

## 高分子のからみあいと分子シミュレーション

名古屋大学ナショナルコンポジットセンター  
増淵雄一 mas@nuap.nagoya-u.ac.jp

### 概要

高分子に特有のからみあい現象について、まず実験的に観察される事実を簡単に紹介する。続いて分子シミュレーションの立場で扱う方法論について現状を紹介する。

キーワード：高分子，ダイナミクス，レオロジー，からみあい，粗視化モデル，管模型

### 1. 高分子のからみあいとはなにか？

高分子とは、ひも状の構造をもち分子量が概ね 1 万以上の分子をいう。ひも状の巨大分子の様々な環境下でのブラウン運動が高分子材料の物性を決める。本稿では特に、「からみあい」状態にある高分子の運動を議論する。からみあい状態にある高分子液体は工学的に重要で、工業的に用いられるプラスチックなど、多くの高分子液体はからみあい状態で作られている。プラスチックの場合で言えば、非からみあい状態の融液を用いると固体状態での強度が十分でなく、また非からみあい状態ではフィルムなどの成形能が極端に悪い[1]。

高分子のからみあいとは、高分子鎖間の特定の相互作用や位置関係、あるいは幾何学的な構造、を示すものではない[2]。からみあいという言葉の印象から、高分子セグメント間の距離が小さくなって排除体積効果が強く働いたり、あるいはセグメントどうしが吸着したり、高分子が結び目を作ったりする様子を想像するかもしれない。確かにからみあいの分子論的なメカニズムとしてそれらが想定されることはある。しかし高分子ダイナミクス（あるいはレオロジー）で言われるからみあいは別の概念である。

からみあいは、実験事実に基づいて定義される、特定の条件を満たした高分子の濃厚溶液のダイナミクスの状態を表す言葉である。高分子の溶液で、分子量と濃度を変えていくと、一次構造によって決まる、ある臨界濃度/臨界分子量を超えたところで、高分子の運動が極端に遅くなる様子が観察される。この状態を“からみあい状態” (entangled state) と呼び、逆に臨界濃度、臨界分子量を超えない状態を“非からみあい状態” (unentangled state) と呼ぶ。例えば直鎖単分散の高分子のメルトで分子量  $M$  を変えて拡散定数  $D$  を調べると、分子量が低いとき (非からみあい状態) は  $D \propto M^{-1}$  の関係を示すが、ある臨界分子量  $M_c$  を超えると (からみあい状態)  $D \propto M^{-2.3}$  となり、分子量が大

きくなると何かの原因で分子運動に遅れが発生して質的な変化が起きることがわかる。このような変化は粘弾性緩和や誘電緩和の緩和時間、粘度、など、多数の動的な量に現れる。一方、からみあい状態と非からみあい状態の間で静的な性質 (動径分布関数) には違いがなく、例えば慣性半径の分子量依存性をとると転移はみられない。からみあい状態で高分子の運動を遅くしている機構はからみあいカップリング (entanglement coupling) またはからみあい相互作用と呼ばれ、その詳細は現在でも不明である。

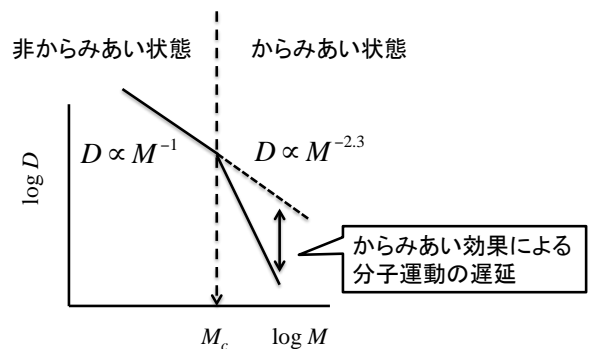


図1 拡散定数  $D$  の分子量  $M$  依存性に見られるからみあい状態と非からみあい状態

からみあいに掛かる高分子の運動には、高分子の一次構造によらない普遍性がある。たとえば、非からみあい状態とからみあい状態間の転移はポリエチレンから DNA まで多様な高分子について報告され、先に述べた拡散定数の分子量依存性も概ね化学種によらない[3]。高分子の運動を粘弾性スペクトルで解析すると、一次構造によって支配されるガラス転移よりも長い時間スケールにおいては、緩和スペクトル全体が一次構造によらず普遍的であることが示される[2,4]。すなわち、一次構造の影響は単位時間と単位長さ (言い換えると粗視化ユニットの摩擦と大きさ) に押し込んで考えることができる。また興味深いことに、高速流

動下や大変形下など、平衡状態から大きく外れるような条件下であっても、同じ普遍性が観察される場合がある[2].

少々蛇足気味であるが、上述の高分子ダイナミクスにおける普遍性こそが高分子における粗視化モデリングの妥当性を支えていることは銘記されるべきである。分子の化学的な詳細にこだわった計算の立場からは、粗視化モデリングは一種異様に見られることがある。しかし上述のように、化学的な詳細は少ないパラメーターに繰り込まれる実験事実から始めるならば、粗視化モデリングは全く妥当である。また逆に、粗視化モデリングを使う側は、実験事実の説明を怠るべきでない。

## 2. 高分子のからみあいと分子シミュレーション

からみあい相互作用の詳細は不明ではあるものの、分子シミュレーションでもからみあい状態にある高分子のダイナミクスを調べることは可能である[5]. 大きく分けて2つの方法がある。すなわち、1) 排除体積相互作用によって高分子鎖どうしが互いにすり抜けないようにする、2) からみあいによる分子運動の変質を導入する(からみあいのモデル化)、である。以下でそれぞれについて述べる。

### 2.1 排除体積による方法

全原子分子動力学法に代表されるような原子間相互作用によって高分子鎖どうしが互いにすり抜けない方法を用いれば、からみあいは再現される。しかし、からみあいは分子量がかなり大きくないと(例えばポリエチレンでも2000以上)現れない。さらに深刻なことに、からみあい効果によって分子運動が遅くなるため、長時間の計算を実施する必要がある。このような計算コスト上の問題から、全原子分子動力学法によってからみあい状態のシミュレーションが行われた例はこれまで存在していない。United-atom モデルによる計算は2000年代から報告がはじまった。例えばHarmandarisら[6]によって定量的な報告がなされている。高速流動下での計算[7]も報告例がある。

歴史的にはもっと簡単な、ビーズスプリングモデル(森田先生の総説を参照)による計算が最初であった。まずBaumgärtnerとBinder[8]が、分子間のすり抜けを許さないbond-fluctuation法を用いたモンテカルロシミュレーションによって、からみあい状態を最初に報告した。後にKremerとGrest[9]が、排除体積相互作用を付与したビーズス

プリングモデルによる分子動力学シミュレーションで、高分子のメルトを模したモデルにおいて分子量をかえたときに非からみあい状態とからみあい状態の両方を再現することを報告した。ビーズスプリングモデルによるシミュレーションは、実験的に観察されている粘弾性スペクトルを再現できることも報告されている[10].

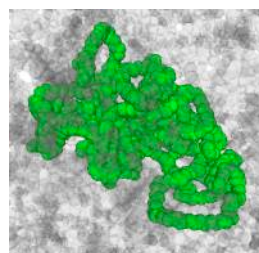


図2 からみあい状態にあるビーズスプリングモデルのスナップショット

高分子の遅い運動を再現するために、さらに粗視化を進めたモデルを導入することは自然な考えではあるが、簡単ではない。たとえばDPDシミュレーションでは非からみあい状態は良好に再現されるものの、分子量を上げてからみあい状態が現れない[11]. DPDシミュレーションでは、形態分布関数を粗視化前のモデルと一致させる必要がある。このために相互作用をソフトにし、分子間に重なりあいを許さざるを得ない。このソフトな相互作用が、高分子どうしのすり抜けを起こし、からみあい状態の再現を阻む。

分子間のすり抜けが問題であるなら、粒子間の相互作用に頼る必要はなく、別の方法でもすり抜けさえ規制すればからみあい効果は出るはずである。このような考えの元、粗視化されたビーズスプリングモデルにおいて、ビーズ間ではなくボンド間に相互作用を考えてすり抜けを抑止する方法がある。たとえばDPDにボンド間反発力(SRP)と呼ばれる、すり抜けを抑止する相互作用を付与するとからみあい状態が現れる[12]との報告がある。また、ビーズ間には相互作用が一切ない幽霊鎖において、ボンド間のすり抜けを幾何学的に検知して抑止する方法(TWENTE-ENTANGLEMENT, TWENTANGLEMENT)もある[13].

これらの、高分子間のすり抜けを抑止する方法は、いずれも高分子のからみあい状態を再現できる。しかし近年の計算科学技術の進歩を持ってしてもなお、計算のコストが大きい。

## 2.2 からみあいのモデル化による方法

からみあいによる分子運動の変質を再現するようなシミュレーション法をデザインすれば、計算コストを抑えて、からみあい状態にある高分子の運動を再現することが可能になる。統計力学的にまっとうな方法は、前節に述べた分子間のすり抜けを許さないシミュレーションで得られた分子運動から、適当な粗視化ユニットの易動度マトリックスを求めることである。(易動度マトリックスが求められれば Langevin 方程式や Focker-Plank 方程式で粗視化ユニットの動力学が計算できる。)このアプローチはいわゆる射影演算子法と呼ばれるもので、からみあい状態にある高分子にも少数ながら報告があるが、あまり進んでいない[14]。

現在主流なのは、(からみあいの詳細な記述をあきらめて) からみあいが分子運動に与える影響を天下り的に表現する立場である。

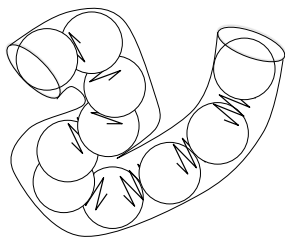


図3 管模型

天下りモデルの代表例は図3に示す管模型 (tube model) [15]で、相互作用がないビーズを線形バネで鎖状に繋いだビーズスプリングモデル (Rouse モデルと呼ばれる) を、空間に固定された管に閉じ込めたモデルである。この管が、からみあい状態にある分子が周囲の分子から受けている動的な束縛を表現する。すなわち、分子は自らの分子鎖に沿った方向の拡散だけが許され、それに垂直な方向には拡散できないと考える。この分子運動は、あたかも蛇が這いずり回る運動ようになるため、は虫類(reptile)からの造語で、レプテーション (reptation) と呼ばれる。管模型は Edwards[16]がゴムの弾性を表現するために最初に導入し、しばらく後に de Gennes[17]がからみあい状態にある高分子の運動を一部説明するために用いた。追って土井が高分子の運動と粘弾性を定式化した[18,19]。このような経緯から管模型は de Gennes-土井-Edwards モデルと呼ばれることもある。また土井による定式化は土井理論または土井-Edwards 理論と呼ばれている。

管模型では (内部にあるビーズスプリングモデ

ルのパラメーターに加えて) 管の径が系を特徴付けるパラメーターとなる (管の硬さを表す特徴長さは管の径と共通であるとする)。分子鎖が管の径より小さければ管は分子鎖の運動に影響しない。よって、実験でみられている非からみあい状態とからみあい状態を分ける臨界分子量、臨界濃度が管の径と関係すると考える。具体的には、臨界分子量  $M_c$  の約半分の分子量  $M_c/2$  をもつ分子の大きさが管の径に等しいとする。管径を  $M_c$  から求めてみると、管の径は隣接する分子との平均距離よりも10倍以上大きいことがわかる。図3を見ると管には一分子しかないが、実際のメルトではたくさんの分子がひしめき合っている状態で、それらのたくさんの分子との相互作用の結果として  $M_c$  という特徴的な分子量が得られている。

土井理論はからみあい状態にある高分子の運動をある程度説明する。特に、ひずみの大きなせん断変形下における、ひずみ-時間分離の機構、および弾性率のひずみに依存した低下 (ダンピング関数) を説明した[20]ことにより、広く受け入れられるようになった。しかし多くの場合には分子運動やレオロジーを定量予測することはできない。これは管模型による分子運動の記述が不十分であることを意味する。

管模型の範疇で分子運動の記述の精度を上げるために、多数の拡張が提案されている。土井により定式化された管模型では、1) 管の全長は変わらない、2) 管は動かず、中の分子が動いたときに末端のみで方向が変化する、の2つが仮定されている。このうち1については、中にある分子の伸縮 (contour length fluctuation : CLF) を付与する必要がある[21]。2については、周囲の分子の運動によって管が破壊される (管は周囲の分子によって形成されているので分子が動けば無くなる) 効果 (constraint release : CR) を考える必要がある[22]。CRについては流動によって分子の移動が促進される効果 (convective constraint release : CCR) も考える必要がある[23]。これらを考慮した拡張管模型は多数提案されている。ただし CLF, CR とも厳密に扱うことが困難であるため、定式化時の近似レベルや前提となる仮定が研究者によって様々に提案されている。例えば CLF は伸縮による緩和時間の理スケールだけを考えたもの[21]から、管内部のビーズスプリングモデルの伸縮モードをまともに取り入れたもの[24]、までである。CR においては表現の方法が大きく分けて3通りある。1) 管が2体の相互作用で形成されていると仮定し、

系全体の緩和関数を, CR を考えないときの各成分の緩和関数の積で表す double reptation[25,26], 2) 管が空間に固定されておらず周囲の分子の運動にあわせて Rouse 運動すると考える Rouse CR[22], 3) 管が周囲の分子が拡散するにつれて徐々に粗大化すると考える tube dilation[27], である. それぞれの表現法の中でさらに近似のレベルや仮定が異なり, 研究者によっては複数を組み合わせる場合すらある. 結局, CLF と CR のそれぞれに多様な表現法があり, CLF と CR の組み合わせ方も任意性があるため, 平衡状態の分子運動を表すだけでもたくさんの理論が乱立する状態になってしまった[28]. 現時点で CLF と CR の実装において緻密に取り扱われているのは (そのため予測精度も比較的高いのは), Likhtman-McLeish モデル[24] (直鎖単分散系の平衡状態でのダイナミクス), GLaMM モデル[29] (直鎖単分散系の流動下でのダイナミクス), である. これらのモデルは分子量分布がある場合への拡張が進められているが簡単ではない. 分岐高分子の場合はさらに追加の運動を考える必要がある. 平衡状態での分子運動を表すためには階層緩和モデル (hierarchical model) [30]が広く用いられている. 分岐した枝の部分の緩和を CLF と CR を考慮して表し (多くの場合 CR は tube dilation で表現される), 分岐部分が緩和したのちに主鎖部分が直鎖と同様の運動をするモデルで, 様々な形状の分岐高分子の線形粘弾性をよく再現できている[31,32]. 非平衡状態では, 主鎖部分の張力が高まるために, 分岐点の管への引き込みが起きるとする効果 (branch point withdrawal) [33,34]が重要であると考えられている.

### 2. 3 折衷案

管模型の最大の利点と同時に欠点であるのは, 多数の分子の運動をある一つの分子の運動で代表して表す, 一分子描像の採用である. からみあった高分子の運動は多体の相互作用の結果として生じていることは疑いがない. これを適切に粗視化して一分子の運動に置き換えることができれば計算コストを大幅に削減できる. 事実, 管模型の多くは分子運動を定式化し, レオロジーを解析的に書くことができる. しかし多数の分子の運動から管模型で規定する分子運動になる統計力学的な根拠が未知であるため, 多体の効果を表現することに本質的な困難がある. このため CR, CCR の実装は特に困難であり, 未だに決定的な理論が出て

こない.

管模型に加えて提案されてきているのが, いわば管模型と分子動力学法の間位置する, からみあい天下りの的に入れながらも, 多体運動の計算をするモデル群である. この例がスリップリンク模型[35–38]である. このモデルの目的は CR の表現の精密化であり, CR における恣意的な仮定をできるだけ廃することである. さらに最近では, DPD 的な粗視化描像に天下りの的からみあいを組み合わせ, 分子間の相互作用をあらわに取り入れるモデル[39–42]も登場している. 通常の粗視化分子動力学シミュレーションよりも格段に計算コストが低く, 相互作用が複雑な系の計算も原理的に可能となるので, 広い応用が期待できる.

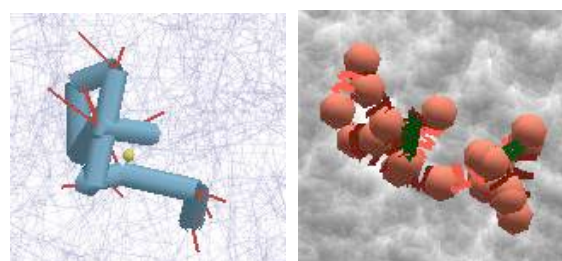


図4 多体スリップスプリングモデル (左) と DPD からみあいを組み合わせたモデル (右) によるシミュレーションのスナップショット

上述の多体モデルでも基本的な考え方は管模型と共通である. すなわち, 1) 動的な束縛を受けたビーズスプリング鎖の運動を考える, 2) 束縛はビーズスプリング鎖の末端で生成消滅する, 3) 束縛は他のビーズスプリング鎖上の束縛と連動しており, 他のビーズスプリング鎖上で生成消滅すると末端以外でも生成消滅する, という骨格はすべてのモデルで共通している. 繰り返すように, これらの仮定は天下りの的に設定されたものであるから, 現実の分子の運動を表す保証はない. 特に上記2は恣意的である. 単に, これまでの研究の結果として実験結果を再現するのに不都合が出ていない, というだけのことである. よって将来的には全く異なる考え方が出てくる可能性がある.

### 参考文献

1. Z. Tadmor and C. G. Gogos, *Principles of Polymer Processing (2nd Ed.)* (John Wiley & Sons, 2006).
2. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers (3rd Ed)* (John Wiley & Sons, 1980).
3. T. Lodge, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3218 (1999).

4. Q. Huang, O. Mednova, H. K. Rasmussen, N. J. Alvarez, A. L. Skov, K. Almdal, and O. Hassager, *Macromolecules* **46**, 5026 (2013).
5. Y. Masubuchi, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **5**, 11 (2014).
6. V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, M. Kröger, J. Ramírez, H. C. Öttinger, and D. Vlassopoulos, *Macromolecules* **36**, 1376 (2003).
7. C. Baig, V. G. Mavrantzas, and M. Kroger, *Macromolecules* **43**, 6886 (2010).
8. a. Baumgartner and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **75**, 2994 (1981).
9. K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92**, 5057 (1990).
10. A. E. Likhtman, S. K. Sukumaran, and J. Ramirez, *Macromolecules* **40**, 6748 (2007).
11. G. Pan and C. W. Manke, *J. Rheol.* **46**, 1221 (2002).
12. G. Pan and C. W. Manke, *Int. J. Mod. Phys. B* **17**, 231 (2003).
13. J. T. Padding and W. J. Briels, *J. Chem. Phys.* **117**, 925 (2002).
14. K. S. Schweizer, M. Fuchs, G. Szamel, M. Guenza, and H. Tang, *Macromol. Theory Simulations* **6**, 1037 (1997).
15. M. Doi and S. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Univ Press, 1988).
16. S. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **92**, 9 (1967).
17. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
18. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74**, 1789 (1978).
19. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74**, 1818 (1978).
20. M. Doi and S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74**, 1802 (1978).
21. M. Doi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **21**, 667 (1983).
22. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **47**, 67 (1982).
23. G. Marrucci, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **62**, 279 (1996).
24. A. Likhtman and T. McLeish, *Macromolecules* **35**, 6332 (2002).
25. J. des Cloizeaux, *Europhys. Lett.* **5**, 437 (1988).
26. C. Tsenoglou, *ACS Polym. Prepr.* **28**, 185 (1987).
27. G. Marrucci, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **23**, 159 (1985).
28. E. Van Ruymbeke, C. C. Liu, C. Bailly, and E. van Ruymbeke, *Rheol. Rev.* **2007**, 53 (2007).
29. R. S. Graham, A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, and S. T. Milner, *J. Rheol.* **47**, 1171 (2003).
30. T. C. B. McLeish, *Europhys. Lett.* **6**, 511 (1988).
31. C. Das, N. J. Inkson, D. J. Read, M. a. Kelmanson, and T. C. B. McLeish, *J. Rheol.* **50**, 207 (2006).
32. R. G. Larson, *Macromolecules* **34**, 4556 (2001).
33. T. McLeish and R. Larson, *J. Rheol.* **42**, 81 (1998).
34. Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Marrucci, and G. Ianniruberto, *Macromolecules* **47**, 3511 (2014).
35. C. C. Hua, J. Schieber, and D. C. Venerus, *J. Chem. Phys.* **109**, 10028 (1998).
36. Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama, G. Ianniruberto, G. Marrucci, and F. Greco, *J. Chem. Phys.* **115**, 4387 (2001).
37. M. Doi and J. Takimoto, *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **361**, 641 (2003).
38. J. D. Schieber, J. Neergaard, and S. Gupta, *J. Rheol.* **47**, 213 (2003).
39. T. Uneyama and Y. Masubuchi, *J. Chem. Phys.* **137**, 154902 (2012).
40. M. Langeloth, Y. Masubuchi, M. C. Bohm, and F. Muller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **138**, 104907 (2013).
41. V. Chappa, D. Morse, A. Zippelius, and M. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 1 (2012).
42. A. Ramírez-Hernández, M. Müller, and J. de Pablo, *Soft Matter* 2030 (2013).

著者紹介



増渕雄一 (博士 (工学)) : [経歴] 1996 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了, 山形大学, 東京農工大学, 京都大学を経て 2015 年から現所属。[専門] 高分子ダイナミクス, レオロジー。[趣味] クラシック音楽