

高速ずり流動下での鎖回転に絡み合いが及ぼす影響に関する分子シミュレーションによる研究

Molecular simulations of the effect of entanglements on chain rotation under fast shear flow

山形大学・院・有機 ○(学)浦山幸大, (正)滝本淳一, (正)杉本昌隆, (正)Sathish K. Sukumaran

ABSTRACT: Rotation of polymer chains under steady shear flow was studied using coarse-grained molecular dynamics simulations. The rotation frequency, nondimensionalized using the longest relaxation time, of both unentangled and entangled polymer melts exhibited nearly identical dependence on the Weissenberg number. Visualization of the chain configurations indicated that, at high shear rates, chain rotation is effected by the ends of the chain gradually moving closer together and resulted in the end-to-end vector executing a flip.

Keywords: steady shear flow, chain rotation, entanglements, molecular simulations.

1. はじめに

直鎖高分子の線形レオロジーについてはこれまでの研究により理解がかなり進んできているが、非線形レオロジー、特に高速流動下でのレオロジーについては未解明の点が多く残されている。我々は、非線形レオロジーの理解を深めるには流動下での個々の分子鎖の運動を明らかにする必要があるという観点から、高速ずり流動下での分子鎖の回転について粗視化分子動力学シミュレーションを用いて研究を進めている。

今回は特に絡み合いのある高分子の回転の仕方に着目して解析を行った。

2. シミュレーション方法

計算には Kremer-Grest(KG)モデルの重合度 $N=40, 200, 350$ を用いる。原子の球の直径を σ 、Lennard-Jones potential の緩和時間を τ_{LJ} とする。分子鎖の回転周波数 f は、末端間ベクトルの y

(速度勾配方向) 成分を正にとる時、 x (流速方向) 成分の符号が負から正になることを $+1/2$ 回転、 x 成分が逆方向の符号変化をする場合を $-1/2$ 回転とカウントし、その差を正味の回転数として求める。

原子の座標データから高分子鎖の動きのアニメーションを作成し高分子鎖の形態の変化を観察する。

3. シミュレーション結果と考察

(1)分子鎖の回転周波数

絡み合いのない重合度 $N=40$ と、絡み合いのある $N=200, 350$ について回転周波数 f を求め、それぞれの最長緩和時間 τ で無次元化したものを、ワイセンベルク数 Wi に対してプロットすると Fig.1 のようになる。

$Wi < 1$ では f はずり流動自体が持つ回転周波数 $\dot{\gamma}/4\pi$ に一致するはずであり、 $N=200, 350$ の場合に少しずれがあるのは精度不足によると考えている。一方 $Wi > 1$ では f はおよそ $\dot{\gamma}^{1/2}$ に比例する。 $N=40$ の場合の $Wi > 10^3$ での f の上昇は伸びきりの影響と考えているが、詳細は未解析である。

Koudai URAYAMA*, Junichi TAKIMOTO, Masataka SUGIMOTO, Sathish K. SUKUMARAN

*Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, Yonezawa JAPAN 992-8510
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411

E-mail: sathish@yz.yamagata-u.ac.jp

(2) $R_x R_y$ の変移

Fig.2 は $N = 350$ の系で $W_i = 3 \times 10^3$ での両末端間ベクトルの x 成分と y 成分の積 $R_x R_y$ の時間変化を表したものである。また、アニメーションを作成し回転のカウントをした前後を丸で囲った。 $R_x R_y$ が連続で 0 の値を取るところで回転している傾向があることが分かる。また、経過時間 $t/100\tau_{LJ} = 6$ 付近で負に大きな値を取っていることとその後正の回転していることから、流動方向に配向していたが R_x と R_y が正と負の値を取りそのまま右回りに回転していることが分かる。

(3) 回転中の分子鎖の形態

Fig.3 は $N = 350$ の系で $W_i = 3 \times 10^3$ での高分子の回転の様子をスナップショットにて表したものである。高分子鎖は通常、流動方向に強く配向しており分子鎖が伸ばされていることが分かる。Fig.2 と比較すると経過時間 $t/100\tau_{LJ} > 6$ の付近では高分子は配向で伸ばされたまま末端である黄色の玉が青色の玉の y 成分よりも大きくなることで $R_x R_y$ の値が負に大きな値を取っていることが分かる。高分子鎖はそのまま 2 つに折りたたみ絡み合い点で滑ること末端間ベクトルの x 成分の符号が変化する（正の方向に $1/2$ 回転する）ことがわかる。

4. 結言

それぞれの緩和時間で無次元化すれば回転周波数は絡み合いの有無や重合度によらない。

回転時の分子鎖の形態は W_i が大きい時、折りたたみの形をとりながら回転している。

回転の仕方や形態の変化の数値化と評価の仕方を検討している。

5. 参考文献

1) Sefiddashti, M.H.N., Edwards, B.J., Khomami, B. : *Polymers* **2019**, 11(3), 476

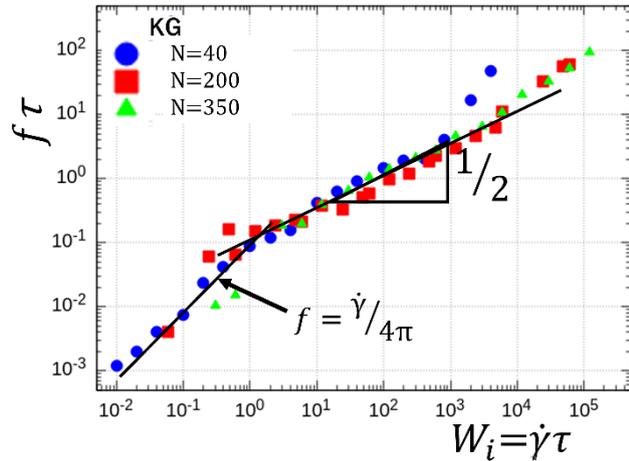


Fig.1 Dependence of dimensionless rotation frequency on Weissenberg number, W_i .

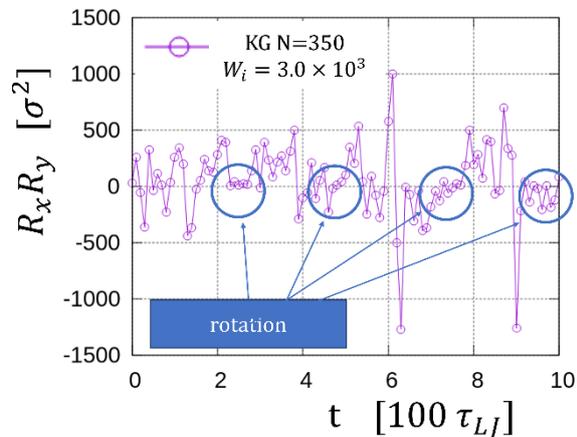


Fig. 2 Variation of $R_x R_y$ with elapsed time, t , for $N = 350$

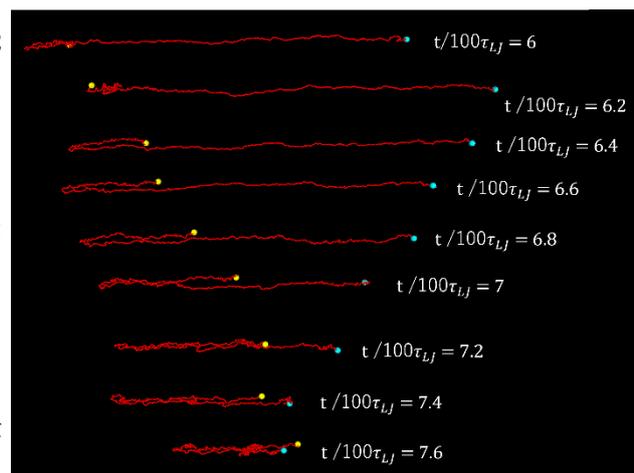


Fig. 3 Snapshots of an $N = 350$ chain rotating under steady shear flow at $W_i = 3 \times 10^3$. The elapsed time, t , is indicated next to each chain configuration