には原理的に適用が難しかったが, 近年これを解消するモデルが提案されているので次節で紹介する.

5.3 プリミティブチェーンネットワークモデル

レプテーションモデルの考え方を生かしながら, ブレンドや共重合体を扱えるように拡張したモデルがプリミティブチェーンネットワークモデルである¹²⁾ (図10). このモデルでは, レプテーションモデルで考えられている管状の束縛の中の分子運動に加えて, 管状の束縛も動かす. 運動方程式は以下になる.

$$2\zeta \frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{3kT}{b^2} \sum_i \frac{\mathbf{r}_i}{n_i} - 2n_0 \nabla \mu + \mathbf{F} \quad (10)$$

$$\frac{\zeta}{\rho} \frac{dn}{dt} = \frac{3kT}{b^2} \left(\frac{\mathbf{r}_i}{n_i} - \frac{\mathbf{r}_{i-1}}{n_{i-1}} \right) - n_0 \nabla \mu + f \quad (11)$$

式(10)は管状束縛の運動を記述するもので ζ は管状束縛要素の抵抗, $\mathbf{R}$ は管状束縛要素の位置, b は管内にある高分子を構成するモノマーの長さ, n は当該管状束縛要素

図10 プリミティブチェーンネットワークモデルの概念図

図11 プリミティブチェーンネットワークモデルによるブロック共重合体シミュレーション

に含まれるモノマーの数, n_0 は n の平衡値, $\mathbf{r}$ は管状束縛要素ベクトル, $\mathbf{F}$ はランダム力, μ は化学ポテンシャルである. 式(11)は管状束縛内部での高分子の運動を記述しており, ρ は隣接する管状束縛要素における平均モノマー密度, r は管状束縛要素の長さ, f は一次元のランダム力である. 式(10)および(11)の化学ポテンシャルは系の自由エネルギーから決まる. 自由エネルギーは系が均一系か, ブレンドや共重合かによって異なる. 興味のある読者は参考文献をご覧ください¹³⁾.

このモデルは, レプテーションモデルと同様にかみあいベースとしながらも, 化学ポテンシャルを介して分子間相互作用が扱えるようになっている. このためブレンドやブロック共重合体のダイナミクスを考えることができる. 図11にブロック共重合体のモデルによりミクロ相分離構造を予測した例を示す¹³⁾. かみあった共重合体の相構造形成過程を予測できる技術は他に例がない.

もちろんレプテーション理論の拡張であるので, からみあい点間分子量と摩擦係数の2つのパラメータで実験を高精度に再現する. 図12には直鎖高分子の線形粘弾性カーブを予測した結果を示す¹⁴⁾.

6. 分子シミュレーションをどう使うか

はじめにはっきりさせておきたい. レオロジーに限らず, ある物理量を分子シミュレーションで求めようとする場合, 分子シミュレーション全体を通して, 分子形状の入力が必要である. 分子量, 分子量分布, 分岐構造, 共重合体の場合には共重合の分率とブロック化の度合い, ブレンドの場合には配合比, 等が必要である. これらは一般の成形用グレード材料ではわからない場合が多い. このような分子の情報を計測するくらいならレオロジーを計測した方が簡単な場合も多い. 特に分岐高分子の場合には分岐構造を決め

図12 プリミティブチェーンネットワークモデルで予測されるポリイソプレンの動的粘弾性. 動的管膨張指数 β を逐次変化させることにより, 長鎖高分子の挙動を短鎖高分子の挙動の重ね合わせで表現した結果. β が大きいほど鎖が短い.

ることは大変難しく, 分子シミュレーションの入力に必要な情報を得ることはほとんど不可能といってもよい. また分子間相互作用のパラメータは, 原子レベル計算についてはかなり整っているが, ユナイテッドアトムモデルやバネービーズモデルの場合には文献等から入手することは困難である.

では分子構造や相互作用の情報が手に入らないと分子シミュレーションは意味がないのだろうか. この問いは, CAEにおいて入力する物性データベースがそろわない場合に, CAEを行うこと自体に意味がないのか, という問いと同じである. 確かに, どうしても高精度の予測が必要な場合には, 入力値が不確定な計算は行う意味はない. しかし, 高精度予測をすることだけがシミュレーションの役割ではない.

シミュレーションには, 1) 実験では得られない情報が得られる, 2) 現象のモデル化ができる (系統的に入力を変えたときの出力変化の傾向がつかめる), という機能がある. 分子シミュレーションに関して言えば, まず上記1) について, 実験では得ることが困難な分子運動の情報が得られる. 分子運動を可視化し, 流動や変形下でどのような振る舞いをしているか, また, その振る舞いが物性にどのように影響しているかを確認できる. このことはCAEを行うことで金型内部の材料の流動挙動や, 温度・圧力分布を得ることができることと同じような意味を持つ. つぎに2) について, 実験で系統的に変えることが難しい分子量や分子量分布, 分岐の量や長さなどをモデル的に変化させ, どの要因が結果を大きく変化させるのか, 何が支配要因なのか, その影響を確認できる. CAEでいえば圧力だけ, 温度だけを変化させたときに何が起きるか, あるいは材料の粘度だけを変化させたときに何が起きるか, 調べることと同様の意味を持つ. CAEにおける金型内部の可視化や現象のモデル化がプロセス設計に貢献するように, 分子シ

ミュレーションでも仮に入力のためのパラメーターがそろわなくとも、うまく利用してやれば材料設計に役立てることが出来るはずである。

7. 未解決の問題

成形加工において重要であるにも関わらず、現在の分子シミュレーションで解くことができない問題として以下のような事柄が挙げられる。

1) 結晶性高分子のレオロジー

結晶-非晶の混在系のレオロジーを分子シミュレーションで計算する手法がない。これは高分子の結晶化とレブテーション理論を結びつけることができていないためである。

2) フィラー含有系のレオロジー

ガラス、タルク、カーボン等の、分子のサイズに比べて大きなフィラーが入っている系の分子シミュレーション手法はない。これは分子運動とフィラーの運動の時間的/空間的なスケールが離れすぎているために、モデル化が本質的に困難なためである。

分子シミュレーションはCAEと同様に発展途上と言ってよく、精力的に研究が進められていることから、今後適用範囲は広がっていくと考えられる。

8. ま と め

分子シミュレーションにより高分子のレオロジーを予測する技術について説明した。CAEと同じく分子シミュレーションも利用技術が大切である。様々なモデルがあり、それぞれ計算できる時間スケール、空間スケール、現象に違いがあることから、解析者自身が何を知りたくて計算するのかによってモデル選択が重要である。次に計算で得られる物性値の精度にこだわるのではなく、分子運動の理解や現象のモデル化につながる利用法が有益である。本稿が分子シミュレーションを利用されようとする方の一助となれ

ば幸いである。

謝 辞

本稿で紹介したシミュレーションは、シミュレーションソフトウェア、COGNAC,PASTA,NAPLESにより計算したものであり、ホームページ等から許可を得て結果を一部転載している。

参 考 文 献

- 1) 例えば講座・レオロジー (1992), 高分子刊行会
- 2) 例えば上田顯: 分子シミュレーション (2003), 裳華房
- 3) 宮崎洋介, 東川芳晃, 増渕雄一: 成形加工 05, 267 (2005)
- 4) Rigby, D. and Roe, R. J.: *J. Chem. Phys.*, **87**, 7285 (1987)
- 5) Takeuchi, H.: *J. Chem. Phys.*, **109**, 5614 (1998)
- 6) OCTA プロジェクトホームページ <http://www.octa.jp> より, COGNAC サンプル (青柳岳司)
- 7) 例えば土井正男, 小貫明: 高分子物理・相転移ダイナミクス (1992), 岩波書店
- 8) Kremer, K. and Grest, G. S.: *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057 (1990)
- 9) Doi, M. and Edwards, S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics* (1986), Oxford
- 10) OCTA プロジェクトホームページ <http://www.octa.jp> より, PASTA 計算結果例 (滝本淳一)
- 11) Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers* (1980), Wiley
- 12) Masubuchi, Y. et al.: *J. Chem. Phys.*, **115**, 4387 (2001)
- 13) NAPLES ホームページ <http://masubuchi.jp/NAPLESWEB/>
- 14) Yaoita, T. et al.: *J. Chem. Phys.*, **121**, 12650 (2004)