

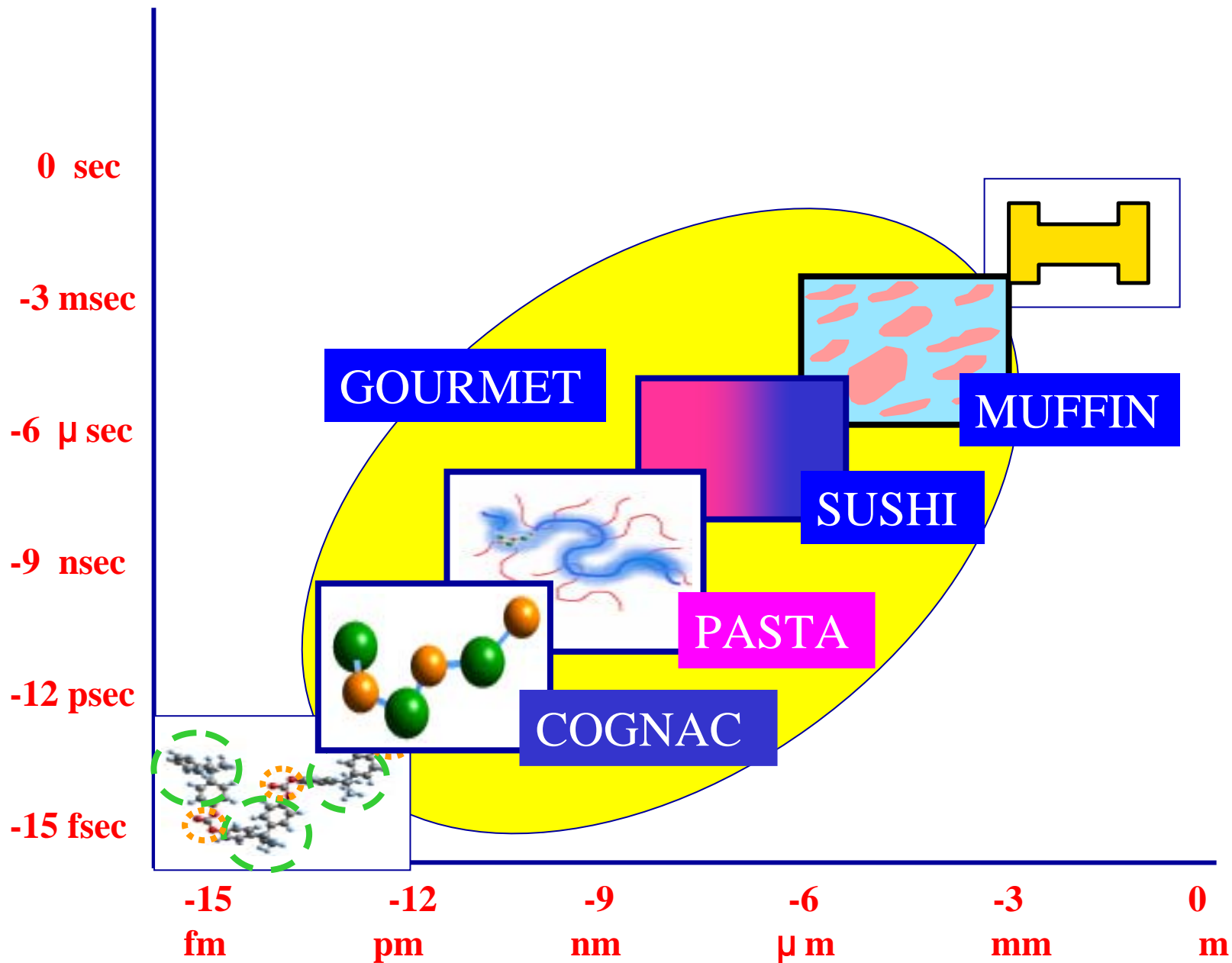
レオロジーシミュレータ

PASTA

(Polymer rheology Analyzer with Slip-link model of entanglement)

庄司達也

(財)化学技術戦略推進機構, 土井プロジェクト

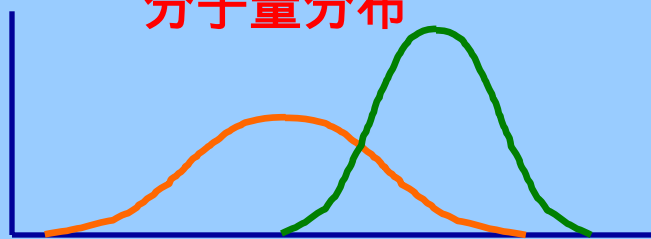


# はじめに

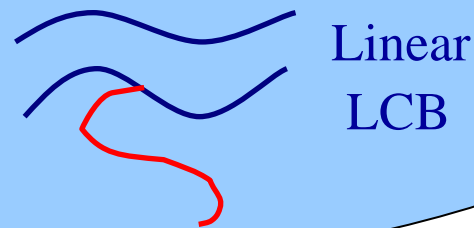


## 高分子の構造

分子量分布

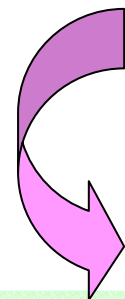


分岐構造



加工

加工性



レオロジー  
粘度、弾性率、など

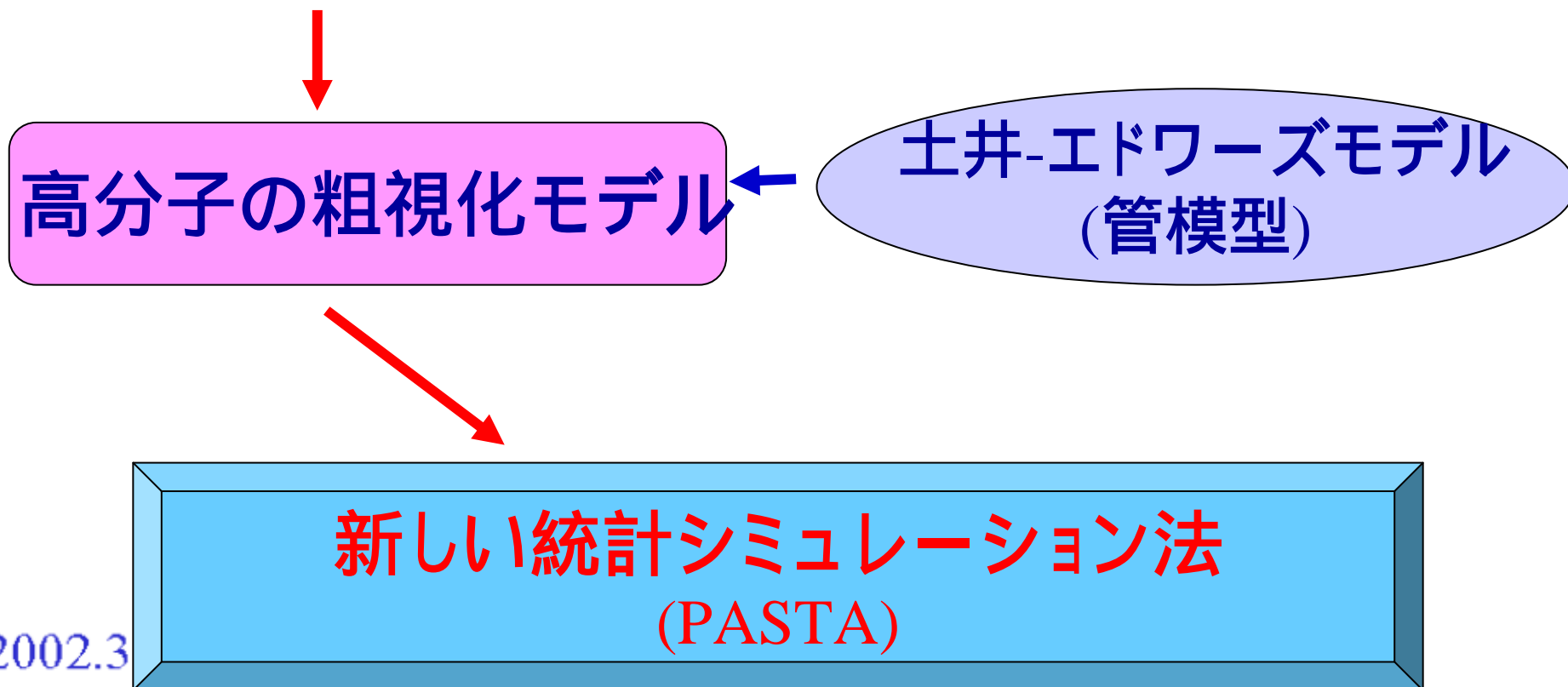
製品

力学物性

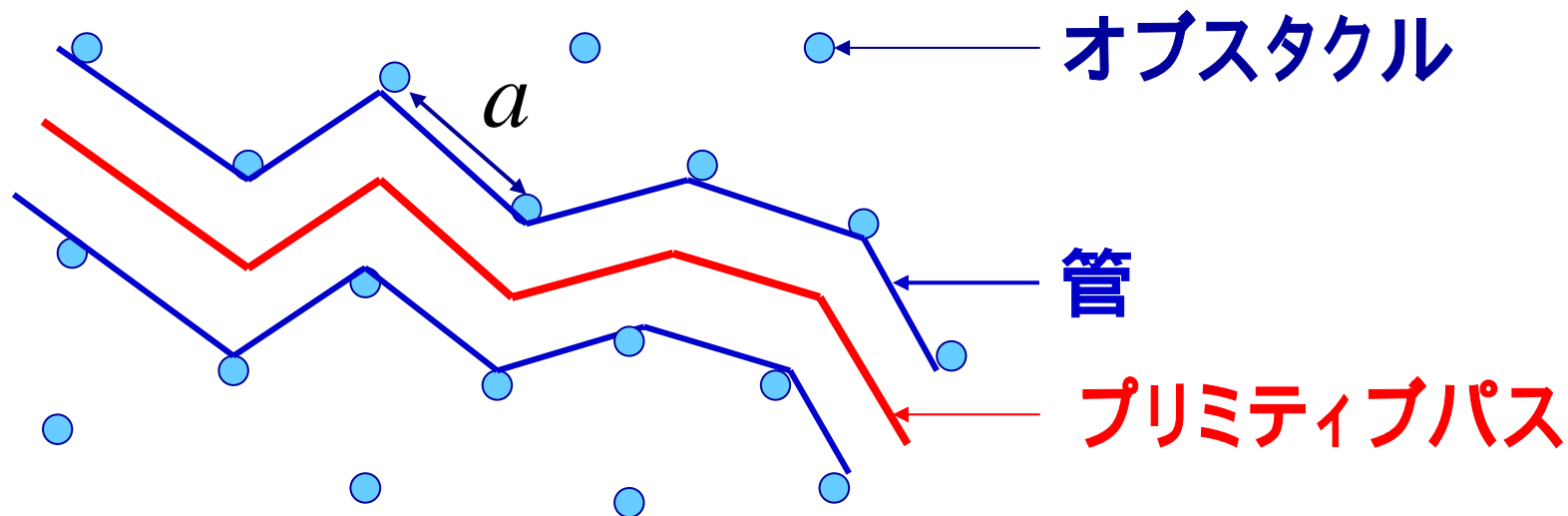
# 目的

高分子の構造より、レオロジー特性を予測。

MD シミュレーションで、高分子のレオロジー特性をシミュレートするのは困難。



# 古典的な管模型



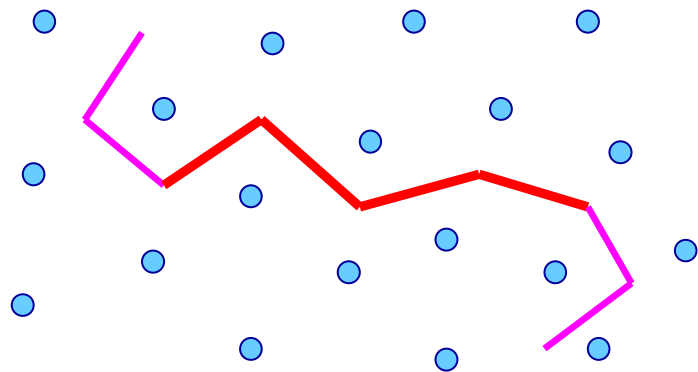
仮定

- ・プリミティブパスの長さは一定
- ・オブスタクルは消えない(永続)

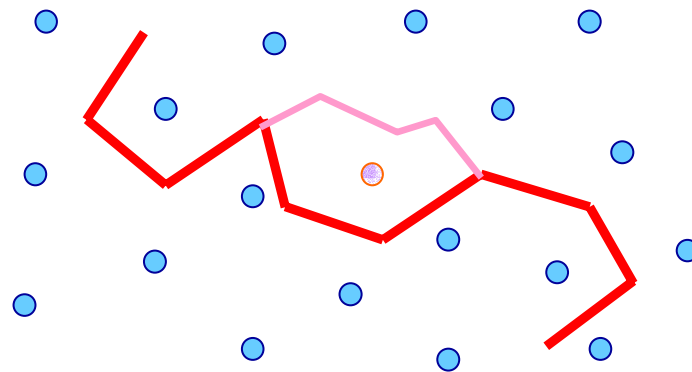
緩和のダイナミクスは  
レプテーションのみ

# 管模型の重要な拡張 -1-

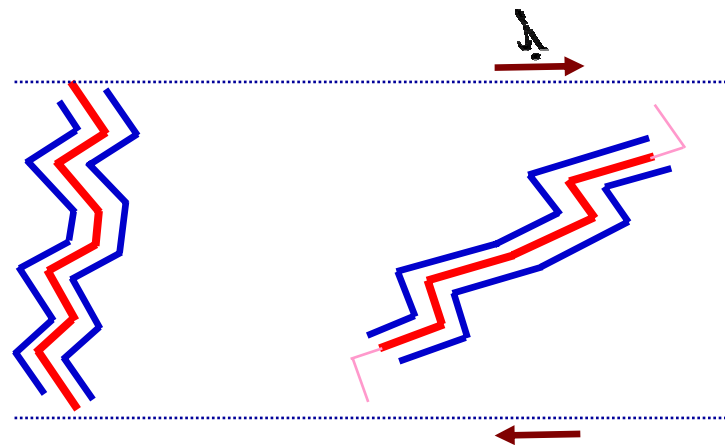
Contour Length Fluctuation



Constraint Release

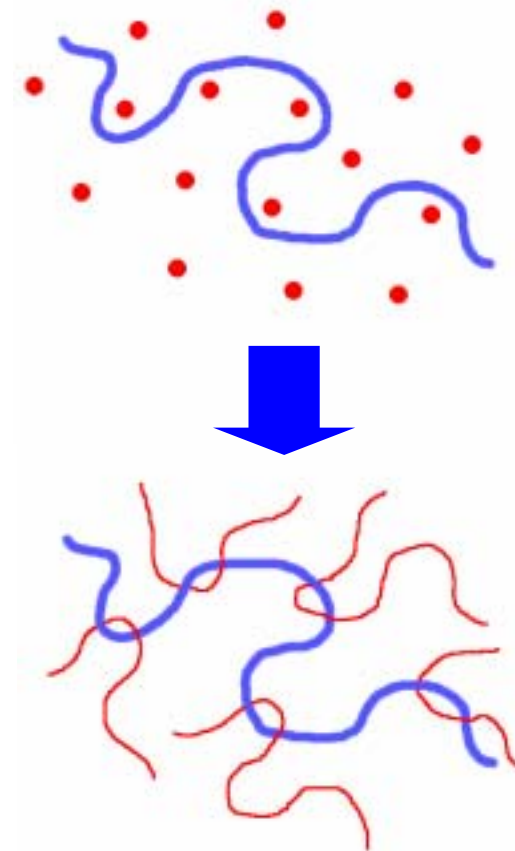
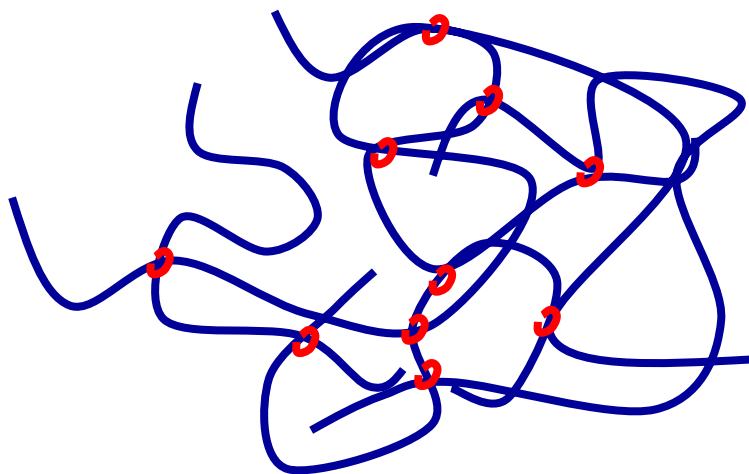


Convective Constraint Release  
(CCR)



# 管模型の重要な拡張 -2-

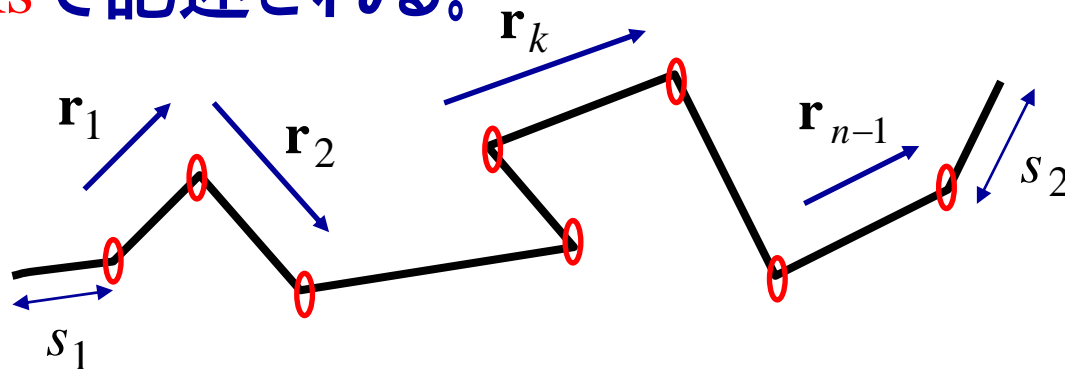
## Slip links



- (1) 各々の鎖はレプテーションダイナミクスに
- (2) 各々のslip linkは、2本の鎖を拘束し、片方の鎖がslip linkを抜けると消滅する。

# シミュレーション法

- 1) 各々の高分子鎖はプリミティブパスとそれに沿った **slip links** で記述される。



部分鎖ベクトル

$$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n-1}$$

管の長さ

$$L_t = \sum_k |\mathbf{r}_k|$$

両端のテールの長さ

$$s_1, s_2$$

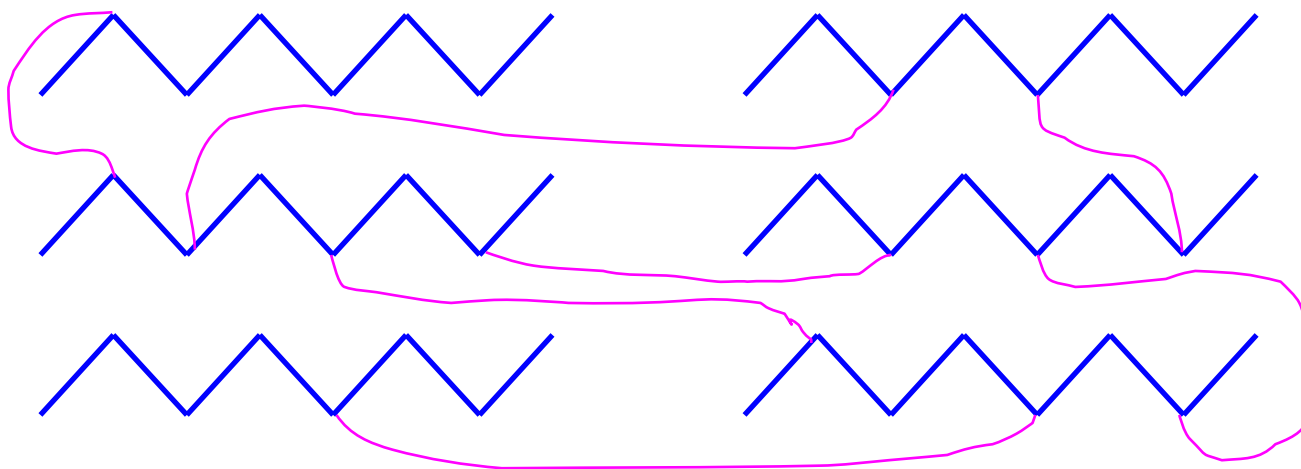
プリミティブパスの長さ

$$L = L_t + s_1 + s_2$$



# シミュレーション法

- 2) 多数の鎖の集団 (ex.  $10^2 \sim 10^4$ )
- 3) 鎖間の相互作用はスリップリンクのペアを通して考慮される。



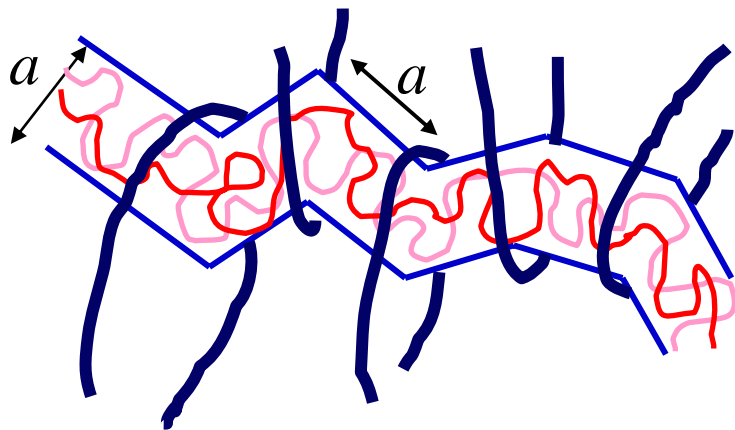
## スリップリンクのペア

(各々のスリップリンクはパートナーを持つが、  
代表的なペアのみ表示している。)

# シミュレーション法

各時間ステップで次の4つの手続きを実行する。

1. Affine deformation of the tubes
2. Contour length fluctuation
3. Reptation
4. Constraint release / creation



長さの単位  $a$

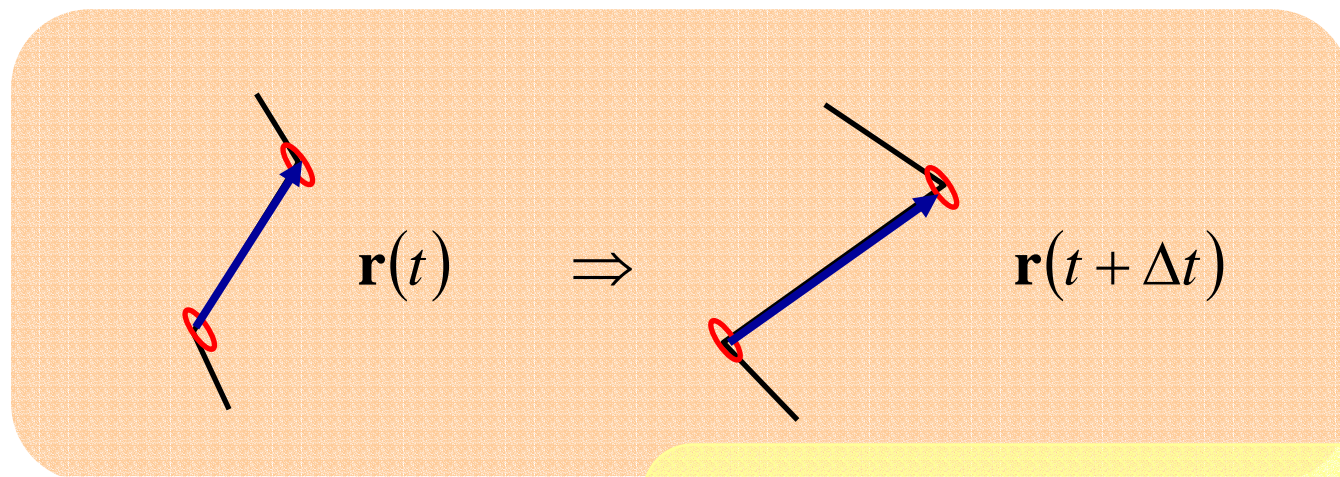
時間の単位  $\tau_e = \tau_R (M = M_e)$

$M_e$  : 絡み合い点間分子量

# 操作-1

## プリミティブパスのアフィン変形

各々のスリップリンクはマクロな流れに従い移動

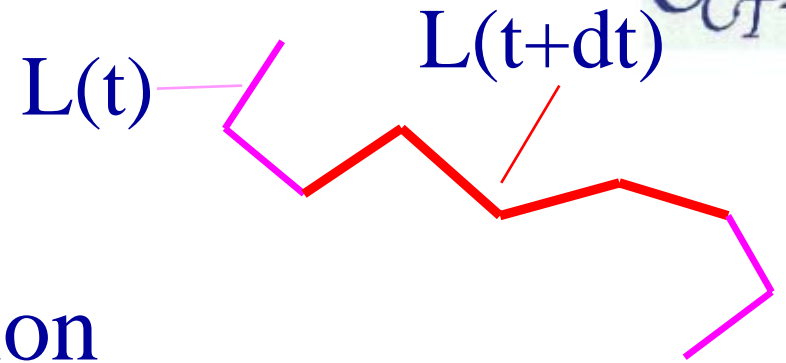


$$x(t + \Delta t) = x(t) + j\Delta t \cdot y(t)$$

$$y(t + \Delta t) = y(t)$$

# 操作-2

## Contour length fluctuation



$$\frac{dL}{dt} = -\frac{1}{\tau_R} (L(t) - L_{eq}) + \dot{L}_{affine} + g(t)$$

アフィン変形による $L$ の変化率

Gaussian Random Force

$$L_{eq} = Za \quad \text{平衡長}$$

$$\tau_R = \tau_e Z^2 \quad \text{ラウス緩和時間}$$

$$Z \equiv M / M_e \quad \text{スリップリンクの平均数}$$

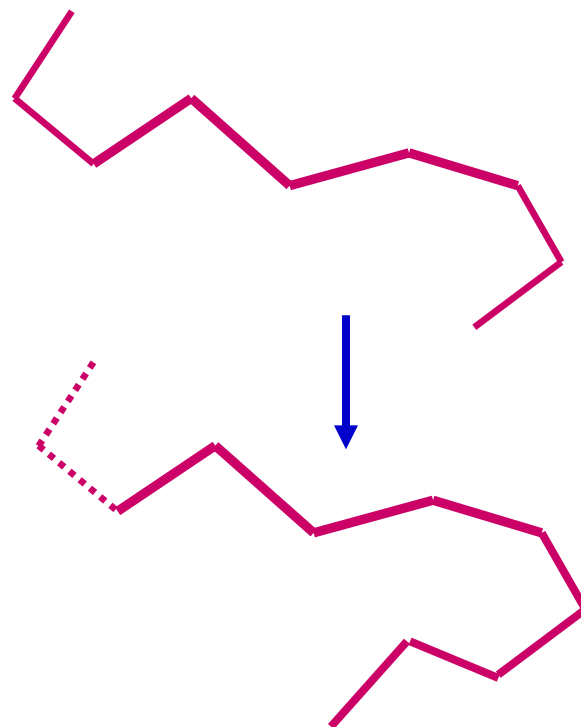
# 操作-3

## レプテーション

各々のプリミティブパスの重心がランダムに拡散係数  $D_c$  でパスに沿って  $s$  移動。

$$\langle \Delta s^2 \rangle = 2D_c \Delta t$$

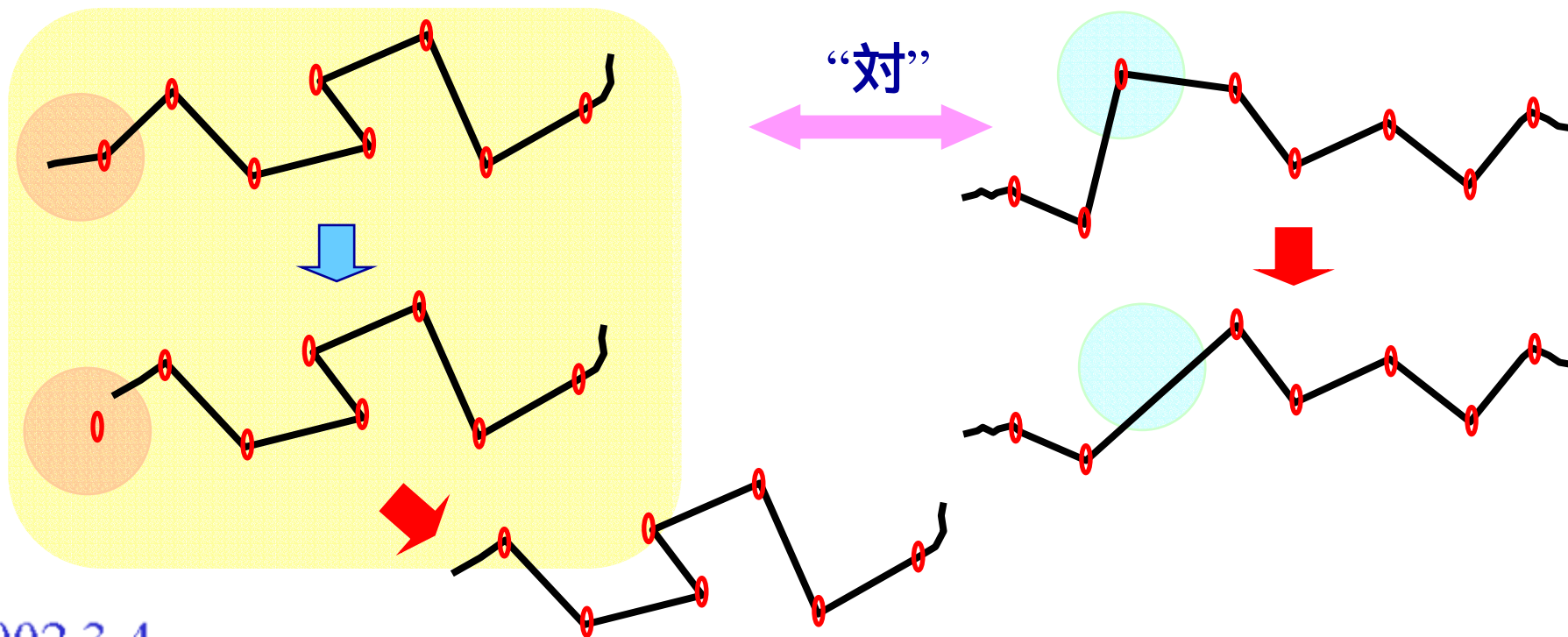
$$D_c \propto \frac{1}{Z}$$



# 操作-4

## Constraint renewal

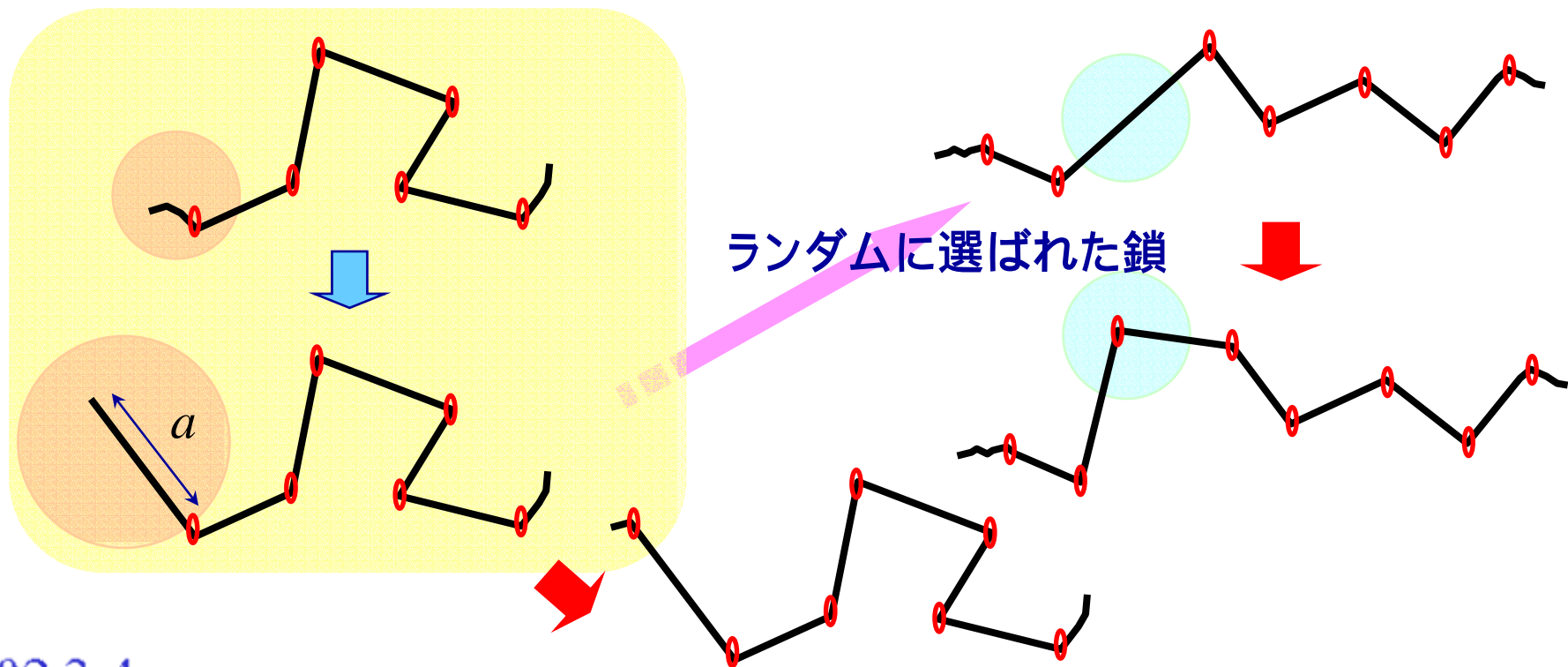
プリミティブパスが最端のスリップリンクを抜けると、そのスリップリンクと対のスリップリンクが消える。



# 操作-4

## Constraint renewal

プリミティブパスのテールの長さが よりも長くなると、新しいスリップリンクを生成し、ランダムに選ばれたペアとなる鎖上にもスリップリンクを生成。



# シミュレーション法

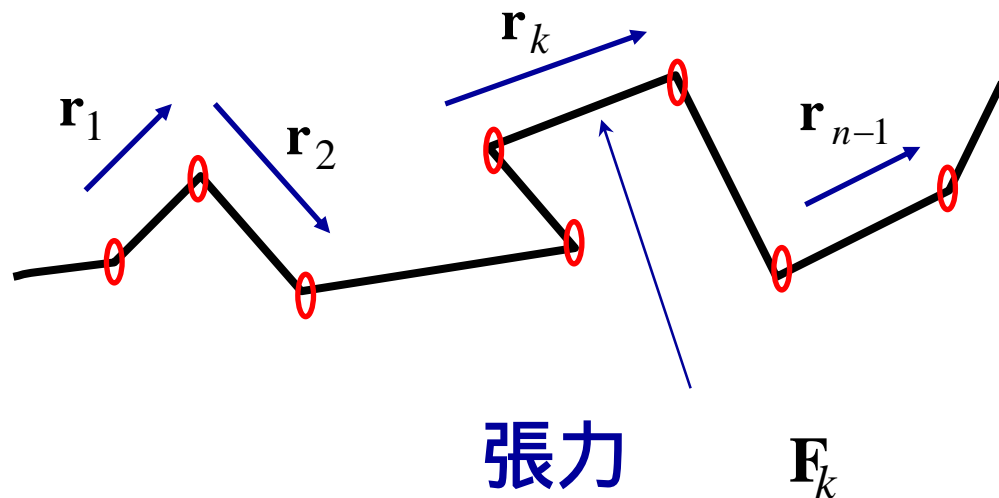
## 応力の計算

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\sum_k F_{k\alpha} r_{k\beta}$$

$$\mathbf{F}_k = F \frac{\mathbf{r}_k}{r_k}$$

$$F = -\frac{dU(L)}{dL} = -\frac{3k_B T}{a} \frac{L}{L_{eq}}$$

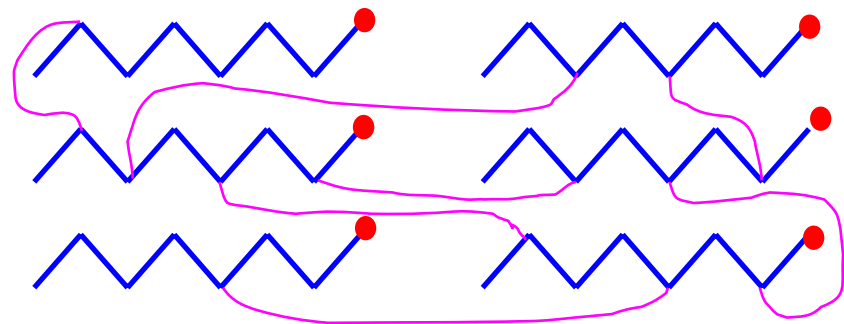
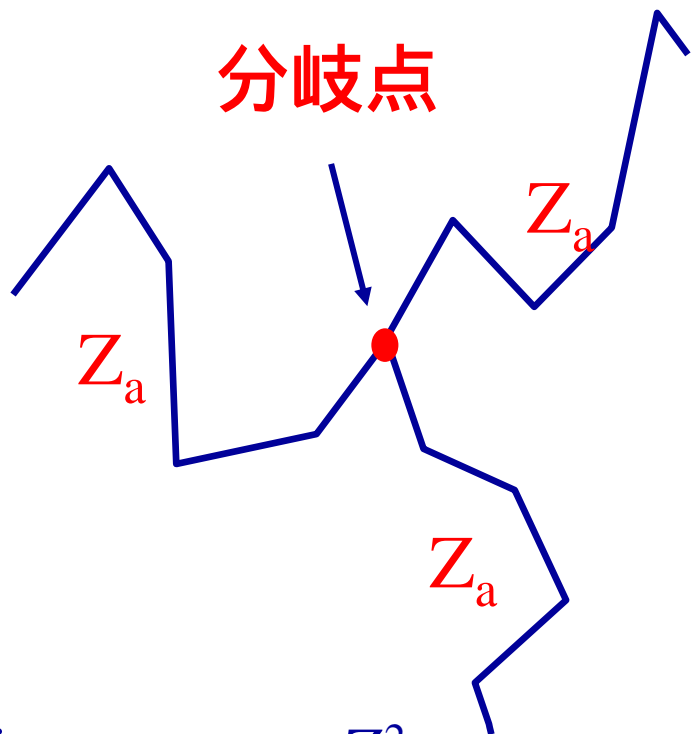
$$U(L) = \frac{3k_B T}{2aL_{eq}} (L - L_{eq})^2$$



$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{3k_B T}{Za^2} \sum_k L \frac{r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k}$$



# 星形高分子



各時間ステップで次の3つの操作を実行する。

1. 管のアフィン変形
2. Contour length fluctuation
- ~~3. レプレーション~~
3. Constraint release / creation

linear



star

$R = e^{(2Z_a)^2}$

# PASTAの機能

## ターゲット材料

- ・線形高分子  
  単分散  
  多分散
- ・星形高分子  
  単分散  
  多分散
- ・線形/星形混合

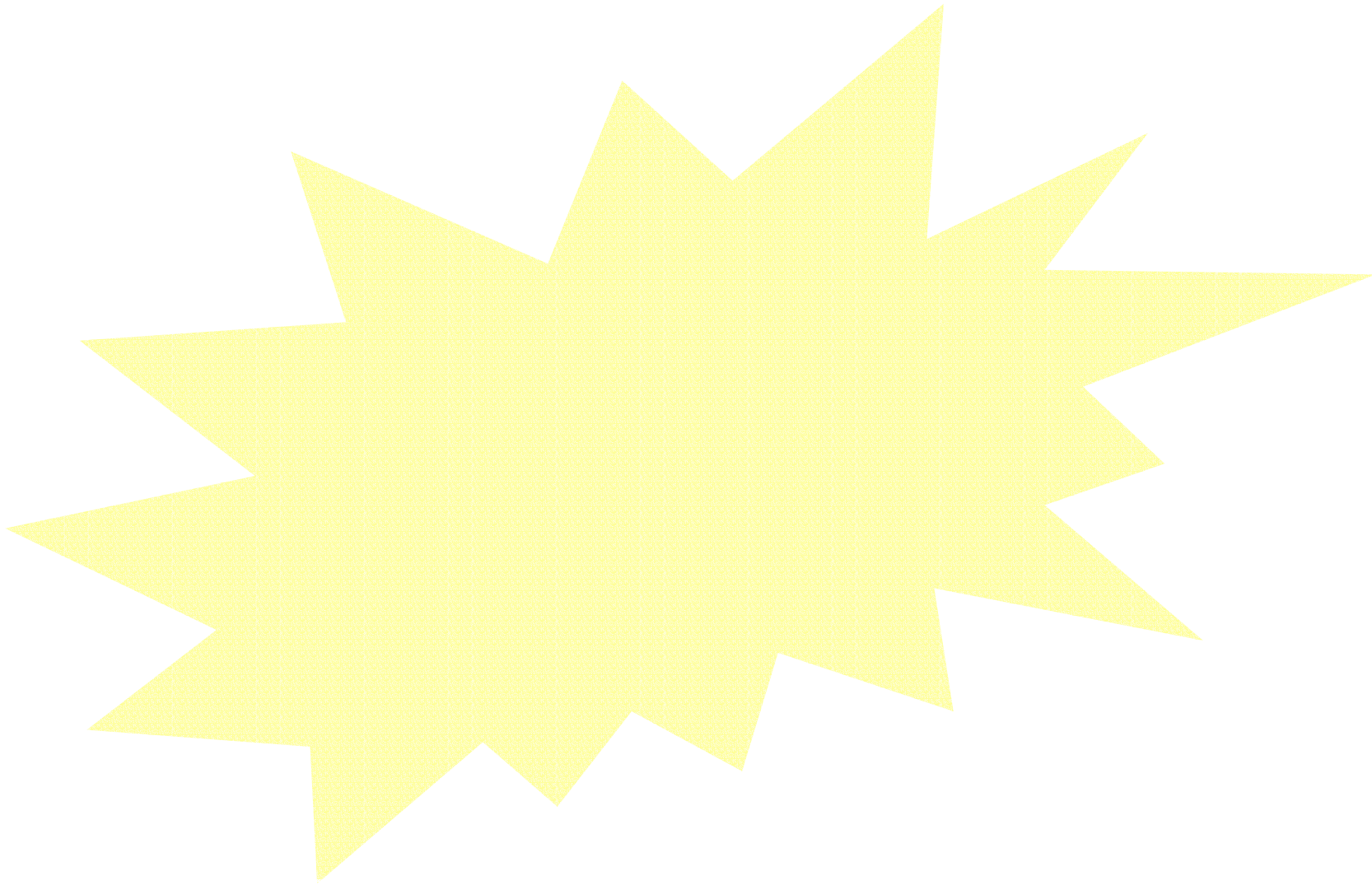
## 流動様式

- ・定常流
- ・流出し
- ・流れ無

熱揺らぎ、応力緩和

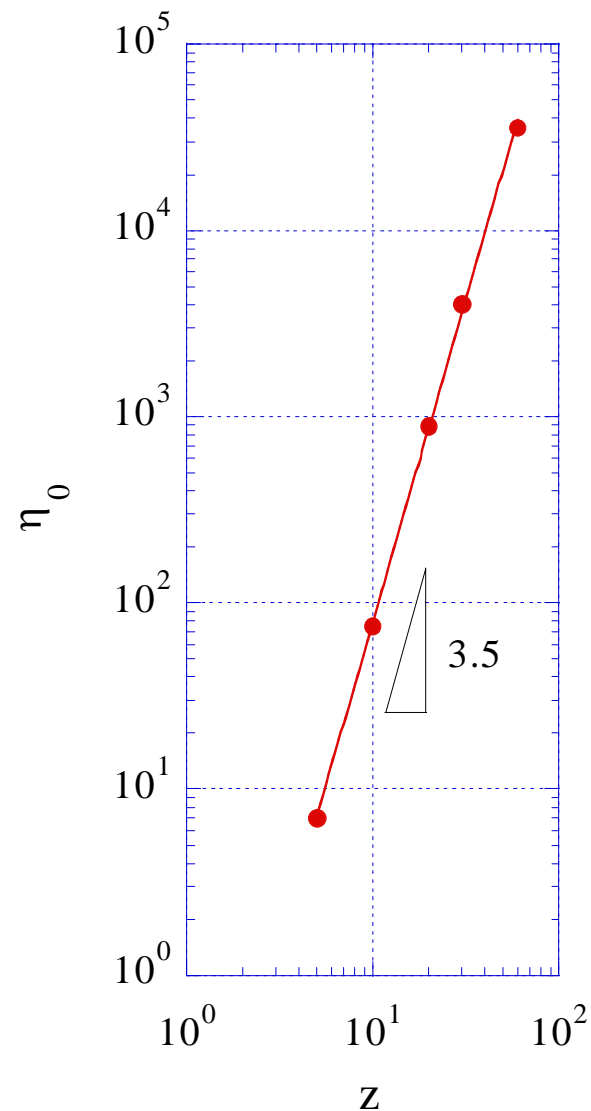
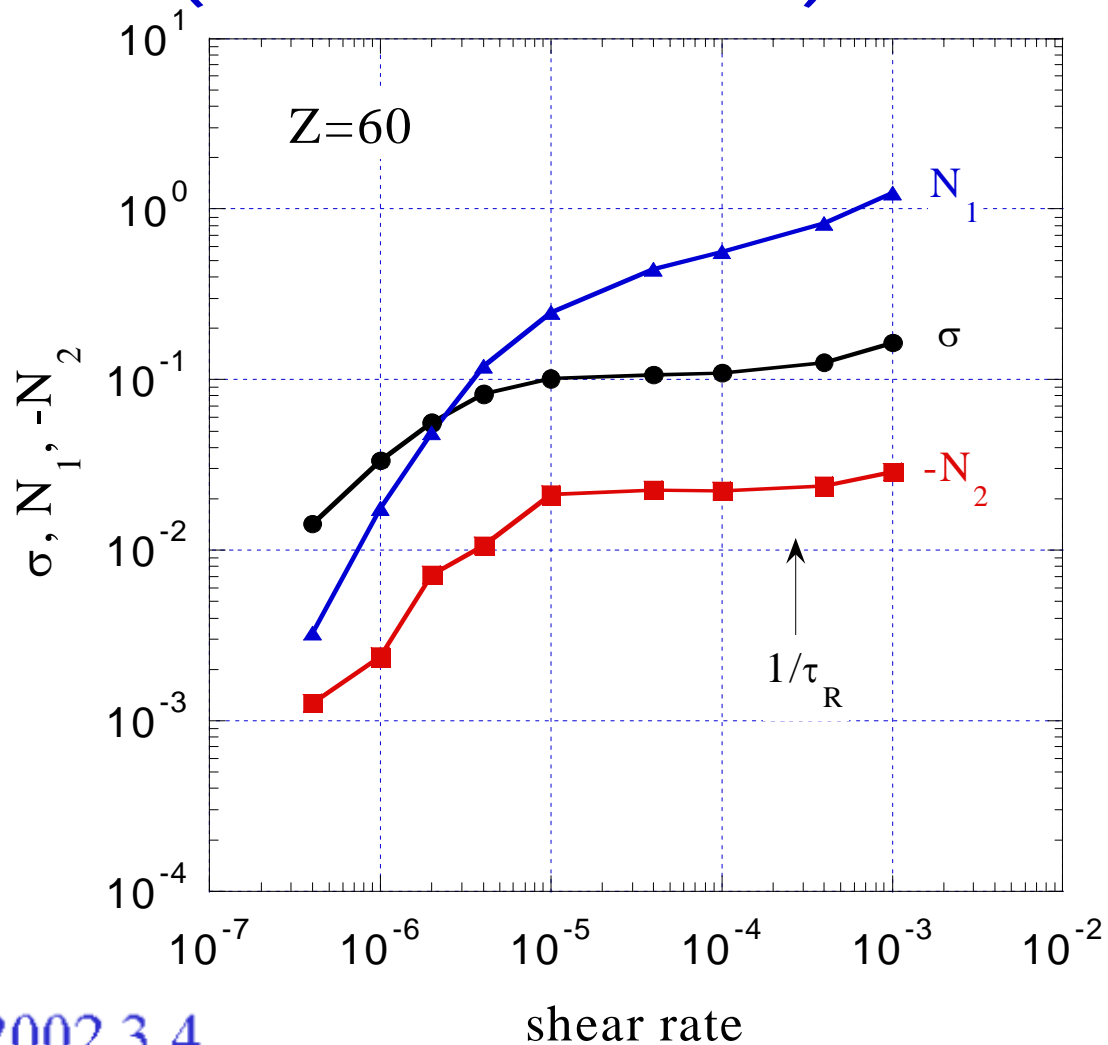
## 変形様式

- ・シア
- ・一軸伸張
- ・二軸伸張
- ・平面伸張



# シミュレーション結果

# 定常せん断流 ( $z=60$ 単分散)

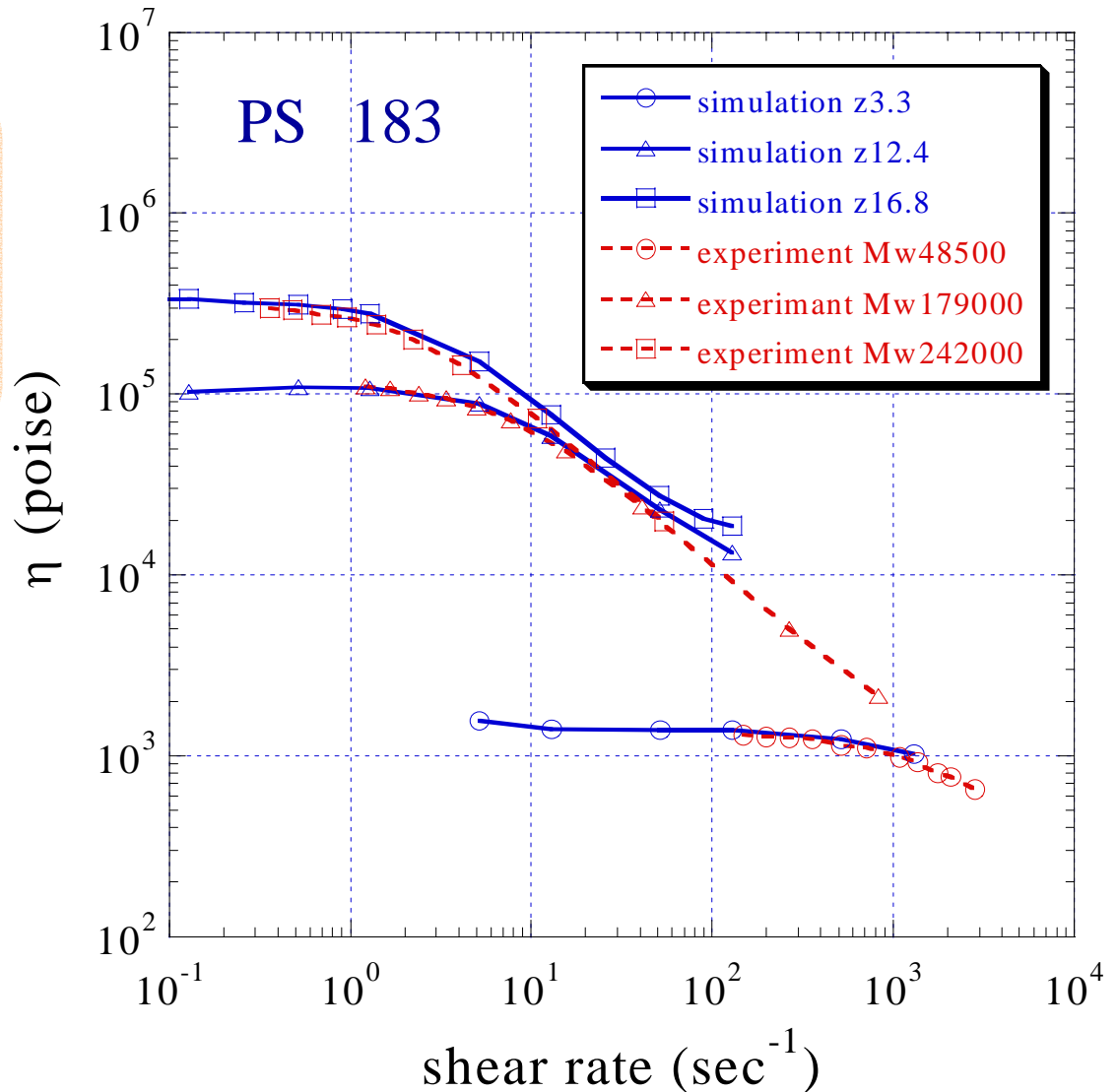


# 定常せん断粘度 単分散ポリスチレン

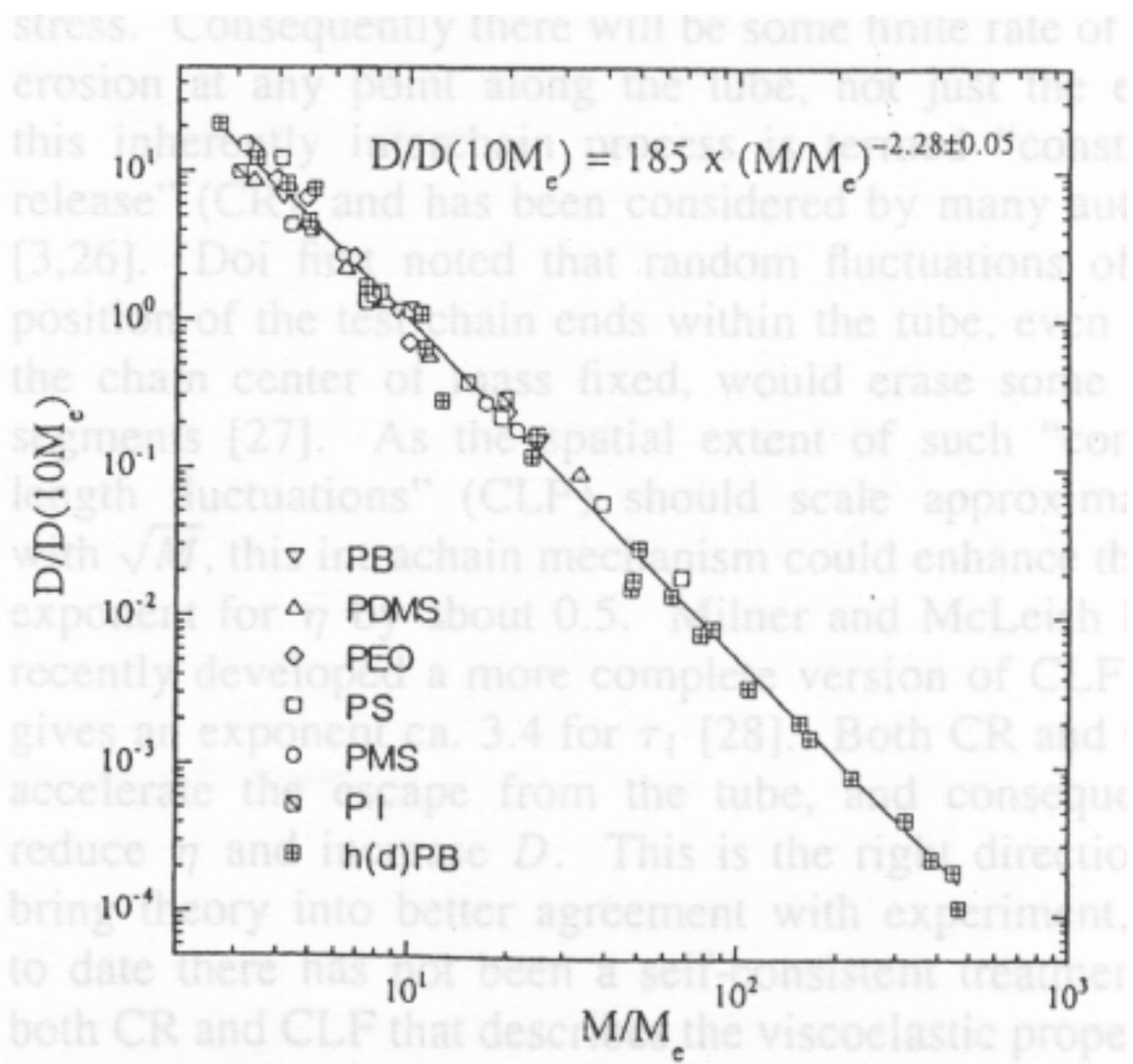
Vertical shift:  $(15/4) G_N^0 e$   
Horizontal shift:  $e^{-1}$

$M_e = 14400$   
 $G_N^0 = 2 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$

R. A. Stratton,  
J. Colloid Interfac. Sci.,  
22, 517 (1966)



# 自己拡散係数



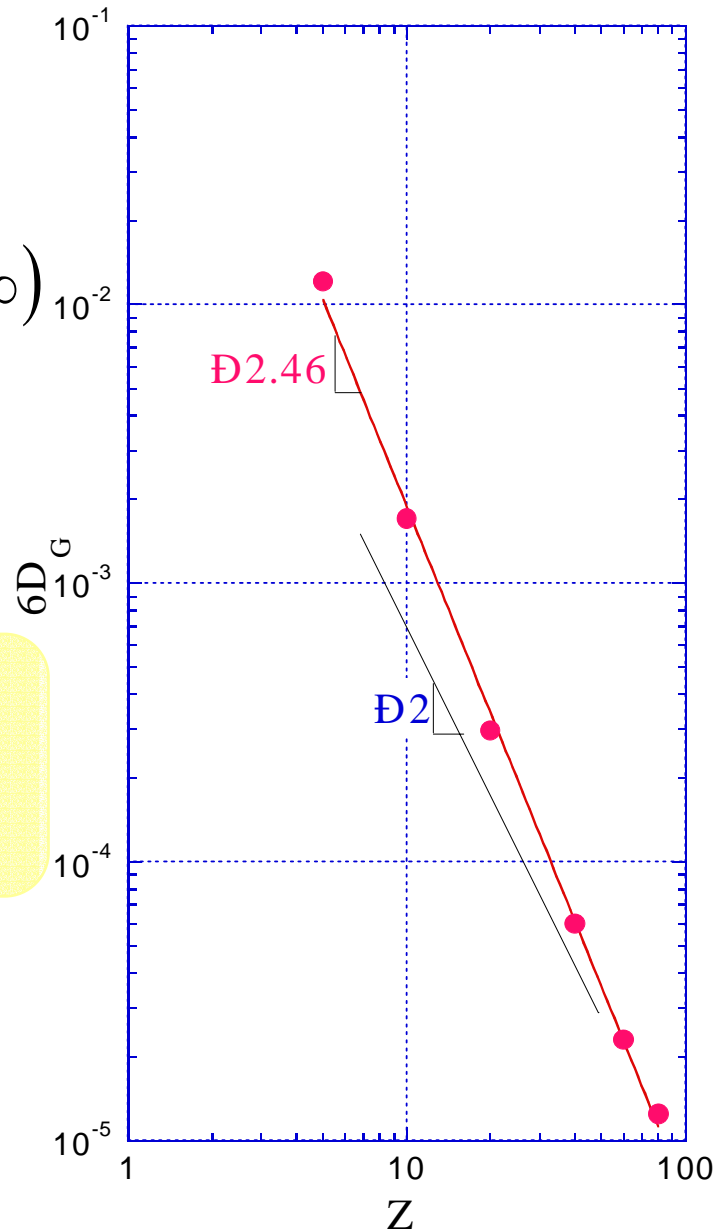
# 自己拡散係数 (単分散)

$$\langle (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))^2 \rangle = 6D_G t \quad (t \rightarrow \infty)$$

$$10 < Z < 80$$

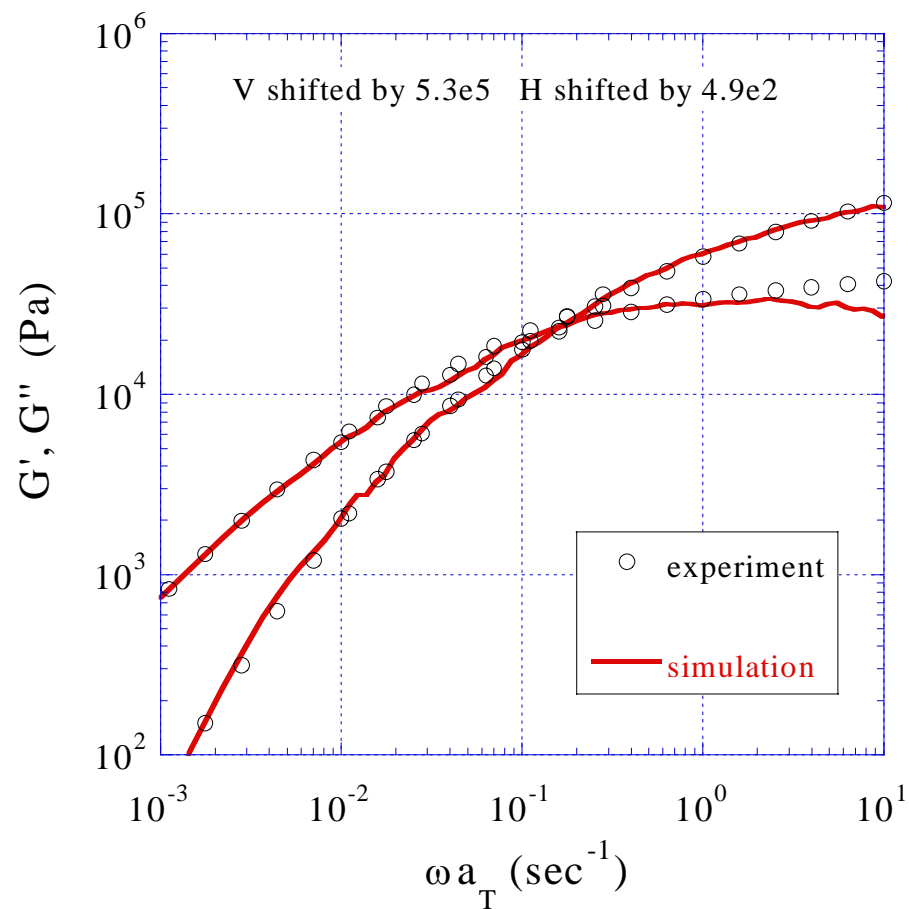
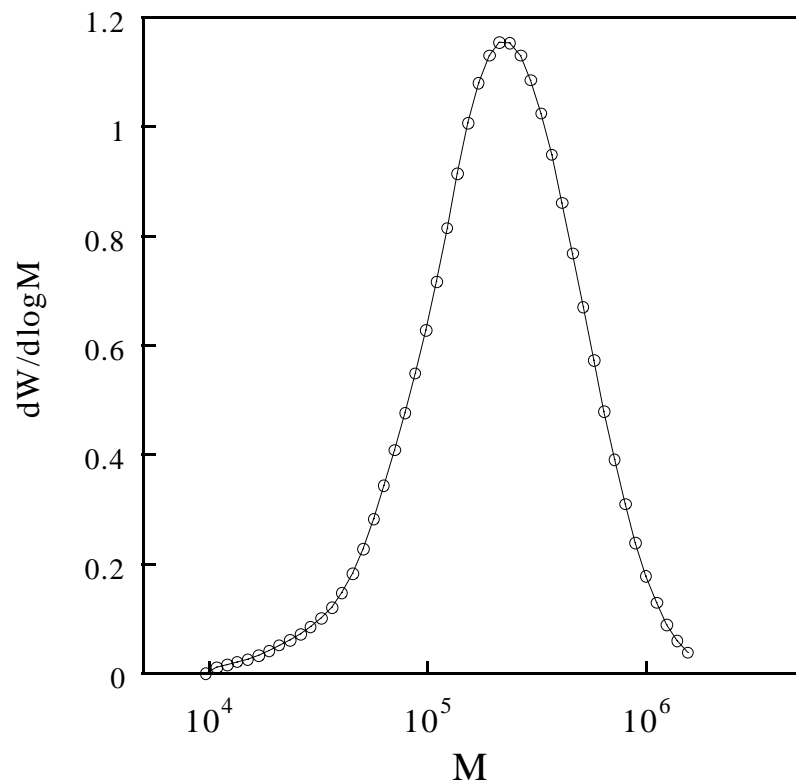
$$D_G \propto Z^{-2.4-2.5}$$

(c.f.  $\eta_0 \propto Z^{-3.5}$ )



# 伸張粘度 多分散ポリスチレン

$M_w = 2.85 \times 10^5$   
 $M_w/M_n = 2.0$

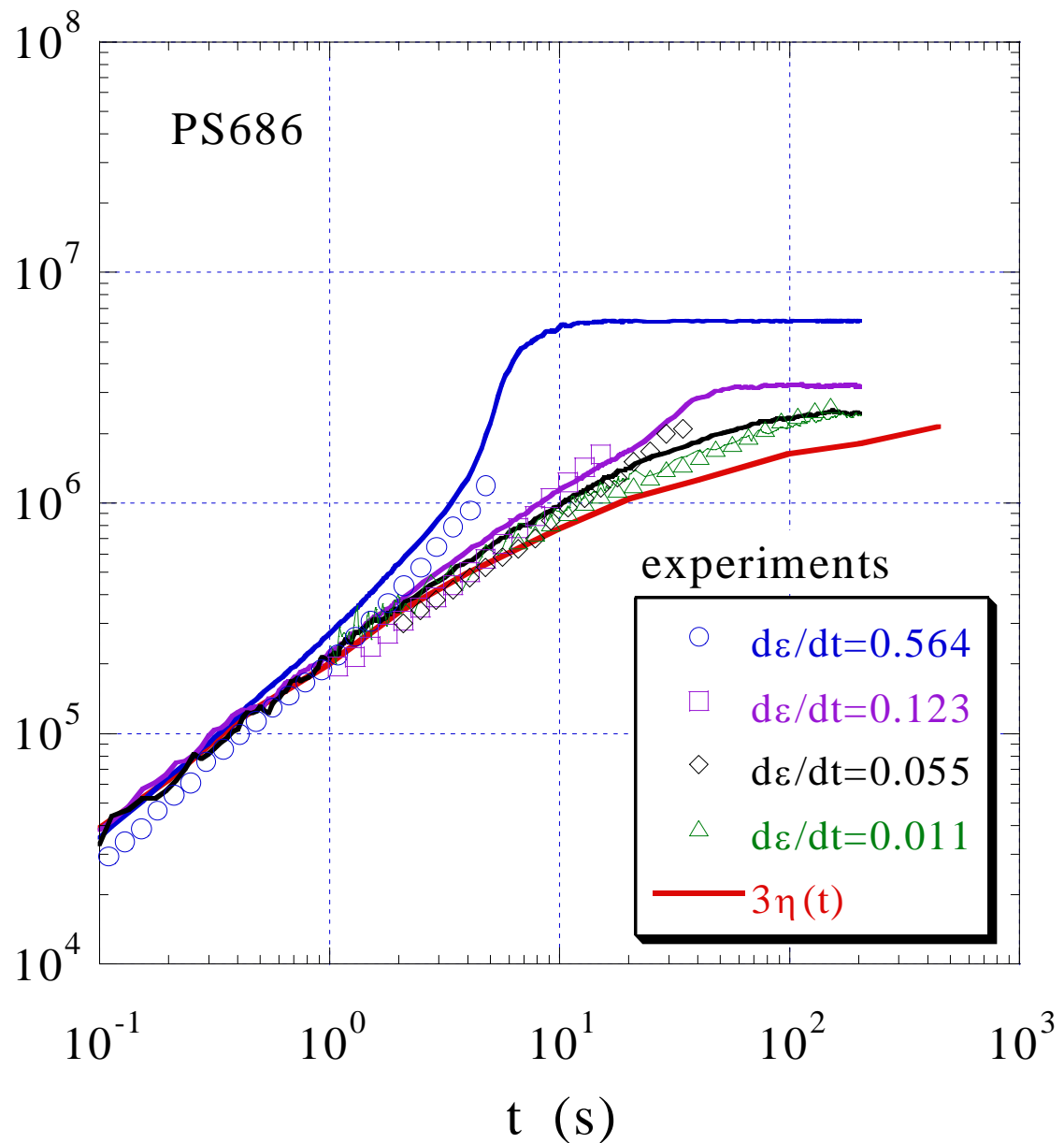
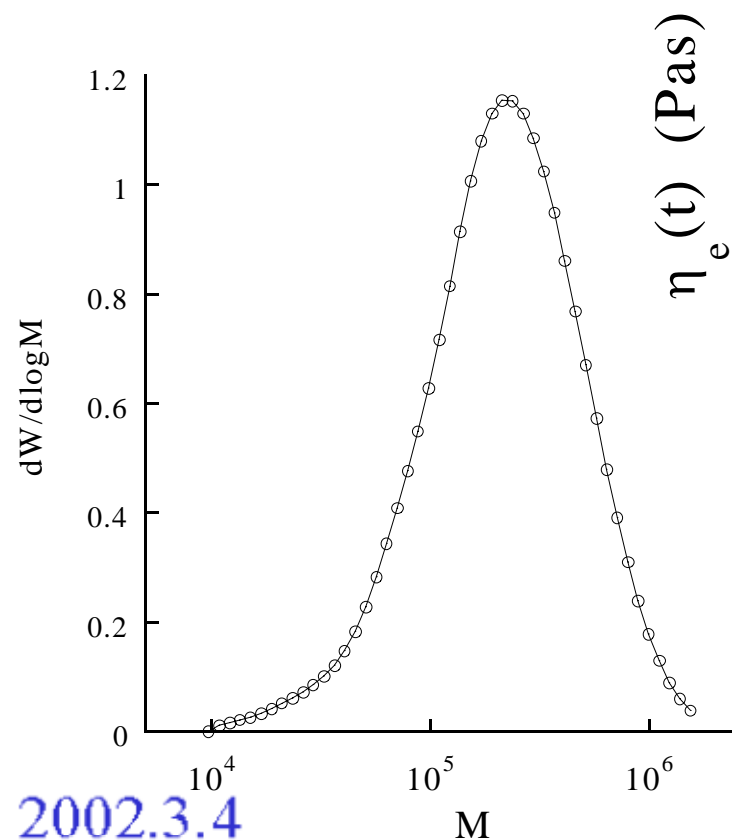




# 伸張粘度

## 多分散ポリスチレン

$M_w = 2.85 \times 10^5$   
 $M_w/M_n = 2.0$



# 伸張粘度

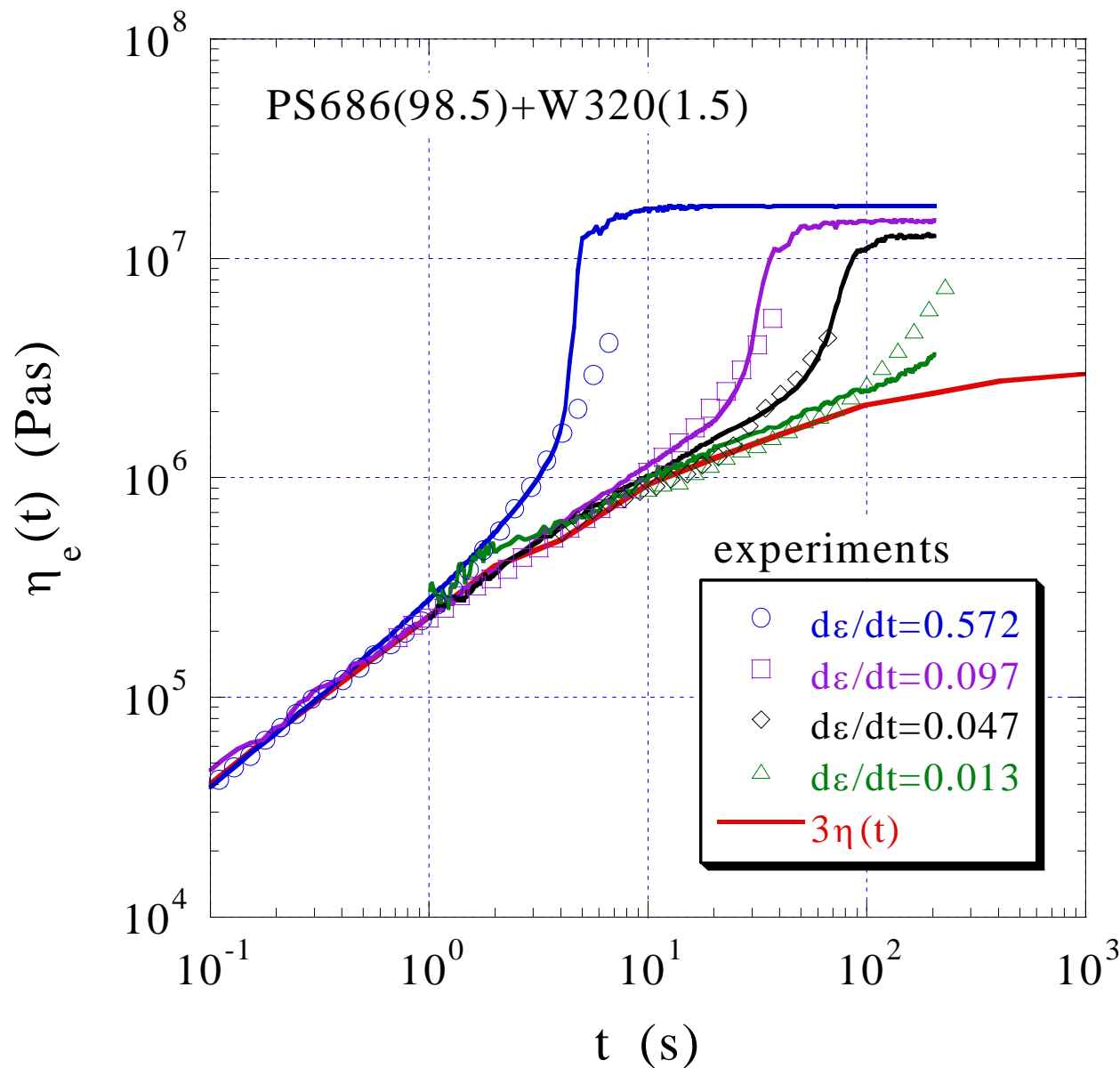
多分散ポリスチレン

$M_w = 2.85 \times 10^5$   
 $M_w/M_n = 2.0$

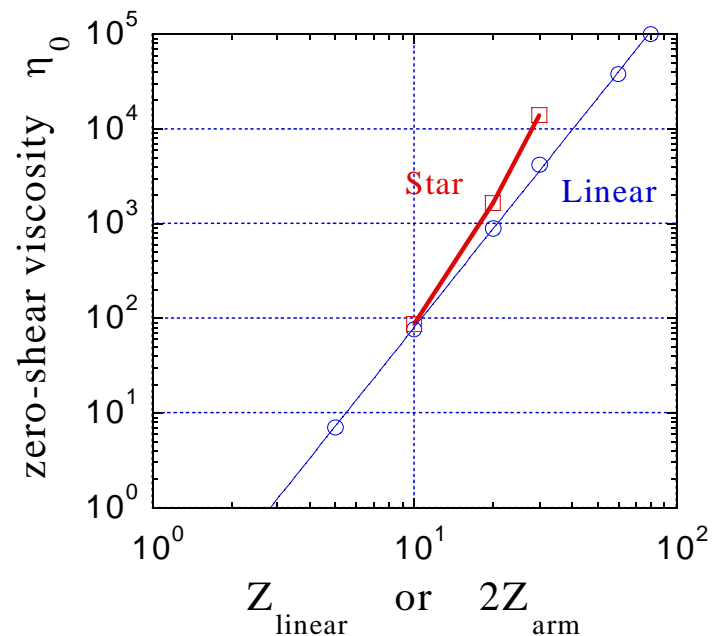
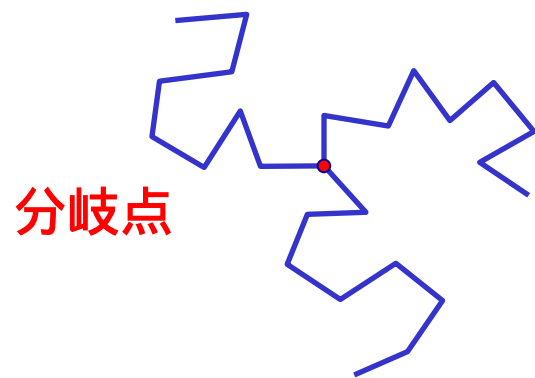
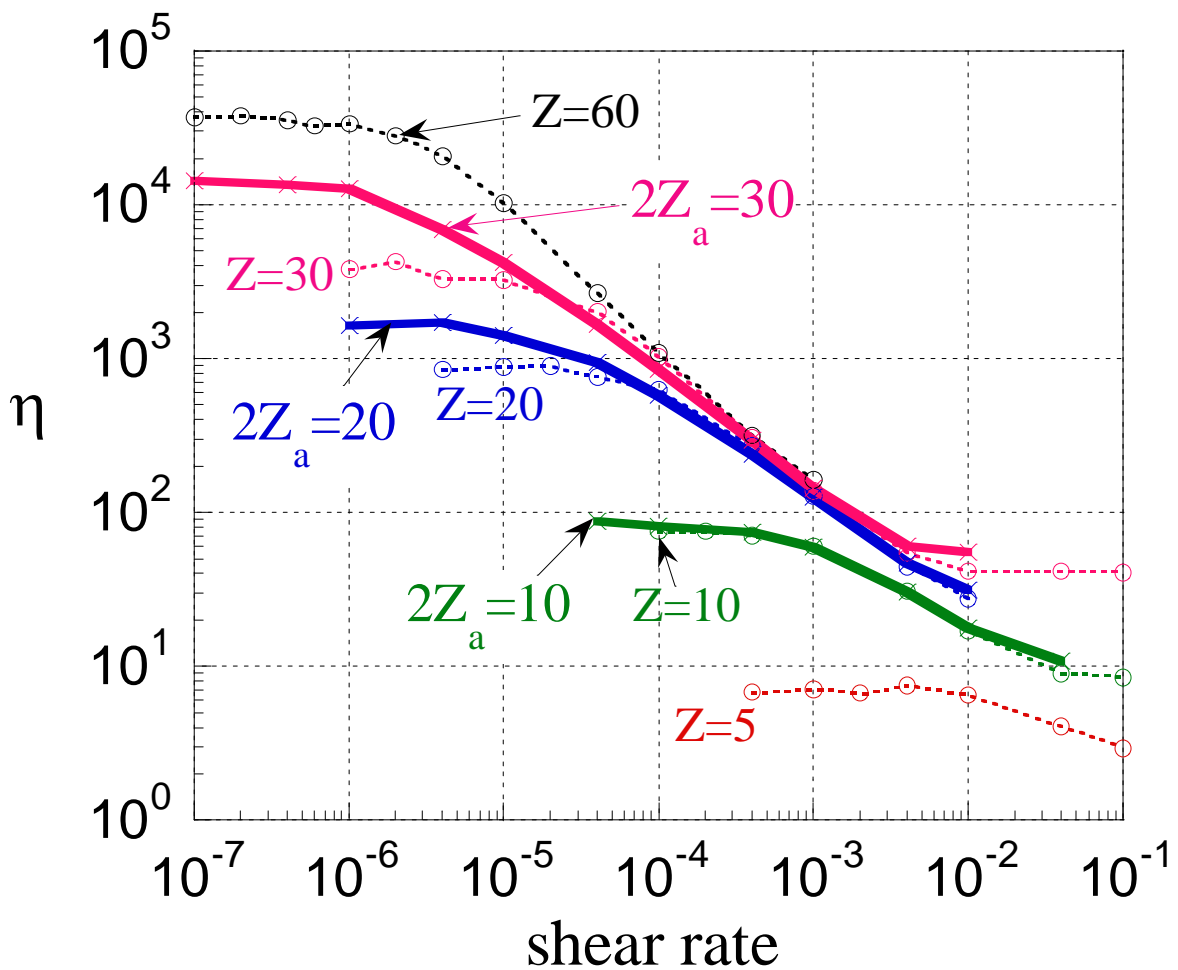
+

高分子量ポリスチレン

$M_w = 3.2 \times 10^6$   
 1.5 %



# 星形高分子のせん断粘度



# GOURMET上でのPASTAの操作

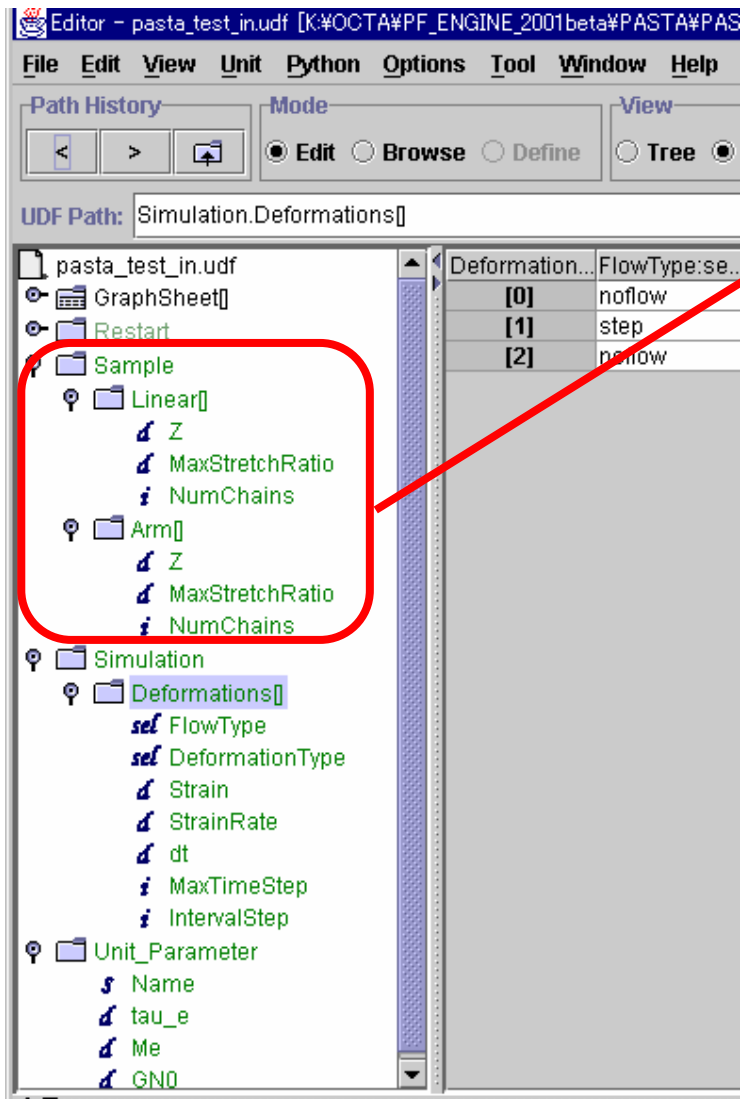
## 使用法

ステップ1. PASTAの入力UDFの作成

ステップ2. PASTAを実行

ステップ3. 出力UDFの解析

# PASTAの入力UDFを GOURMETで編集



例:  
鎖のタイプ: **線形** または **分岐**

$Z_i$  (=  $M_i/M_e$  :スリップリンクの平均数)

$N_i$  (i番目の鎖の本数)

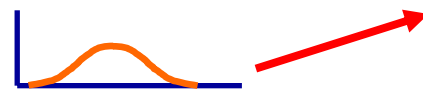
max (最大伸張比)

Z	max	$N_i$
10	4.4	1000

Z	max	$N_i$
1.5	4.4	10
2.8	4.4	45
4.9	4.4	135
6.8	4.4	256
8.9	4.4	168
.....	...	.....
.....	...	.....

• 単分散

• 多分散



# GOURMET上でのPASTAの入力

## UDFの編集

The screenshot shows the GOURMET UDF editor interface. On the left is a tree view with folders like GraphSheet, Restart, Sample, Linear, Arm, and Simulation. The Simulation folder is expanded to show a Deformations[] block with parameters: FlowType, DeformationType, Strain, StrainRate, dt, MaxTimeStep, and IntervalStep. A red circle highlights the Deformations[] block. On the right is a table with columns: Deformation..., FlowType:se..., Deformation..., Strain:double, and StrainRate:d. The table has two rows: [0] with values (noflow, empty, 0.0, 0.0) and [1] with values (flow, shear, 0.5, 0.0). A dropdown menu is open for the 'shear' value in the [1] row, showing options: shear, uniaxial, biaxial, and planar. A red arrow points from the 'shear' value in the table to the dropdown menu. The text '選択機能' (Selection Function) is written in blue next to the dropdown menu.

Deformation...	FlowType:se...	Deformation...	Strain:double	StrainRate:d
[0]	noflow		0.0	0.0
[1]	flow	shear	0.5	0.0

選択機能

シミュレーション:

FlowType:流動様式: flow / noflow / step

DeformationType:変形様式: shear/ uniaxial/ biaxial/ planar

Strain:歪み: (in the case of step)

StrainRate:歪み速度:

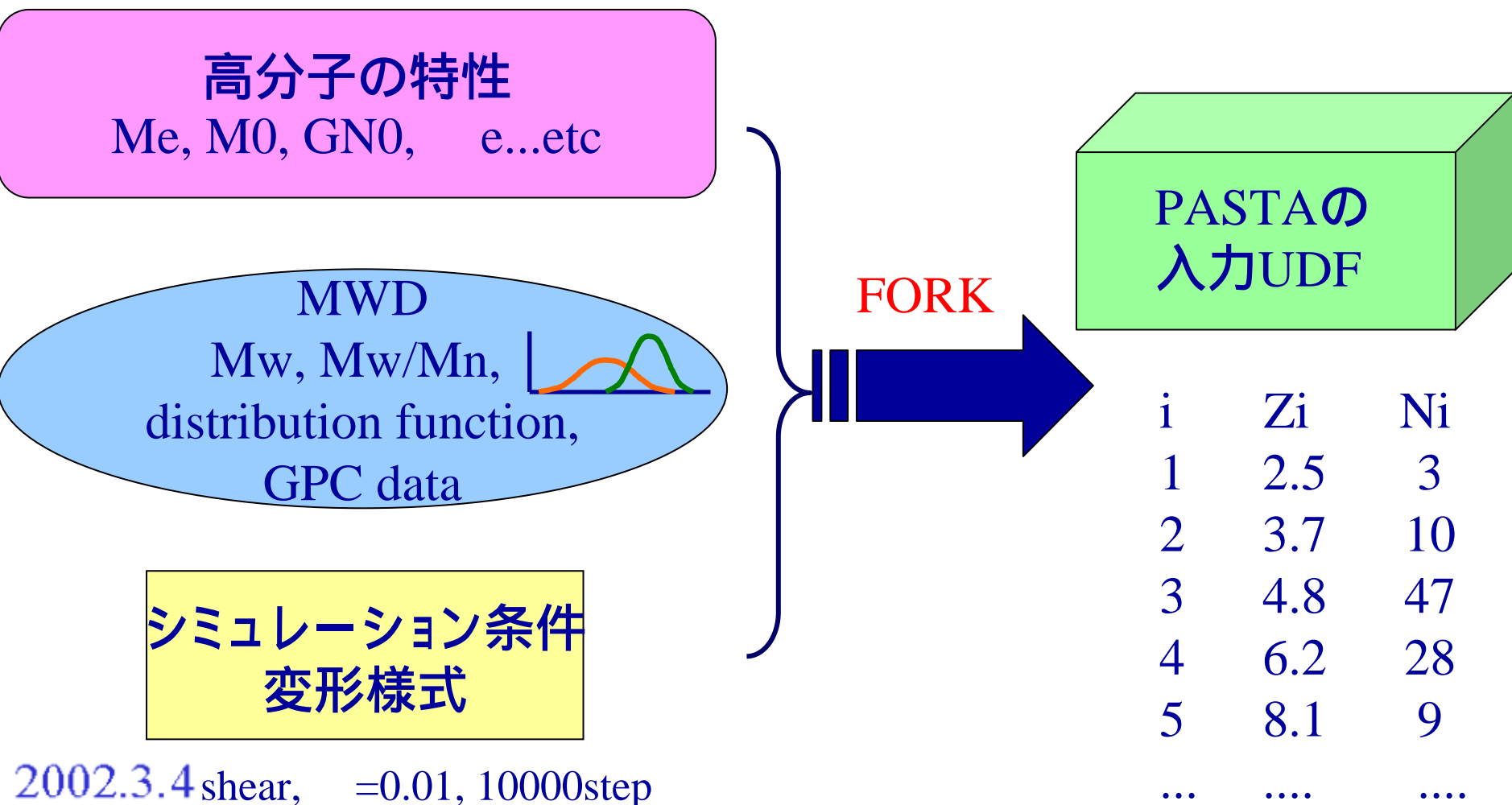
dt: 1 e毎の時間ステップ

MaxTimeStep: 最大繰り返し回数

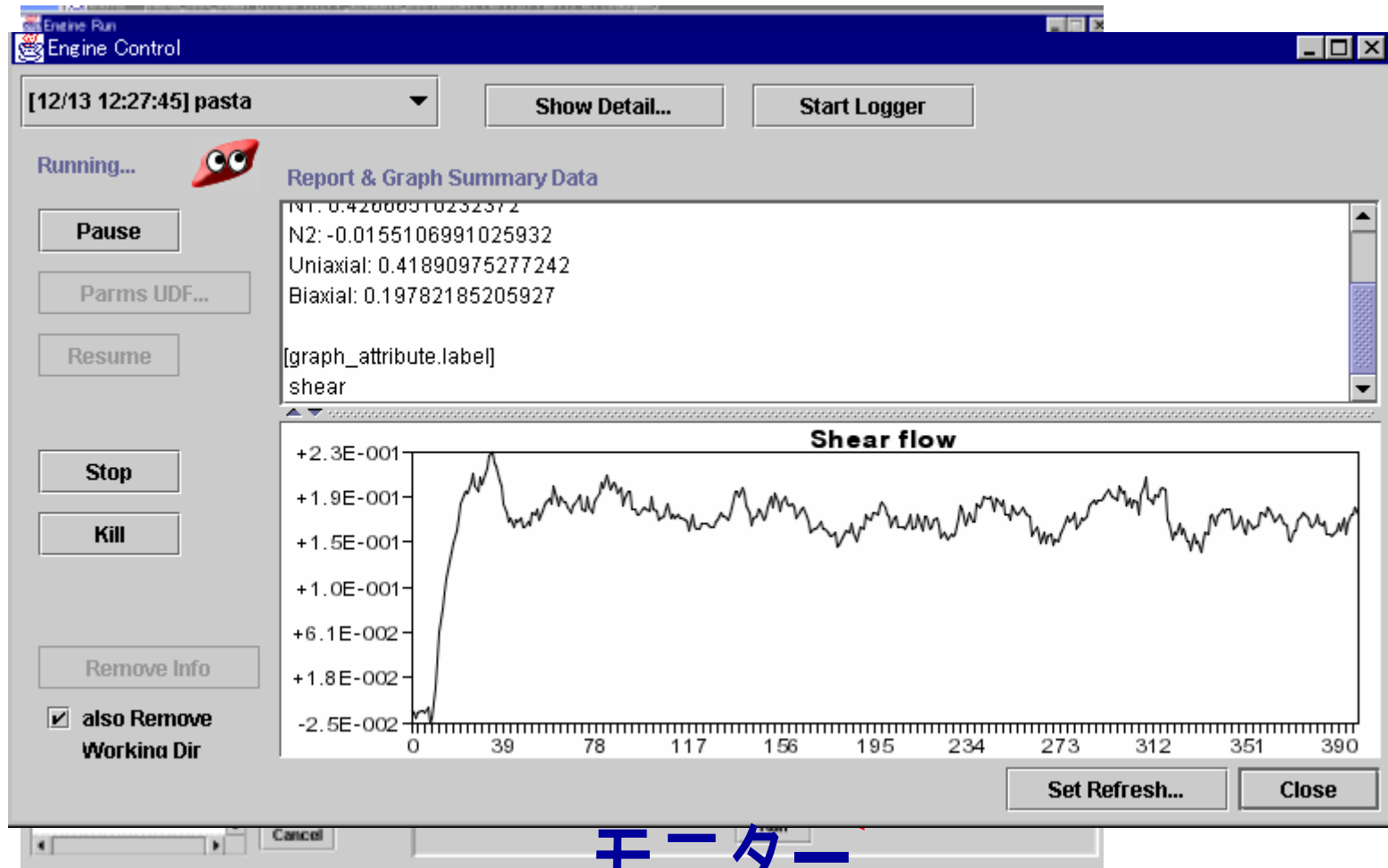
IntervalStep: 出力ステップ幅

# FORK (PASTAのサポートツール)

FORKはPASTAの入力UDFを作成するツールである。



# GOURMET上でPASTAを実行する

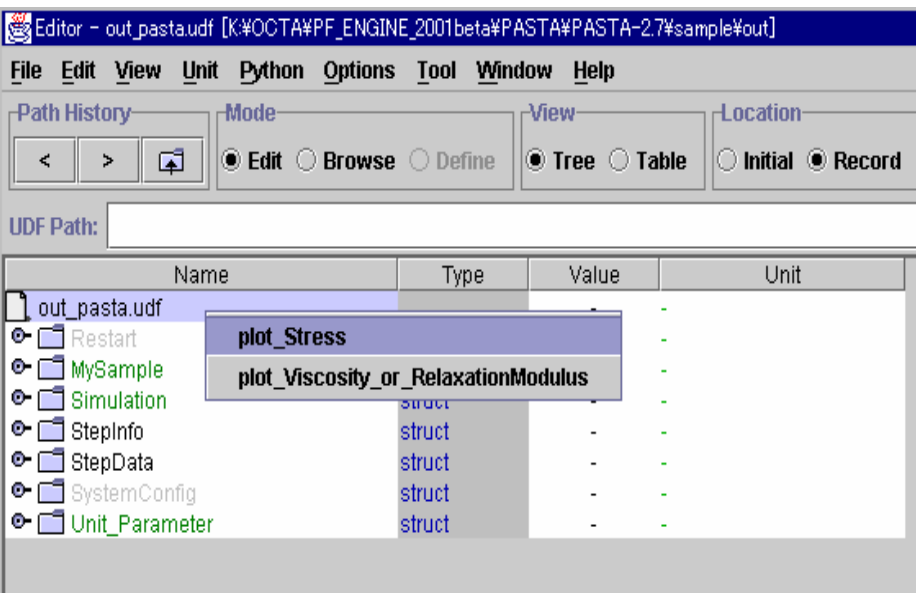


モニター  
エンジン実行画面

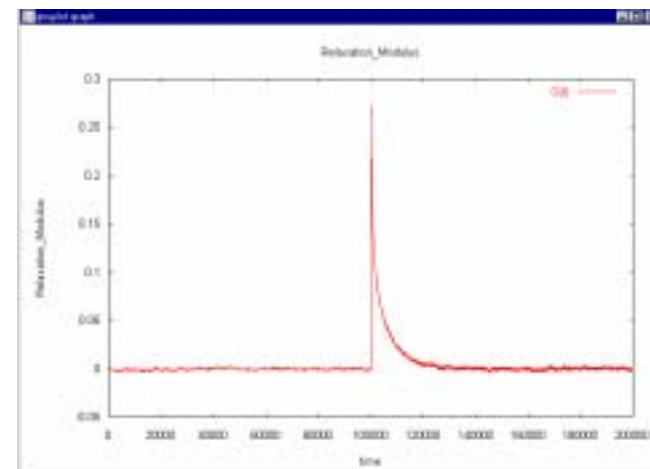


# GOURMETで出力結果を解析する

- “Action”、Pythonスクリプト、他のツールによる
  - せん断粘度、伸張粘度、緩和弾性率  $G'(\quad)$ ,  $G''(\quad)$ , etc....



instant plot  
by Gnuplot

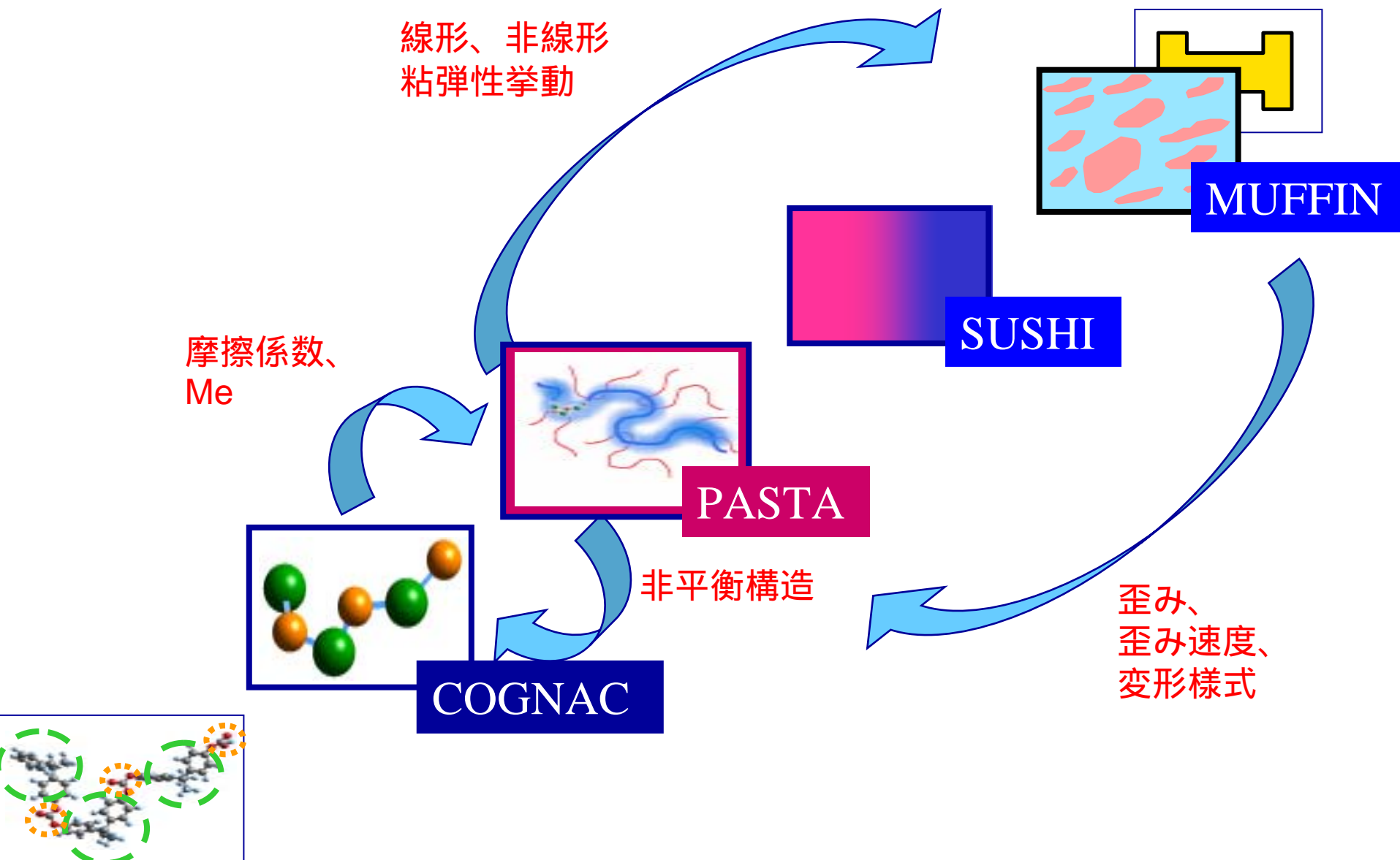


Actionの例 (plot\_stress)

2002.3.4

# PASTA: 他のスケールとの連携

OCTA



# 結論

## PASTA

- **新しい統計シミュレーション法  
管模型**
  - + contour length fluctuation
  - + constraint renewal
- **以下の多くの問題に適用可能  
単分散/多分散の線形/星形高分子の  
線形/非線形レオロジー**
- **GOURMET上での容易な操作**

# PASTA開発者

- 理論、プログラム

滝本淳一助教授  
(名古屋大学)

- 検証

田崎弘恭  
(JCII, 土井プロ)

- GOURMETとの結合、FORK

庄司達也  
(JCII, 土井プロ)

## *Acknowledgements*

**This work is supported by the national project, which has been entrusted to the Japan Chemical Innovation Institute (JCII) by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) under MITI's Program for the Scientific Technology Development for Industries that Creates New Industries.**