

# DPD シミュレーションによる 動的ネットワークの緩和挙動の検討

佐々木裕、荒井規允

東亞合成、近畿大学

December 9, 2016

# Outline

## 1 はじめに

- 背景
- 超分子ネットワークのモデル化
- オブジェクティブ

## 2 シミュレーション

- DPD シミュレーション
- 評価について
- 検討内容

## 3 評価結果

- DPD シミュレーションによるネットワーク構造
- 動的ネットワークのダイナミクス特性の評価
- その他の事項

# 背景

## 「ソフトマター研究の深化」

- ▶ 内部自由度の高さを利用した階層的な構造設計の検討
- ▶ ソフトマターの特徴である柔らかさ + 新規機能
- ▶ 力学特性の付与には**ネットワーク構造**が必要
  - ▶ 「マクロ特性」 ← 多段にわたる階層構造 → 「ミクロ構造」
  - ▶ ネットワーク構造の空間的な不均一（架橋密度揺らぎ）

# 背景

## 「ソフトマター研究の深化」

- ▶ 内部自由度の高さを利用した階層的な構造設計の検討
- ▶ ソフトマターの特徴である柔らかさ + 新規機能
- ▶ 力学特性の付与には**ネットワーク構造**が必要
  - ▶ 「マクロ特性」 ← 多段にわたる階層構造 → 「ミクロ構造」
  - ▶ ネットワーク構造の空間的な不均一（架橋密度揺らぎ）

## 超分子ネットワーク

- ▶ 「繋ぎ替え可能な非共有結合」  
水素結合、疎水性相互作用、静電相互作用、等々…
- ▶ 自己組織化した超分子ネットワーク

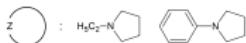
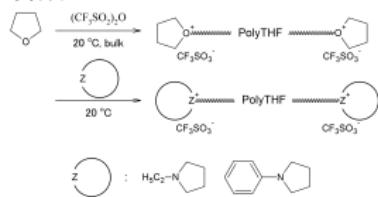
# テレケリックアイオノマーの検討結果

ESA-CF 法 (Electrostatic Self-assembly and Covalent Fixation)  
による超分子ネットワーク

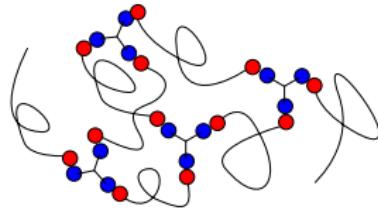
Y. Tezuka, E.J. Goethals, European Polymer Journal, 991, 1982

テレケリックアイオノマーの

合成



ネットワークイメージ



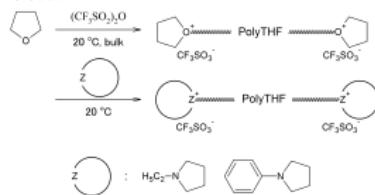
# テレケリックアイオノマーの検討結果

# ESA-CF 法 (Electrostatic Self-assembly and Covalent Fixation) による超分子ネットワーク

Y. Tezuka, E.J. Goethals, European Polymer Journal, 991, 1982

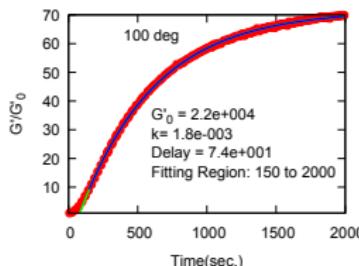
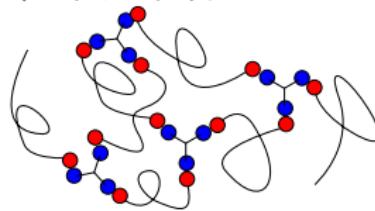
テレケリックアイオノマーの  
レオメータで、温度ジャンプ  
により反応性を評価

合成



- ▶ 疑一次反応で架橋反応を記述可能
  - ▶ 付加反応は反応律速
  - ▶ 塩構造の末端基がクラスターを形成？

## ネットワークイメージ



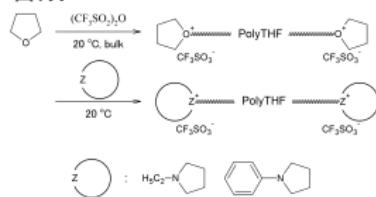
# テレケリックアイオノマーの検討結果

## ESA-CF 法 (Electrostatic Self-assembly and Covalent Fixation) による超分子ネットワーク

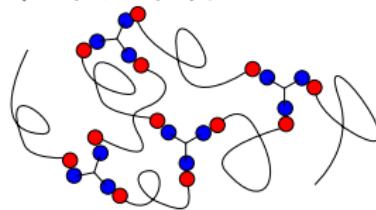
Y. Tezuka, E.J. Goethals, European Polymer Journal, 991, 1982

テレケリックアイオノマーの レオメータで、温度ジャンプ 形成ネットワークの力学特性  
により反応性を評価

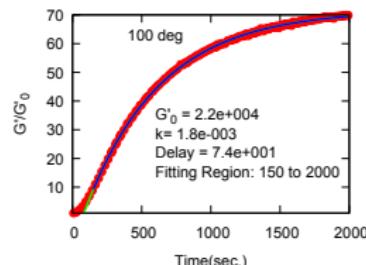
### 合成



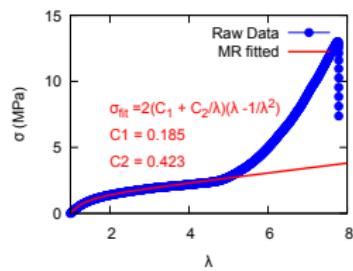
### ネットワークイメージ



- ▶ 疑一次反応で架橋反応を記述可能
- ▶ 付加反応は反応律速
- ▶ 塩構造の末端基がクラスタを形成？



- ▶ 古典ゴム理論で、伸長特性を記述可能
- ▶ C2 の寄与が比較的大きい
- ▶ 伸び切り効果が顕著



# 超分子ネットワークのモデル化

超分子ネットワークの特徴的な構造をモデル化

- ▶ 直鎖上の粗視化ポリマーを設定
  - ▶ 両末端に相互作用する化学種をセグメントとして設定
  - ▶ セグメント間に適正な相互作用パラメタを設定  
→ 引力 or 斥力
  - ▶ 末端セグメントが偏析したクラスタを形成
- ▶ クラスタを介したネットワークモデルを得る

# 超分子ネットワークのモデル化

超分子ネットワークの特徴的な構造をモデル化

- ▶ 直鎖上の粗視化ポリマーを設定
  - ▶ 両末端に相互作用する化学種をセグメントとして設定
  - ▶ セグメント間に適正な相互作用パラメタを設定  
→ 引力 or 斥力
  - ▶ 末端セグメントが偏析したクラスタを形成
- ▶ クラスタを介したネットワークモデルを得る

もっとも単純なモデル

- ▶ トリブロックポリマー
- ▶ BCC 構造によるネットワークの形成

# オブジェクティブ

テレケリックアイオノマーによるネットワークのモデル  
トリプロックポリマーを採用し、DPD シミュレーションにより動的なネットワークの検討を行った。

# オブジェクティブ

テレケリックアイオノマーによるネットワークのモデル  
トリプロックポリマーを採用し、DPD シミュレーションにより動的なネットワークの検討を行った。

## 具体的な検討内容

### 1. クラスタ評価

クラスタの可視化、統計的評価

### 2. 緩和時間評価

偏析したクラスタを介した動的ネットワーク構造の特徴  
時間として応力緩和関数  $G(t)$  からの終端緩和を考え、ミクロな構造に起因した以下の二つの緩和時間と比較。

- ▶ ポリマー鎖の末端間ベクトルの自己相関
- ▶ 末端セグメントの時空相関関数のセルフパート  $G_s(r, t)$

# シミュレーション

# DPD 法で働く三つの力と相互作用パラメタ $a_{ij}$

## 粒子に働く三つの力

保存力  $\mathbf{F}_{ij}^C$ 、 散逸力  $\mathbf{F}_{ij}^D$ 、 ランダム力  $\mathbf{F}_{ij}^R$

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R)$$

## 粒子間相互作用を表すパラメタ $a_{ij}$

$$\mathbf{F}_{ij}^C = a_{ij} w^C(|\mathbf{r}_{ij}|) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|} \quad (|\mathbf{r}_{ij}| < r_c)$$

なお、 $\mathbf{r}_{ij} (= \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  は粒子間距離、 $w^C(|\mathbf{r}_{ij}|)$  は粒子間距離に応じた重み関数であり、 $r_c$  はカットオフ距離を表す。

# 相互作用パラメタ $a_{ij}$ と $\chi$ パラメタ

## 相互作用パラメタ $a_{ij}$ と斥力

- ▶ 同種ビーズ間の  $a_{ii}$  は 25 (密度  $\rho = 3$  の場合)。
- ▶ 異種粒子間の斥力は、 $a_{ij}$  の増分  $\Delta a$  で表現。

# 相互作用パラメタ $a_{ij}$ と $\chi$ パラメタ

## 相互作用パラメタ $a_{ij}$ と斥力

- ▶ 同種ビーズ間の  $a_{ii}$  は 25 (密度  $\rho = 3$  の場合)。
- ▶ 異種粒子間の斥力は、 $a_{ij}$  の増分  $\Delta a$  で表現。

## $\chi$ パラメタとの相関

フローリー・ハギンス格子モデルにおける  $\chi$  パラメタとは、下式の相関が報告されている。

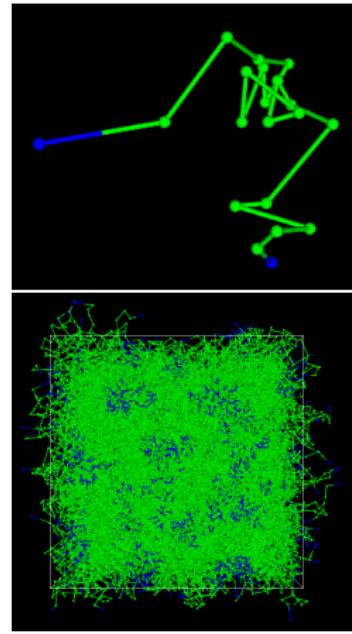
$$\frac{\chi N k_B T}{\Delta a} = (0.306 \pm 0.003)N$$

なお、 $N$  はセグメント数を表している。

# DPD シミュレーション

OCTA 上の Cognac により、DPD シミュレーションを実施。  
シミュレーション条件

- ▶ 密度  $\rho = 3$
- ▶ A1B18A1 トリブロックポリマー  
1200 本 (ビーズ数 : 24,000)
- ▶ システムサイズ  $20 \times 20 \times 20$
- ▶ A, B ビーズ間に斥力を設定  
 $a_{AB} = 25, 40, 50, 60, 70, 80$
- ▶ ジブロックポリマー換算では、  
 $\chi N \simeq 0 \sim 170$  程度に対応



# 評価について

## ▶ 応力緩和関数

応力ゆらぎの自己相関関数から、Green-Kubo の表式により算出。

## ▶ クラスタの評価

Stillinger クラスタとして評価。

## ▶ 末端間ベクトルの自己相関

末端間ベクトルの自己相関を評価し、その構造緩和を評価。

## ▶ 時空相関関数

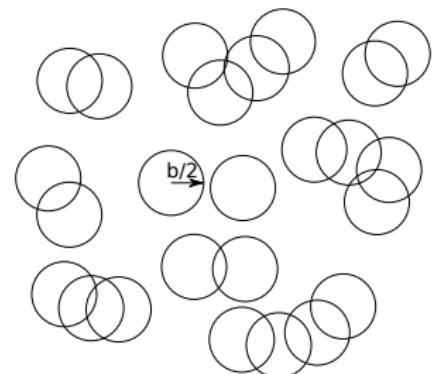
時空相関関数のセルフパート  $G_s(\mathbf{r}, t)$  を算出し、その時間変化からクラスタ内のセグメントのダイナミクスを評価

# クラスタの評価

以下に示した考え方で、クラスタの評価を行った。

- ▶ Stillinger クラスタとして評価。

- ▶ 判定距離  $b$  以下の時、  
同一クラスタと判定
- ▶ 右図の場合、  
4 個のクラスタ : 3  
3 個のクラスタ : 1  
2 個のクラスタ : 4  
1 個のクラスタ : 2



Stillinger クラスタの  
考え方

- ▶ 各タイムステップで評価
- ▶ ループ/ブリッジ判定
  - ▶ 同一クラスタに両端が  
属すかどうかで判定。

# 時空相関関数（あるいは、van Hove 関数）

## 時空相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ の定義

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle$$

## self part と distinct part

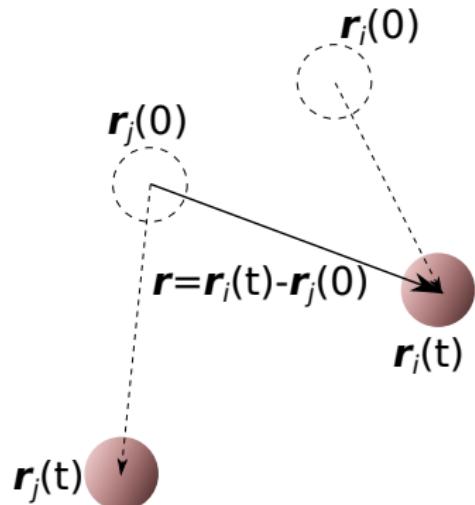
$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t)$$

自分自身との相関である self part:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle$$

異なる粒子間の相関だけの distinct part:

$$G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle$$



粒子の移動のイメージ  
 $\mathbf{r}_i(0) \rightarrow \mathbf{r}_i(t)$  へと移動

# self part: $G_s(\mathbf{r}, t)$ によるクラスタの評価

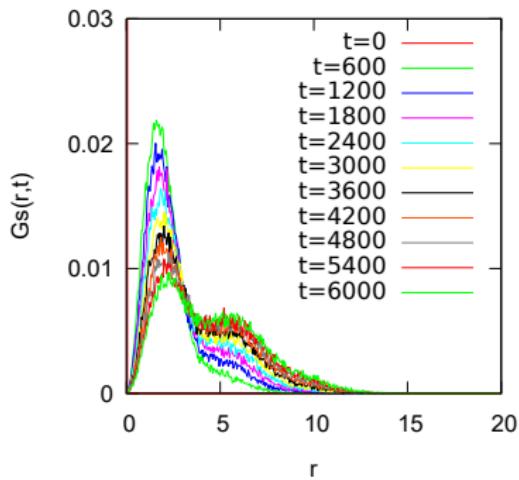
## $G_s(\mathbf{r}, t)$ の特性

- ▶ 全空間で積分すれば 1
- ▶  $t = 0$  で、デルタ関数
- ▶ 時間経過に伴う空間的な広がりを評価可能

# self part: $G_s(\mathbf{r}, t)$ によるクラスタの評価

## $G_s(\mathbf{r}, t)$ の特性

- ▶ 全空間で積分すれば 1
- ▶  $t = 0$  で、デルタ関数
- ▶ 時間経過に伴う空間的な広がりを評価可能



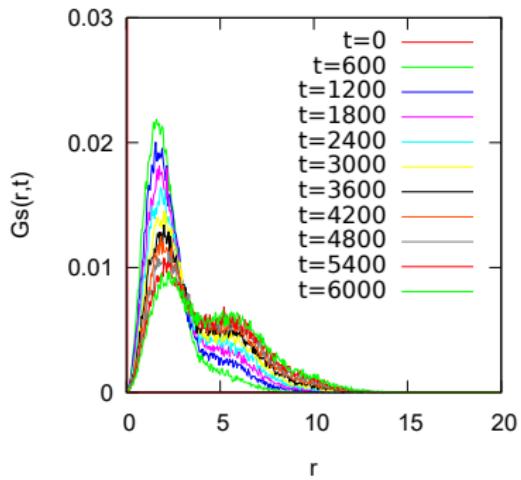
# self part: $G_s(\mathbf{r}, t)$ によるクラスタの評価

## $G_s(\mathbf{r}, t)$ の特性

- ▶ 全空間で積分すれば 1
- ▶  $t = 0$  で、デルタ関数
- ▶ 時間経過に伴う空間的な広がりを評価可能

## クラスタ内の評価

クラスタ空間からのセグメント脱離の評価



# 検討内容

- ▶ DPD シミュレーションによるネットワーク構造
  - ▶ トリブロックポリマーのミクロ相分離構造
  - ▶ 末端セグメントの可視化と統計量の評価
- ▶ 動的ネットワークのダイナミクス特性の評価
  - ▶ 応力の自己相関からの応力緩和関数
  - ▶ 他の緩和時間
    - ▶ 末端間ベクトルの自己相関関数を用いたポリマー鎖の緩和
    - ▶ クラスターからの脱離に基づく緩和を時空相関関数により評価
- ▶ その他の評価

# 評価結果

# DPD シミュレーションによる ネットワーク構造

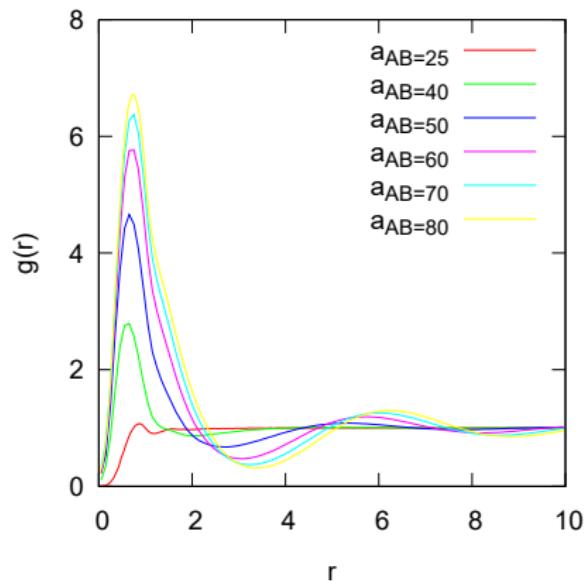
# 末端セグメントの偏析

末端のセグメントだけを可視化した描像。

# 末端セグメントの動径分布関数

末端の A セグメントの動径分布関数  $g(r)$  を示した。

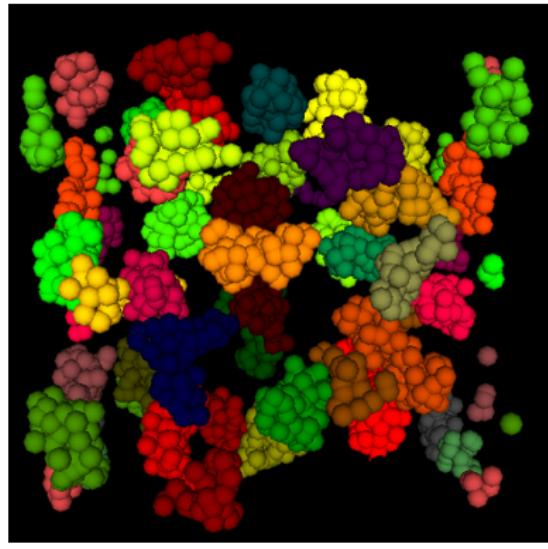
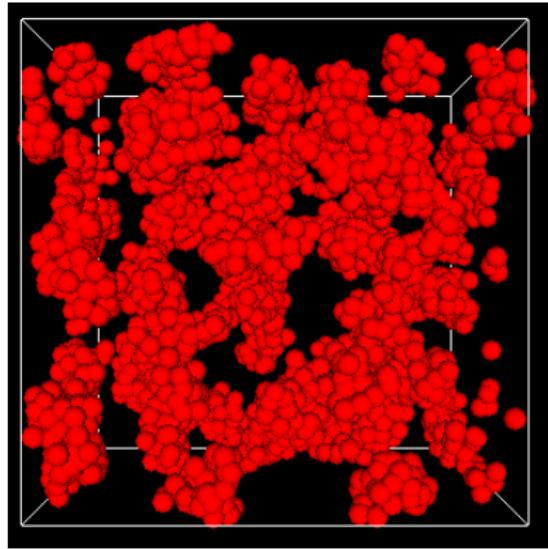
- ▶ 相互作用パラメタ  $a_{AB}$  の上昇に伴い、クラスタ中の偏析が増大。
- ▶ 斥力の無い  $a_{AB} = 25$  で、 $r \simeq 1.2$  において極小値を示した。
- ▶ Stillinger クラスタの判定距離  $b$  としてこの極小値を用いた。



A セグメントの  $g(r)$

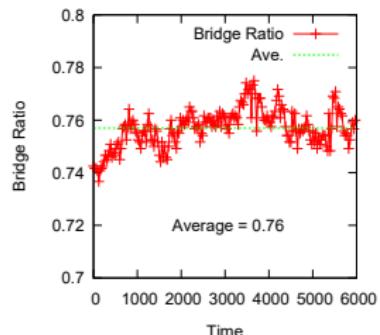
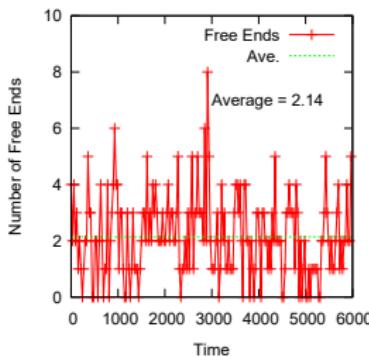
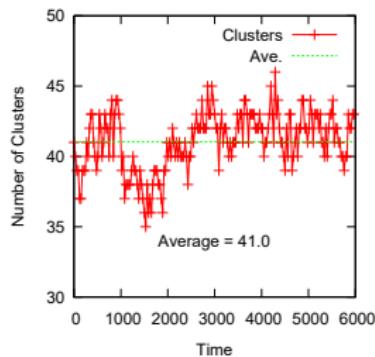
# 末端セグメントの偏析

$b = 1.2$  として、Stillinger クラスタの判定を行い、異なるクラスタごとに色を塗り分け。



# クラスタのダイナミクス

クラスタ数、フリーセグメント、ブリッジ比の時間変化。  
( $a_{AB} = 80$ 、末端セグメント数は、 $1200 \times 2 = 2400$  )



$a_{AB}$	Num. of Clusters	Num. of Free Ends	Bridge Ratio
50	107	53	0.77
60	61	16	0.77
70	46	5.4	0.76
80	41	2.1	0.76

# クラスタの平均半径の見積もり

クラスタ数の平均  $\overline{N_{cl}}$  から、クラスタの平均体積  $\overline{V_{cl}}$  は以下のように見積もれ、

$$\overline{V_{cl}} = \frac{1}{3} \times \frac{2400}{\overline{N_{cl}}}$$

さらに、球を仮定したクラスタの平均半径  $\overline{r_{cl}}$  は、

$$\overline{V_{cl}} = \frac{4\pi}{3} \overline{r_{cl}}^3$$

$a_{AB}$	$\overline{N_{cl}}$	$\overline{V_{cl}}$	$\overline{r_{cl}}$
50	107	7.5	1.2
60	61	13.1	1.5
70	46	17.4	1.6
80	41	19.5	1.7

# 動的ネットワークの ダイナミクス特性の評価

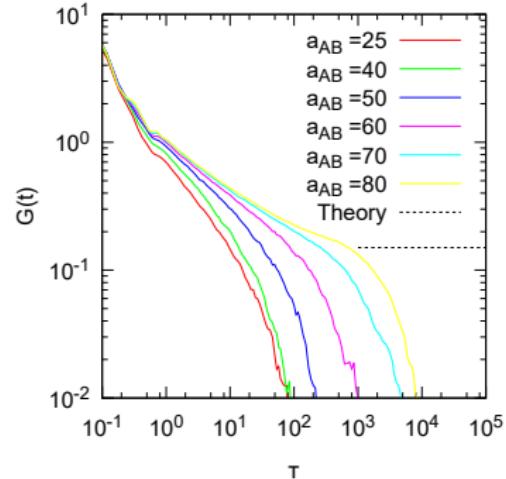
# 応力緩和関数

応力ゆらぎの自己相関関数から、  
以下に示した Green-Kubo 公式に  
より、応力緩和関数  $G(t)$  を得た。

$$G(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \sigma(t) \sigma(0) \rangle$$

図中には、古典ゴム弾性理論に基  
づき導出された弾性率の理論値を  
示した。

$$G = \nu k_B T$$



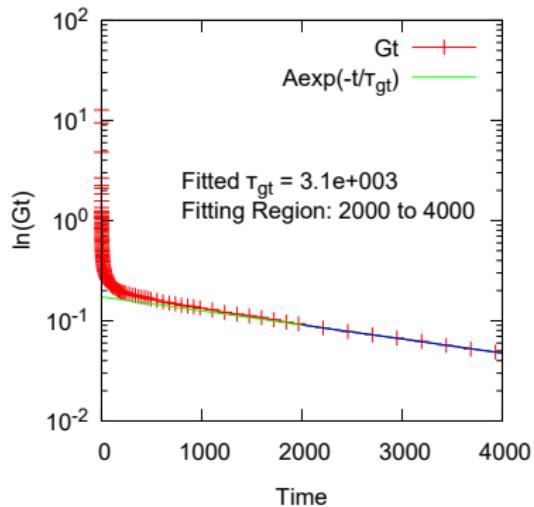
異なる相互作用パラメタで  
の応力緩和関数  $G(t)$

# 応力緩和からの終端緩和時間

応力緩和関数  $G(t)$  の長時間領域を片対数プロットすることにより、流動に伴う終端緩和の緩和時間  $\tau_{gt}$  を見積もることができる。

## 終端緩和時間

$$\tau_{gt} \simeq 3100 \quad (a_{AB} = 80)$$



$a_{AB} = 80$  の応力緩和関数

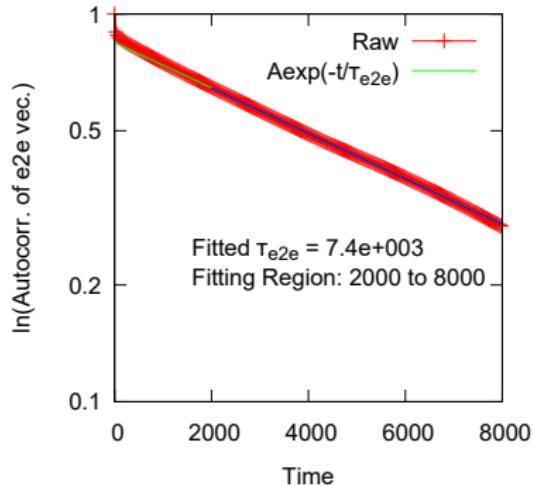
# 末端間ベクトルの自己相関関数

ポリマー鎖の末端間ベクトルの自己相関関数を片対数プロットすることにより、ポリマー鎖の変形及び回転に伴う緩和時間を  $\tau_{e2e} = 7400$  と見積った。

終端緩和時間  $\tau_{gt}$  の約二倍となり、良好な相関が確認できた。

## 緩和時間の比較

$$\tau_{e2e} \simeq 2 \times \tau_{gt} (= 3100)$$



## 末端間ベクトルの自己相関 関数 ( $a_{AB} = 80$ )

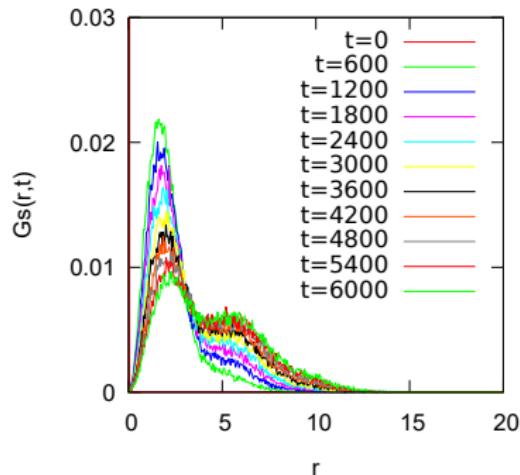
# クラスタからの脱離の評価

A セグメントの時空相関関数のセルフパート  $G_s(\mathbf{r}, t)$  を評価した。

$t = 0$ において  $\mathbf{r} = 0$  に立っていた  $\delta$  関数が、時間の経過に伴い、**空間的になまされていく過程**が確認できる。

## 脱離の評価

$G_s(\mathbf{r}, t)$  をクラスタが占めるであろう空間領域で積分し、その時間変化をモニタする。



$$G_s(\mathbf{r}, t)$$
  
 $a_{AB} = 80$

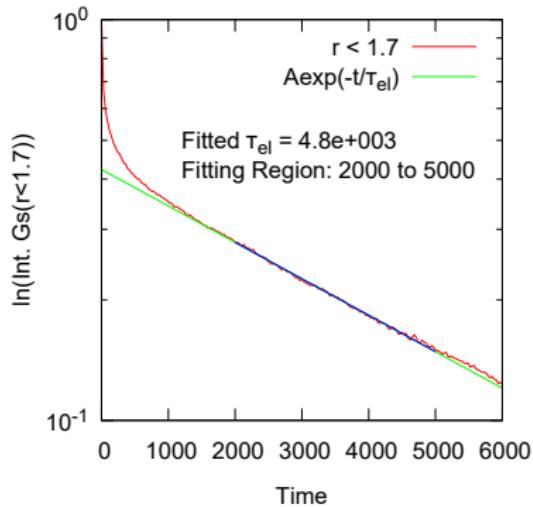
# クラスタからの脱離の評価

クラスタ評価から求めたクラスタ半径  $\overline{r_{cl}}$  を指標と考え、各時刻において、 $G_s(r, t)$  をその空間領域で積分した。片対数プロットにより、クラスタからのセグメント脱離の緩和時間  $\tau_{el}$  を見積もった。

## 脱離の緩和時間

$$\tau_{el} \simeq 4800 \quad (a_{AB} = 80)$$

終端緩和時間  $\tau_{gt} = 3100$  との相関が確認できた。



$r < \overline{r_{cl}} = 1.7$  で積分  
( $a_{AB} = 80$ )

# 各種緩和時間の比較

ここまで求めた、各種緩和時間を一覧として以下に示した。

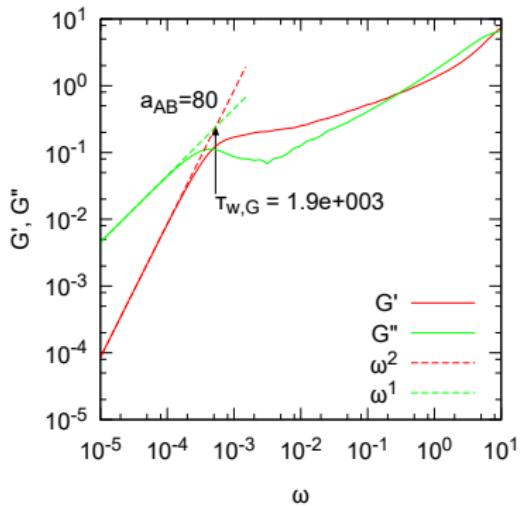
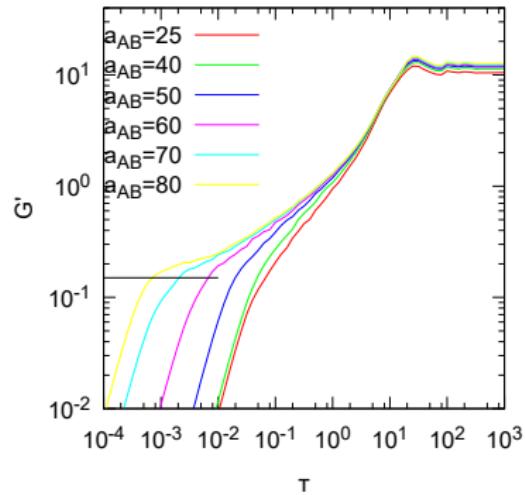
- ▶ 応力緩和関数から求めた終端緩和  $\tau_{gt}$
- ▶ ポリマー鎖の変形及び回転に伴う緩和時間  $\tau_{e2e}$
- ▶ クラスタからのセグメント脱離の緩和時間  $\tau_{el}$

$a_{AB}$	$\tau_{gt}$	$\tau_{e2e}$	$\tau_{el}$
50	54	170	120
60	260	680	540
70	1000	2300	1700
80	3100	7400	4800

# その他の事項

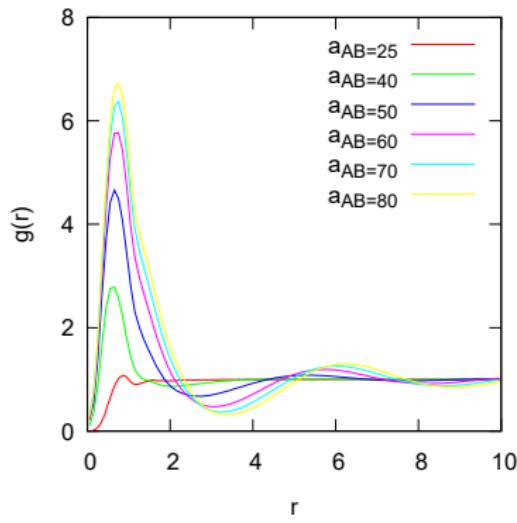
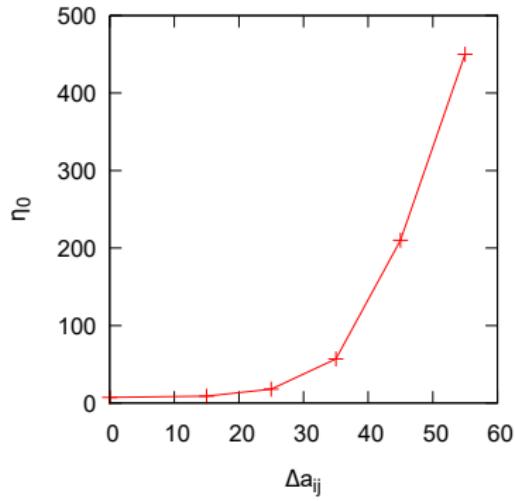
# 貯蔵及び損失弾性率

応力緩和関数をフーリエ積分することにより、複素弾性率を得た。

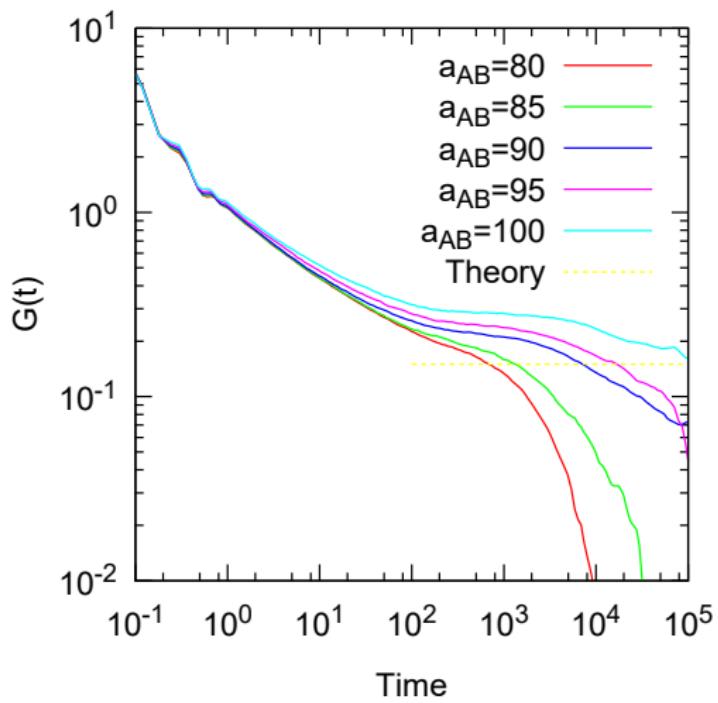


# 粘度と末端セグメントの動径分布関数

応力緩和関数より得たゼロずり粘度と、その際の動径分布関数を以下に合わせて示した。



# より強い相互作用でのラバープラトー



# おわりに

動的な超分子ネットワークのモデル化を目的として、トリブロックポリマーの形成するネットワークのダイナミクスについて検討を行った。

## 1. クラスタ評価

- ▶ 末端セグメントの形成するクラスタの可視化
- ▶ クラスタ構造の統計的な評価

## 2. 緩和時間評価

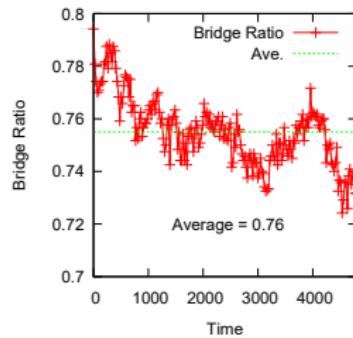
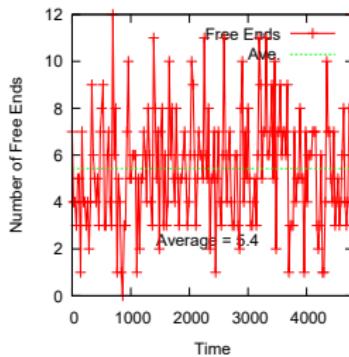
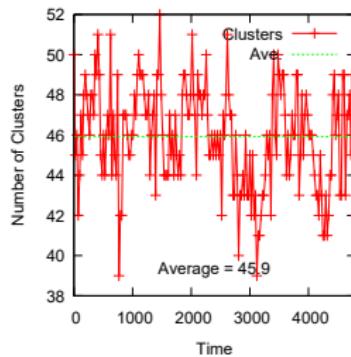
動的ネットワーク構造の特徴時間である終端緩和と、ミクロな構造に起因した以下の緩和時間との相関を確認。

- ▶ ポリマー鎖の末端間ベクトルの自己相関
- ▶ 末端ビーズの時空相関関数のセルフパート  $G_s(r, t)$

# 補足データ

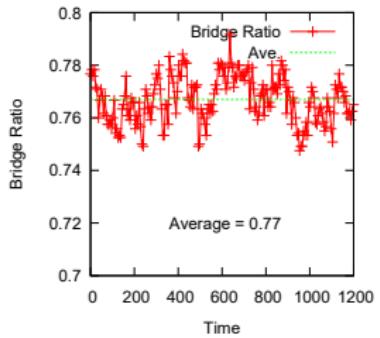
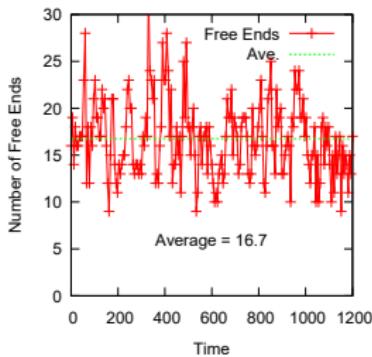
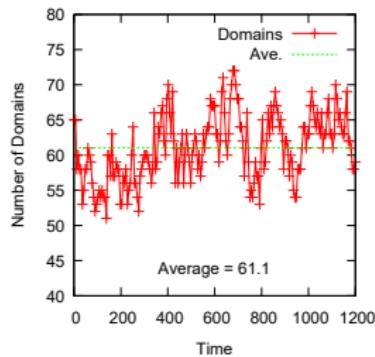
# クラスタのダイナミクス $a_{AB} = 70$

クラスタ数、フリーセグメント、ブリッジ比の時間変化。  
(末端セグメント数は、 $1200 \times 2 = 2400$  )



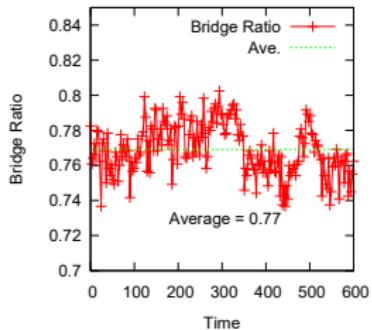
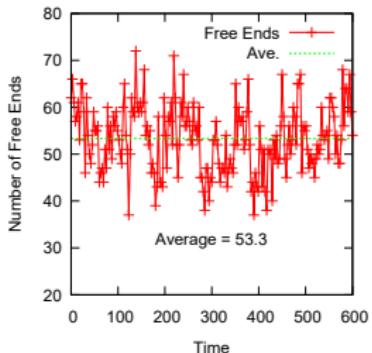
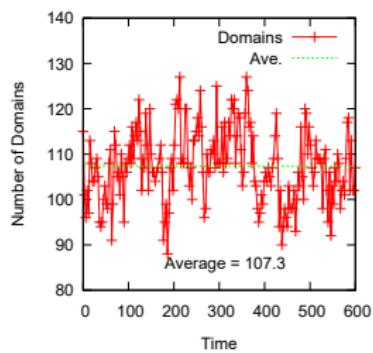
# クラスタのダイナミクス $a_{AB} = 60$

クラスタ数、フリーセグメント、ブリッジ比の時間変化。  
(末端セグメント数は、 $1200 \times 2 = 2400$  )

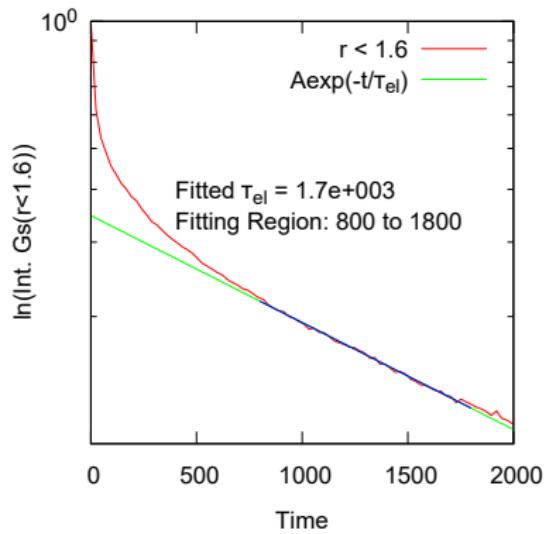
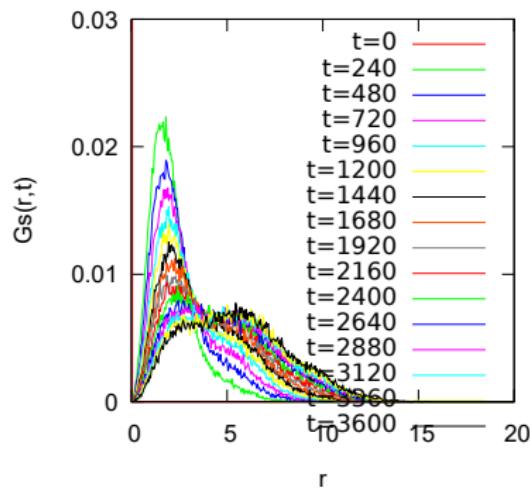


# クラスタのダイナミクス $a_{AB} = 50$

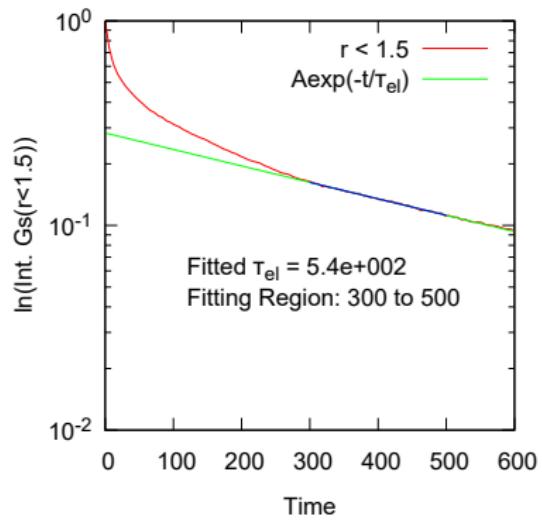
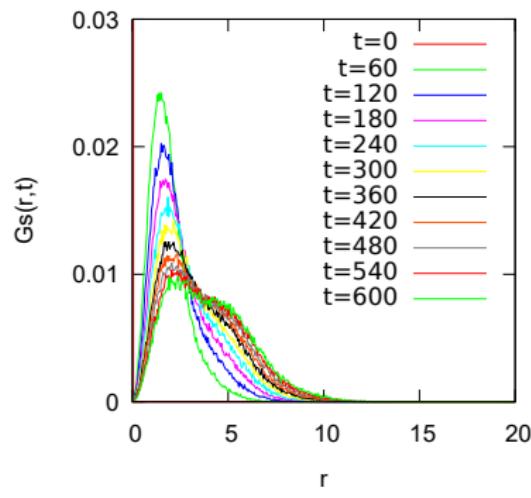
クラスタ数、フリーセグメント、ブリッジ比の時間変化。  
(末端セグメント数は、 $1200 \times 2 = 2400$  )



# $G_s(r, t)$ for $a_{AB} = 70$



# $G_s(r, t)$ for $a_{AB} = 60$



# $G_s(r, t)$ for $a_{AB} = 50$

$a_{AB} = 50$ としたときには、これ以上に強い相互作用の際に見られていた遷移する先のピークが見られなかった。これは、最近接に相当するクラスタが明確には存在しないことをあらわしているのではないだろうか。確かに動径分布関数においても、明確なピークはないようにも見える。

