

# 高分子のずり流動下での回転に対する絡み合いの影響の シミュレーションによる研究

山形大学・院・有機 ○浦山幸大, Sathish K. Sukumaran, 滝本淳一

## Effect of entanglement on rotation of polymers under shear flow – a simulation Study

○ K. Urayama, Sathish K. Sukumaran and J. Takimoto

Dept. of Organic Materials Science, Yamagata University

ABSTRACT: Rotation of polymer chains in under steady shear flow is studied by coarse-grained molecular dynamics simulations. The rotation frequencies  $f$  of both entangled and unentangled polymer melts show a universal behavior if  $f$  and the shear rate are normalized by the longest relaxation time. In the entangled melts, entanglements do exist under shear flow, but the rotation is not prohibited by them since they are released by CCR.

### 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。今回は特に高分子の回転に対する絡み合いの影響に着目して解析を行う。

### 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  $N=40,350$  を用いる。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。分子鎖上の絡み合い数は  $Z$  code により求めるが、PPA によるプリミティブパスの形態変化の追跡も行う。

### 3. シミュレーション結果と考察

#### (1) 流動下での絡み合い数

$N=350$  の系の絡み合い点の平均個数  $\langle Z \rangle$  をワイゼンベルク数  $Wi$  に対してプロットしたものを Fig.1 に示す。 $\langle Z \rangle$  は  $Wi < 10^2$  で 7 個ほどであり、熱平衡状態の  $\langle Z \rangle$  と同じである。 $Wi > 10^2$  で  $\langle Z \rangle$  徐々に減少していくが、今回調べられた範囲では絡み合いが全く無くなることはなかった。

#### (2) 分子鎖の回転周波数

絡み合いのない重合度  $N=40$  と、絡み合いが十

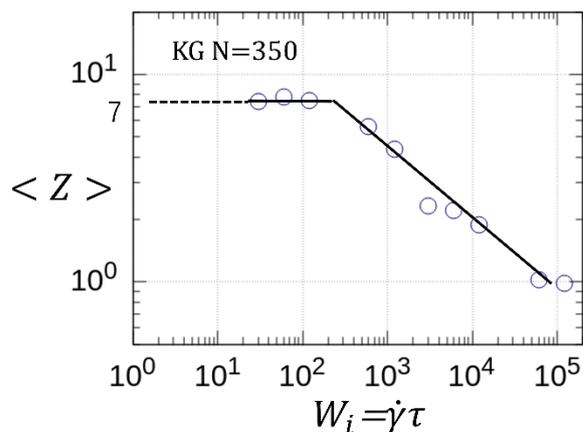


Fig.1 Number of entanglement points as a function of Weissenberg number

分にある  $N=350$  について回転周波数  $f$  を求め、それぞれの最長緩和時間  $\tau$  で無次元化したものを、ワイゼンベルク数  $Wi$  に対してプロットすると Fig.2 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、 $N=350$  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。Fig.1 より  $1 < Wi < 10^2$  の範囲では  $N=350$  の系の絡み合いはまだほとんど抜けていないが、Fig.2 では絡み合いのない  $N=40$  とよく重なり、絡み合いにより分子鎖の回転が阻害されることは無いように見える。

### (3) 回転中の分子鎖の形態

$N=350$  の系の高分子鎖の回転の様子のスナップショットと、PPA で得た分子鎖形態を Fig.3,4 に示す。 $Wi = 3.0 \times 10^3$  の高速流動下の場合 (Fig.3)、Fig.1 によれば  $\langle Z \rangle = 2$  程度であるが、Fig.3 に表示した PPA の結果 (下半分) では 1 個の絡み合いが確認でき、2 つに折りたたまれて強く配向し伸ばされた分子鎖が、絡み合い点で滑ることで末端間ベクトルの  $x$  成分の符号が変化する (1/2 回転する) ことがわかる。

Fig.4 は  $Wi = 3.0 \times 10^1$  の比較的低速流動の場合である。スナップショット (左半分) からわかるように、この  $Wi$  では分子鎖の配向・伸びはまだそれほど強くなく、ランダムコイル状態に近い。Fig.1 によれば (時間平均すれば) 熱平衡下と同程度の絡み合いが残っているはずであり、PPA の結果 (右半分) からも、複数の絡み合いを持ちながら回転していることがわかる。但し、CCR により絡み合いが末端から抜ける効果があるはずであり、実際、PPA の結果からも、末端付近の絡み合いが外れていることが確認出来る。このように、回転の間に CCR により絡み合いが入れ替わることが、Fig.2 が絡み合いの有無によらない普遍的な挙動を示す理由の一つと考えられる。現在

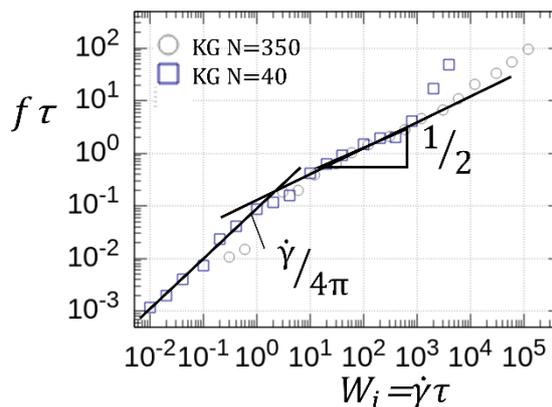


Fig.2 Dimensionless rotation frequencies as functions of Weissenberg number

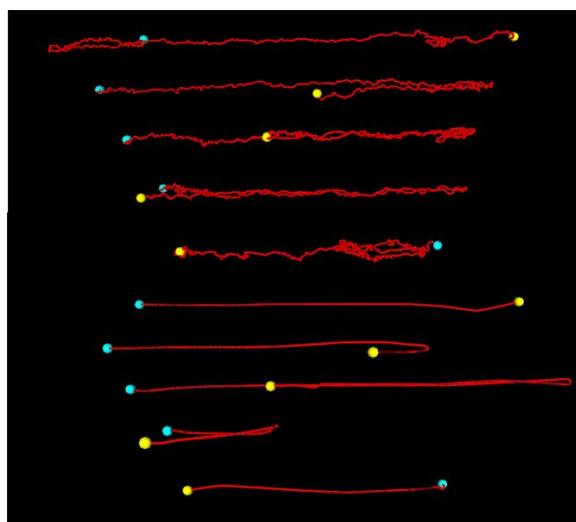


Fig.3 Snapshots (upper half) and PPA results (lower half) of a rotating chain.  $N=350$ ,  $Wi = 3 \times 10^3$ .

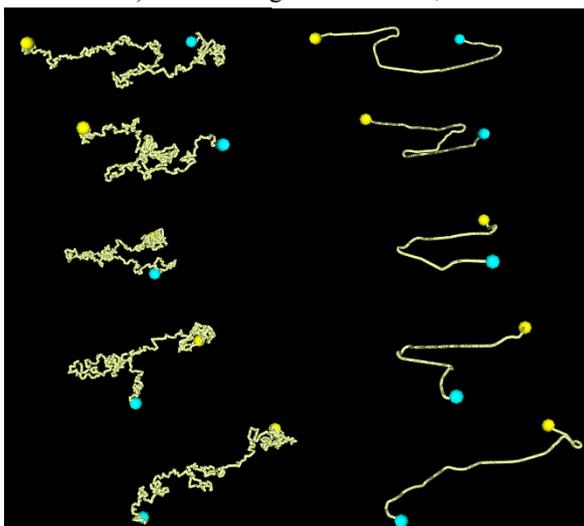


Fig.4 Snapshots (left half) and PPA results (right half) of a rotating chain.  $N=350$ ,  $Wi = 3 \times 10^1$ .

より長い  $N=700$  の系の解析を進めている。