

粗視化分子動力学シミュレーションによる環状高分子とその同族体のレオロジーの研究
Coarse-grained molecular dynamics simulation study for rheological properties of
ring polymers and those derivatives

京都大学化学研究所 複合基盤化学研究系 分子レオロジー分野 佐藤 健

研究成果概要

線状／分岐／環状などの高分子の分子構造が力学特性と関係することは古くから知られており、分子構造の変化に伴う物性の変化に関する多くの研究が行われてきた。特に、環状の高分子について、合成や解析技術の発展により、環状高分子やその同族体を合成し、それらを単分散試料として分離することが可能になった。このような背景から、近年ではそれらの分子を対象として、分子形状に由来する力学物性(レオロジー)の研究が行われている。分子構造と物性の関係に対する新しい知見を獲得するために、例えば、環状鎖に線状鎖の片末端が繋がったおたまじゃくし型高分子の線形レオロジー特性が調べられ、環状高分子のみの系には見られない遅い緩和が確認された[1]。その一方、合成と精製にかかるコストの大きさから、非線形のレオロジーに関する実験研究例がほとんどない。本研究では、粗視化分子動力学(CGMD)シミュレーションによって、おたまじゃくし型高分子系のレオロジー特性を調べ、この系の特徴的な分子のダイナミクスの詳細を明らかにすることを目指した。

本研究では、高分子のCGMDシミュレーションの標準モデルであるKremer-Grestモデル[2]を用いた計算を、汎用MDシミュレータであるLAMMPSにより行った。環状部のトポロジーが変わらないように系を作成し、系を平衡化するために静置下で長時間計算を行った。その後、レオロジー的性質を特徴付けるいくつかの物理量を計算した。ここでは、平衡状態の応力の時間相関関数から緩和弾性率 $G(t)$ を、およびせん断／一軸伸長／二軸伸長の各種流動下において定義される粘度を調べた。その結果、おたまじゃくし型高分子における線状鎖部を長くすると、 $G(t)$ に特徴的な平坦部が見られた。これは、先行研究で報告された実験の結果[1]と定性的に一致する。また、非線形レオロジーの検討では、せん断流動下においては線状鎖に見られる一般的な挙動が観察された。一方で、一軸／二軸伸長流動下では粘度が定常状態に至る前にオーバーシュートをする特徴的な挙動を確認した。この特徴的な結果は、線状鎖／環状鎖の混合系で確認された挙動[3]と類似しており、系内に線状鎖と環状鎖が存在する際に見られる現象であることを示唆している。今後は、観察されたレオロジー挙動に対して分子レベルでの詳細な解析を行い、論文化を進める予定である。

参考文献

- [1] Y. Doi *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 3140 (2015).
- [2] K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057 (1990).
- [3] T. Murashima *et al.*, *Macromolecules*, **54**, 7210, (2021).