

OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

適用研究事例集

名古屋大学 土井プロジェクト
高機能材料設計プラットフォーム研究体

財団法人 化学技術戦略推進機構
Japan Chemical Innovation Institute (JCII)

FEB. 22 2002

謝辞

本プログラム開発は、経済産業省の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が (財) 化学技術戦略推進機構に委託した、大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム」通称「土井プロジェクト」の下で行われたものである。

Copyright ©2000-2002 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

目次

No.	タイトル
JAR1-001-03	直鎖状高分子のレオロジー予測
JAR1-002-02	高分子超薄膜内における2相分離構造にみられる界面形状の解析
JAR1-003-02	非相溶高分子混合系の電気粘性効果予測
JAR1-004-02	ナノスケールギャップ内の溶融高分子の挙動解析
JAR1-005-01	ポリエチレンオキサイド (PEO) 中におけるリチウムイオンの分子動力学シミュレーション
JAR1-006-01	短鎖分岐による高分子結晶化阻害メカニズム解析
JAR2-007-03	ABブロック共重合体とA、Bホモポリマーのブレンドのミクロ及びマクロ相分離構造
JAR2-011-02	ミクロドメイン構造を持つ熱可塑性エラストマーの弾性率予測
JAR2-012-01	長短ブロックポリマーブレンド系のマクロ、ミクロ相分離シミュレーション
JAR2-013-02	3成分高分子混合系のドメイン構造予測
JAR2-014-01	実在の高分子混合系のドメイン構造の検証
JAR2-015-02	5CB分子用粗視化ポテンシャルの作成 (フレキシブル側鎖の効果)
JAR2-016-02	ポリエチレン用粗視化ポテンシャルの作成手法の検討
JAR2-017-02	ポリマーがグラフトした壁間の相互作用
JAR2-018-01	NIPAゲル収縮過程のシミュレーション - Stress-Diffusion Coupling Modelによる体積相転移ダイナミクス -
JAR3-019-01	ABAトリブロックコポリマーミクロドメイン構造のループ / ブリッジ比の解析
JAR3-020-02	ポリマーブレンド界面を指標とする パラメータとLennard-Jonesパラメータの相関解析
JAR3-021-02	ポリマーブレンド界面剥離挙動の解析
JAR3-022-01	高分子結晶化における短鎖分岐の影響
JAR3-023-01	ポリエチレン光透過性
JAR3-024-01	COGNACを用いたトポロジカルゲルの力学物性の検討
JAR3-025-01	高分子混合系のドメイン構造の解析
JAR3-026-02	ポリマーブレンド材料の弾性率計算
JAR3-027-02	レジストパターンに加わるひずみエネルギー予測
JAR3-028-01	多分散ポリスチレン(PS)融液の一軸伸長粘度予測
JAR3-029-01	星型高分のずり粘度
JAR4-030-01	A/Bポリマーブレンドにおける界面張力の予測
JAR4-031-01	ポリマーブレンドにおける多分散性を考慮した界面強度の検討

タイトル	直鎖状高分子のレオロジー予測
研究者	田崎弘恭、滝本淳一、土井正男
目的	直鎖状高分子の定常ずり流動、一軸伸張流動、応力緩和等のレオロジー予測を行なう方法論の開発
対象系 (物質名)	直鎖状高分子 単分散, 多分散(単分散の混合系)
プログラム (含 解析)	PASTA (グラフ化(経時変化)、スムージング、フーリエ変換)
手法 と 主な入力	<p>(手法) Slip-link モデルに基づく確率論的シミュレーション Contour length fluctuation(管にそっての分子鎖長のゆらぎ)と Constraint renewal(絡み合いの相手の分子が運動することにより絡み合い点が消える/生じる)の2つの効果を取り入れた、 Slip-link モデルに基づくレオロジー予測が可能。</p> <p>(入力) 分子量 Z: 絡み合い点の数 $= M / M_e$ (M:分子量, M_e:絡み合い点間分子量) 分子の数 n: Zとnを一組として複数入力可能(多分散系に対応)</p>
成果と 課題	<p>(成果) 分岐の無い直鎖状高分子に対して、ずり粘度や伸張粘度の分子量依存性やずり速度依存性、瞬間歪を与えた場合の応力緩和等の予測が可能になった。</p> <p>(課題) 商業的に生産されているような広い分子量分布や長鎖分岐構造を有する高分子にも対応できるように検討中。</p>
参照	<p>論文 Submitted/Accepted(/)</p> <p>発表 ・ 第 47 回レオロジー討論会 p.263 (1999.10)</p>
KeyWord (in English)	Rheology, tube model, entanglement, contour length fluctuation, constraint release, viscosity, viscoelasticity, Cox-Merz rule, Doi-Edwards, linear, monodisperse, binary blend, shear modulus, shear flow, elongational flow

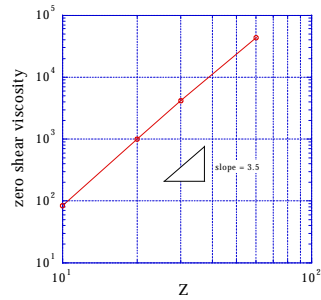
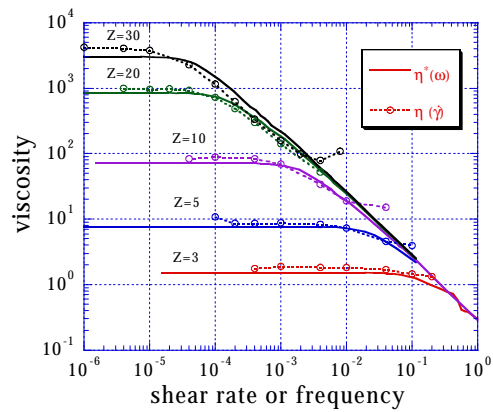
結果（備考）

計算出力：系の応力 他

解析結果：ずり粘度、一軸伸張粘度

緩和弾性率、線形粘弾性関数($G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $\eta^*(\omega)$)

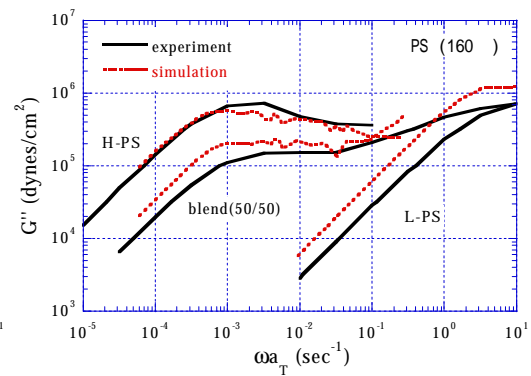
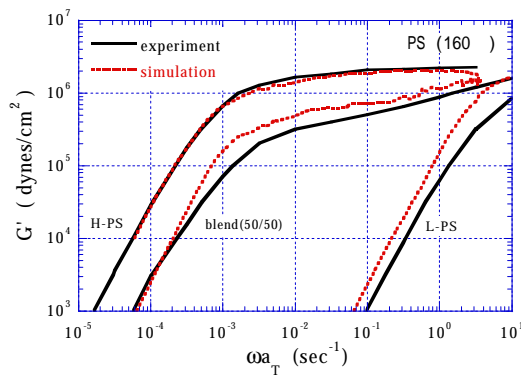
【解析例】



Cox-Merz 則

ゼロずり粘度の分子量依存性
(3.5 乗則)

	Experiment	Simulation
H-PS	Mw 581,000	Z32
L-PS	Mw 58,700	Z 3 (=Mw/Me ^{**})



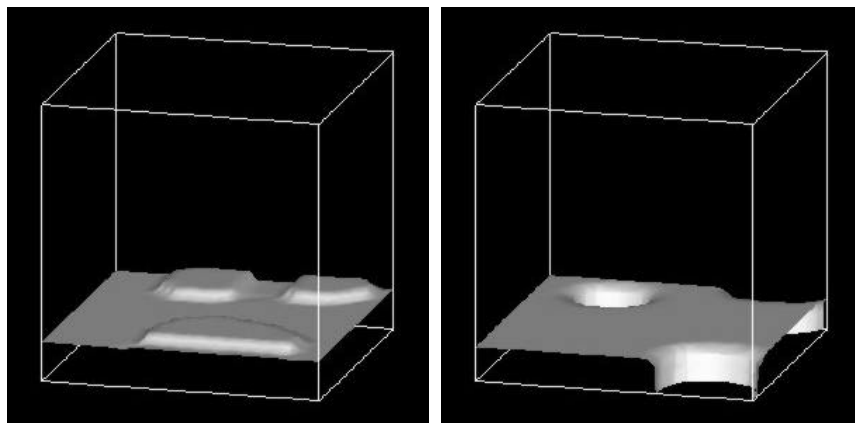
貯蔵弾性率(G')及び損失弾性率(G'')の実験値との比較

タイトル	高分子超薄膜内における 2 相分離構造にみられる界面形状の解析
研究者	森田裕史、川勝年洋、土井正男
目的	スピんキャストで製膜された超薄膜の内部における 2 相分離構造を解析、予測を行なえるような方法論の開発と解析。
対象系 (物質名)	2 成分ホモポリマーブレンド系のモデル (PS/PVME を目標)
プログラム (含 解析)	MesoSimulator990827 版
手法 と 主な入力	<p>(手法) 動的平均場法 (Scheutjens - Fleer モデル + Cahn - Hilliard 型方程式)</p> <p>(入力) ポリマー ポリマー-A (PS に対応)、ポリマー-B (PVME に対応)、 Void(空気に対応)、各ポリマーに対して体積分率、鎖長、 セグメント種を設定。 相互作用パラメーター 壁ポテンシャル(パラメーターのような入れ方) セグメント間 パラメーター</p>
成果と 課題	<p>(成果)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実験で得られている相分離による表面の荒れ状態の記述が行なえた。(実験 AFM 像あり : Macromolecules, 28, 934, (1995)) ・実験で得られているシリンダー型相分離構造の記述が、上記の延長として記述できた。(実験 : Macromolecules, 29, 3232, (1996)) ・界面張力の釣り合いによる表面荒れの相図作成。 ・計算系の 膜厚、10nm から 20 nm 程度 ($R_g^2 = Nb^2$ より) <p>(課題)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・時間や長さのスケールについて、実験との更なる対応が必要。 (パラメーターの定量化を含む。)
参照	<p>論文 Submitted/Accepted(/)</p> <p>発表</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ International Polymer Conference99(at Yokohama 1999.10) ・ MRS2000 Spring(at San Francisco 2000 Apr.)
KeyWord (in English)	Thin film, surface roughening, interfacial tension, phase diagram, cylindrical structure, mean field, dynamic density functional method, neumann triangle

結果（備考）

計算出力：濃度場(相分離構造：下図参考) 他

解析結果：相分離過程の時間経過 他



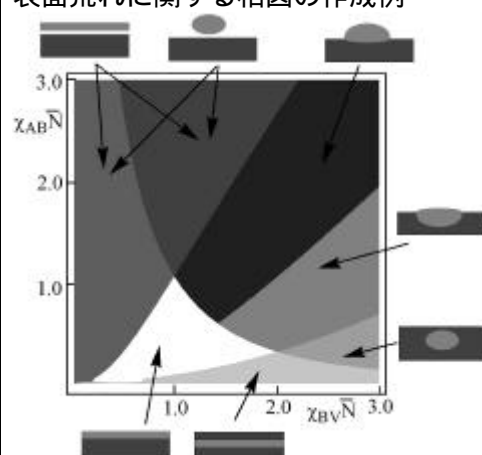
ポリマーの界面構造図

左図は、ポリマー気相界面の計算結果で、表面の荒れ構造が見られる。

右図は、上記と別の計算で、シリンダー構造相分離構造の A ポリマーからの界面図。

【解析例】

表面荒れに関する相図の作成例



タイトル	非相溶高分子混合系の電気粘性効果予測
研究者	谷口貴志
目的	定常せん断下及び、直流（交流）電場下での高分子混合系の相構造変化とレオロジー特性の相関についての研究
対象系 (物質名)	高分子混合系 (ジメチルシロキサンとポリウレタン系高分子の混合系)
プログラム (含 解析)	MUFFIN ver 1.0 (可視化、Stress グラフ化(経時変化))
手法 と 主な入力	<p>(手法) 流体力学効果の入った Cahn-Hilliard タイプの方程式をベースにした二成分誘電性液体のシミュレーション。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Navier-Stokes Equation, 2. Maxwell Equation, 3. 流体効果の入った Cahn-Hilliard Equation <p>が連立して解かれる。内部電場分布、流動挙動、相構造変化、定常および振動せん断下での応力が計算可。</p> <p>(入力) パラメータ、 各組成の粘度 各組成の非誘電率 電場： 1) 直流電場 電場強度 ずり流動タイプ： 1) Simple Shear せん断速度 2) Oscillatory Shear 振動数、振幅</p>
成果と 課題	
参照	<p>論文 Submitted/Accepted(/) 発表</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 第 47 回レオロジー討論会(1999.10) ・ 東和国際会議 The 3rd Tohwa University International Conference on Statistical Physics (Tohwa StatPhys '99 Nov, 8-12) ・ ER 研究会(1999.10)
KeyWord (in English)	Rheology, Electro-rheological effect, dielectric constant, polymer blend, electric field, shear flow, oscillatory flow, Cahn-Hilliard equation, Maxwell stress, Maxwell equation.

結果（備考）

解析結果：

電場印加時と無電場下での
応力の時間発展の様子、下図
の左上から全応力、Maxwell
応力、界面応力。

右に実験のグラフを示す
(Kimura et al. Yamagata Univ.)

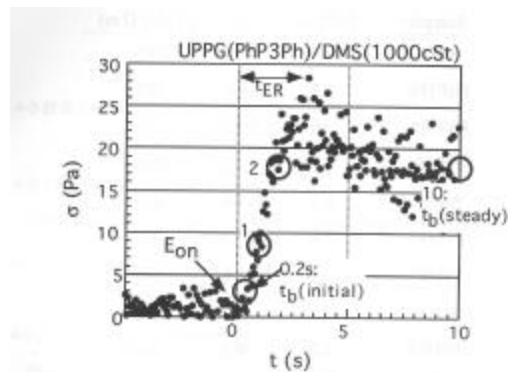
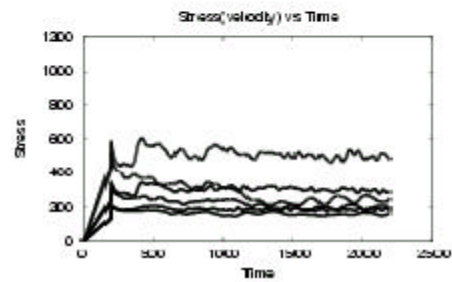
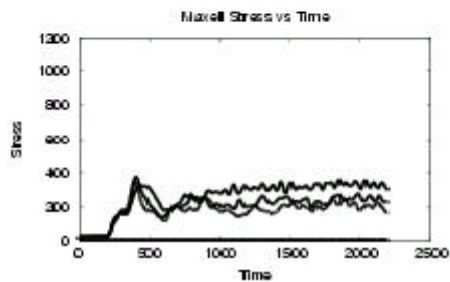
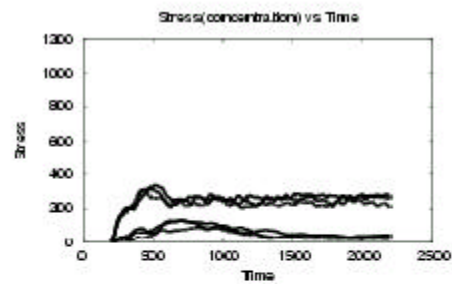
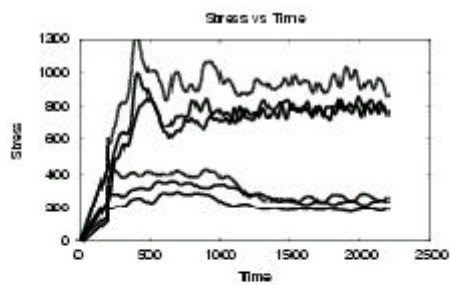


Figure 4-5 Stress response for UPPG(PhP3Ph)/DMS(1,000cSt) blend:
 $E=2\text{kV/mmDC}$, $\phi_D=83\text{wt\%}$, $\gamma=1.0\text{ /s}$, $T=25^\circ\text{C}$.



タイトル	ナノスケールギャップ内の溶融高分子の挙動解析
研究者	青柳岳司、庄司達也、澤史雄、福永宏雄、滝本淳一、土井正男
目的	実験により観測される、ナノスケールギャップ内の溶融高分子の特異的な挙動を、シミュレーションによりメカニズムを解析する
対象系 (物質名)	マイカ壁にはさまれた（間隔、数 nm~100nm）ポリイソプレンフィルム
プログラム (含 解析)	エンジン：COGNAC v1.0,2.0 解析：trajectory analyzer (自己拡散、Normal Mode 解析 etc.)
手法 と 主な入力	(手法) ビーズ-スプリングモデルを用いた粗視化分子動力学計算 (入力) ビーズ-スプリングモデル：重合度、分子数 相互作用ポテンシャル：ビーズ - ビーズ間、ビーズ - 壁間 計算条件：温度、密度、タイムステップetc.
成果と 課題	(成果) ナノスケールギャップ内の溶融高分子の動的挙動に関して、慣性半径の 10 倍程度の間隔から壁の影響が現れるという、実測結果と定量的に一致する結果が得られた。 また壁近傍の分子鎖の運動性がバルク領域における挙動と大きく異なりガラス様の挙動を示すことを明らかにすると同時に、その界面相の厚みは R_g - $1.5R_g$ と見積もられた。 (課題) フラットな壁のポテンシャルにおいては壁面方向の拘束力が生じないため法線応力が発生しない。法線応力に関して、構造を持つ壁のポテンシャルを用いてシミュレーションを行い実験結果と対比する必要がある。
参照	・ 論文 J.Chem.Phys. 115 (1) 552 (2001) ・ 発表 高分子学会予稿集, 48 (13), 3562 (1999) 第 47 回レオロジー討論会予稿集 p265 (1999)
KeyWord (in English)	confined system, isoprene, mica, nanoscale gap, nanorheology, coarse grained molecular dynamics, bead-spring model

結果（備考）

< 計算結果 >

ビーズ - 壁間の相互作用を変化させた場合の慣性半径自乗平均の壁垂直方向成分 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ (Fig.3(a) in ref.) と緩和時間 τ_R (Fig.6 in ref.) の壁間隔依存性。 $Z=30\sim 40$ 程度の壁間距離より ($1/Z=0.025\sim 0.033$) で緩和時間が変化することがわかる。このモデルでは $\langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2} \sim 3.2$ である。

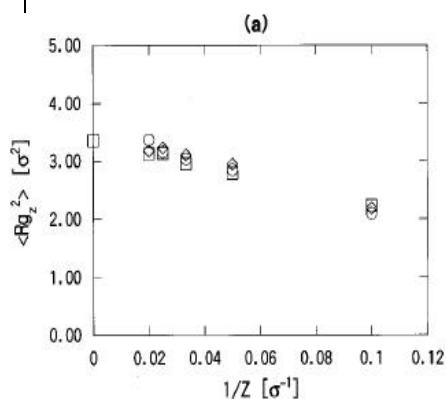


FIG. 3. Component of $\langle R_g^2 \rangle$ as a function of the distance between the walls, Z . (a) Component perpendicular to the wall and (b) component parallel to the wall, plotted vs $1/Z$. The results of the bulk simulation are shown at $1/Z=0$. $\epsilon^w=5.0\epsilon$ (circles), $\epsilon^w=1.0\epsilon$ (squares), and $\epsilon^w=1.0\epsilon$ with a cutoff at 1.0σ (diamonds).

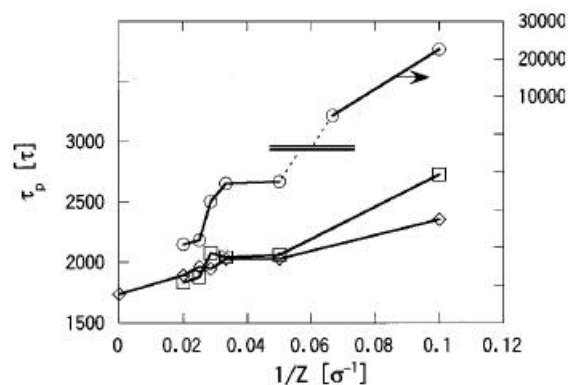


FIG. 6. Relaxation time $\tau_{p=1}$ as a function of Z . The results of the bulk simulation are shown at $1/Z=0$. $\epsilon^w=5.0\epsilon$ (circles), $\epsilon^w=1.0\epsilon$ (squares), and $\epsilon^w=1.0\epsilon$ with the cutoff at 1.0σ (diamonds).

< 実験結果例 >

Y.Cho, H.Watanabe and S.Granick, J.Chem.Phys., **110**, 9688 (1999)
マイカプレートにはさまれたポリイソプレンの誘電緩和

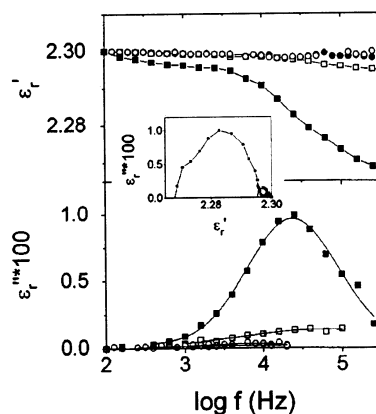


FIG. 7. Comparison of measurements made in parallel-plate geometry concerning spin-coated films of *cis*-polyisoprene ($M_n=6000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.04$) confined between atomically smooth muscovite mica. The normalized responses in phase with the electric field [$\epsilon'_r(f)$, the top panel] and 90° out of phase [$\epsilon''_r(f)$, the bottom panel], are plotted against Hertzian frequency, f , after normalization using Eqs. (8) and (9). The data concern films of macroscopic thickness (closed squares), 572 Å thickness (open squares), 285 Å thickness (closed circles), and 64 Å thickness (open circles). Thickness was determined by multiple beam interferometry. The inset shows $\epsilon''_r(f)$ plotted against $\epsilon'_r(f)$, i.e., a Cole-Cole plot.

タイトル	ポリエチレンオキサイド（PEO）中におけるリチウムイオンの分子動力学シミュレーション
研究者	澤 史雄、青柳岳司、庄司達也、福永宏雄、滝本淳一、土井正男
目的	PEO 中における Li イオンの輸送機構に関する知見を得る
対象系 (物質名)	ポリエチレンオキサイド（重合度：6～24）および LiI からなる系
プログラム (含 解析)	COGNAC v1.3
手法 と 主な入力	(手法) 経験的ポテンシャルを用いたユナイテッドアトムレベルでのシミュレーション。電荷はポイントチャージとしてサイト上に配置。 (入力) 重合度、分子数 相互作用ポテンシャル： 結合ポテンシャルはボンド、アングル、トーションを設定。非結合ポテンシャルはOPLSを使用。coulomb相互作用はEwald法を使用。 計算条件：温度、密度、タイムステップ
成果と 課題	(成果) PEO 内に内包された Li イオンと内包されていない Li イオンにはそれぞれ異なった特徴的な運動モードが存在することが示された。 Li 塩の濃度増加と共にイオンのクラスタリングが起きていることが示された。実験的には（ある濃度以上で）塩濃度の増加と共に電気伝導度が低下する現象が認められており、本シミュレーションのクラスタリングと相関があると考える。 (課題) ・イオン伝導度を求めるために必要となる拡散係数を求めるためにはより計算時間が必要。
参照	論文 Submitted/Accepted(/) Progress of Theoretical Physics Supplement No. 138 (2000) (Accepted) 発表 The 5th International Conference on Computational Physics (ICCP5 (1999)) CMD18-European Physical Society (2000) 第 5 回高分子計算機科学研究討論会 (2000) 第 49 回高分子学会年次大会(2000)
KeyWord (in English)	MD, PEO, Li, LiI, conductivity, OPLS, ewald, united atom model

結果（備考）

< 計算結果 >

図 1

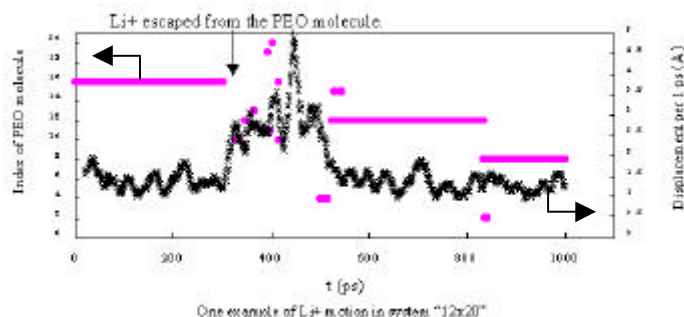


図 1)

重合度：12 の PEO 中での、ある Li イオンの挙動。縦軸はそれぞれこの Li イオンを内包した PEO 分子のインデックス(左)、この Li イオンの 1ps 当りの変位量(右)を示す。PEO 分子に内包されている時と、内包されていない時での運動モードが異なる。

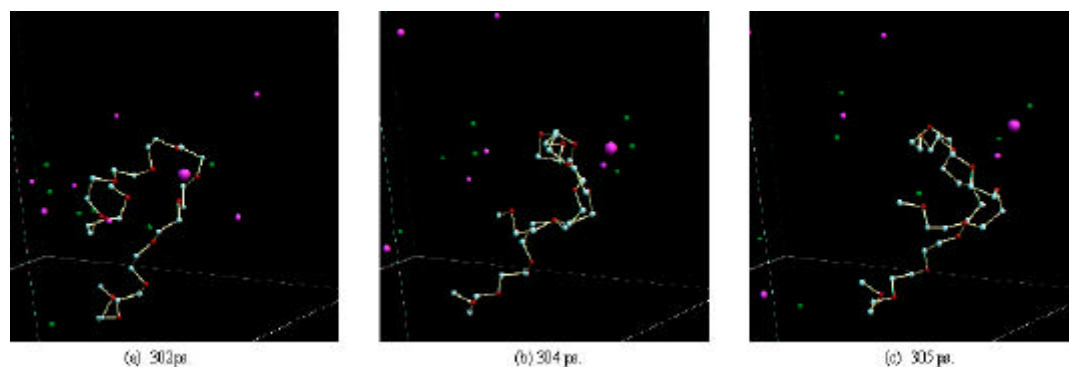


図 2

図 2)

図 1 における Li イオンの各タイムステップでのスナップショット。着目している Li イオンの半径を大きく表示している。

図 3

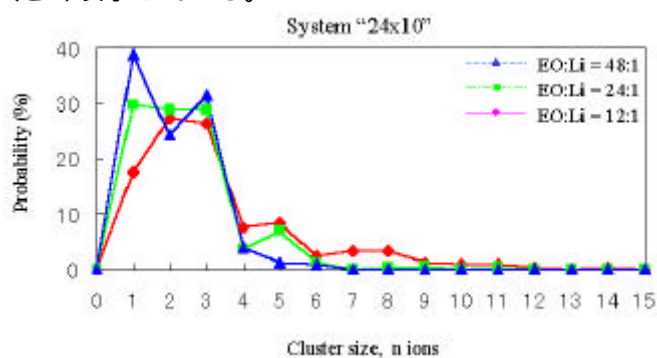


図 3)

重合度：24 の PEO における Li 塩濃度とクラスタリングの関係。横軸はクラスタのサイズ(個数：カウンターイオンも含む)。塩濃度の増加に伴い、クラスタリングが起こっている。

タイトル	短鎖分岐による高分子結晶化阻害メカニズム解析
研究者	庄司達也、青柳岳司、澤史雄、福永宏雄、滝本淳一、土井正男
目的	高分子の結晶化初期過程において、高分子主鎖に存在する短鎖分岐の位置が結晶化を阻害するメカニズムについてシミュレーションにより解析する。尚、分子モデルとして、アルカン低分子を選択している。(高分子ではない)。
対象系 (物質名)	アルカン低分子、直鎖 n-decane(C10H22) 分岐 2methyl-nonane(C10H22) 分岐 5methyl-nonane(C10H22)
プログラム (含 解析)	エンジン：COGNAC v1.0 解析：trajectory analyzer (order parameter、コンフォメーション解析 etc.)
手法 と 主な入力	(手法) ユナイティッドアトムモデルを用いた(粗視化)分子動力学計算 (入力) ユナイティッドアトムモデル：重合度、分子数 相互作用ポテンシャル：ボンド、アングル、トーション、レナード - ジョーンズポテンシャル 計算条件：温度、圧力、密度、タイムステップ etc.
成果と 課題	(成果) 系を溶融温度から急冷して各分子の結晶化挙動を調査したところ、直鎖 n-decane が配向 (結晶化) する温度においても、分岐分子は配向を起こさず、分岐部が末端に対して中央に位置するほうがよりオーダーパラメータが低くなり、分岐の位置が結晶化を阻害に影響を及ぼすことがわかった。 (課題) ・分岐分子の数と結晶化阻害の影響について調べる必要がある。
参照	発表 高分子学会予稿集, 48 (14), 3955 (1999) 219 th ACS National Meeting(2000) International Symposium on Platform for Designing High Functional Materials(2000)
KeyWord (in English)	molecular dynamics(MD) simulation , the united atom model , short-chain branching , crystallization , the nucleation and growth n-decane, 2methyl-nonane, 5methyl-nonane

結果（備考）

< 計算結果 >

図 1 に 180K に急冷後 11ns での n-decane(nD), 2methyl-nonane(2mN), 5methyl-nonane(5mN)のスナップショットを示す。nD では複数の結晶核が形成しているのに対し、2mN では部分的に分子鎖が配向、5mN では無配向である。

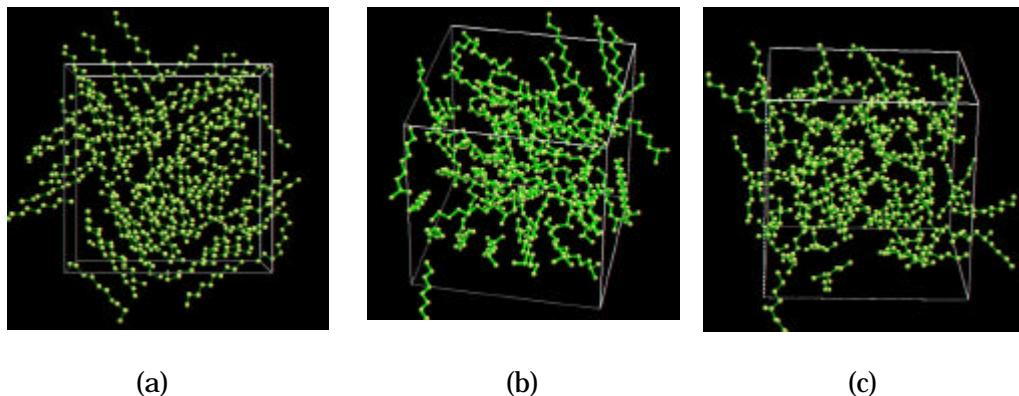


図 1 急冷後 11ns でのスナップショット
(a)n-decane (b)2methyl-nonane (c) 5methyl-nonane

図 2 に、この時の結晶核クラスターサイズの時間変化を示す。nD は明らかにクラスターサイズの成長が見られるのに対し、2mN ではクラスターは形成するが成長が著しく遅く、5mN ではクラスターが形成しない様子が伺える。

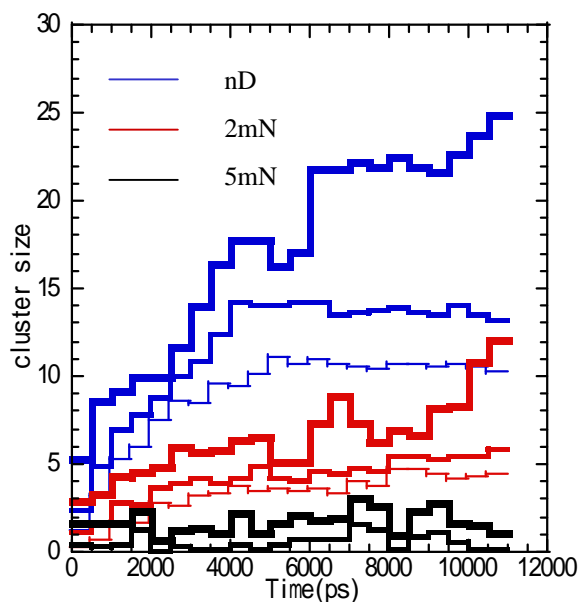


図 2 クラスターサイズの時間変化(180K)

タイトル	AB ブロック共重合体と A、B ホモポリマーのブレンドのミクロ及びマクロ相分離構造
研究者	樹神弘也・好村滋行・田村啓造
目的	ブロック共重合体が吸着した界面が形成する構造の、鎖長の違いによる定性的挙動を明らかにし、Bates らによって観測された高分子マイクロエマルジョンの起源を探る。
対象系 (物質名)	diPE-PEP/PE/PEP ブレンド。F.Bates, et al., Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 849.
プログラム (含 解析)	試作 SCF プログラム (SUSHI と等価)
手法 と 主な入力	(手法) 自己無撞着平均場法にもとづいた数値シミュレーション。解析のために、構造因子より特徴的長さ、自由エネルギープロファイルを計算。 (入力) ブロック共重合体、およびホモポリマーの鎖長 パラメータ 混合比
成果と 課題	(成果) 表題の系の平衡構造を self-consistent field theory に基づくシミュレーションで求めた。極度に膨潤したラメラ構造の自由エネルギーから、マクロ相分離の有無、高分子マイクロエマルジョンの起源に関する考察を行った。ホモポリマーがブロック共重合体に対して長くなるにつれて、界面に吸着したブラシが wet から dry に変化する様子をよく再現することができた。 (課題) 界面がゆらぐことによる寄与が無視されているため、高分子マイクロエマルジョンの安定性を正しく議論することができない。新しい方法論が必要。
参照	論文 H. Kodama, S. Komura and T. Tamura, <i>Europhys. Lett.</i> 53 (2001) 46 発表 1999/11/8-12 Tohwa StatPhys'99, Japan
KeyWord (in English)	mean-field theory, ternary blend, block copolymers, phase separation, microemulsions, lamellar phase

結果（備考）

〔入力〕

Aホモポリマー 鎖長 N_A , セグメント濃度 ϕ_A

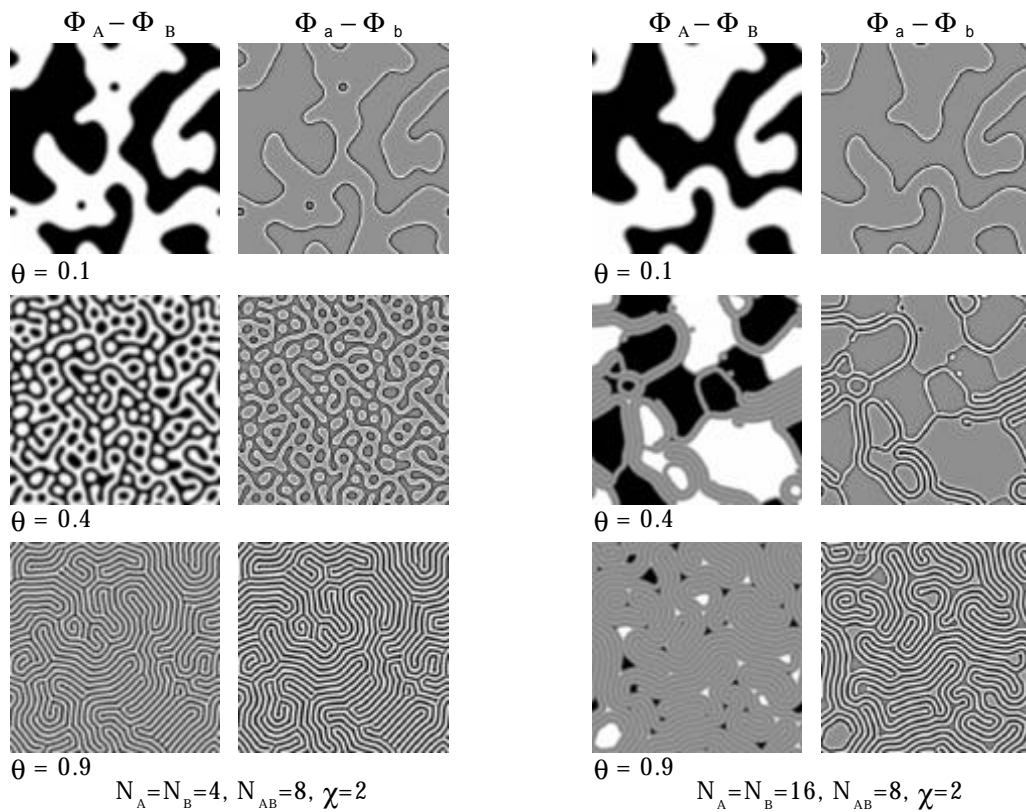
Bホモポリマー 鎖長 N_B , セグメント濃度 ϕ_B

対称ABジブロックコポリマー 鎖長 N_{AB} , セグメント濃度：Aブロック ϕ_a , Bブロック ϕ_b
AB間の パラメータ

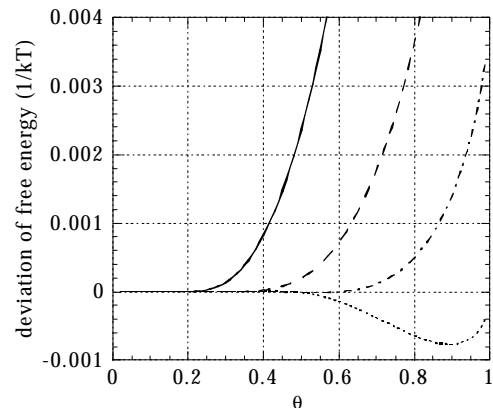
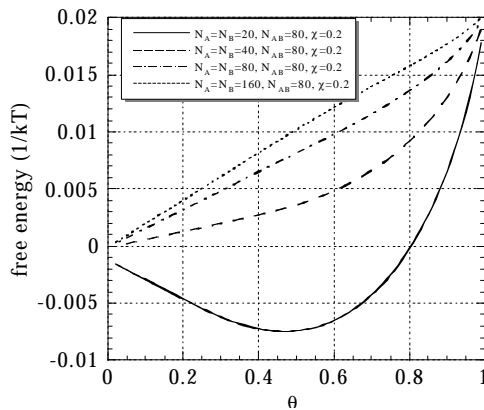
体積分率：A,Bホモポリマー：1対1、ABブロック：

〔結果〕

セグメント濃度分布



自由エネルギープロファイル



タイトル	ミクロドメイン構造を持つ熱可塑性エラストマーの弾性率予測
研究者	青柳岳司、滝本淳一、土井正男
目的	ミクロドメイン構造を持つ熱可塑性エラストマーの MD による弾性率予測を行う。特に初期構造の作成を効率的に行う。
対象系 (物質名)	ハードセグメントとソフトセグメントからなるブロックコポリマー例) スチレン - ブタジエン - スチレン(SBS)、ポリウレタン等
プログラム (含 解析)	COGNAC v3.0 SUSHI 3
手法 と 主な入力	<p>(手法)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 動的平均場により計算した、ブロックコポリマーの体積分率分布から粗視化分子動力学の初期構造を作成する 2. ユニットセルを伸長させながら MD 計算を行い、応力変化を求め、S - Sカーブを予測する <p>(入力)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ポリマーアーキテクチャー A3B24A3 トリブロック等 2. パラメータ 3. ビーズ - スプリングモデルのポテンシャルパラメータ
成果と 課題	<p>成果</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 動的平均場計算の結果より、従来では困難なミクロドメイン構造を持つ、分子鎖の初期構造を効率的に作成することにより、熱可塑性エラストマー特有の疑似架橋の効果による弾性率の発現が観察された。 <p>課題</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 現実の材料物性予測への適用 ・ 現実の材料と定量的に比較する際の、ポリマーモデルのアーキテクチャー、ポテンシャルパラメータの決定法
参照	<ul style="list-style-type: none"> ・ 発表 MRS 2000 spring meeting (San Francisco) Abstracts p260 高分子学会予稿集 49(3), 443 (2000)
KeyWord (in English)	thermoplastic elastomer, coarse grained molecular dynamics, dynamics density functional , microdomain

結果（備考）

・モデル A3B24A3 トリブロックコポリマー

$$\chi_{AB} = 1.8$$

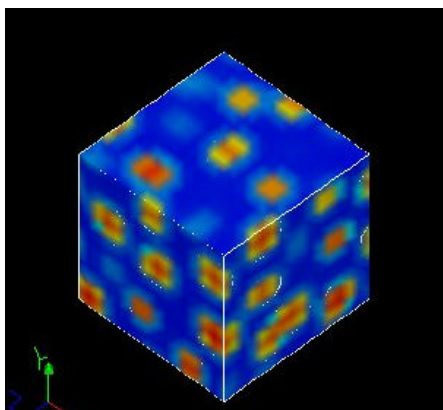


図1 動的平均場による密度分布

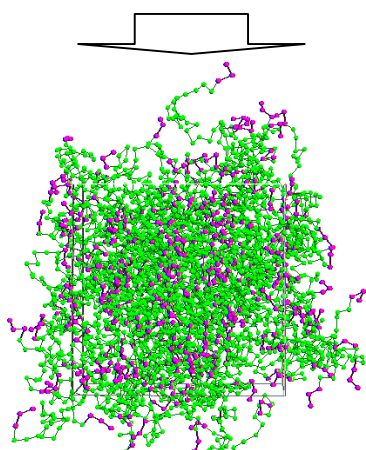


図2 ミクロドメイン構造を持つ分子鎖構造

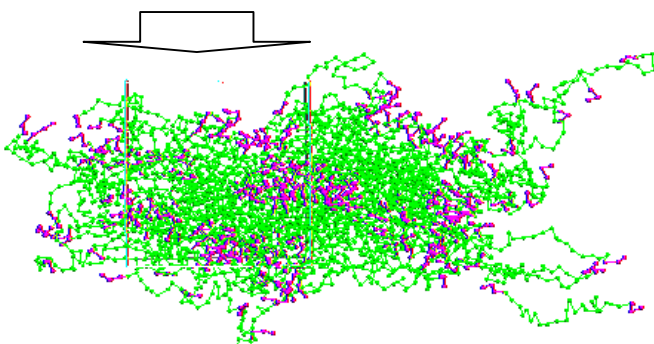


図3 伸長後の分子構造

動的平均場シミュレーションから得られる図1に示すような密度分布より、図2に示すような、トリブロックコポリマー分子鎖の初期構造を作成する。

図2の初期構造を用いて、ユニットセルを伸長しながら分子動力学シミュレーションを行うと、図3に示すように分子鎖の伸長が観察される。伸長方向の応力の伸度依存性(S-Sカーブ)を図4に示す。ミクロドメイン構造を持つ初期構造を伸長した場合(Domain)は同じポリマーモデルをランダムな初期構造から伸長したモデル(Random)と比較し、応力が大きく現れており、ミクロドメイン構造による疑似架橋の効果が現れていることがわかる。

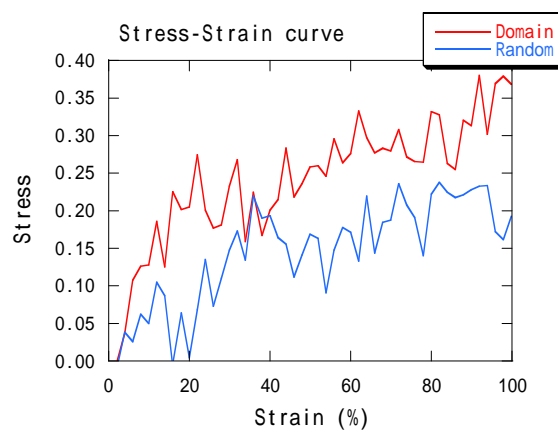


図4 粗視化分子動力学による S-S カーブ

タイトル	長短ブロックポリマーブレンド系のマクロ、ミクロ相分離シミュレーション
研究者	森田裕史、川勝年洋、土井正男、(土井プロジェクト) 山口大輔、竹中幹人、橋本竹治 (京大、橋本研)
目的	実験で得られている相図のシミュレーションによる再現とミクロ、マクロ相分離の競争過程の解析
対象系 (物質名)	Long A-B/ short A-B blend. (PS-PI の長短ブロックポリマーブレンド)
プログラム (含 解析)	MesoSimulator990827 版
手法 と 主な入力	(手法) 動的平均場法 (Scheutjens - Fleer モデル + Cahn - Hilliard 型方程式) (入力) ポリマー 各ポリマーに対して体積分率、鎖長、 セグメント種を設定。 相互作用パラメーター 壁ポテンシャル(パラメーターのような入れ方) セグメント間 パラメーター
成果と 課題	(成果) ・相図上のいくつかの点のシミュレーションを行ない、ほぼ実験で得られているマクロ、ミクロ相分離構造が再現できた。特に、2 種類の長さの異なるラメラの共存等についても再現できた。また、散乱関数の解析についても行なっている。 (課題) ・シミュレーションが 2D で現在行なっている都合上、シリンダー構造などの再現が行なえていない。また、これを再現するには、シミュレーション時間が必要。
参照	論文 Submitted/Accepted(/) 発表
KeyWord (in English)	Blends of nearly-symmetric long and short block copolymers, macro phase separation, micro phase separation, dynamical process, scattering function, dynamic density functional method

結果 (備考)

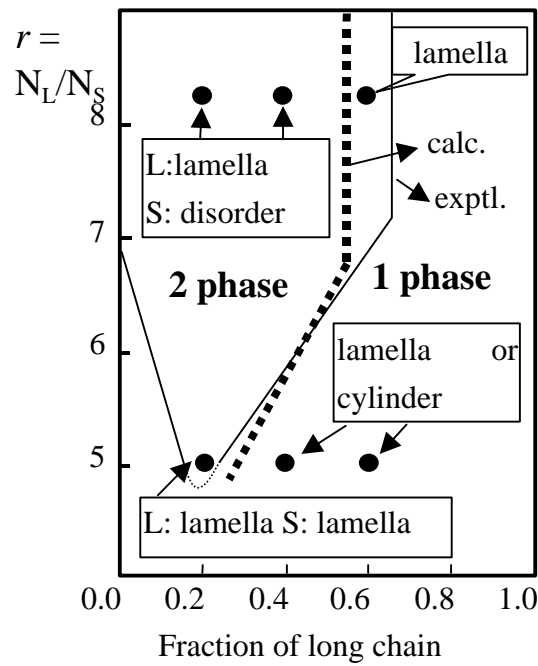


Fig. 1 A phase diagram obtained by experiments and 2D simulations. Dotted and solid lines indicate the boundary between one phase and two phase regions from experiments and calculations, respectively.

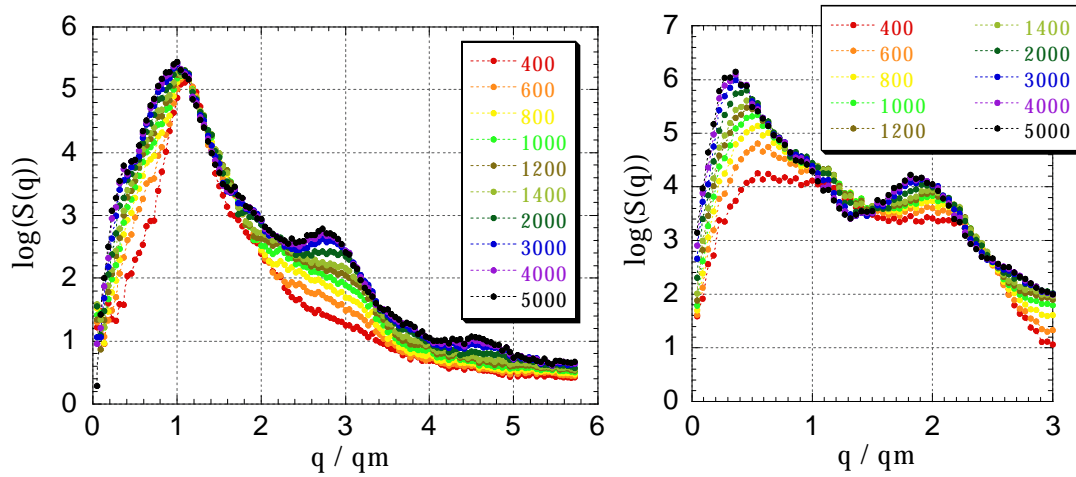


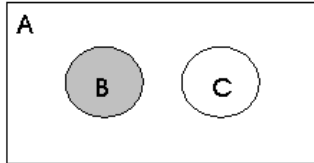
Fig. 2 Circular averaged scattering functions at the time=400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 2000, 3000, 4000, and 5000. (a) and (b) show the scattering functions of $A - B$ and $Long - Short$, respectively. The wave number q is scaled by the peak position q at time = 5000.

タイトル	3 成分高分子混合系のドメイン構造予測
研究者	浦下真治、川勝年洋、土井正男
目的	高分子混合系（ポリマーアロイのモデル系）のドメイン構造の違いに対する相互作用パラメータや配合成分比の影響を調べて、高分子混合系のドメイン構造の発現を理解する。
対象系 (物質名)	3 成分ホモポリマー混合系のモデル
プログラム (含 解析)	Mesosimulator 981127 版, 990304 版 Mesosimulator-Viewer (解析作業)
手法 と 主な入力	(手法) 動的平均場(DMF)法、Guo <i>et al.</i> のモデル (入力) 相互作用パラメータ、鎖長、混合成分比
成果と 課題	高分子 3 成分混合系で、相互作用パラメータと混合成分比の違いによって、混合系を形成する高分子の種類が同じでも、異なるドメイン構造が発現する事を示した。ドメイン構造の違いは、界面エネルギーの差異に起因しており、マトリックス成分が明確な場合は、Guo <i>et al.</i> のモデル(<i>Polymer</i> , 38 , 785 (1997))で推定できる。各成分の配合組成が近い場合は、互いに入り組んだドメイン構造になる。
参照	論文 Accepted(/) <i>Prog. Theor. Phys. Suppl.</i> No. 138 (2000) <i>in press</i> 発表 The 5th International Conference on Computational Physics (ICCP5) P2-30 (1999)
KeyWord (in English)	Ternary polymer blend, domain morphology, core-shell structure, dispersed structure, stacked structure, interfacial tension, Guo <i>et al.</i> model

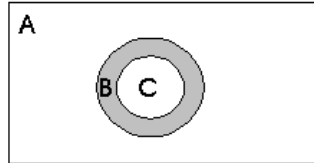
結果（備考）

3 成分ブレンドの典型的なドメイン構造には、以下の 3 つのタイプが想定できる。

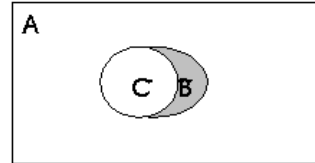
分離型構造 (Separated structure)



コア・シェル構造 (Core-shell structure)



付着型構造 (Stacked structure)



この構造を仮定して、界面エネルギーの推算に基づく方法（Guo モデル）と DMF シミュレーション計算を用い、3 成分系のドメイン構造の相図を求めた。例として、以下に示した パラメータ・セットでの結果を、図に示した。

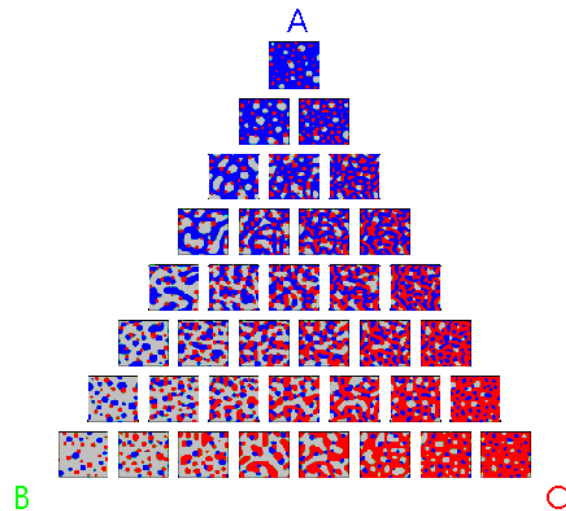
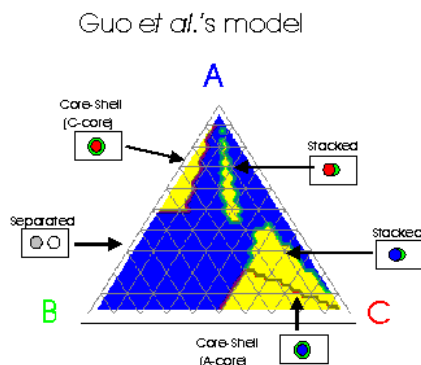
χ parameter set:

$$\chi_{AB} = 0.4$$

$$\chi_{BC} = 0.6$$

$$\chi_{CA} = 1.0$$

Dynamic mean field simulation

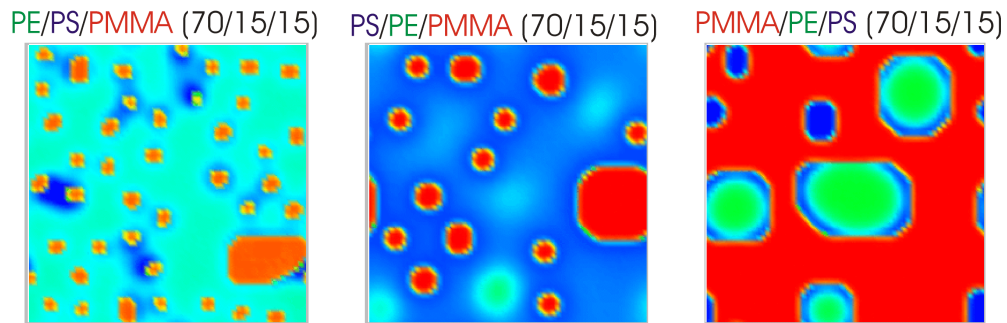


相図の三角形の頂点付近では、Guo *et al.* のモデルでもドメイン構造は予測できるが、他の領域では、DMF シミュレーションによって構造を予測する必要がある。

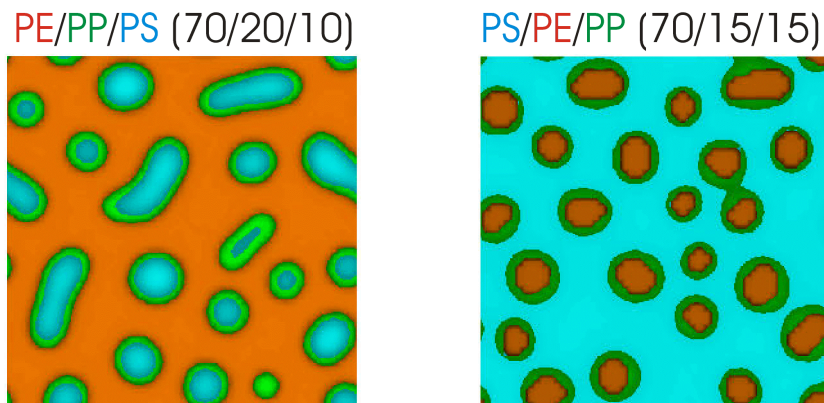
タイトル	実在の高分子混合系のドメイン構造の検証
研究者	浦下真治
目的	高分子混合系の相互作用パラメータを推算して、ドメイン構造予測を行い、実在の高分子混合系への適用可能性を検討する。
対象系 (物質名)	高分子 3 成分混合系 Polyethylene / Polystyrene / Poly (methyl methacrylate) 混合系、 Polyethylene / Polypropylene / Polystyrene 混合系
プログラム (含 解析)	Mesosimulator 981127 版, 990304 版 Mesosimulator-Viewer (解析作業)
手法 と 主な入力	(手法) 動的平均場 (DMF) 法 Hofyzer & van Krevlen の方法, Hoy の方法 [パラメータ] (入力) 相互作用パラメータ、鎖長、Kuhn長、混合成分比、密度
成果と 課題	成果： PE/PS/PMMA 混合系、及び PE/PP/PS 混合系について、混合成分比に基づいて相互作用パラメータを推算し、DMF シミュレーションによって、ドメイン構造を推定した。混合成分比の違いにより、ドメイン構造が変化し、実在の高分子混合系のドメイン構造に対応する結果が得られた。 課題： 相互作用パラメータ等、パラメータ設定の仕方に任意性があり、対象とする高分子系毎の検討の必要性がある。
参照	
KeyWord (in English)	Ternary polymer blend, domain morphology, chi-parameter, Hofyzer & van Krevlen's method, Hoy's method, group contribution method

結果（備考）

van Krevlen の方法から相互作用パラメータを推算し、DMF シミュレーションによって、高分子混合系のドメイン構造を推定した。PE/PS/PMMA の混合系について、混合成分比を変えて計算した結果を、次に示した。



PE や PMMA が多量成分である場合は、少量成分がコア・シェル構造を形成している。一方、PS が多量成分である場合は、少量成分は別々に分散してドメインを形成する。同様に、PE/PP/PS の混合系についても、混合成分比の違いによってドメイン構造がどの様になるか計算した。



図に示した様に PE や PS が多量成分である場合は、少量成分がコア・シェル構造を形成している。

以上の結果は、実験的に得たドメイン構造の結果 (H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic and D. J. Meier *Polymer* **38**, 785 (1997)) にも合致した。

タイトル	5CB 分子用粗視化ポテンシャルの作成(フレキシブル側鎖の効果)
研究者	福永宏雄、滝本淳一、土井正男
目的	液晶分子中の側鎖は液晶性や配向性に大きく影響を及ぼす。その機構解明のためのシミュレーションを原子レベルで行うことは困難である。シミュレーションを容易にするための粗視化モデルを構築することが本研究の目的である。
対象系 (物質名)	5CB(4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl)
プログラム (含 解析)	エンジン：COGNAC v1.2 解析：Analysis tool(order parameter、RDF)
手法 と 主な入力	(手法) 分子を剛直な部分(楕円近似)とフレキシブルな部分(球の連鎖)で表現した粗視化モデルを用いた粗視化分子動力学計算。 (入力) 系：分子数、NPTアンサンブル 相互作用：角度、二面角、Gay-Berneポテンシャル、LJポテンシャル 計算条件：温度、圧力、タイムステップ、周期境界条件
成果と 課題	原子レベルの分子間相互作用ポテンシャルに基づき Gay-Berne ポテンシャルのパラメータ決定を試みた。パラメータを一意的に決定する方法がないので、パラメータを振りながら密度、転移温度、秩序度などを比較した。その結果、等方相の他に結晶相が得られた。また、楕円の長軸を固定したままアスペクト比(長軸と短軸の比)を変化させると、楕円の異方性が大きくなるにつれて等方相の温度範囲が広がることがわかった。この原因は側鎖の運動性に起因することにもわかった。今後、末端双極子の効果も考慮する予定。
参照	論文 Accepted Prog. Theoret. Phys. Suppl., 138, 396 (2000). Mol. Cryst. Liquid Cryst., in press. 発表 The 5th International Conference on Computational Physics (ICCP5) (1999) 1999 年および 2000 年日本液晶学会討論会(1999,2000) The 18 th International Liquid Crystal Conference (ILCC2000) (2000)
Keyword (in English)	molecular dynamics (MD) simulation , Gay-Berne (GB) potential, Lennard-Jones (LJ) potential, OPLS potential, liquid crystal, nematic, nCB(4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl)

結果 (備考)

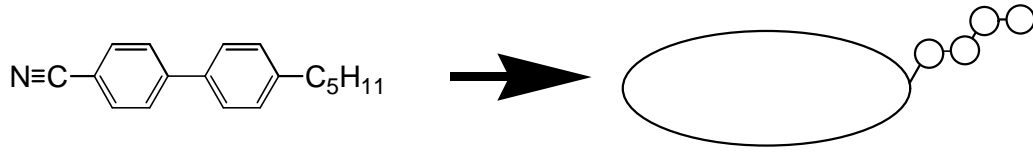


Fig.1 GB-LJ hybrid model for 5CB molecule.

(a)

(b)

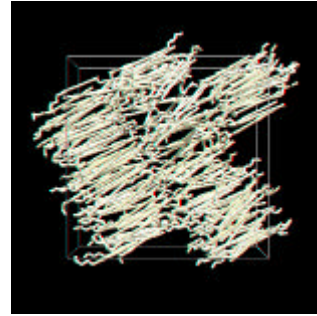
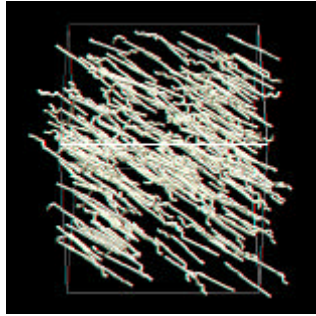


Fig.2 Snap shot of the liquid crystal phase obtained using the GB potential represented by (a) length-breadth ratio of 3.4 and (b) 4.0 for 5CB molecule.

補足

Gay-Berne potential

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = 4e(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) \left[\left(\frac{S_0}{r_{ij} - S(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) + S_0} \right)^{12} - \left(\frac{S_0}{r_{ij} - S(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) + S_0} \right)^6 \right]$$

$$S(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = S_0 \left[1 - \frac{c}{2} \left\{ \frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) + (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1 + c(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) - (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1 - c(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right\} \right]^{-1/2}$$

$$e(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j, \mathbf{r}_{ij}) = e_0 \left[1 - c^2 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)^2 \right]^{n/2} \left[1 - \frac{c'}{2} \left\{ \frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) + (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1 + c'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} + \frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) - (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1 - c'(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j)} \right\} \right]^m$$

$$c = \left[\frac{(S_e/S_s)^2 - 1}{(S_e/S_s)^2 + 1} \right] \quad c' = \left[\frac{(e_s/e_e)^{1/m} - 1}{(e_s/e_e)^{1/m} + 1} \right]$$

タイトル	ポリエチレン用粗視化ポテンシャルの作成手法の検討
研究者	福永宏雄、川勝年洋、滝本淳一、土井正男
目的	高分子を特徴付ける空間および時間スケールは幅広く、分子シミュレーションを行うのが困難な場合がある。目的とする物性によっては適当な粗視化モデルによりシミュレーションが容易に行える場合も予想される。そこで、粗視化ポテンシャルの作成手法の検討を行った。
対象系 (物質名)	ポリエチレン
プログラム (含 解析)	エンジン：COGNAC v1.2、spline smoothing
手法 と 主な入力	(手法) 原子レベルの MD 計算から得られた距離、角度、二面角に対する分布関数に基づき粗視化結合ポテンシャルを作成した。粗視化非結合ポテンシャルは非結合距離を固定しながらボルツマン因子のカノニカル平均により見積もった。 (入力) 系：分子数、NVTおよびNPTアンサンブル テーブル化された相互作用ポテンシャル 計算条件：温度、圧力、タイムステップ、周期境界条件有無
成果と 課題	(成果) 上述の粗視化ポテンシャルを用いて、原子レベルの MD 計算から得られた分布関数、慣性半径、密度を再現した。 (課題) 粗視化変数間の相関効果の考慮について検討予定。
参照	論文 Comput. Phys. Commun., in press 発表 分子シミュレーション討論会(2000) Conference on Computational Physics 2000
KeyWord (in English)	molecular dynamics (MD) simulation , Gay-Berne (GB) potential, Lennard-Jones (LJ) potential, OPLS potential, liquid crystal, nematic, nCB(4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl)

結果 (備考)

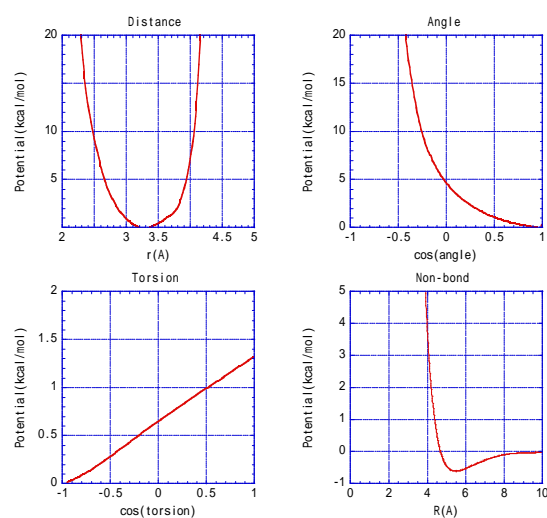


Fig.1 Coarse-grained potentials based on the distribution functions obtained by atomistic MD simulation.

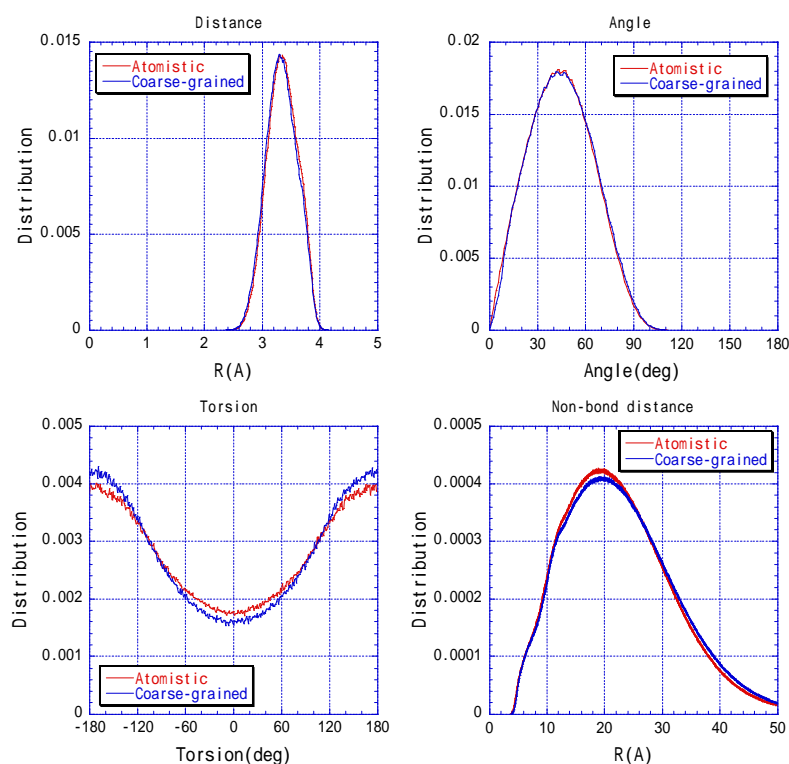


Fig.2 Comparison of distribution functions obtained by atomistic and coarse-grained MD simulations.

タイトル	ポリマーがグラフトした壁間の相互作用
研究者	本田隆，樹神弘也，川勝年洋
目的	コロイド粒子間の相互作用エネルギーを求め，凝集や分散の予測をする。
対象系 (物質名)	ポリマー溶液中のポリマーがグラフトした粒子。
プログラム (含 解析)	InterfaceSimulator-branch-SurfaceVer. 1.0 / SUSHI Ver. 3.0
手法 と 主な入力	(手法) 静的 SCF 理論 (入力) グラフト密度,グラフト鎖長,マトリックスの組成
成果と 課題	(成果) ポリマーがグラフトした粒子を種々の組成のポリマー溶液，ポリマーマトリックス内に存在させた場合，平衡状態における粒子間に働く力（引力であるか斥力であるか，またその大きさ）がわかる。 (課題) この計算では粒子径が鎖長よりも十分長いとして、ポリマーがグラフトした面は平面であると仮定して計算をしている。小さい粒子で同様の計算をする場合、別途計算方法の工夫が必要である。
参照	論文 Submitted/Accepted(/) 発表 ACS National Meeting(at San Francisco 2000 Mar.), Computers in Chemistry #148
KeyWord (in English)	SCF, graft, free energy, excess free energy, brush

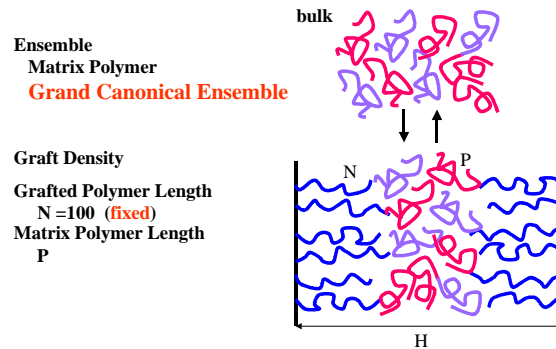
結果（備考）

計算モデル:1次元モデル

ポリマーがグラフトした壁をポリマー溶液中に2枚存在させる。

グラフト鎖と溶液中の鎖の長さを N, P とする。

$N=100$ とし、 P を変化させる。セグメント間相互作用は考えない（良溶媒）。



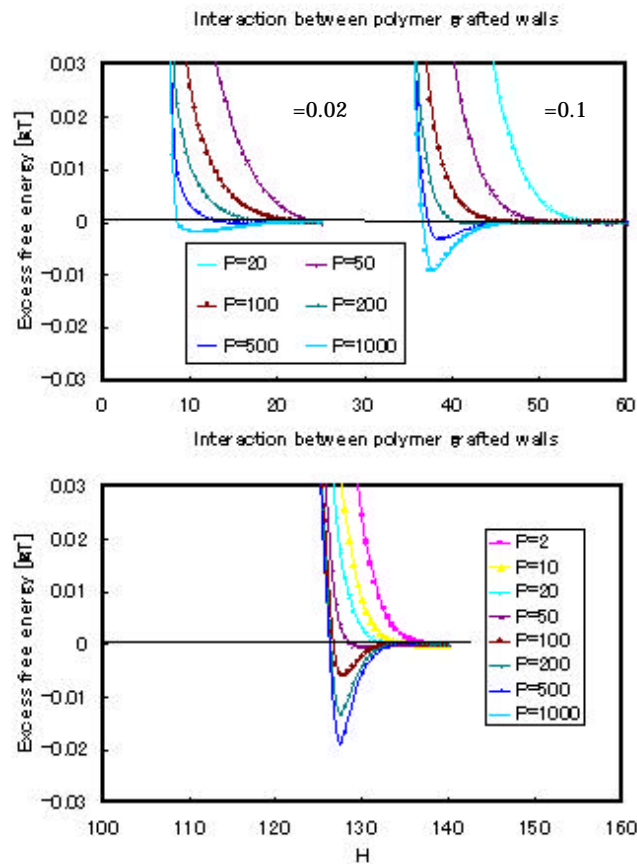
計算出力：過剰自由エネルギー（2壁間に働く力と考えてよい）

ポリマー溶液の濃度を 50% とする。

グラフト密度を変化させた場合の相互作用は以下ようになる。

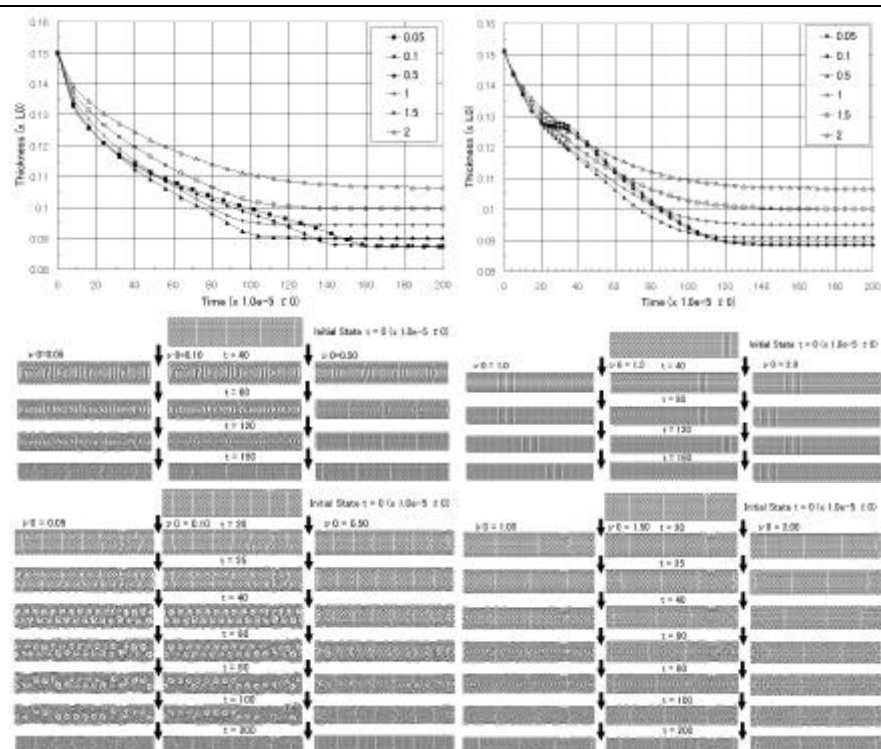
P が長い場合相互作用が引力となる場合がある。

この効果はグラフト密度が高い程大きい。



タイトル	NIPA ゲル収縮過程のシミュレーション - Stress-Diffusion Coupling Model による体積相転移ダイナミクス -
研究者	山上達也、谷口貴志、土井正男
目的	高分子ゲルの収縮過程において表面での非線型現象（高速な収縮によるスキン層の生成とそれに起因するパターン形成）が多く観測されているが、これらを記述し再現する理論・シミュレーション法は無い。ゲルの材料設計という観点では、スキン層は DDS（薬剤放出制御）で機能として利用されており、一方で、これらの現象を防ぐ設計が求められる場合もある。ここでは、このような表面での非線型な現象を含めて記述するゲルのダイナミクス（Stress-Diffusion Coupling Model）を構築し、従来法(Corrective Diffusion Model of Polymer Network)と比較し、NIPA(N-isopropyl-acrylamide)ゲルの収縮過程のシミュレーションを行い、そのダイナミクスの有効性を検証した。
対象系 (物質名)	円筒状 NIPA(N-isopropyl-acrylamide)ゲル（2次元なのでその断面） 比較する実験結果： E.S.Matsuo and T.Tanaka, J.Chem.Phys. 89 , 1695 (1988) 混合溶媒（アセトン+水）中での円筒状 NIPA ゲルの収縮過程 A.Suzuki, S.Yoshikawa and G.Bai, J.Chem.Phys. 111 , 360 (1999) 円筒状熱感受性ゲルの収縮過程 G.Bai and A.Suzuki, J.Chem.Phys. 111 , 10338 (1999) 円筒状熱感受性イオン化ゲルの収縮過程
プログラム (含 解析)	MUFFIN - GELS - , ver1.0
手法 と 主な入力	(手法) モデル 1 : Stress-Diffusion Coupling Model 表面での溶媒の流動を含む溶媒の流動拡散と高分子ネットワークの弾性変形の両方を考慮した 2 流体モデルに基づくモデル。 モデル 2 : Corrective Diffusion of Polymer Network 高分子ネットワークの拡散のみを考慮したモデル。 シミュレーション法：有限要素法による Lagrange 描像解析 (入力) NIPA(N-isopropyl-acrylamide)ゲルと溶媒は水と考えた。通常、標準 NIPAゲルのMUFFINへの入力パラメータ(無次元化)は、体積分率0.07、架橋点密度0.036、イオン濃度0.072（イオン化ゲルのみ）パラメータは温度で30～40度に相転移点有りである。ここでは、ダイナミクスの本質的な有効性を得るためにGinzburg-Landau自由エネルギーと仮想的なパラメータを用い（体積分率0.5、イオン濃度0.0）架橋点密度（軟らかさ）を変え（0.05～0.20）シミュレーションした。
成果と 課題	厚さの時間変化（次頁上段図 左：Corrective Diffusion Model、右：Stress-Diffusion Coupling Model）では Stress-Diffusion Coupling モデルのみが実験的に観測されているスキン層の生成に伴う収縮の一時的な停滞（Plateau Period）を再現した。Corrective Diffusion Model によるゲル内部の収縮の様子（次頁中段図）では、柔らかい（スピノーダル分解）領域では内部にパターン形成が見られた。Stress-Diffusion Coupling Model（次頁中段図）では、柔らかい領域では収縮の停滞の間に内部でのパターン形成の成長が再現できた。

成果と課題



このように、Stress-Diffusion Coupling Modelの有効性を示し、実験では観測できないゲル内部のパターン形成の可視化を行った。但し、実験で観測されている表面でのバブルパターンなどは現れなかった。今後、3Dでの検証を行い、材料設計における有効性の検証を進める。

参照

発表

- [1] 1999/7/16 NATO-ASI, Soft & Fragile matter, Summer Seminar.
- [2] 1999/8/2 ゲルワークショップ「基礎科学としての高分子ゲル」
- [3] 1999/10/8 第48回 高分子討論会
- [4] 1999/10/10 ICCP5
- [5] T.Yamaue, T.Taniguchi and M.Doi, *Progress of Theoretical Physics Supplement*, April, 2000.
- [6] 1999/11/4 日本化学会 高分子コロキウム～計算機科学の最前線～
- [7] 1999/11/9 The 3rd. Tohwa University International Conference on Statistical Physics.
- [8] T.Yamaue, T.Taniguchi and M.Doi, *AIP Conference Proceedings*, in Press.
- [9] 1999/12/16 第11回 日本 MRS 学術シンポジウム
- [10] T.Yamaue, T.Taniguchi and M.Doi, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, in Press.
- [11] Award for Encouragement of Research in Materials Science, The Materials Research Society Japan 受賞
- [12] 2000/1/24 (社)新化学発展協会 先端化学技術部会
- [13] 2000/1/28 第11回 高分子ゲル研究討論会

KeyWord (in English)

NIPA(N- isopropyl-acrylamide) thermo-responsive gels, stress-diffusion coupling model, corrective diffusion of polymer networks, shrinking process, plateau period, surface skin layer, pattern formations, finite element method(FEM), lagrange picture

タイトル	ABA トリブロックコポリマーマイクロドメイン構造のループ/ブリッジ比の解析
研究者	青柳岳司、滝本淳一、土井正男
目的	ABA トリブロックコポリマーのモルフォロジの違いによるループ/ブリッジ比を明らかにし、材料物性との相関を検討する
対象系 (物質名)	ABA トリブロックコポリマー 例) スチレン - イソプレン - スチレン(SIS)、スチレン - ブタジエン - スチレン(SBS)等
プログラム (含 解析)	COGNAC v3.0 SUSHI v3.0
手法 と 主な入力	(手法) 1.動的平均場により計算した、トリブロックコポリマーのセグメント体積分率分布から粗視化分子動力学の初期構造を作成する 2.SUSHI においては、mask_conditions により体積分率 0.1%の成分の末端をドメイン内に固定して、他末端の分布を計算してループ/ブリッジ比を解析する 3. COGNAC においては生成した初期構造より Python script を用いてループ/ブリッジ比を解析する (入力) 1.ポリマーアーキテクチャー A3B24A3 トリブロック等 2. パラメータ
成果と 課題	成果 ・ MD シミュレーションにおいて、平均場計算により得られたループ/ブリッジ比を再現する方法を開発できた。 ・ ラメラ構造において既報の理論計算および実験結果と一致する計算結果が得られた。 ・ シリンダ、BCC 海島構造において、新たにループ/ブリッジ比を予測した。 課題 ・ ループ/ブリッジ比と物性（例、ゴム弾性）との相関を明らかにし最適構造を示唆する
参照	・ 発表 高分子学会予稿集 49 (9), 2569 (2000)
Keyword (in English)	coarse grained molecular dynamics, mean field calculation, block copolymer, loop conformation, bridge conformation, microdomain

結果（備考）

Figure 1 に SUSHI の mask_conditions 機能により末端を拘束した成分の分布を示す。シリンダドメイン構造において片末端を中央のドメインに拘束した成分の拘束末端の分布(Fig.1(a))および他末端の分布(Fig.1(b))を示している。Fig.1(b)の分布より拘束末端と同じドメインに存在する自由末端（ループ）と他のドメインに存在する末端（ブリッジ）の比を計算する。Figure 2 には SUSHI の結果より作成した MD のための分子構造例を示す。

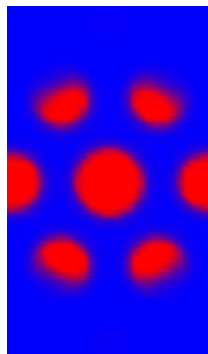
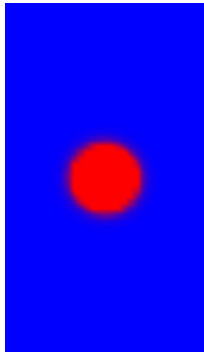


Figure 1. Volume fraction of the end segments of ABA triblock copolymer in cylinder morphology. (a) fixed end, (b) free

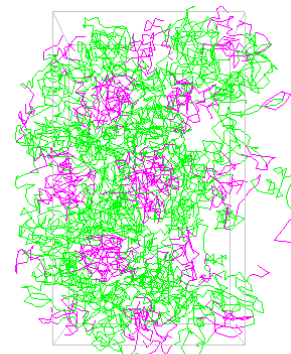


Figure 2. Snapshot structure of ABA triblock copolymer in cylinder morphology

Table 1-3 にはそれぞれトリブロックコポリマーラメラ、シリンダ、BCC ドメイン構造の場合のブリッジ比を示す。

Table1 Bridge ratio in lamella morphology

Polymer		Lattice size/# of lamella	lamella length	bridge (SCF)	bridge (MD)
A10B20A10	2.0	32/4	8.0	0.45	0.49
A20B40A20	1.0	39/3	13.0	0.45	0.44
A40B80A40	1.0	40/2	20.0	0.41	0.41

Table2 Bridge ratio in cylinder morphology

Polymer	Volume fraction	A	lattice size	bridge (SCF)	bridge (MD)
A5B40A5	1.5	0.20	8.0	0.63	0.65
A6B28A6	1.25	0.30	9.0	0.63	0.65

Table3 Bridge ratio in BCC morphology

Polymer	Volume fraction	A	lattice size	bridge (SCF)	bridge (MD)
A3B54A3	3.0	0.10	11.0	0.76	0.77
A5B40A5	1.0	0.20	10.0	0.78	0.81
A6B28A6	0.75	0.30	8.5	0.80	0.83

タイトル	ポリマーブレンド界面を指標とする パラメータと Lennard-Jones パラメータの相関解析
研究者	青柳岳司、滝本淳一、土井正男
目的	平均場を用いる パラメータと MD に用いる Lennard-Jones の相関を得て、定量的ズーミングを行う
対象系 (物質名)	非相溶系ポリマーブレンド、ブロックコポリマー
プログラム (含 解析)	COGNAC v3.0 SUSHI v3
手法 と 主な入力	(手法) 1.平均場計算により得られるポリマーブレンド界面における体積分率分布から粗視化分子動力学の初期構造を作成する 2. 平均場および MD により得られるブレンド界面厚みを指標にしてパラメータの相関を解析する (入力) 1.ポリマーアーキテクチャー A100/B100等 2. パラメータおよびLennard-Jonesパラメータ
成果と 課題	成果 1.cutoff distance を変化させたいいくつかの条件で、 パラメータと Lennard-Jones パラメータの定量的相関を得た 課題 1.現実系特に非対称系における定量的検証
参照	・ 発表 第 14 回分子シミュレーション討論会講演要旨集 p141 (2001) ICAPP2001 Yonezawa(2001/10) ・ 論文 Proceeding of ICAPP2001 Yonezawa
Keyword (in English)	coarse grained molecular dynamics, polymer blend, interface, SCF calculation, parameter, Lennard-Jones parameter

結果 (備考)

Figure 1 に平均場 パラメータと MD Lennard-Jones パラメータを変化させた際の A/B ポリマープレンド界面の界面厚みを示す。MD においては A-A,A-B,B-B の相互作用は対称的な値、すなわち $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$ で $\epsilon_{AB} = \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ とおいている。Fig.1 では cutoff distance = $2^{1/6}$ の例を示している、 ϵ が大きいほど相溶性が低下し界面厚みが減少する。また LJ パラメータの $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB} = 1$ とおいている。鎖長 $N=20,100$ の場合で計算を行い、界面厚み、パラメータをスケールした上でプロットしている。Figure 2 に界面厚みを指標とした パラメータと χ_N の関係を cutoff distance = $2^{1/6}$ (Fig.2(a)), 2.5 (Fig.2(b))の二通りの場合における結果を示す。

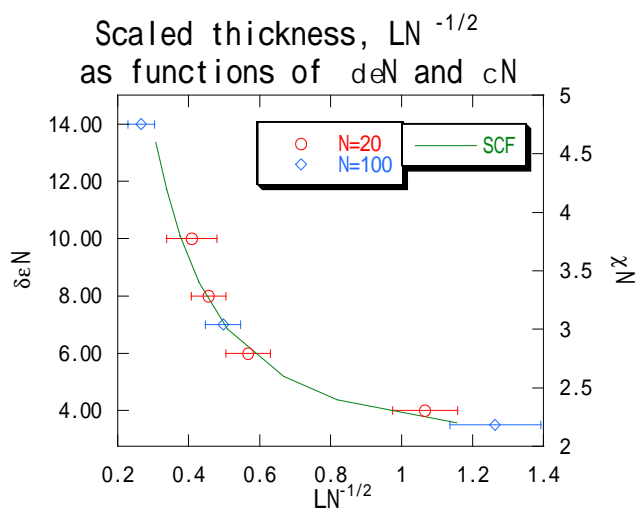


Figure 1

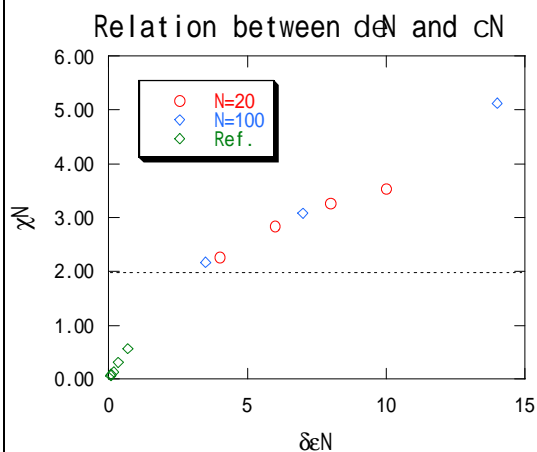


Figure2 (a)

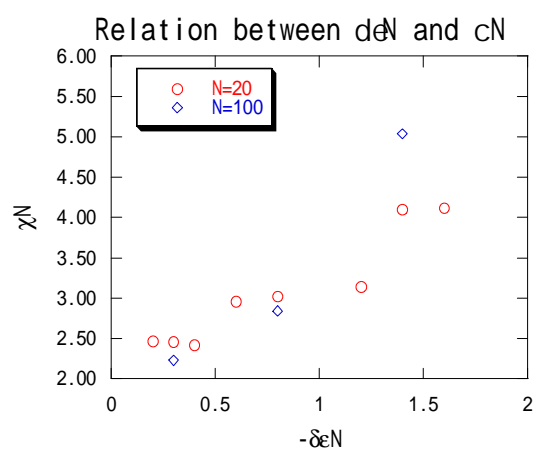


Figure2 (b)

Ref. G.S.Grest, M-D.Lacasse and K.Kremer, J.Chem.Phys. 105, 10583 (1996)

タイトル	ポリマーブレンド界面剥離挙動の解析
研究者	青柳岳司、滝本淳一、土井正男
目的	ポリマーブレンド界面の剥離強度に関して、相溶性、鎖長、剥離速度などの影響を明らかにする。
対象系 (物質名)	非相溶系ポリマーブレンド全般
プログラム (含 解析)	COGNAC v3.0 SUSHI v3
手法 と 主な入力	<p>(手法)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.平均場計算により得られるポリマーブレンド界面における体積分率分布から粗視化分子動力学の初期構造を作成する 2. ユニットセルを伸長させながら MD 計算を行い、分子構造の変化を観察すると同時に、応力 - ひずみ曲線を求める。 <p>(入力)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.ポリマーアーキテクチャー A100/B100等 2. パラメータ 3.ビーズ - スプリングモデルのポテンシャルパラメータ
成果と 課題	<p>成果</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.平均場計算により得られるポリマーブレンド界面構造に基づいた、初期構造を効率的に生成する方法論、および境界条件を開発した。 2.界面剥離時の応力変化の相溶性、鎖長、剥離速度依存性を明らかにした <p>課題</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.現実系における定量的検証 2.結晶性高分子への適応
参照	<ul style="list-style-type: none"> ・ 発表 第 50 回高分子討論会(2001/9) ICAPP2001 Yonezawa(2001/10) ・ 論文 Proceeding of ICAPP2001 Yonezawa
KeyWord (in English)	coarse grained molecular dynamics, polymer blend, interface, SCF calculation, surface fracture, bulk failure

結果 (備考)

引き離し時の構造変化の一例を Figure 1 に示す。Fig.1 に示すように、相溶性が比較的良好く、界面厚みが慣性半径 R_g とほぼ同等かそれ以上の場合(a)、初期条件によりバルク相の凝集破壊が観察される。一方相溶性が悪く、界面厚みが薄い場合(b)は界面における剥離が観察される。

Figure 2 に A/B 間の相互作用パラメータを変化させた場合の引き離し時の応力変化を 2 通りの引き離し速度で計算した結果を示す。ここで、比較として A/B の相互作用が A/A 間、B/B 間と等しい、すなわち均一なバルクの場合の結果も同時に示している($-\delta\epsilon N=0.0$)。この結果からも界面が十分厚い場合、バルクと同様の応力変化を示すことがわかる。また、引き離し速度の依存性においては、応力最大となる伸度、応力緩和の変化などの差が観察されるが、相互作用の違いによる定性的な差は認められない

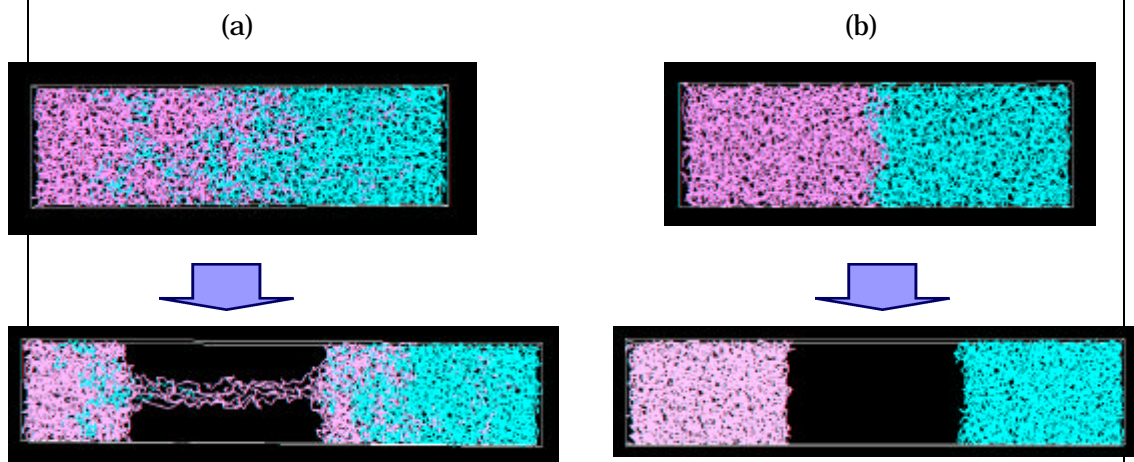


Fig.1 Snapshot structure of polymer blend at interface during elongation, (a) thick interface ($-\delta\epsilon N=0.3$), (b) thin interface ($-\delta\epsilon N=10.0$).

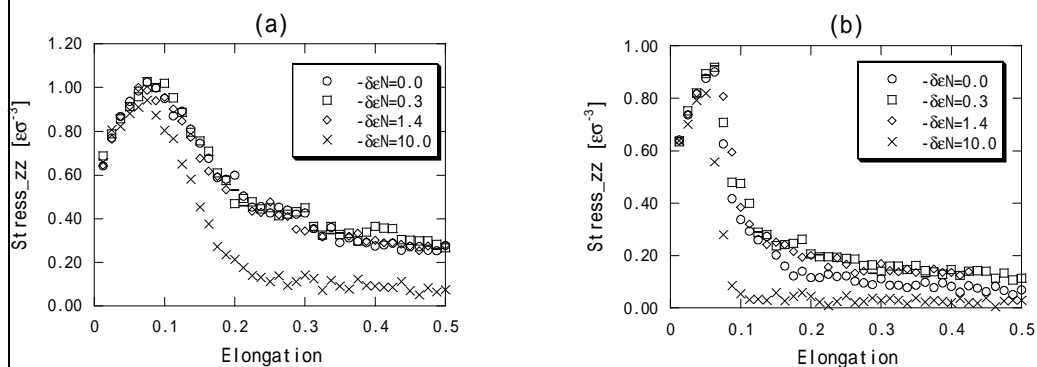


Fig.2 Stress-strain curve of polymer blend at interface.
Initial strain rate, $d\epsilon/dt$: (a) $2.08 \times 10^{-3} [\tau^{-1}]$ (b) $2.08 \times 10^{-4} [\tau^{-1}]$

タイトル	高分子結晶化における短鎖分岐の影響
研究者	庄司達也、青柳岳司、澤史雄、福永宏雄、滝本淳一、土井正男
目的	高分子の結晶化初期過程において、高分子主鎖に存在する短鎖分岐の数およびその配置が形成する折り畳み結晶構造にどう影響するのかについてシミュレーションにより解析する。分子モデルとして、1000CH ₂ 一本鎖 (United Atom Model)を選択している。
対象系 (物質名)	<div>高分子一本鎖(C1000H2002)</div> <div>直鎖</div> <div>メチル分岐 10 個 等間隔</div> <div>メチル分岐 15 個 等間隔</div> <div>メチル分岐 15 個 ランダム</div> <div>モデル名 lin b10re b15re b15ra</div>
プログラム (含 解析)	エンジン：COGNAC ver3.0 解析：trajectory analyzer (order parameter、コンフォメーション解析 etc.)
手法 と 主な入力	(手法) ユナイテッドアトムモデルを用いた(粗視化)分子動力学計算 (入力) ユナイテッドアトムモデル：重合度、分子数 相互作用ポテンシャル：ボンド、アングル、トーション、レナード - ジョーンズポテンシャル 計算条件：温度、圧力、密度、タイムステップ etc.
成果と 課題	(成果) 真空状態にて各分子一本鎖を溶融温度から急冷して各分子の挙動を調査した。短鎖分岐を持つ分子の場合、短鎖分岐を折り畳みの基点として折りたたみ結晶化を起こす。この時形成する結晶の茎 (Stem) の厚みは、短鎖分岐の配置 (等間隔 or ランダム) および挿入間隔によって変化することがわかり、精密重合により短鎖分岐の挿入を制御出来れば、結晶厚み (融点) の制御が可能になる。
参照	発表 高分子学会予稿集, 49 (8), 2032 (2000) 第 14 回分子シミュレーション討論会予稿集 p81(2001)
KeyWord (in English)	molecular dynamics(MD) simulation , the united atom model , methyl branching , crystallization , the nucleation and growth interval of insertion

結果（備考）

< 計算結果 >

図1にメルトから急冷後1ns,までのb15reのスナップショットを示す。短鎖分岐分子は、急冷直後から極短時間で2端に移動し折り畳み界面を形成する。その後主鎖は配向して結晶厚みが形成される。

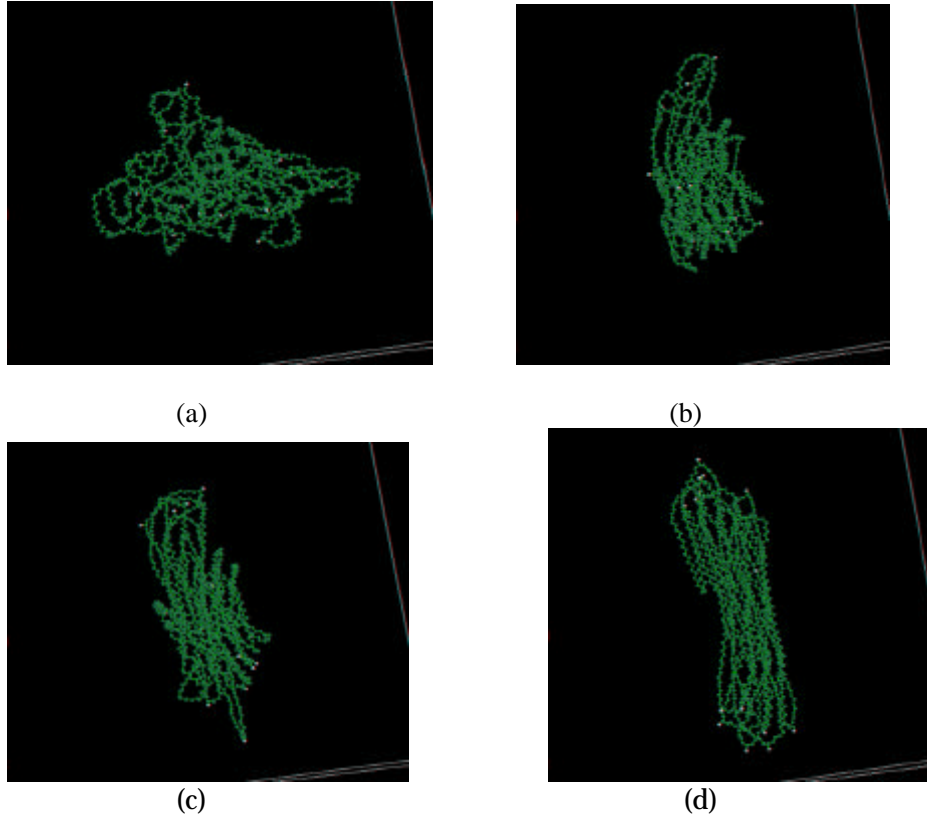


図1 b15reの急冷後1nsまでのスナップショット
(a)t=0 (b)t=50ps (c) t=100ps (d) t=1ns

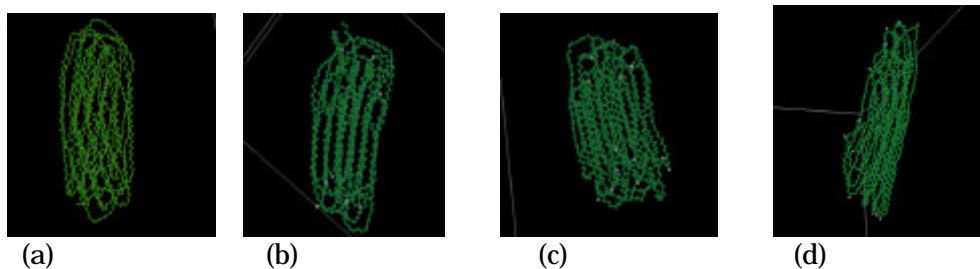


図2 直鎖および分岐分子一本鎖の結晶化構造
(a)lin(b)b10re,(c)b15ra(d)b15re

構造安定後の結晶厚みは、それぞれ(a)52、(b)49(c)47(d)71（単位は ）となり、(d)の挿入間隔が短いb15reのほうが、より挿入間隔の長いb10reよりも厚くなった。これから、結晶厚みに臨界値 d_c が存在し、 $d < d_c$ の場合結晶厚みは d になるが、 $d > d_c$ の場合、分子鎖は短鎖分岐部以外の直鎖部でも折り畳みを起こすことで、結晶厚みを薄くしていることが分かった。

タイトル	ポリエチレン光透過性
研究者	小林直樹、谷口貴志
目的	光透過性シミュレータを用いて、球晶の充填構造によるポリエチレンの光透過性を予測する。
対象系 (物質名)	ポリエチレン
プログラム (含 解析)	光透過性シミュレータ(MUFFIN / TURBAN)
手法 と 主な入力	<p>(手法)</p> <p>光透過性シミュレータ TURBAN は以下の二つの部分からなる。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・球晶成長シミュレータ部：与えられた密度にしたがってランダムに核を生成、一定の線成長速度で球晶を成長させ、他の球晶とぶつかりとその方向への成長を止める。 ・濁度計算部：得られた球晶充填構造から球晶内部構造を仮定した誘電率テンソルの空間分布や球晶の相関関数を見積もり、それらから Maxwell 方程式より導出した式に基づいて単位長さ当たりの光の減衰度である濁り度を算出する。ここでは、空間的に不均一な媒質を進行する光を求める問題を、これと等価な散乱を示す一様な系の有効複素誘電率を求める問題に置きかえる。 <p>(入力)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・核生成密度 ・球晶線成長速度 ・空間スケール ・結晶化度 ・結晶各軸及び非晶部の屈折率
成果と 課題	<p>(成果)</p> <p>球晶成長の条件を入力するだけで、球晶による散乱に起因するその材料の光透過性を予測する事が可能になった。</p> <p>(課題)</p> <p>入出力が UDF に未対応であり、今後 OCTA で入力ファイル作成、出力ファイル解析ができるようにしたい。</p>
参照	<p>論文 Submitted/Accepted(/)</p> <p>発表</p> <ul style="list-style-type: none"> ・第 50 回高分子学会年次大会(2001.5) ・第 50 回高分子討論会(2001.9)
KeyWord (in English)	polyethylene, transmittance, spherulite, films, simulation, turbidity
結果 (備考)	

解析結果：

上記モデルに基づいたシミュレータを作成し、ポリエチレンのデータを与えてシミュレーションを実行した。Fig.1は三次元球晶成長シミュレーションの実行イメージである。得られた球晶充填構造を元に、このシミュレータによって計算された、様々な球晶平均直径における入射光波長に対する濁度のスペクトルをFig.2に示す。球晶の平均直径と同じ大きさの入射光波長付近に濁度のピークが見られる。また可視光領域で濁度を積分した結果をHAZE値に換算した結果と球晶の平均直径とをプロットした結果をFig.3に示す。可視光領域に濁度の積分値のピークがあり、この傾向とHAZEの実測値[1]を比較すると、両者の傾向は良い一致を示した。

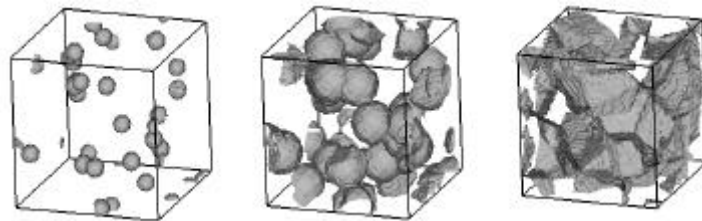


Fig.1 Simulation images of spherulites growth.

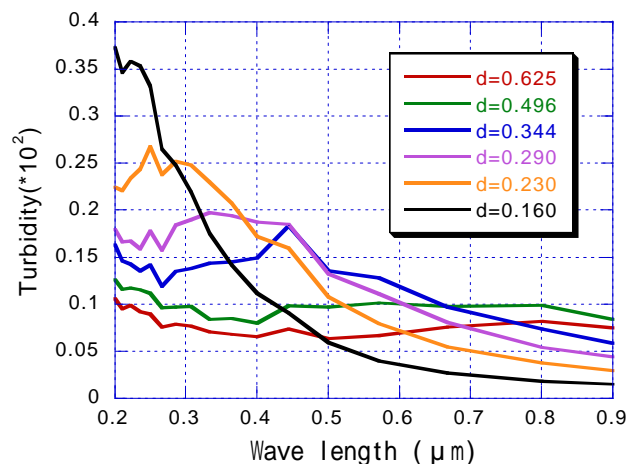


Fig.2 Turbidity spectra from the simulation

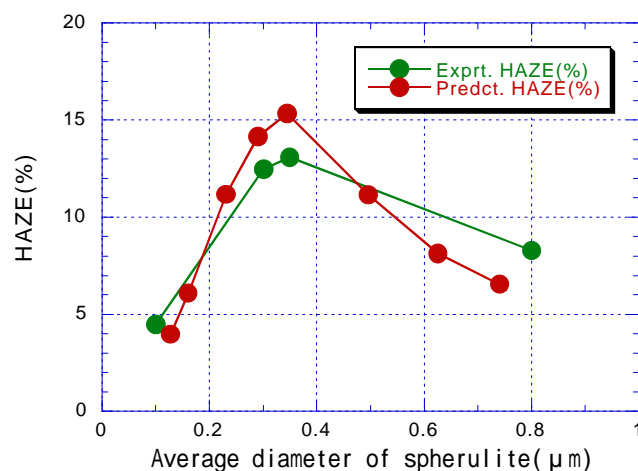


Fig.3 Predicted HAZE and experimental[1] HAZE.

[1] Lei Wang, M. R. Kamal and A. D. Rey, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 358 (2001).

タイトル	COGNAC を用いたトポロジカルゲルの力学物性の検討
研究者	澤 史雄、青柳岳司、土井正男
目的	トポロジカルゲルの特徴的な物性について検討する。
対象系 (物質名)	末端をかさ高い分子でキャップした線状高分子とそれを包接する環状の分子からなる系。
プログラム (含 解析)	COGNAC v3.08。
手法 と 主な入力	(手法) COGNACv3.08 を使用。ただし、初期構造(含座標)は、自作の Python スクリプトを用いて作成。いくつかの解析は、自作の Python スクリプトを用いて解析。 (入力) 系：線状高分子の数、および一本あたりの包接環状分子の数。 ポテンシャル：結合ポテンシャルはボンド、アングルを設定。各ポテンシャルパラメータは経験的に求めた値を使用。 計算条件：温度、密度、タイムステップ
成果と 課題	(成果) 環状分子は、他の環状分子と反応 (COGNAC の反応モデルを使用) して架橋点を形成する。この架橋点を線状高分子上に固定したモデル (化学ゲルに相当) と、線状高分子に沿ってスライドできるモデル (トポロジカルゲル) の比較を行った。 結果、化学ゲルに比してトポロジカルゲルが、はるかに弾性に富む (高伸張領域までエントロピック (ゴム) 的な弾性を示す) ことを、COGNAC を用いたシミュレーションから明らかにした。 (課題) 今後、ポテンシャルパラメータについて検討。また、計算時間の制約より非現実的 (速い) な伸張速度での計算を行っている。ただし、線状高分子に沿って環状分子がスライディングする速さが応力緩和を律速していると考えており、その速さとの比として引っ張り速度を導入してやればある程度の予測は可能だと思われる。
参照	論文 Submitted/Accepted(/) 発表 第 50 回高分子討論会 (2001) 第 39 回高分子材料自由討論会 (2001)
KeyWord (in English)	molecular dynamics, topological gel, mechanical properties

結果（備考）

< 計算結果 >

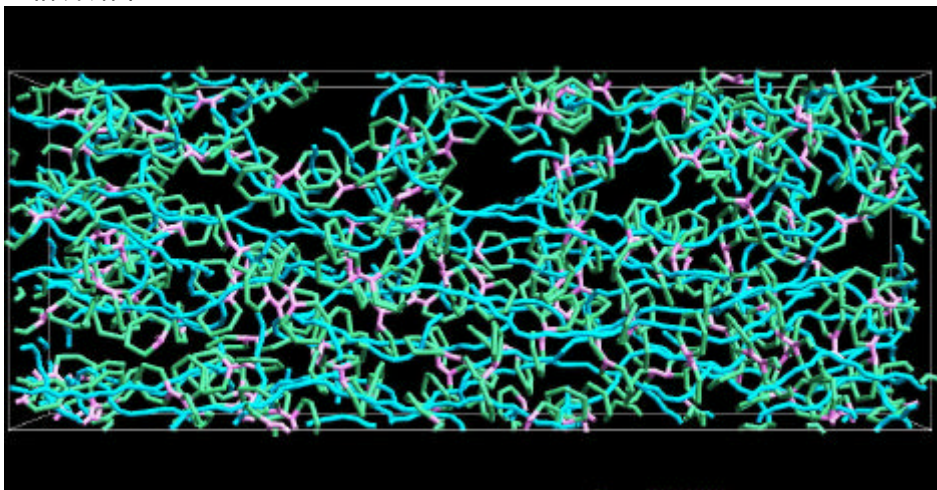


図 1

図 1)

線状高分子（青）と環状分子（緑）からなるトポロジカルゲルの一軸伸張時のスナップショット。架橋点を赤で表示。

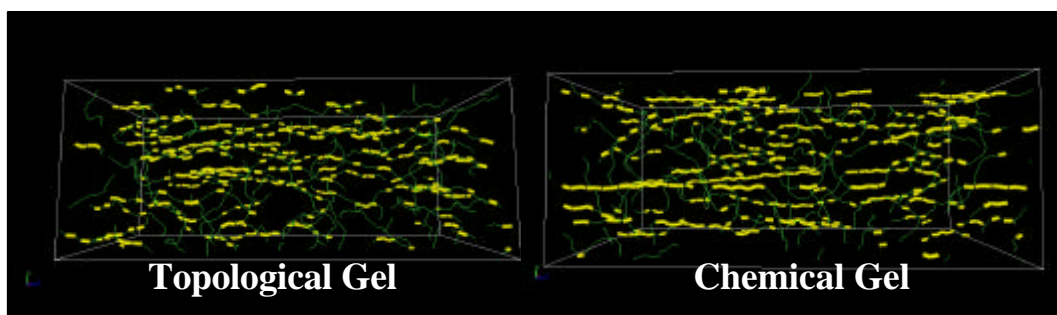


図 2

図 2)

伸張度：1.75 における各ゲルのスナップショット。伸張方向（横方向）に配向している線状高分子のボンドを黄色で表示。化学ゲルが、より特定の分子が配向していることがわかる。

図 3)

化学ゲル (cd7c) とトポロジカルゲル (cd7) の応力 ()-伸張度 () の関係。トポロジカルゲルがより弾性に富む。

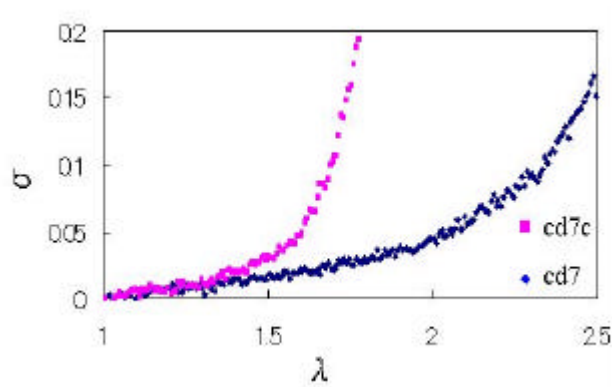


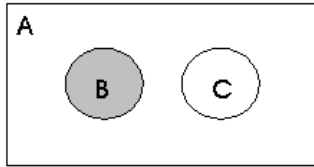
図 3

タイトル	高分子混合系のドメイン構造の解析
研究者	浦下 真治
目的	ポリマーアロイ（高分子混合系）の物性の予測・評価のために、構造の特徴を明確にし、その種類を判別する事が必要である。そこで、異なるドメイン構造を区別し、客観的に示す手法の確立を目指す。
対象系 (物質名)	高分子 3 成分混合系
プログラム (含 解析)	Mesosimulator 990304 版：動的平均場シミュレータ Geoman(仮称)：Euler 標数の計算 Conturn(仮称)：カラーコンター図の作成
手法 と 主な入力	(手法) 動的平均場(DMF)法、Labeling アルゴリズム、双スプライン補間 (入力) 相互作用パラメータ、鎖長、混合成分比、濃度場
成果と 課題	高分子 3 成分混合系で、Euler 標数のプロットにより、ドメイン構造を区別することができた。事例として、分離型構造、コア・シェル構造、付着型構造という 3 種類の典型的なドメイン構造についての区別を示した。
参照	発表 第 14 回分子シミュレーション討論会（2001） 2 P06：「動的平均場シミュレーションによる高分子ブレンド系のモルフォロジーの推定」、浦下真治、川勝年洋
KeyWord (in English)	Minkowski functionals, Euler characteristic, Domain morphology, Ternary polymer blend

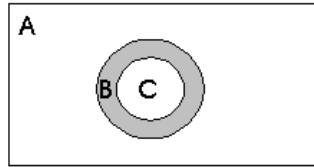
結果（備考）

高分子3成分混合系の典型的な構造は、次の3種類があげられる。

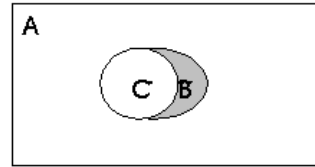
分離型構造 (Separated structure)



コア・シェル構造 (Core-shell structure)



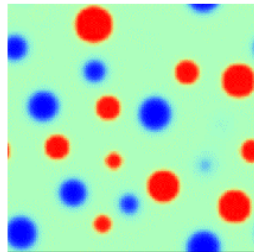
付着型構造 (Stacked structure)



これに対応するドメイン構造をDMFシミュレーションで再現し、カラーコンター図で示すと、下図の結果が得られる。

[1] 分散型ドメイン構造

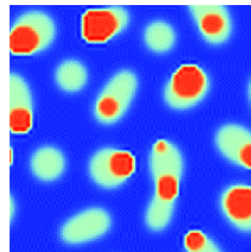
A:B:C=10:80:10



濃度
分布

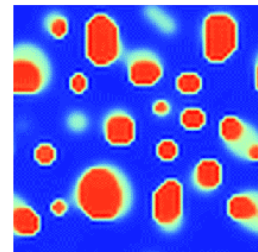
[2] コア・シェル型ドメイン構造

A:B:C=70:20:10



[3] 付着型ドメイン構造

A:B:C=70:10:20

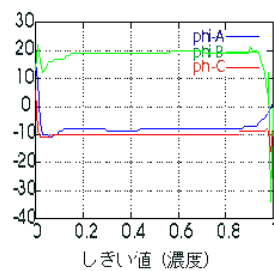


視認による判定では、図の[2]と[3]の場合の構造を区別することが困難である。そこで、客観的な指標による識別手法が必要である。構造の特徴を示す指標として Minkowski Functional のひとつである Euler 標数： $\chi = N_r^{(i)} - N_r^{(i+1)}$ を使い、カラーコンター図より、Euler 標数と閾値濃度のプロット図を求めた。

[1] 分散型ドメイン構造

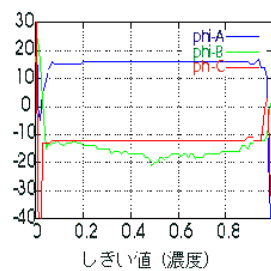
A:B:C=10:80:10

Euler
標数



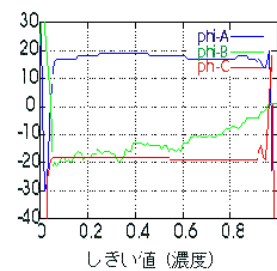
[2] コア・シェル型ドメイン構造

A:B:C=70:20:10



[3] 付着型ドメイン構造

A:B:C=70:10:20



プロット図のパターンから、ドメイン構造を明確に区別できることが分かる。

タイトル	ポリマーブレンド材料の弾性率計算
研究者	野田昌宏、佐々木誠、谷口貴史、土井正男
目的	相分離構造を有するポリマーブレンド材料の平均弾性率を求める
対象系 (物質名)	ポリマーブレンド (PP/SEBS)
プログラム (含 解析)	MUFFIN ver.2 (MSPD)
手法 と 主な入力	(手法) 線形弾性理論による歪みエネルギーとひずみの算出およびその解析 (入力) 各ブレンド成分の弾性率 (体積弾性率およびずり弾性率) 濃度場
成果と 課題	(成果) 相分離構造を有する系について、系平均の弾性率を求めることができた。これらの値は、理論的に予測される値とよく一致した。 また、濃度場として、SUSHI や MUFFIN_MSPD の入力を可能とした。
参照	論文 適応研究事例 AMUSE
KeyWord (in English)	polymer blend, PP, SEBS, linear elasticity, phase separation, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, strain energy

結果（備考）

計算出力：ひずみエネルギー、ひずみ 他
解析結果：平均弾性率

【解析例】

入力値

弾性率
PP
G=1.0(MPa), K=833.333(MPa)
SEBS
G=0.50(MPa), K=2000(MPa)

手法

少なくとも2種類以上の独立な変形を加えて計算

得られたひずみエネルギーfおよびひずみの総和を以下の式をもとにプロット(図1-b))

$$\sum f = G_{ave} \sum \left(e_{ij} - \frac{1}{d} \delta_{ij} e_{ll} \right)^2 + K_{ave} \sum \frac{(e_{ll})^2}{2}$$

プロットの交点が求める弾性率となる

結果

球（分散）構造、共連続構造などについて、本手法で検討を行った結果、下図の通り、理論から予測される値とよく一致した(図2)。

$$E = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad \dots \text{parallel model}$$

$$E^{1/5} = \phi_1 E_1^{1/5} + \phi_2 E_2^{1/5} \quad \dots \text{Davies model}$$

$$\frac{1}{E} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \quad \dots \text{series model}$$

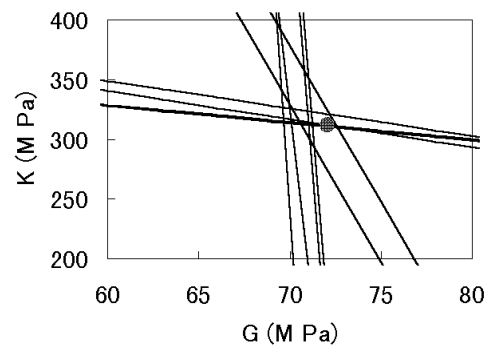
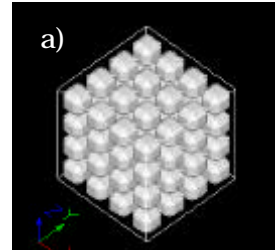


図 1a) 分散構造の例（白色部：SEBS）

b) a)の構造を用いた計算の解析例

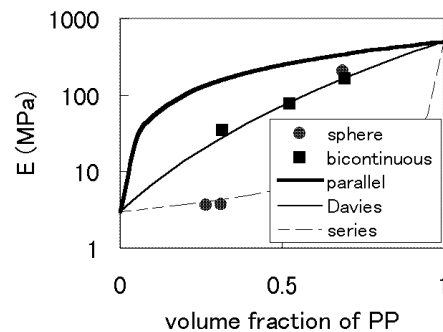


図 2 計算結果と理論式との比較

タイトル	レジストパターンに加わるひずみエネルギー予測
研究者	野田昌宏、佐々木誠
目的	レジストパターンを想定した片持ち梁に加わる歪みエネルギーを予測し、倒壊形状も予測する
対象系 (物質名)	フォトレジスト
プログラム (含 解析)	MUFFIN ver.2 (MSPD)
手法 と 主な入力	(手法) 線形弾性理論による歪みエネルギーとひずみの算出およびその解析 (入力) 樹脂膜の弾性率 (体積弾性率およびずり弾性率) 印可応力値
成果と 課題	(成果) レジストパターンに生じる歪みエネルギー分布を現わすことが出来た。また、技術的に実験による検証が不可能な微細フォトレジストパターンについての検討も行うことが出来た。 (課題) 樹脂膜の弾性率及び印加応力値の見積もり方法
参照	論文 Submitted/Accepted(/) 発表
Keyword (in English)	photo-resist, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, strain energy

結果（備考）

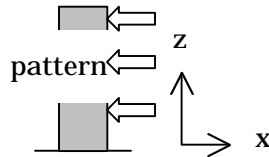
計算出力：ひずみエネルギー、ひずみ 他
解析結果：パターンアスペクト比

【解析例】

入力値

弾性率
 $G=1.72(\text{GPa})$
 $K=16.7(\text{GPa})$
($E=5.00(\text{GPa})$)

応力
x_max 面に $-500(\text{KPa})$
(z_min 面は固定)



手法

パターン形状を変化させながら、最大歪みエネルギーを算出（図 1）

あらかじめ求めた倒壊臨界歪みエネルギー E_c から倒壊臨界アスペクト比 A_c を決定（図 2）

結果

実験による検証が不可能な $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細フォトリソパターンについて、倒壊形状予測を行うことが出来た（図 3）。

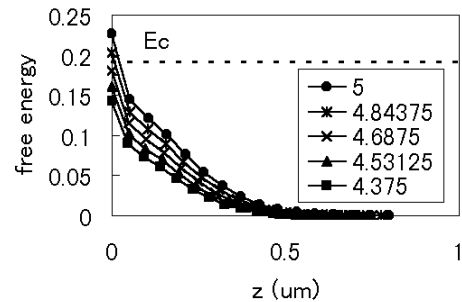


図 1 アスペクト比を変えた場合の歪み自由エネルギーの高さ依存性
(パターン幅： $0.16\mu\text{m}$ 、 z ： $0.7\text{--}0.8\mu\text{m}$)

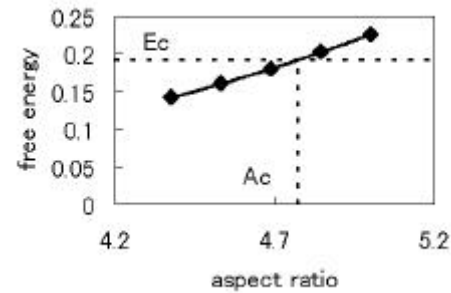


図 2 アスペクト比と最大歪みエネルギーの関係（パターン幅： $0.16\mu\text{m}$ ）

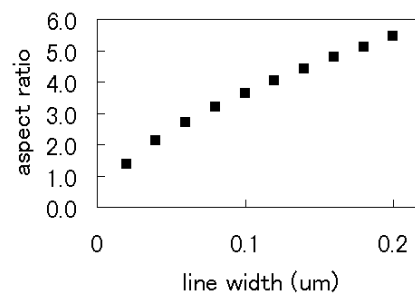


図 3 パターンサイズと臨界アスペクト比の関係

結果（備考）

(1) GPCのプロファイルからReXの入力を決める。

計算入力：	Z	n	MaxStretchRatio
	3.1	354	4.4
	3.5	394	4.4
		
	107.4	2	4.4

(2) 応力緩和のシミュレーション(歪み 0.5)を行い、得られた緩和弾性率の時間変化をフーリエ変換し、貯蔵・損失弾性率(G' , G'')のカーブを求める。実験の動的粘弾性測定の結果と比較し、時間スケール、応力スケールを決定する。

計算出力：ずり応力、第一法線応力差(N_1)、第二法線応力差(N_2)

(3) 得られた時間スケールに基づき、実験の歪速度で伸長流動のシミュレーションを行い、各時間ステップ毎に出力される N_1 、 N_2 から伸長応力(σ_E)を計算し、伸長粘度を求める。

$$\sigma_E = N_1 + \frac{1}{2} N_2$$

【解析例】

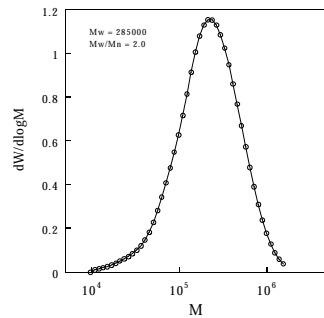


Fig.1 GPC プロファイル

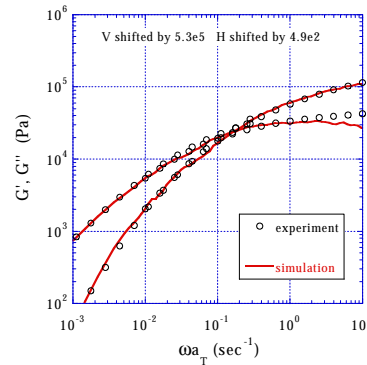


Fig.2 実験とシミュレーションの比較
貯蔵弾性率(G'),損失弾性率(G'')

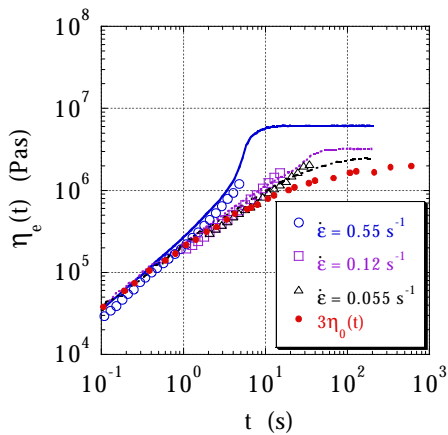


Fig.3 多分散 PS(Mw/Mn=2.0)の伸長粘度。実験値をシンボルで、シミュレーションの結果を線で示す。

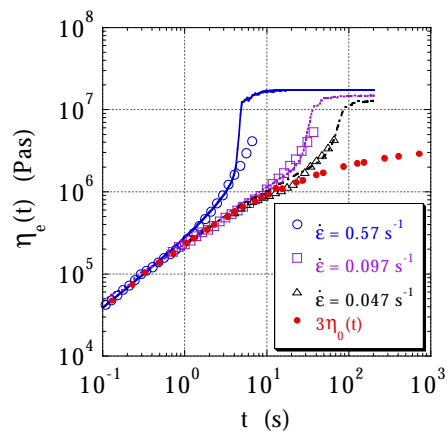


Fig.4 多分散 PS + 高分子量 PS (1.5wt.%)の伸長粘度

タイトル	星型高分子のずり粘度
研究者	滝本淳一、田崎弘恭、土井正男
目的	PASTA で星型高分子のシミュレーションが可能となったため、ずり粘度について直鎖高分子と比較し検証を行った。
対象系 (物質名)	星型高分子、星型高分子と直鎖高分子との混合系
プログラム (含 解析)	PASTA (グラフ化(経時変化)、スムージング)
手法 と 主な入力	<p>(手法)</p> <p>Slip-link モデルに基づく確率論的シミュレーション</p> <p>分岐点は試料のマクロな流動に乗って移動する以外の運動はしないと仮定し、星型高分子へ拡張した。このシミュレーション手法は、星形高分子のレオロジーについて腕の本数に依存しない結果を与える。</p> <p>(入力)</p> <p>分子量 $Z(Z_a)$: 腕毎の絡み合い点の数 $= M / M_e$ (M:分子量, M_e:絡み合い点間分子量)</p> <p>腕の数 n : Zとnを一組として複数入力可能</p> <p>星型高分子の数ではなく、腕の数である点に注意</p> <p>最大伸長比 $MaxStretchRatio$: 伸びきり鎖の長さと平衡長との比</p>
成果と 課題	<p>(成果)</p> <p>ずり速度の速い領域では、直鎖か星形かによらず、また分子量によらず、ほぼ同一の粘度曲線にのる。直鎖高分子の場合、高速流動下では、流動により絡み合いから自由末端が引き抜かれる効果(Convective Constraint Release: CCR)が支配的な緩和メカニズムになる。星形高分子の場合も腕の一端は自由であるので、やはり CCR が支配的になる。また CCR の速度はずり速度で決り、分子量には依存しない。従って、直鎖・星形とも分子量に依らない一定の応力を示すことになる。</p> <p>(課題)</p> <p>商業的に生産されているような広い分子量分布や複雑な長鎖分岐構造を有する高分子への適用。</p>
参照	<p>論文 Submitted/Accepted(/)</p> <p>発表</p> <p>・ H. Tasaki, J. Takimoto, M. Doi, Proceeding of Materials Science for the 21st Century, Osaka, Japan, B, 15 (2001) 他</p>
Keyword (in English)	Rheology, slip-link model, entanglement, constraint release, constraint renewal, contour length fluctuation, linear polymer, arm, star polymer, viscoelasticity, shear viscosity, zero shear viscosity, PASTA

結果（備考）

計算出力：ずり応力、第一法線応力差(N_1)、第二法線応力差(N_2)

解析結果：ずり粘度

【解析例】

分岐点は試料のマクロな流動に乗って移動する以外の運動はしないと仮定する。この仮定の下では、星形高分子の各々の腕は独立に取り扱える。従って、各腕はレプテーションを行わない点を除き、直鎖高分子と同様にシミュレーション出来る。但し、分子量が Z_a である腕のラウス緩和時間としては、

$$t_R = 4t_e Z_a^2$$

即ち、分子量 $2Z_a$ の直鎖のラウス緩和時間を用いる必要がある(Z_a は正確には分子量を Me で割ったもの)。なお、各々の腕を独立に取り扱っていることからわかるように、このシミュレーション手法は、星形高分子のレオロジーについて腕の本数に依存しない結果を与える。

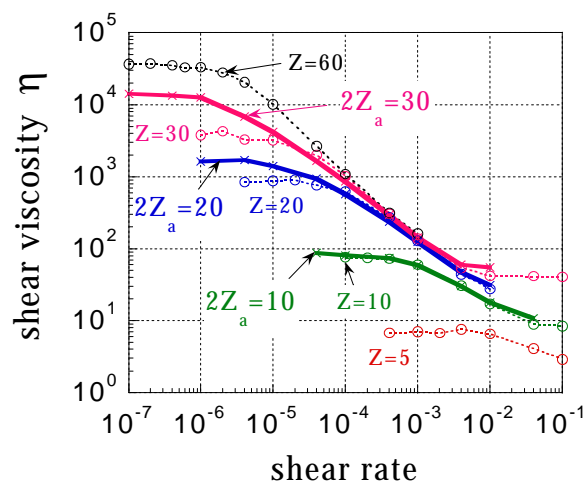


Fig.1 ずり粘度のずり速度依存性
太い実線が星型高分子の結果、シンボルと破線が直鎖高分子の結果を示す。

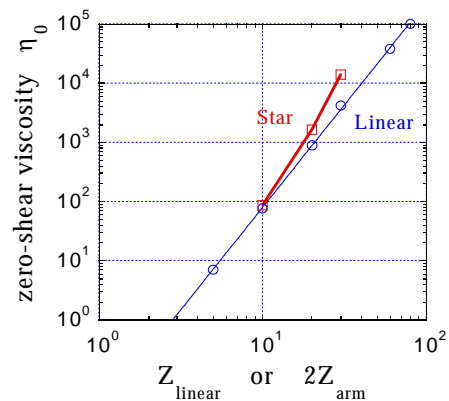


Fig.2 ゼロずり粘度の
分子量(Z or Z_a)依存性

Title	Prediction of interfacial tension of an A/B polymer blend
Researchers	Katsuyuki Yokomizo, Hiroya Kodama, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu and Masao Doi
Purpose of this study	Analysis of polydispersity effects on the interfacial tension of an A/B homo polymer blend
System (Material)	Polymer blends with polydispersity
Program (including analysis)	SUSHI, FluidSimulator
Method & Some important input parameters	<p>(Method) 1-dimensional canonical SCF (statics)</p> <p>(Inputs) Flory-Huggins segment interaction parameter Volume fraction and segment numbers of each polymer</p>
Advance & Problem	<p>(Advance)</p> <ul style="list-style-type: none"> • FluidSimulator equilibrates the system and calculates the volume fraction profiles of all components and the interfacial excess free energy (interfacial tension). • Components can be polymers (homo-polymers, block- or graft-copolymers, etc) or solvents. <p>(Problem)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Molecular design of compatibilizer
References	<p>Manuscript Submitted/Accepted(/)</p> <p>Presentation at conferences (Meetings)</p>
KeyWords (in English)	interfacial excess free energy, polymer architecture, polydispersity, equilibrium interfaces,

Results (Remarks)

Output: interfacial excess free energy, etc.

Analysis: polydispersity effects on the interfacial tension

[Example of analysis]

- The effects of polydispersity on the polymer interfaces are investigated for A/B binary homopolymer mixtures where both polymers have molecular weight distributions. The equilibrium structure of the polymer blend is obtained by the 1-dimensional static SCF calculation under the Neumann boundary condition. Let us denote the segment density of the i type chains as ϕ_i where ϕ_i specifies each of the coexisting equilibrium phase. Using ϕ_i and the equilibrium free energy F , one can calculate the free energy of the bulk phase f^{bulk} and the equilibrium chemical potential of each component μ_i .
- Then, the excess free energy F^{excess} is calculated as follows. The volume fraction, segment numbers and system size are expressed as ϕ_i , N_i and L .

$$f^{bulk} = \sum_i \frac{f_i^a}{N_i} \ln \frac{f_i^a}{N_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} f_i^a f_j^a$$

$$\eta = 1 + \ln \frac{f_i^a}{N_i} + N_i \sum_j \left(c_{ij} f_j^a - \frac{f_j^a}{N_j} \right) - \frac{1}{2} N_i \sum_{ij} c_{ij} f_i^a f_j^a$$

$$F^{excess} = LF - Lf^{bulk} - L \sum_i \frac{\eta_i (f_i^0 - f_i^a)}{N_i}$$

Results

- We investigated molecular weight dependence of the excess free energy by changing the chain length and the volume fraction.
- Each system shows almost the same behavior, which resembles to that of the molecular weight dependence of a mono disperse polymer blend system.
- It asymptotically approaches the theoretical value of the interfacial tension obtained by Helfand and Tagami⁽¹⁾ in the limit of infinite molecular weight.

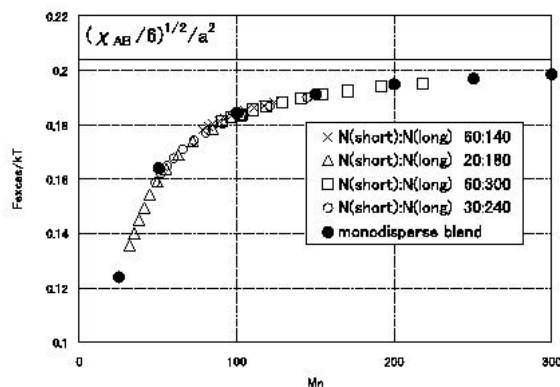


Fig.1 Molecular weight dependence of the excess free energy. (χ_{AB} :0.25)

(1) Helfand, E. and Tagami, Y. : J.Chem.Phys., 62, 1327 (1975)

Title	Study of interface strength of polymer blend with polydispersity
Researchers	Katsuyuki Yokomizo, Takeshi Aoyagi, Takashi Honda, Hiroya Kodama, Toshihiro Kawakatsu, Masao Doi
Purpose of this study	Analysis of the effect of miscibility, polydispersity in chain length on the interfacial strength of polymer blend.
System (Material)	Immiscible polymer blend with polydispersity.
Program (including analysis)	COGNAC v3 SUSHI v3
Method & Some important input parameters	<p>(Method)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Generate initial configuration based on the distribution of volume fraction obtained by SUSHI calculation with density biased Monte Carlo method. 2.Staggered reflective boundary conditions are applied. 3.Elongation unit cell during MD simulation <p>(Inputs)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Polymer architecture, i.e. A55/A550/B55/B550 2. parameter 3.Interaction parameter for bead-spring model
Advance & Problem	<p>(Advance)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.Efficient method and boundary condition are developed to model initial structure of interface of polymer blend. 2.The effects of miscibility, polydispersity in chain length on the stress and strain behavior of interfaces are clarified. <p>(Problem)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. A quantitative assessment applying to realistic polymer system. 2. Application to semi crystalline polymer
References	<ul style="list-style-type: none"> • Presentation 50-th koubunshi toronkai (2001/9) ICAPP2001 Yonezawa(2001/10) • Manuscript Proceeding of ICAPP2001 Yonezawa
KeyWords (in English)	coarse grained molecular dynamics, polymer blend, interface, SCF calculation, interfacial fracture, bulk failure, depletion

Results (Remarks)

- Three model systems were considered. The model-1 and model-2 are monodisperse systems with the same number-averaged molecular weight M_n but have different values of the interaction parameter. The model-3 is a polydisperse system with the same values of M_n and χ_{AB} .
- The stress-strain curves and the snapshot pictures of the interfacial region after the elongation are shown in Fig.1.
- A yielding point is clearly observed in each case. We found that the yield stress and the yield strain of the monodisperse system increase with increasing interfacial thickness. On the other hand, for the system with large interfacial thickness, both the yield stress and the yield strain become smaller than those for the monodisperse system with the same interfacial thickness.
- From the observation of the structure after the elongation, we found that the yield phenomenon of the polydisperse system is dominated by the failure of the interface where the long chains are depleted. Please see Fig.2.
- For the monodisperse system, the yield phenomenon is dominated by a void formation in the bulk phase.

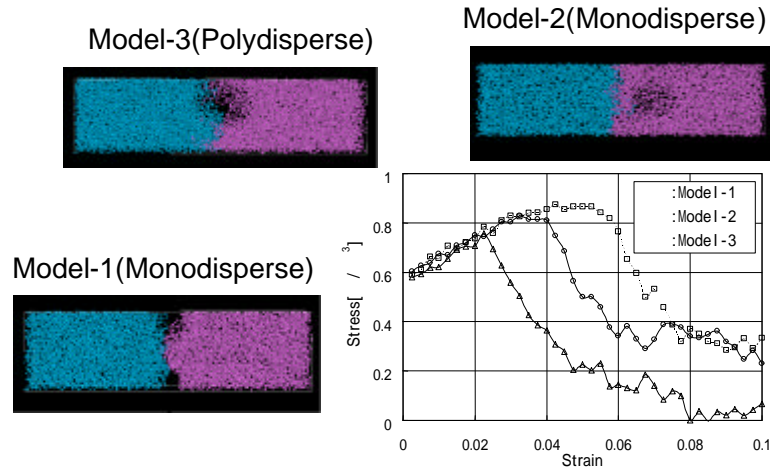


Fig.1 Stress - strain curves and snapshots of the interfacial structure after elongation.
 Model-1: $N_s=N_l=100$, $\chi_{AB}=0.25$ Model-2: $N_s=N_l=100$, $\chi_{AB}=0.10$
 Model-3: $N_s=55$, $N_l=550$, $\chi_{AB}=0.10$

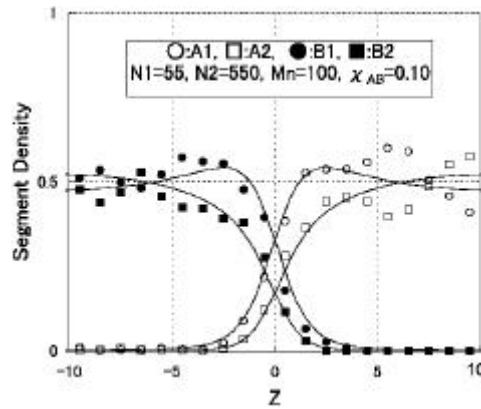


Fig.2 Density profiles of the segments belonging to each type of chains obtained from COGNAC (symbols) and from SUSHI (curves).