平成12年度大学連携型産業科学技術研究開発事業
新エネルギー・産業技術総合開発機構委託

高機能材料設計プラットフォームの研究開発
(高機能材料設計プラットフォームの研究開発)
成果報告書

平成13年3月

NEDO 図書・資料室 

独法人　化学技術戦略推進機構

平成12年度大学連携型産業科学技術研究開発事業

新エネルギー・産業技術総合開発機構委託

高機能材料設計プラットフォームの研究開発

（高機能材料設計プラットフォームの研究開発）

成果報告書

平成13年3月

財団法人　化学技術戦略推進機構

目　　次

まえがき…… 1

1. 研究開発の成果と達成状況…… 7

(1) 研究開発の成果 …… 9

① 要約…… 11

② 本文…… 37

第一章　総合調査研究の成果…… 39

第二章　ワーキンググループの研究成果…… 112

第三章　再委託先の研究成果…… 299

(2) 目的に照らした達成状況 …… 365

第一章　総合調査研究の達成状況…… 367

第二章　ワーキンググループの達成状況…… 367

第三章　再委託先の達成状況…… 373

2. 研究発表・講演、文献、特許等の状況…… 377

(1) 研究発表・講演…… 379

(2) 文献…… 397

(3) その他の公表（プレス発表等）…… 405

(4) その他の公表（(3)を除く）…… 406

3. 共通基盤技術の形成…… 407

まえがき

今後の我が国基礎素材産業の競争力基盤整備のためには、様々な社会要請に柔軟に応え得る新材料開発が重要となっているが、今日材料に要求される機能は、優れた用途特性とともに低環境負荷、リサイクル性、省資源、生体適合性等、ますます高度化・複雑化してきている。

中でも高分子材料は、その軽量性、成形加工性、透明性等の点から構造物や輸送機器等の構造材をはじめ、電気・電子情報産業における光電子基礎素材等としても大きな期待を集めていると同時に、廃棄、リサイクル等の課題の解決にも寄与できることが求められている。しかし、高分子材料はその構成成分や分子構造の多様性から、要求されている機能を発揮する材料候補が膨大な数にのぼり、最適な物質の設計は困難を極めている。現状においては、こうした材料の開発は、多くの試行錯誤的実験の繰り返しにより行われているのが実状であり、今後ますます高度化・複雑化していく材料開発には、十分な対応ができないような状況となってきている。

こうした現状を打開し、優れた機能を有する高分子材料を創出するためには、新しい計算手法を活用したシミュレーション技術による材料設計の高度化・高速化をはかり、より効率的な材料開発技術を確立することが強く求められている。

このような背景の下に、新規材料の創出及び開発の効率化を実現するために、従来困難であった高分子材料の構造や特性の予測を計算機実験によって可能とするための新規シミュレーション技術の実用化を目指した技術開発を行うことを目的として、本「高機能材料設計プラットフォームの研究開発」が、通商産業省（現：経済産業省）の「大学連携型産業科学技術研究開発」プロジェクトのひとつとして、新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）より、(財）化学技術戦略推進機構（ＪＣＩＩ）が受託して平成１０年度より着手され、三年目を迎えることとなった。

（財）化学技術戦略推進機構は旭化成㈱、宇部興産㈱、ＪＳＲ㈱、住友化学工業㈱、㈱東芝、日本ゼオン㈱、㈱日本総合研究所、日本ポリオレフィン㈱、富士写真フイルム㈱、三井化学㈱、三菱化学㈱と共同事業契約を締結した上で、研究チームを結成し、該１１社から研究員を出向させ、該研究者及び別途採用した嘱託研究員・嘱託事務職員を、該財団が共同研究契約を締結したプロジェクトリーダーの名古屋大学大学院工学研究科計算理工学専攻・土井正男教授の下に派遣し、集中共同研究を実施している。

集中共同研究体においては、目標の設定、方針の検討・決定、進捗管理、調査の機関として、総合調査研究委員会を設置し、その下に粗視化ＭＤ検討部会、動的平均場検討部会、分散構造検討部会、検証研究専門部会、プラットフォーム検討部会の５つの部会を設置し、個別研究テーマに関する目標の設定、方針の検討・決定、進捗管理、調査を行った。また、研究開発の運営の円滑化のために、総合調査委員会幹事会を置いた。さらに、高分子材料開発の現状・問題点を把握する目的で「高分子設計セミナー」を開催した。また、国内・海外でのこの分野の調査活動も行った。総合調査委員会の成果については、１．（１）②の第１章で詳細に述べる。

実際の活動部隊として、粗視化分子動力学ワーキンググループ（ＷＧ１）、動的平均場ワーキンググループ（ＷＧ２）、分散構造ワーキンググループ（ＷＧ５）、検証研究ワーキンググループ（ＷＧ４）、プラットフォームワーキンググループ（ＷＧ５）の５つのワーキンググループ（ＷＧ）を設置した。
各ＷＧの研究の成果については、１．（１）②の第２章で詳細に述べる。

また、本プロジェクトにおいては、合成、分析などの実験は行わないので、検証研究に必須の素性の知れた材料の合成、物性の測定に関しては、山形大学の小山教授、東京大学の田中教授、伊藤助教授、東京工業大学の野瀬教授、京都大学の橋本教授、渡辺助教授に再委託研究をお願いしている。
各再委託先の研究成果については、１．（１）②の第３章で詳細に述べる。

平成 12 年度における高機能材料設計プラットフォームの研究開発体制及び研究担当者を図１-1,-2、表１に示す。

研究成果の要約を１．（１）①に、本論を１．（１）②に、目的に照らした達成状況について１．（２）に、研究発表・特許等の状況を２．に、共通基盤技術の形成について３．に述べた。

今年度のトピックス：

・6 月に国際シンポジウムを開催し、国内外からの招待講師およびプロジェクト研究員ほかによる講演と技術討議を行った。活発な議論がなされ、好評を博すことができた。

・昨年度までの成果をまとめプラットフォームプロトタイプ-2 として参加企業に限定してリリースを行った。更に、その試用に基づいた報告会を 11 月に行い、各社とも勢力的に活用していること、即ち、将来の発展に期待が持たれていることがわかった。

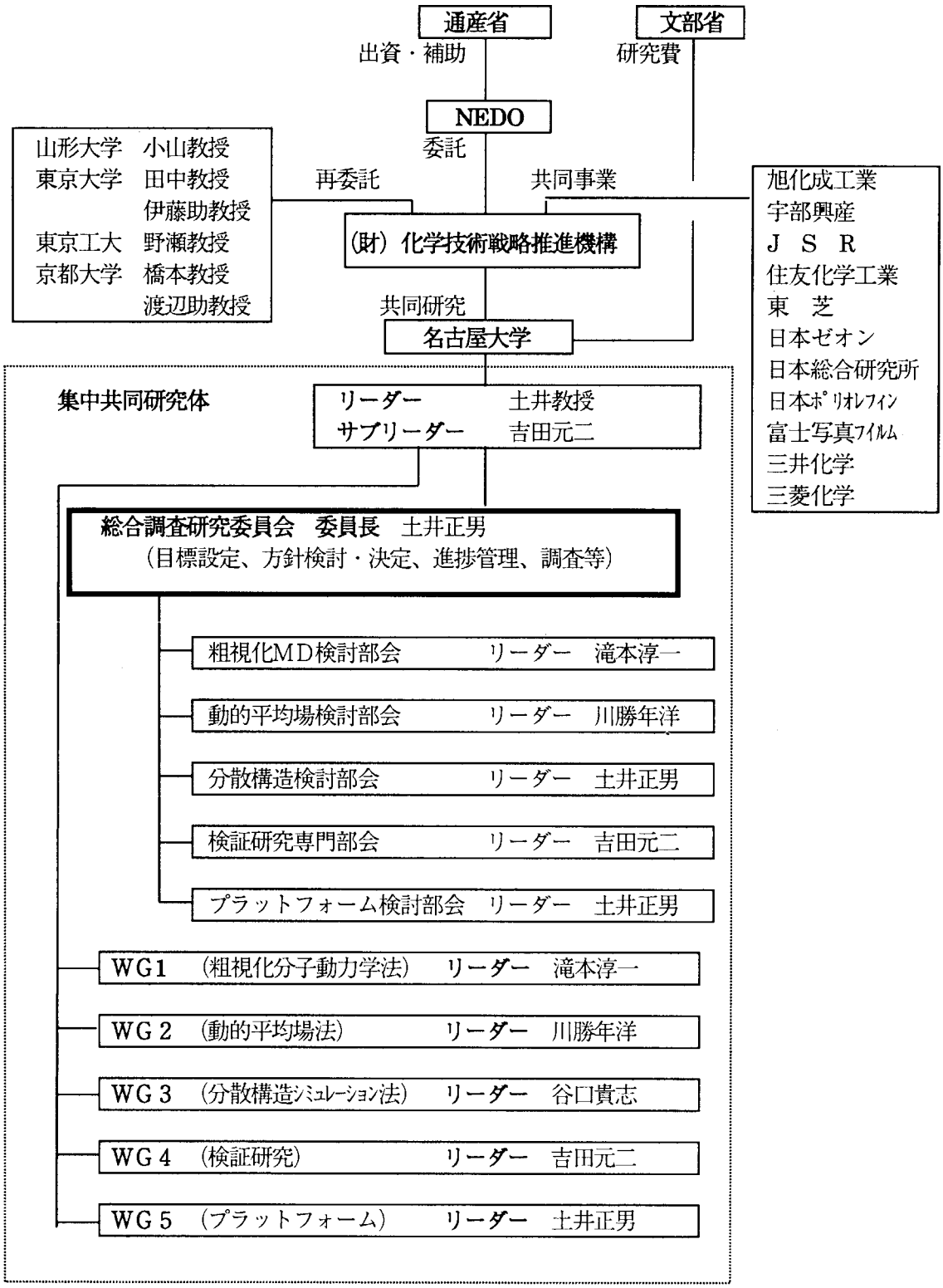


図 1-1 プロジェクトの体制 (平成 12 年 9 月 30 日まで)

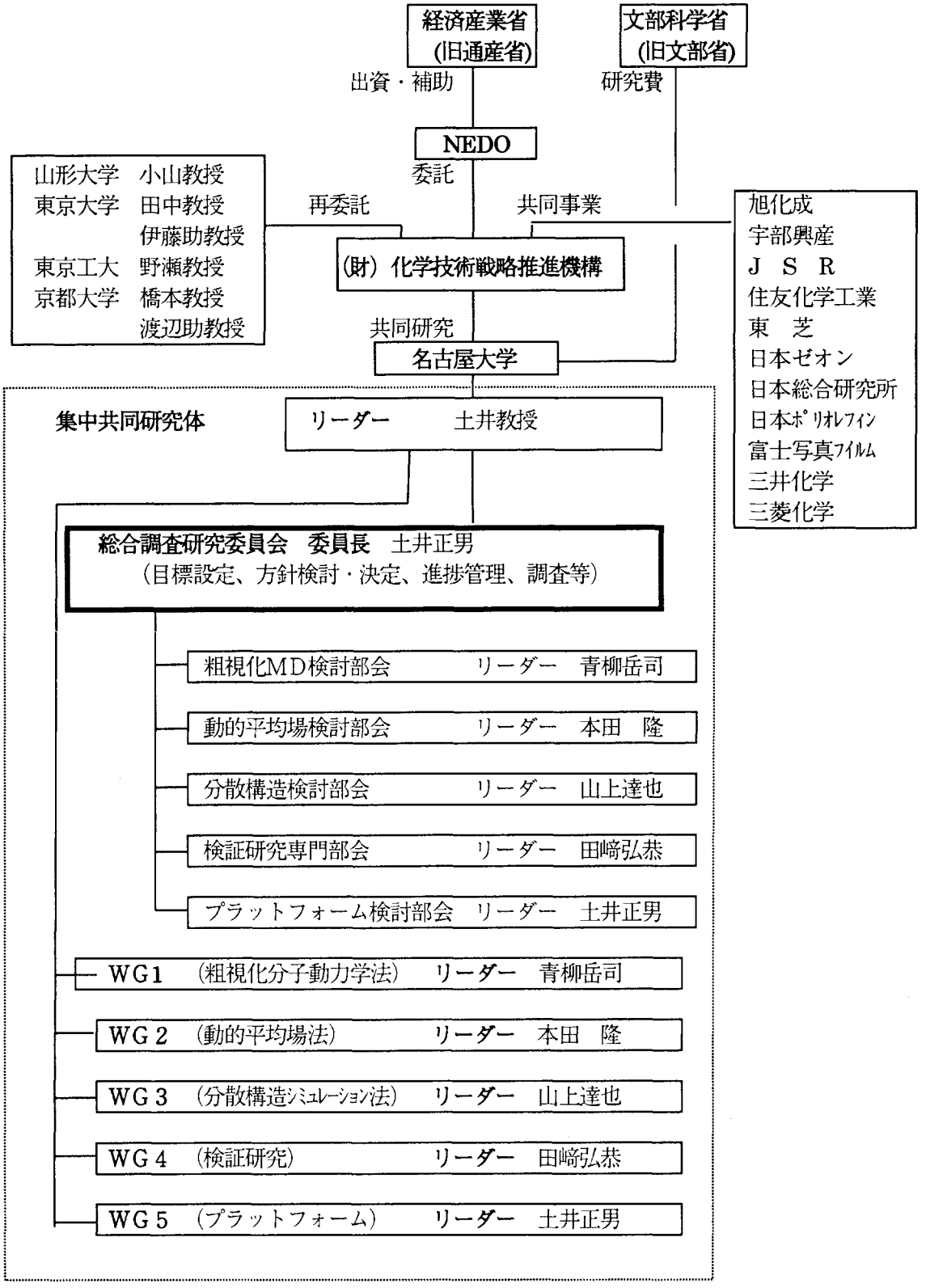


図 1-2　プロジェクトの体制 (平成 12 年 10 月 1 日～)

表１　研究者の構成

リーダー	土井　正男	名古屋大学大学院工学研究科　計算理工学専攻	教授
	川勝　年洋	名古屋大学大学院工学研究科　計算理工学専攻	助教授
	谷口　貴志	名古屋大学大学院工学研究科　計算理工学専攻	助手
	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授

出向研究者

ｻﾌﾞﾘｰﾀﾞｰ	吉田　元二	住友化学工業㈱	（～平成12年10月18日）
首席研究員	五十嵐孝司	三井化学㈱	
研究員	青柳　岳司	旭化成㈱	
	庄司　達也	宇部興産㈱	
	森田　裕史	ＪＳＲ㈱	（～平成12年7月末日）
	野田　昌宏	ＪＳＲ㈱	（平成12年8月1日～）
	浦下　真治	住友化学工業㈱	
	澤　　史雄	㈱東芝	
	本田　隆	日本ゼオン㈱	
	佐々木　誠	㈱日本総合研究所	
	山上　達也	㈱日本総合研究所	
	田﨑　弘恭	日本ポリオレフィン㈱	
	福永　宏雄	富士写真フイルム㈱	
	小林　直樹	三井化学㈱	
	樹神　弘也	三菱化学㈱	
	横溝　勝行	三菱化学㈱	（平成13年1月1日～）

嘱託研究員

黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部
阮　　俊人	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部

１．　研究開発の成果と達成状況

(1)　研究開発の成果

① 要　約

本報告書は、経済産業省（旧通商産業省）の新規産業創出型産業科学技術研究開発制度の「高機能材料設計プラットフォーム」の平成１２年度の研究成果を報告するものである。

第１章では、高機能材料設計プラットフォームの研究開発の問題点を総合的に分析・検討するために設置した、プロジェクトメンバー、参加機関の研究者及び有識者からなる**総合調査研究委員会**の成果を述べるとともに、より具体的な問題の検討に取り組むために設けた５つの部会ならびに分科会の研究成果及び高分子材料開発の現状を検討するための高分子設計セミナーの成果について述べ、さらに国内及び海外の技術動向調査の内容を報告した。

第２章では、実施部隊としての各ワーキンググループ（ＷＧ）の研究成果を述べた。以下各ＷＧの研究成果の概要を述べる。

WG1（粗視化分子動力学グループ）では以下の３つの課題に取り組んでいる：

[1]汎用粗視化分子動力学エンジン COGNAC の開発と応用を行っている。今年度は昨年度に引き続き種々の機能の追加を行うと共に、ユーザー拡張性のための仕様検討、動的平均場との連携機能の実装を一部行った。また入力ファイル作成支援のためのポリマービルダー開発に関して、プラットフォームにおける利用を考えた仕様の検討を行い、プログラムの改良を行った。適用研究としては３件のテーマに関して継続して研究が行われ、興味深い結果が得られている。同時にズーミングの取りかかりとなる動的平均場との連携に関する方法論の開発を開始した。

[2]物質の個性を正しく反映した粗視化ポテンシャルを、ミクロなモデルから構築する方法論の開発を行っている。今年度は、ポリエチレンの粗視化ポテンシャル開発において、分子構造、バルク密度等を再現する粗視化ポテンシャルパラメータを得ることが出来た。

[3] 高分子溶融体のレオロジー予測に特化したエンジンの開発を行っている。今年度は、分岐鎖の取り扱いを可能にするための拡張を行い、星形高分子のずり粘度において検証を行い良好な結果を得た。また直鎖多分散系の伸長粘度に関して実験結果との比較検証を行って、良好な一致を得た。

WG2（動的平均場法グループ）では、本年度は、新汎用動的平均場シミュレータを SUSI と名付け、これに種々の機能を追加した。また、平均場法および動的平均場法を利用したシミュレーションにより様々な成果を上げることができた。以下に概要を述べる。

[1]WG2 新動的平均場シミュレータと解析ルーチンの機能強化

(a)SUSI の機能強化

ミセル計算機能、ドメイン領域指定機能、慣性半径計算機能、吸着動力学計算機能、反応動力学計算機能が追加された。

(b)解析ルーチンの機能強化

Euler 標数計算機能が追加された。

[2]適用研究

(a) 薄膜構造解析シミュレーションの開発研究

溶媒蒸発を取り込んだ相分離をシミュレーションした。

(b) 高分子ブレンド系のドメイン構造の推定と解析

3 成分系のモルフォロジーの解析に Euler 標数を利用し、特徴を数値化した。

(c) 高分子ブロック共重合体のミセル分布への適用

ミセルを形成する高分子溶液における会合数の分布を計算した。

(d) ブロック共重合体混合系におけるモルフォロジーの研究

実験との比較によりマクロ相分離の挙動を確認した。

(e) 結晶間非晶鎖の構造の自己無撞着場計算

結晶間非晶鎖の平衡構造を求める理論を開発した。

(f) HIPS ドメイン構造の解析

HIPS(High-Impact-Modified Polystyrene)のサラミ構造をシミュレーションした。

[3]各種シミュレーション手法の開発

(a)ミセルシミュレータの開発

自己無撞着場法の計算を繰り返し、ミセルの大きさと分布を自動的に求めるシミュレータを開発した。

(b)Slip-Link モデルによる高分子粘弾性シミュレーション手法の開発研究

絡み合い高分子系の動力学が正しくシミュレーションできた。

(c)高分子に被覆された粒子間の相互作用シミュレーション手法の開発研究

双球座標を用いたシミュレータを開発し、高分子に被覆された粒子間の相互作用を計算できるようになった。

WG3（分散構造シミュレーショングループ）はメソ～マクロの境界領域のスケール（長さ：0.1μm～100μm、時間：～秒）において重要な多相構造ダイナミクスをターゲットとしており、多相構造ダイナイミクスシミュレータ MUFFIN の開発と適用研究を進めている。MUFFIN は、温度や圧力などの熱力学変数の変化、電場や応力の印可など外場の変化による高分子流体の流れや高分子固体の変形とそれに伴う多相構造間の相転移や相構造形成ダイナミクスを取り扱うシミュレータであり、高分子材料の剛性、靭性、耐衝撃性と多相分散構造の平均サイズ、分布、体積分率との関係など、加工条件や物質の特性に応じたトータルな物性を予測することを目的としている。

今年度は、以下に示すように、MUFFIN の基本機能の開発継続とシミュレーション法の研究継続（1～3 の 3 件）、および、MUFFIN の適用研究（4～6 の 3 件）を推進した。

1) 多相流体系シミュレータ (MUFFIN MFPD) の研究開発

・2 成分混合系のせん断流動下、電場下での構造形成過程をシミュレートし妥当性を確認。

・任意境界形状への対応のために有限要素法(FEM)の開発を行い基礎部分を完成。

・繊維強化樹脂への適用のため粒子シミュレーション法との MUFFIN の連携。

・粒子法への機能拡張を目指し Smoothed Particle Hydrodynamics(SPH)法の研究。

2) 多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)の研究開発

・3 次元の多相線形弾性体の応力印可・歪み印可での平衡形状解析機能を開発。異方性の弾性体もサポートし結晶/非晶混在系などの扱いも可能。

・3 次元の多相非線形弾性体（ゲル）の応力印可・温度変化での変形動力学シミュレーション機能を Stress-Diffusion Coupling Model により開発。

・共通 UDF により他のシミュレータで得られたモルフォロジーでの弾性解析が可能。

・破壊シミュレーション法の研究で、応力歪み解析機能、エネルギー流量解析機能を開発。

3) 光透過性シミュレータの研究開発

・ポリエチレンの光透過性を予測するための濁り度の定式化とシミュレータの開発。

・ポリエチレン材料内部の球晶成長による領域分割を行うアブラミ・エンジンの開発。

4) フィルムコーティングにおけるレベリングシミュレーションへの MFPD の適用

固体平板上の液体フィルムの溶媒蒸発を考慮したレベリング現象のシミュレーションを実行しうねりの減少カーブは溶媒蒸発によって変化し実験事実と定性的に一致。

5) 薄膜製膜過程のシミュレーションへの MFPD の適用

スピンコート法を想定し、溶質／溶媒／空気の 3 成分と溶質を 2 成分とした 4 成分で

薄膜製膜での溶媒蒸発過程をシミュレート。時間経過と共に溶媒の蒸発が進行し、系全体の溶媒分率が減少する様子を得た。

6) 高分子ゲルの温度ジャンプによる収縮過程のシミュレーションへのMSPDの適用

非イオン性NIPAゲルの温度ジャンプによる収縮挙動、始点と終点の温度を変えてシミュレーションし、Spinodal領域への温度ジャンプで内部でのパターン形成を再現。また、Stress-Diffusion Couplingモデルで Spinodal領域での収縮の律速現象を再現。

WG4（検証研究グループ）プロジェクトにおける適用研究を通じて、シミュレーションプログラム及びプラットフォームがどのような分野に適用できるのか、あるいはそれらを活用することでいかに効果的な研究・開発が期待できるのかを具体的に示すことを目的としている。プロジェクトで開発を進めているシミュレーションプログラム及びプラットフォームの有用性については、既に学会、論文等の場において研究成果を発表し評価を得ているものと考えるが、それらの有用性を定量的に判断するために、ポリエチレン(高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン)を検証材料として、力学物性、熱物性、光学物性及び成形加工性について、目的とする精度内で予測可能かどうかの検証をおこなった。当初の予定通り、「弾性率」「融点」についてはCOGNACを用いて、「ずり粘度・伸張粘度」についてはReXを用いて検証をおこなった。「光透過性」については、当初球晶サイズやその分布と光透過性との関係を、実験を介して経験的に関連付けることを想定し検討を進めていたが、MUFFINの枠組みで新たなエンジンを構築し、球晶サイズやその分布から直接的に光透過性を予測する方向に方針を変更したため、現時点で具体的な検証をおこなう段階に到っていない。今後の検討課題とする。

WG5（プラットフォームグループ）は、昨年リリースした機能検証版プラットフォームで明らかになった速度上の問題とメモリー上の問題を解決するため、新しい構成に作り変え、高速でメモリー使用量の少ない新プラットフォームを作成した。

新プラットフォームでは新たに、UDF Managerインターフェースという簡易なエンジンとのプログラムインターフェースを追加し、新旧プログラムインターフェースの自動生成機能を加えることで、解析エンジン作成者への負担を大幅に軽減した。

グラッフィックス機能としてはグラフ機能を汎用性の高いGnuPlotを組み込むことで実現し、3次元グラッフィックスも基本プログラムインターフェースをGL4Javaに切り

替えることで、大幅な高速化を図った。

新プラットフォームではこのほか、UDF 構文の機能拡張と編集機能の強化、Python ライブラリの機能強化などを行った。

このように、実利用に向けて、大幅な改良を図った新プラットフォームであるが、来年度以降、さらにプラットフォーム機能の充実を図っていきたい。

第３章では、再委託先の研究成果を述べる。以下にその研究成果の概要を述べる。

山形大学工学部では、シミュレーションによる材料設計に必要な材料物性データベースを構築するため、(1)流動下での高分子結晶化挙動の計測、(2)高圧下での基礎物性の計測、(3)複雑な構造を有する材料のレオロジーの計測、を行っている。本年度の成果は以下である。

(1)前々年度に開発した SFTR を用いてせん断誘起結晶化をしらべた。

(2)高温・高圧下でせん断をかけることができる SFPVT を開発した。

(3)SBS のレオロジーを調べ、メゾスケールの相構造とレオロジーの関係を調べた。

東京大学大学院新領域創成科学研究科では高分子材料のナノスケールでの構造と物性を調べ、シミュレーションにより予想される値との比較を行った。平成１２年度は、従来の化学ゲルや物理ゲルとはまったく異なる新しいゲル、ポリロタキサンゲルの作成に成功した。このゲルは、高分子がナノスケールでトポロジカルに拘束されており、従来のゲルにはない様々な興味深い物性を示す。また、シミュレーションの対象としても適しており、その特異な物性がシミュレーションによって再現されるのかを調べることにより、新しい材料に対するシミュレーションプログラムの有効性が評価できる。

ゲルは高分子がネットワークを形成した状態で溶媒を含んだ粘弾性体であり、食料品、工業製品など我々の生活において非常に身近な存在であるとともに、我々の生体組織もゲルを基本にして構築されており生命活動にとっても極めて重要な役割を果たしている。極めて多くの種類のゲルが知られているものの、従来、これらのゲルは物理ゲルと化学ゲルというわずか２種類のカテゴリーに分類されてきた。

第１のゲル、物理ゲルは有史以前から存在してきた最も古いゲルである。高分子が水素結合や疎水結合やファンデルワールス力など引力相互作用により微結晶からなる架橋点を形成してネットワークを形成するゲルであり、自然界や食料品のゲルはこの物理ゲルに属する。物理ゲルは高分子を高温で溶解してから低温で放置するだけで自己組織的に形成さ

れるなど調整が容易であり、また架橋点が固定されていないため、条件によっては外力による高分子の配向が可能であり、強度的にも優れているものも少なくない。しかし反面、引力相互作用による凝集で高分子のネットワークが不均一になって白濁したり、高温や良溶媒中ではネットワークが破壊されて溶解するなどの欠点がある。

第２のゲル、化学ゲルは今世紀後半になって化学合成の発展に伴って急速に利用されるようになったゲルで、高分子間を化学反応などを用いた共有結合によって架橋したゲルであり、高吸水性ゲル、コンタクトレンズなど工業製品に用いられている。物理ゲルと異なり化学ゲルは高温や良溶媒中で溶解することはないが、架橋点が完全に固定されているために架橋点が不均一に形成されるとその構造が保持されてしまう。そのため外力を受けたときには高分子長が短いものに集中する結果、順に切断されてしまい、全高分子の本来の強度を生かすことが出来ないという欠点がある。

近年、位相幾何学的な拘束を伴った高分子鎖は非常に大きな関心を集めてきた。その典型例としては、複数の環状分子が一本の線状高分子によって貫かれて、その両末端をかさ高い置換基で抜け出ないようにキャップした超分子、ポリロタキサンが有名である。特にα-シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなるポリロタキサンは代表的な例としてよく知られている。

本研究では、大分子量のポリエチレングリコールを用いてシクロデキストリンが疎に詰まったポリロタキサンをまず合成し、次にこのポリロタキサンに含まれるシクロデキストリン間をランダムに化学架橋することによって、透明で弾性に優れ、低粘性で透明なゲル、ポリロタキサンゲルを開発した。このゲル中でネットワークを形成している両端を大きな置換基でキャップしたポリエチレングリコール鎖は、物理ゲルのように引力的相互作用がはたらくわけでもなく、化学ゲルのように共有結合によって直接架橋されているわけでもなく、８の字架橋点と名付けられた架橋シクロデキストリンにより位相幾何学的に（トポロジカルに）拘束されている。そこでこのようなタイプのゲルを第３のゲル、トポロジカルゲル（位相幾何ゲル）と名づけた。

東京大学生産技術研究所での目的は、定量的レベルで高分子溶液系における粘弾性相分離の全容を明らかにすることにある。特に、高分子の重合度、クエンチ深さなどの因子、すなわち、高分子溶液における２成分間の動的な非対称性が、その粘弾性相分離現象にどのような影響を与えるかに関して明らかにすべく詳細な実験的研究を行う。

昨年度の研究から、臨界組成付近の高分子溶液系において、過渡的なゲル状態が出現するがその出現温度 T_t は、分子量に依存し、臨界温度と過渡的ゲルの出現温度の差は、分子量が高くなるにつれ重合度の-1/2 乗に比例して減少することが明らかになった。この結果は、分子量無限大の極限では、T_t はΘ温度に一致することを示唆する。

本年度は、T_t 以下でのダイナミクス、モルフォロジーの測定により、上記の通常の相分離領域、粘弾性相分離領域に加え、弾性ゲル状となった高分子リッチ相を破壊するようなパターンが現れる第3の領域、ゲル相分離領域、があることを見出し、通常の粘弾性相分離からゲルの破壊パターンを伴うゲル相分離へ移行する遷移温度を T_{gel} と名づけた。この T_{gel} の測定を各分子量に対しおこなったところ、 $\Theta - T_{gel} \propto N^{-1}$ であることが明らかとなった。

また、粘弾性相分離現象の温度依存性と濃度依存性に関しても研究を行った。クエンチ深さと、初期濃度をパラメータとして動的非対称の効果を制御し、相分離パターンへの影響を調べた。実験では、PS の分子量を 7.06×10^5 に固定して、相分離構造のモルフォロジー的特徴から、T_t、T_{gel} を決定し、その濃度依存性を測定した。この測定により、2.91wt%PS を境目にして、T_t の濃度依存性が変化することが明らかとなった。すなわち、2.91wt%PS より希薄な領域では、T_t は PS の濃度とともに上昇し、一方、2.91wt%PS より濃厚な領域では、T_t は PS の濃度とともに下降する。また、T_{gel} は濃度とともに上昇していくことが見出された。以上の結果をふまえ、高分子ネットワークの形成による過渡的ゲル化の形成という観点からその形成機構について考察し、T_t、T_{gel} の濃度依存性を説明した。これらの結果は、高分子溶液系の相分離の機構、パターン形成を普遍的に理解する上で、重要な知見を与えると期待される。

東京工業大学大学院理工学研究科では、メソ領域が問題となるポリマーアロイとして次の課題を取り上げた。すなわち、極めて複雑な挙動を示し、実験のみにより、その本質を理解することが困難である高分子会合体ミセル系と重合反応誘起相分離についてである。高機能材料設計プラットフォームを目指して開発されたプログラムにより得られたシミュレーション結果を実験系の測定結果と比較しまた研究目的に実際に用いることにより、その有効性を検証することを本研究は目的とする。特に、動的平均場理論を用いたＷＧ２で開発するシミュレーターの検証を行う。

本年度は、高分子会合体ミセル系と重合反応誘起相分離について、基本的実験データを

揃えるための実験を行うとともに、動的平均場理論を用いたシミュレーター「ＳＵＳＩ」の適用検証のために、いくつかのシミュレーションを行った。また、これまで行ってきた動的平均場理論を用いたシミュレーターで評価される高分子系の界面張力について理論と実験との比較をさらに深めた。以下にこれらの結果とそれに対する考察を述べる。

(1)高分子会合ミセル

より進んだ検証に必要な次の方向で研究を進めた。すなわち、前年度からの膨潤ミセルの研究に加え、a)より濃厚な系についての会合構造とレオロジー的性質とを互いに関係づけながら明らかにする。b)非平衡性・動的な側面を詳しく調べる。c)より複雑なアーキテクチャをもった共重合体の会合現象を明らかにする。

A□Bジブロック共重合体溶液の臨界ミセル温度近傍における会合体形成の挙動に関しては、膨潤ミセルの解析的理論から、（A　ブロック）／溶媒間の相互作用パラメータが小さいが、コアーコロナ間の有効界面張力がミセルを形成するのに十分なほど大きければ、いわゆる異常ミセルが出現可能であることが分かった。このことが現実性をもっているかを調べるためにシミュレーター「ＳＵＳＩ」を用いてコアとなるＡ　ブロックと溶媒間の相互作用パラメータが小さいところでのシミューレーションを行った。その結果、ベシクル形成により準安定な巨大ミセルの形成の可能性が示唆された。しかし解析理論の膨潤中空ミセルの可能性、ミセルの安定性についてはさらなる計算が必要である。より濃厚系の会合についてはポリメチルメタクリレート(PMMA)とポリt-ブチルアクリレート(PtBuA)のトリブロック共重合体、PMMA-block-PtBuA-block-PMMA、の１-ブタノール溶液のPMMA鎖の会合によるゲル化の挙動を光散乱と粘弾性の測定により調べた。その結果、網目の緩和は単一緩和時間をもつなど典型的な熱可逆性ゲルの挙動を示すことが分かった。一方、会合の動的側面については、ポリスチレン- *block* -ポリジメチルシロキサン（PS-b-PDMS）/選択溶媒におけるミセルからのユニマーの出入りの速さを磁場勾配スピンエコーNMRで観測するとともにそのダイナミックス測定の理論的定式化を行った。さらに、複雑なアーキテクチャーをもつ会合性ポリマーとしてPDMA-graft-PMMAを合成し、メタノール／水混合溶媒中での会合挙動を調べた。その結果、分子内と分子間会合の競合により、高分子濃度・試料調製履歴に依存して種々の会合網目を形成することが分かった。

(2)重合反応誘起相分離

シミュレーター「ＳＵＳＩ」の重合反応誘起相分離への適用検証の一つとして、Ａポリマーとポリマーのジブロック共重合体化を伴うＡ／Ｂポリマー混合系の相分離のダイナ

ミックスを２次元系でシミュレーション計算で調べた。その結果、ジブロック共重合体の存在は、相分離の速度を弱めるのではなくむしろ速めること、またドロップレット構造のサイズが単調に増加・成長していくのではなくドロップレット合体により平均代表サイズを不連続的に増加させることがわかった。シミュレーション計算の観点では、この場合反応率の高い後期までの計算は一般に長時間を要し、現実的には困難を伴うことが分かった。

(3)高分子系の界面・表面

これまで行ってきた高分子／高分子ブレンドの界面張力へのジブロック共重合体をはじめとする添加の効果に対する実験と自乗勾配理論の結果とシミュレーションの結果との比較をさらに進めた。すなわち、動的平均場（ＤＭＦ）計算と自乗勾配理論（ＳＧＴ）の両者を用いてその理論予測と実験との比較、および両理論の比較を行った。その結果、ＤＭＦ計算、ＳＧＴとも満足出来る程度に界面張力の実験結果を再現し、ＳＧＴは、ＤＭＦ計算シミュレーションの高速化のための補助ツールとして役立つ可能性が確認された。

京都大学大学院工学研究科では、多成分高分子混合系の複合相転移及びその自己秩序化過程のダイナミックスを明らかにすることが目的である。今年度は多成分高分子混合系として、共重合組成および分子量が異なる 2 種の A-B 型のブロック共重合体の混合系、（$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系）に関して、(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる系、(2)α,β共に比較的低分子量(1 万程度）で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる系、の 2 種類の混合系を用いて、ミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移及びその自己秩序化過程を明らかにすることが目的である。

研究内容および成果

(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

ポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)ジブロック共重合体(PS-PI)で、共重合組成がほぼ対称、即ち PS（または PI）の体積分率が約 0.5、で分子量が各々約 6 万（以下 SI-60K と記す）と約 1 万（以下 DSI-1 と記す）の 2 種類を 20:80 の重量比で混合した試料について実験を行い、以下のことを見い出した。

(a)SI-60K と DSI-1 は 190℃以上の温度域では互いに混ざり合った無秩序状態を取り、170℃以下の温度域では巨視的に相分離し、SI-60K リッチな相は PS と PI がミクロ相分離した秩序状態、DSI-1 リッチな相は PS と PI がランダムに混ざり合った無秩序状態を取

っている。

(b) SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離はスピノーダル分解過程により進行し、また、両者の巨視的な相分離が起こる前に長波長のゆらぎが観察される。

(2)□,□共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる系のミクロミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

PS-PI で分子量が共に約 1 万であり、PS の体積分率が 0.81（以下 i-2K と記す）と 0.21（以下 s-3K と記す）の 2 種類を 50:50 の重量比で混合した試料について実験を行い、以下のことを見い出した。

i-2K と s-3K は 130℃以上の温度域では巨視的に相分離し、i-2K リッチな相、s-3K リッチな相共に、PS と PI がランダムに混ざり合った無秩序状態を取っている。一方、120℃以下の温度域では巨視的には i-2K と s-3K は互いに混ざり合い、ナノスケールにおいては PS と PI がミクロ相分離した状態を取っている。

京都大学化学研究所で取り組んでいる検証研究について要約する。絡み合い鎖に対する最近の管模型では、絡み合いによる運動の拘束の範囲を表現する管の直径が時間と共に増加する管膨張機構が、粘弾性緩和に大きな影響を与える重要な機構であると考えられている。しかしながら、管膨張過程における鎖の運動そのものに対する実験的検証は行われていなかった。

この問題に対し、昨年度の研究では、鎖骨格に平行な電気双極子を有する A 型鎖の大規模運動が粘弾性量と誘電量に異なる形で反映されることに着目し、管膨張過程における絡み合い A 型鎖の規格化粘弾性緩和関数 $\mu(t)$ と誘電緩和関数 $\Phi(t)$ が満たすべき関係式を導出した。特に、星形鎖単分散系について、星形分岐点の揺らぎが膨張管径より小さいと仮定すれば、この関係式（DTD 式）は $\mu(t) = [\Phi(t)]^{1+d}$ $(d \cong 1)$ という単純な形となる。しかし、A 型鎖であるシスポリイソプレン (PI) の 6 分岐星形鎖の終端粘弾性緩和は、DTD 式を通じて誘電データから予想される緩和より遅いことが明らかとなった。この結果は星形鎖の大規模運動に対する管膨張描像の破綻を強く示唆するが、DTD 式を導出する際の仮定の破れのためにこの式そのものが意味を失っている可能性も残されていた。

このような背景の下で、本年度は、枝分子量 M_a は同一であるが枝数 q が異なる一連の星形 PI 鎖の $\mu(t)$ と$\Phi(t)$ を比較した。分岐点揺らぎに対するエントロピー障壁は q と共に増加するので、q が大きければ、分岐点の短距離揺らぎの仮定は妥当なものとなる。従って、

昨年度に見いだした q = 6 の星形 PI に対する DTD 式の破綻がこの仮定の破れに由来するのであれば、大きな q の星形 PI についてはこの式が成立するようになるはずである。しかし、粘弾性緩和および誘電緩和測定の結果、q の異なる一連の星形 PI について DTD 式は同程度に破綻した。この結果から、星形鎖の大規模運動については管膨張描像が本質的に成立しないことが結論された。

さらに、Φ(t) データの解析から、この描像の破綻は星形鎖のブロードな運動モード分布に起因し、星形鎖のダイナミックスの必然の帰結であることが見いだされた。即ち、管膨張は、束縛解放 (CR) 運動によって誘起される膨張管径にわたる鎖の平衡化を前提条件とする。星形鎖では、上記のブロードなモード分布のために長時間域における膨張管が持つべき管径が大きくなり、この管径にわたる CR 平衡化が間に合わなくなる。このために管膨張描像が本質的に破綻すると考えられる。この結論は、分岐鎖のダイナミクスのモデル化の上で重要な指針を与えるものである。

In this paper, we report the result of research and development in FY2000 about "Platform for Designing High Functional Materials", which is involved in the METI's (former governmental organization is MITI) Program for the Scientific Technology Development for Industries that Creates New Industries.

In chapter 1, the activity of **General Investigation and Research Committee**, which was set up to analyze and investigate problems on research and development of "Platform for Designing High Functional Materials" are reported. And the results of five subcommittees, which investigate more real problems, and "The Seminar of Polymeric Materials Design", which investigates the actual state of development of polymeric materials are reported. And also investigation reports on the domestic and foreign state of technology are described.

In chapter 2, the results of each working group (WG) are reported. The outline of the results of each WG is the following.

WG1 is aiming at the development and applications of coarse-grained molecular dynamics (MD) methods. The following three main subjects are under study:

[1] A general-purpose coarse-grained molecular dynamics program COGNAC has been developed. In this year, various useful functions are implemented and the interface for user extension is designed. Functions for collaborative operation with dynamic density functional engine are also implemented. "Polymer builder", a tool constructing polymer architecture for the input data of COGNAC, is redesigned for the use with the platform. Three application works are studied and interesting results are obtained.

[2] Methods for determining the potentials in coarse-grained models from atomistic models have been developed. A set of potentials for polyethylene has been determined The molecular structures and density of melt calculated with coarse-grained model agree with that of atomistic simulation.

[3] The new engines specialized in rheological properties of polymer melts have been developed. In this year, a shear viscosity of star polymer and an elongation

viscosity of linear polydisperse polymer are studied. The results agree well with experimental results.

During the fiscal year 2000, WG2 developed a multipurpose simulator, SUSI, and a companion analysis program. Some applications of SUSI were conducted. Meanwhile, new simulation techniques were also developed.

[1] Development of SUSI

(a) Implementation of SUSI

Functions with the following capacities have been implemented:

- calculating micellar structures
- setting the initial condition as the domain structure supplied by the user
- calculating gyration radius
- simulating adsorption dynamics
- simulating dynamics of chemical reactions

(b) Analysis program accompanying SUSI

A program capable of analyzing domain structures using Euler characteristics was augmented to SUSI.

[2] Applications

(a) Structure of thin polymer films

Phase separation in the presence of solvent evaporation effect was studied.

(b) Structure of polymer blends

Domain morphologies of ternary mixtures were quantitatively characterized by Euler characteristics.

(c) Size distribution of block copolymer micelles

Size distribution of micelles in solutions was derived from calculating and analyzing the free energy of isolated micelles.

(d) Domain morphology of block copolymer mixture

Experimental results on the dynamics of mesophase separation were

reproduced.

(e) Structure of semicrystalline polymer

Equilibrium structures of semicrystalline polymer were investigated numerically and analytically.

(f) Structure of HIPS

Salami domains of HIPS were reproduced.

[3] Development of new simulators and new simulation techniques

(a) Micelle simulator

A simulator to investigate micellar distributions was designed.

(b) Simulation technique for polymer rheology based on slip-link model

Slip-link model of gaussian chains was employed to simulate viscoelastic behavior of polymer systems. It correctly simulated dynamics of entangled polymer systems.

(c) Simulation technique for interacting polymeric assemblies.

Bispherical coordinates and alternative direction implicit method were employed to solve the SCF equations. It became possible to calculate interactions between polymer-coated nanoparticles.

WG3 has been working on the study of spatio-temporal behavior of multi-phase polymeric systems ($\sim 0.1\,\mu$ m to $\sim 100\,\mu$ m, $\sim$ sec). We have constructed basic solvers of the multi-phase dynamics simulator, named MUFFIN, and applied it to some of industrial problems. MUFFIN is a simulator which can deal with phase ordering dynamics of multi-component polymeric system under shear flow and/or external electric fields and deformation dynamics of polymeric solid system. Our aim is construct a simulator which can predict various material properties depend on internal structures such as the spatial distribution, average domain size of the dispersed phase.

In this year, we mainly focus on developments of three basic simulators (1-3) and application to three industrial problems (4-6), as follows.

1) Research and Development of Multi-Fluid Phase Dynamics simulator.

(MUFFIN MFPD)

- Confirmation of the validity of the MFPD simulator which deals with phase separation dynamics of binary-blend system under shear flow and electric fields.
- Development of Finite Element Method (FEM) solvers which can be applied to multi-fluid systems with any boundary shape.
- Development of a method of combination of MUFFIN with a particle simulator, in order to simulate Fiber Reinforced Plastic system.
- Research into a Smoothed Particle Hydrodynamics method (SPH).

2) Research and Development of Multi-Solid Phase Dynamics simulator.
(MUFFIN MSPD)

- Development of a simulator deals with equilibrium shape of 3D multi-phase linear elastic materials under any external stresses or strains. The simulator can deal with both isotropic and anisotropic elastic materials.
- Development of a simulator deals with phase transition and/or deformation dynamics of 3D multi-phase non-linear elastic materials (gels) under stress and/or temperature change.
- Zooming with another simulator, such as SUSI and MFPD, using common UDF.
- For the problem on fractures, we performed the calculation of energy flows (what we call J-integral) into crack regions.

3) Construction of Transmittance simulator

4) Application to leveling dynamics of liquid-air interface in film coating problems.
Taking into account the effects of a surface tension of liquid-air interface, of the gravity and, of the evaporation of solvent, we performed simulations of leveling dynamics of the surface shape. The results obtained using simulation is in qualitatively agreement with the ones in experiments.

5) Application to phase separation dynamics related to wetting and/or evaporation phenomena in spin coating problems.

6) Application to shrinking dynamics of gels by temperature change.
Using a stress-diffusion coupling model in spinodal region, we obtained the temporal slowing down of shrinking process due to the appearance of a surface skin layer and "bamboo-like" phase separation to swollen and shrunken state.

WG4 aims at exemplifying useful application fields of the simulation engines and the platform developed in our project and degree of expectation for efficient research and development through making use of the system. Though usefulness of the simulation engines and the platform is appreciated by oral presentation and paper submission, we examined accuracy of mechanical, thermal, optical and rheological properties for polyethylene (HDPE and L-LDPE) in order to judge usefulness of the engines quantitatively. Elastic modulus and melting point were evaluated with COGNAC and shear and elongational viscosity with ReX according to plan. While we determined to predict transmittance directly from the size and distribution of spherulite with a new engines incorporated into MUFFIN instead of the previous plan of estimation via empirical relationship between the size and distribution of spherulite and transmittance.

In **WG5**, we made a new chemical analysis engine platform, because of solving slow speed and memory exhausting problems in the last year platform, and we achieved high speed and low memory use status.

New platform also equipped simple engine program interface which is called UDF Manager Interface, and we could reduce engine developers' load drastically by adding old / new program interface source code maker.

Concerning about Graphics functions, we embedded free 2D-plotting software "GnuPlot" and we modified fundamental API from Java3D to GL4Java for improving slow speed and memory exhausting.

We also extended UDF construction grammar and we enforced data editing functions and scripting language "python" libraries.

We indeed made major improving new platform, but new platform still has simple functions, so we would like to introduce more useful functions into it.

In chapter 3, the result of each university, which is re-entrusted, are reported. The outline of the results of each university is the following.

In **Yamagata University, Faculty of Engineering**, to develop a material database which compensats the simulation, we have been performing (i) quantification of crystallization behavior of polymers under flow, (ii) measurement of properties of polymers under high pressure, and (iii) investigation of rheological properties of complex polymeric systems. In this year, the obtained results are the followings: (i) Thermal analysis of shear induced crystallization was performed by SFTR developed in this project previously. (ii) Shear flow PVT system which can generate shear flow under controlled high temperature and high pressure was developed. (iii) Rheological properties of stylene-butadiene-stylene was measured and relation to the meso-phase structure was investigated.

The result of research carried out in **University of Tokyo, Graduate School of Frontier Sciences** is the following. Polymeric system shows self-assembled higher-order structures formed by a variety of intramolecular and intermolecular interactions. The structures and physical properties in nanoscale exert a great influence on the macroscopic properties. In this project, they aim to investigate the structures and physical properties in nanoscale to compare the experimental results with theoretical values derived from computer simulations by the WG1 group of Doi project. In the 12th fiscal year of Heisei, we have developed a novel self-assembling supramolecular gel.

Supramolecules with topological characteristics have attracted a great interest experimentally and theoretically. A typical example is provided by polyrotaxanes in which many cyclic molecules are threaded on a single polymer chain and are trapped by capping the chain with bulky end groups. The polyrotaxane consisting of α-cyclodextrin and poly(ethylene glycol) (PEG) is well known. In this study, they report a new kind of gel synthesized from the polyrotaxane in which a PEG chain with large molecular weight is sparsely included by α-cyclodextrins. By chemically cross-linking α-cyclodextrins contained in the polyrotaxanes in solutions, we got transparent gels with good tensibility, low viscosity and large swellability in water. In this gel, the polymer chains with bulky end groups are neither covalently cross-linked like chemical gels nor attractively interacted like physical gels, but are topologically interlocked by

figure-of-eight cross-links. It is expected that the figure-of-eight cross-links can pass the polymer chains freely to equalize the 'tension' of the threading polymer chains just like pulleys. Therefore, the nanoscopic heterogeneity in structure and stress may be automatically equalized in the gel. Then we call this topological gel by figure-of-eight cross-links a 'polyrotaxane gel'.

On tensile deformation, the polymer chains in the chemical gel are broken gradually due to the heterogeneous polymer length between fixed cross-links. On the other hand, the polymer chain in the polyrotaxane gel can pass through the figure-of-eight cross-links acting like pulleys to equalize the tension of the polymer chains cooperatively. Note that the equalization of tensions can occur not only in a single polymer chain, but also among adjacent polymers interlocked by the figure-of-eight cross-links. We call this 'pulley effect'. The physical features of the polyrotaxane gel are supposed to mainly result from the pulley effect although other noncovalent interactions may somewhat influence the physical properties.

The polyrotaxane gel is a real example of the sliding gel theoretically investigated so far and can be regarded as the third gel other than the chemical and physical gels, that is, a 'topological gel' in which the polymer network is interlocked by topological restrictions. The concept of the polyrotaxane gel is important not only in the creation of high-performance gels or rubbers, but also as a new framework of artificial molecular motors based on the sliding motion just like the actin and the myosin.

In **University of Tokyo, Institute of Industrial Science**, the study aims at revealing the overall features of viscoelastic phase separation of polymer solutions on a quantitative level. In particular, we focus on how the molecular weight of a polymer component and quench depth affect the phase-separation behavior of a typical polymer solution.

Last year they found that a transient gel can be formed for a deep quench for any molecular weight of polymer, which induces a drastic change in the phase-separation behavior. The temperature of the appearance of a transient gel, which they call a transition temperature (T_t), approaches to a critical temperature (T_c) with an increase

in the degree of polymerization N. They found the following simple law: $T_c - T_t \propto N^{-1/2}$. This indicates that T_t approaches to the θ temperature when N goes to infinity.

This year they found that there exists another regime showing gellike phase separation for a very deep quench, in addition to a normal phase-separation and viscoelastic phase-separation regime. The temperature distance between the θ temperature and the transition temperature from viscoelastic to gellike phase separation, $T_c - T_{gel}$, is found to be proportional to N^{-1}.

They also studied the temperature and concentration dependences of the phase-separation behavior for a solution of polymer whose molecular weight is 7.06×10^5 and found the interesting concentration dependence of T_t and T_{gel} . T_t rapidly increases with the concentration below 2.91wt%PS, while decreases above it. On the other hand, T_{gel} monotonically increases with the polymer concentration. On the basis of these findings, they discuss the mechanisms of transient gel formation and physical gelation.

In **Tokyo Institute of Technology, Graduate School of Science and Engineering**, by performing simulations using the programs for meso-scopic behavior of multicomponet polymeric systems along with comparing the results with experiments, they examine how well the programs work. In particular, they will make the examination of dynamic mean-field simulators developed by the WG2 group of Doi Project. More specifically, they focus their attention on polymer micelles, phase separation accompanying with chemical reactions, and polymer interfaces, which are representative but difficult problems in polymer alloys. They perform experiments to obtain sets of fundamental data and preliminary tests of simulations for these properties. The following results have been obtained for respective subjects numbered as (1), (2), and (3) below.

(1) Polymer micelles by molecular associations

The following studies are carried out as well as further investigation for swollen micelles. The studies are on a) association structures and rheological properties of semi-dilute solutions, b) association dynamics, and c) association behavior of polymers having more complex architectures.

An analytical theory proposed for swollen hollow micelles formed near the critical micelle temperature (cmt) demonstrates the possibility that the anomalous micellization can take place under less immiscibility between core block and solvent. To confirm if this has reality, we make simulations using the simulator "SUSI" for small interaction parameters between the core block and solvent, and find that meta-stable giant micelles are possibly formed by taking vesicle structure. Further studies are needed for checking the possibility of hollow micelle formation and its stability. Association behaviors in semi-dilute solution are investigated by measuring light scattering and dynamic viscoelasticity for gelation in solutions of poly(methyl methacrylate) - block-poly(t-butylacrylate) – block - poly(methyl methacrylate) (PMMA-b-PtBuA) in 1-butanol. The results reveal that the relaxation of gel-network formed by PMMA associations exhibits the single relaxation spectrum, showing the typical thermo-reversible gelation. Micellar dynamics, i.e., the frequency of unimer exchange in micelles, is studied for poly(dimethylsiloxane)-block-polystyrene (PDMS-b-PS) in selective solvent near cmt by pulsed-field gradient NMR(PFG-NMR). Theoretical formalism is made for the basis of the present method using PFG-NMR. More complex association behaviors are studied for PDMA-graft-PMMA in methanol/water mixed solvent. It follows that the competition of intra- and inter-molecular associations can control network-structures depending on solution-preparation process as well as polymer concentration.

(2) Polymerization-induced phase separation

To check the applicability of the simulator "SUSI" to the polymerization-induced phase separation, they choose the phase separation of A-homopolymer/B-homopolymer mixtures, where A and B polymers react to make A-B diblock copolymers, and simulate the time evolution of phase-separated structure. The followings are demonstrated. The presence of diblock copolymer accelerates the phase separation, and the fusion of droplets takes place to lead a discontinuous growth of droplet size.

(3) Interface and surface of polymeric systems

Further studies are performed on effects of the additives on the interfacial tension of polymer/polymer interface. Both of dynamic mean-field calculations (DMF) by "SUSI"

and the square-gradient theory (SGT) successfully reproduce the experimental results of interfacial tension for polymer/polymer/additive systems. It is confirmed that SGT is indicated to be possibly useful as a supporting tool for the speedup of the DMF simulation.

In **Kyoto University, Graduate School of Engineering**, The multicomponent polymer mixtures provide a rich variety of morphologies induced by self-assembly via "complex phase transition", which means more than two kinds of phase separation are involved in a given system. In this study, we aim to explore the phase behaviors and the self-assembling processes of the complex phase transition in the following two types of binary mixtures of polystyrene(PS)-*block*-polyisoprene(PI) copolymers: (1) the constituent copolymers designated as SI-60K and DSI-1 are both compositionaly almost symmetric, while their molecular weights are different, i.e., the number-average molecular weights M_n are 6.3×10^4 for SI-60K and 1.0×10^4 for DSI-1. And (2) the constituent copolymers designated as i-2K and s-3K are nearly equal M_n of around 1×10^4, while their copolymer composition are different, i.e., the volume fraction of PS-block f_{PS} are 0.81 for i-2K and 0.21 for s-3K.

(1) Phase behavior of SI-60K/DSI-1 blend

A phase transition involving macrophase separation between SI-60K and DSI-1, and microphase separation between PS- and PI-blocks in SI-60K-rich phase was observed in the SI-60K/DSI-1=20/80(w/w) blend. It should be noted that the PS-block of DSI-1 is deuterated to obtain the scattering contrast via light scattering and/or neutron scattering. This mixture was found to cause the macrophase separation between two block copolymers, even though there is no segregation interaction in terms of χ-parameter. The spinodal decomposition of SI-60K and DSI-1 occurred by quenching the specimen from 220°C to the temperatures below 185°C.

(2) Phase behavior of i-2K/s-3K blend

A phase transition between the state where macrophase separation preferentially occurs and that where microphase separation preferentially occurs was observed in the i-2k/s-3k=50/50(w/w) mixture. The macrophase transition temperature of the mixture

was determined to be 130°C. That is, the mixture showed the macrophase separated structure of i-2k rich droplets with micrometer size dispersed in the s-3k rich matrix at temperatures above 130°C. However, when the temperature was below 120°C but above the glass transition temperature of PS-rich phase, i-2k and s-3k mixed on the molecular level, and formed the PS- and PI-rich domains with nanometer size.

In **Kyoto University, Institute for Chemical Research**, they examined viscoelastic and dielectric properties of entangled polymers.

In recent tube models for entangled chains, a tube representing topological constraints for the chain dilates with time. This dynamic tube dilation (DTD) has been considered to be an important mechanism for viscoelastic relaxation. However, the chain motion itself during the DTD process was not tested experimentally.

For this problem, the study in the last year examined viscoelastic and dielectric properties of entangled, type-A chains having dipoles parallel along the chain backbone. Utilizing a fact that the chain motion is differently averaged in these properties, the study derived a specific relationship between the normalized viscoelastic and dielectric relaxation functions $\mu(t)$ and $\Phi(t)$ of the chain in the dilated tube. Specifically, for monodisperse star chains, the branching point (BP) was assumed to fluctuate with an amplitude smaller than the dilated tube diameter and the resulting DTD relationship was written in a simple form, $\mu(t) = [\Phi(t)]^{1+d}$ with $d \cong 1$. This relationship should hold whenever the tube dilates in a time scale of chain relaxation and the assumption of short-ranged BP fluctuation is satisfied. For 6-arm star polyisoprenes (PI), the terminal viscoelastic relaxation was found to be slower than that expected from the dielectric data through the DTD relationship. This result suggests that the DTD molecular picture is invalid for the star chains. However, there remained a possibility that a break-down of the assumption of short-ranged BP fluctuation led to the failure of the DTD relationship.

Under this background, the study in this year examined viscoelastic and dielectric properties for a series of star PI having the same arm length M_a but different arm number q. An entropic penalty for the BP fluctuation increases with increasing q, and the assumption of short-ranged BP fluctuation should become valid for larger q.

Nevertheless, the DTD relationship failed to nearly the same extent for the series of star PI having various q. This result rules out the above-mentioned possibility. Thus, the failure of the DTD molecular picture for the star chains was unequivocally concluded.

Furthermore, an analysis of the dielectric data indicated that this failure results from a broad distribution of motional modes of the star arm and is intrinsically related to the star dynamics: The tube dilates to a certain diameter only after the arm therein equilibrates itself through the constraint release (CR) motion over this diameter. In long time scales, the diameter expected from the DTD relationship becomes too large (because of the broad mode distribution) to allow quick CR equilibration. This result gives an important clue for accurate modeling of the branched chain dynamics.

② 本　文

第１章　総合調査研究の成果

（財）化学技術戦略推進機構

五十嵐　孝司

1.1 はじめに

高機能材料設計ﾌﾟﾗｯﾄﾌｫｰﾑの研究開発を効率的に推進するため、次の調査研究を行った。

（１）総合調査研究委員会（研究開発の問題点の分析・検討）

高機能材料設計ﾌﾟﾗｯﾄﾌｫｰﾑの研究開発の問題点を総合的に分析・検討するために、プロジェクトメンバー、参加機関の研究者及び有識者からなる高機能材料設計ﾌﾟﾗｯﾄﾌｫｰﾑ総合調査委員会を設置すると共に、参加企業の意向を反映させるための幹事会、より具体的な問題の検討に取り組むための五つの部会及び高分子材料の開発の現状を掘り下げて検討する高分子設計セミナーを各委員会の下に設けた。

以下に述べるように、本調査研究委員会の活動によりプロジェクトの方向付け、具体的な研究テーマの設定が円滑に実施することができた。

（２）技術動向調査

高機能材料設計ﾌﾟﾗｯﾄﾌｫｰﾑに関わる 12 回の国内及び 4 回の海外の最新の技術情報調査を実施した。

いずれの調査においても、今後の本プロジェクトの推進にとって貴重な情報を入手することができた。

1.2 総合調査研究委員会

（１）総合調査研究委員会

２回の総合調査委員会を名古屋大学で開催した。

第１回　平成 12 年 7 月 18 日　平成 12 年度開発計画、予算等について、
平成 11 年成果のデモンストレーション
プロジェクト成果物の活用について

第２回　平成 13 年 3 月　6 日　平成 12 年度の成果報告について
平成 13 年度計画について

報告、討議を行い了承を得た。

以下に総合調査研究委員会名簿を示す。

高機能材料設計プラットフォーム　総合調査研究委員会　委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委　員	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委　員	田代　孝二	大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻	教授
委　員	樋渡　保秋	金沢大学 理学部 計算科学科	教授
委　員	橋本　竹治	京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻	教授
委　員	渡辺　宏	京都大学 化学研究所	助教授
委　員	野瀬　卓平	東京工業大学 大学院理工学研究科 有機･高分子物質専攻	教授
委　員	田中　肇	東京大学 生産技術研究所	教授
委　員	伊藤　耕三	東京大学 大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻	助教授
委　員	野村　浩康	東京電機大学 理工学部 自然科学系列 化学教室	教授
委　員	小山　清人	山形大学 工学部 機能高分子工学科	教授
委　員	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	田中　基彦	核融合科学研究所 研究･企画情報センター	助教授
委　員	藤原　進	核融合科学研究所 理論･ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ研究センター	助手
委　員	小川　浩	名古屋工業技術研究所 構造プロセス部	主任研究官
委　員	田辺　義一	高知県工業技術センター	所長
委　員	三上　益弘	物質工学工業技術研究所 基礎部 計算機化学ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ｸﾞﾙｰﾌﾟ長
委　員	三浦　俊明	物質工学工業技術研究所 高分子材料部	主任研究官
委　員	長嶋　雲兵	産業技術融合領域研究所　計算科学研究ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ｸﾞﾙｰﾌﾟ長
委　員	山田　知純	旭化成(株) 研究開発本部 研究開発推進ｾﾝﾀｰ	主席研究員
委　員	八尾　滋	宇部興産(株) 高分子研究所 高分子基礎研究部	部長
委　員	木村　慎一	ＪＳＲ(株) 研究開発グループ 物性分析室	室長
委　員	善甫　康成	住友化学工業(株) 筑波研究所	主席研究員
委　員	井上　良之	(株)東芝 電力･産業システム技術開発センター	主幹
委　員	植田　恒久	日本ゼオン(株) 総合開発センター 物性加工研究所	所長
委　員	芝野　真次	(株)日本総合研究所 ｻｲｴﾝｽ事業本部 事業化ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ﾏﾈｼﾞｬｰ
委　員	渡辺 日出夫	日本ポリオレフィン(株) 技術本部　研究開発ｾﾝﾀｰ	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾘｰﾀﾞｰ
委　員	市嶋　靖司	富士写真フイルム(株) 足柄研究所	統括主任研究員

委　員	大島　一史	三井化学(株) 研究開発本部長付	部長職部員
委　員	岡崎　慶二	三菱化学(株) 四日市事業所 技術開発ｾﾝﾀｰ 基盤技術研究所	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾏﾈｼﾞｬｰ
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員
			(～平成 12 年 10 月 18 日)
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委　員	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 12 年 8 月 1 日～)
委　員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成 12 年 7 月 31 日)
委　員	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 13 年 1 月 1 日～)
委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
(研究員)			
	安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
	乾　　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
	正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
	金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
	鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成13年1月5日

加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成13年1月6日～

宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長
黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

（2）幹事会

2回の総合調査委員会・幹事会を名古屋大学ならびに下呂紫雲荘で開催した。

第1回　平成12年 9月 6日　プロジェクト成果物の活用について
　　ソフトウェアの第3者提供について

第2回　平成12年11月 1日　平成12年度研究の進捗状況について
　　プロジェクトの成果物の活用について

以下に幹事会名簿を示す。

高機能材料設計プラットフォーム　総合調査研究委員会　幹事会委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委　員	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委　員	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	山田　知純	旭化成(株) 研究開発本部 研究開発推進ｾﾝﾀｰ	主席研究員
委　員	八尾　滋	宇部興産(株) 高分子研究所 高分子基礎研究部	部長
委　員	木村　慎一	ＪＳＲ(株) 研究開発グループ 物性分析室	室長
委　員	善甫　康成	住友化学工業(株) 筑波研究所	主席研究員
委　員	井上　良之	(株)東芝 電力･産業システム技術開発センター	主幹
委　員	植田　恒久	日本ゼオン(株) 総合開発センター 物性加工研究所	所長
委　員	芝野　真次	(株)日本総合研究所 ｻｲｴﾝｽ事業本部 事業化ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ﾏﾈｼﾞｬｰ
委　員	渡辺 日出夫	日本ポリオレフィン(株) 技術本部　研究開発ｾﾝﾀｰ	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾘｰﾀﾞｰ
委　員	市嶋　靖司	富士写真フイルム(株) 足柄研究所	統括主任研究員
委　員	大島　一史	三井化学(株) 研究開発本部長付	部長職部員
委　員	岡崎　慶二	三菱化学(株) 四日市事業所 技術開発ｾﾝﾀｰ 基盤技術研究所	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾏﾈｼﾞｬｰ
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員 （～平成12年10月18日）
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委　員	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 12 年 8 月 1 日～)
委　員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成 12 年 7 月 31 日)
委　員	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 13 年 1 月 1 日～)
委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員

（研究員）

安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
乾　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成 13 年 1 月 5 日

加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職

吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成 13 年 1 月 6 日～

宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長
黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

（3）部会

次の部会を開催し、個別研究の具体的な検討を行った。

・粗視化ＭＤ検討部会

粗視化 MD 検討部会では、次の部会を開催し、技術検討を実施した。

第 1 回　平成 13 年 2 月 13 日

ナポリ大学 G. Ianniruberto 博士による講演「Brownian Simulations of a Network of Reptating Primitive Chains」ならびに、Tel Aviv 大学 David Andelman 教授による講演「Block Copolymer: Overview and recent results on confinement and surface ordering」を行い、技術討議した。

以下に粗視化ＭＤ検討部会の委員名簿を示す。

総合調査研究委員会　粗視化 MD 検討部会　委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委　員	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
ﾘｰﾀﾞｰ 顧 問	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員 (～平成 12 年 10 月 18 日)
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
ﾘｰﾀﾞｰ	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員 (平成 12 年 8 月 1 日～)
委　員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員 (～平成 12 年 7 月 31 日)
委　員	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員 (平成 13 年 1 月 1 日～)
委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
非常任委員	田中　基彦	核融合科学研究所 研究･企画情報センター	助教授

非常任委員 藤原　進	核融合科学研究所 理論・ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ研究センター	助手
（研究員）		
安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
乾　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査
(関係行政機関等)		
～平成13年1月5日		
加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
平成13年1月6日～		
宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長
黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

・動的平均場検討部会

動的平均場検討部会では、以下の6回の部会を開催し、技術検討を行なった。

第1回　平成12年4月17日

トロント大学Prof. Rashmi C. Desaiによる講演「Phase Ordering Kinetics and Moludated Phases」を行い、技術討議した。

第2回　平成12年8月 2日

東京大学大学院工学系研究科　西　敏夫教授による講演「強相関ソフトマテリアルの動的制御」を行い、技術討議した。

第3回　平成12年9月 20日

NISTのDr. Eric J. Amisによる講演「Combinatorial Methods for Measurements of Polymer Materials」、ならびにDr. Charles C. Hanによる講演「Pattern Formation and Scalling in Critical Polymer Mixtures under Shear Flow」を行い、技術討議をした。

第4回　平成12年10月 25日

ポーランド科学アカデミーの Robert Holyst 教授による講演「Peirodic Surfaces: from Soap Films to Modern Polymer Technology」を行い、技術討議した。

第5回　平成12年11月 2日

ワーゲニンゲン大学の Gerald J. Fleer 教授による講演「Peirodic Surfaces: from Soap Films to Modern Polymer Technology」を行い、技術討議した。

第6回　平成12年11月 7日

イリノイ大学の Mark L. Schlossman 教授による講演「X-ray Scattering from Liquid-Liquid Interface」を行い、技術討議した。

以下に、動的平均場検討部会の委員名簿を示す。

総合調査研究委員会　動的平均場検討部会　委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
ﾘｰﾀﾞｰ	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授

顧 問

委 員	谷口 貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委 員	滝本 淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委 員	吉田 元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員
			(～平成 12 年 10 月 18 日)
委 員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委 員	青柳 岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	浦下 真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	樹神 弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	小林 直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	佐々木 誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	澤 史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	庄司 達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	田﨑 弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	野田 昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 12 年 8 月 1 日～)
委 員	福永 宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
ﾘｰﾀﾞｰ	本田 隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	森田 裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成 12 年 7 月 31 日)
委 員	山上 達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委 員	横溝 勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 13 年 1 月 1 日～)
委 員	黒田 明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委 員	阮 俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
非常任委員	田中 基彦	核融合科学研究所 研究･企画情報センター	助教授
非常任委員	藤原 進	核融合科学研究所 理論･ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ研究センター	助手

（研究員）

	安城 要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
	乾 昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長

正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成13年1月5日

加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成13年1月6日～

宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長
黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

・分散構造検討部会

分散構造検討部会は、次の4回の部会を開催し、技術検討をおこなった。

第1回　平成12年 5月26日

京都大学　伊勢典夫名誉教授による講演「プラスがプラスを引っ張る話：イオン性高分子とイオン性コロイド」、ならびに東京理科大学薬学部　大島広行教授による講演「濃厚コロイド分散系における界面電気現象」を行い、技術討議した。

第2回　平成12年 8月10日

理化学研究所　情報基盤研究部　情報環境室　室長　姫野龍太郎博士による講演「人体の計算力学シミュレーション」を行い、技術討議した。

第3回　平成12年11月14日

長岡科学技術大学　赤羽正志教授による講演「連続体理論を用いた液晶電気光学効果のシミュレーション」を行い、技術討議した。

第4回　平成13年 2月22日

京都大学大学院人間・環境学研究科　研究員　市來健吾氏による講演「Stokesian Dynamics: The Next Generation」を行い、技術討議した

以下に分散構造検討部会の委員名簿を示す。

総合調査研究委員会　分散構造検討部会　委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
ｻﾌﾞﾘｰﾀﾞｰ 顧 問	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委　員	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員 （～平成12年10月18日）
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委　員	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

(平成 12 年 8 月 1 日～)

委　員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

(～平成 12 年 7 月 31 日)

ﾘｰﾀﾞｰ	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

(平成 13 年 1 月 1 日～)

委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
非常任委員	田中　基彦	核融合科学研究所 研究･企画情報センター	助教授
非常任委員	藤原　進	核融合科学研究所 理論･ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ研究センター	助手

（研究員）

	安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
	乾　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
	正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
	金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
	鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成 13 年 1 月 5 日

	加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
	村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
	前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職

川口	幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋	一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤	友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山	久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤	嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野	清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取	修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成 13 年 1 月 6 日～

宮城	勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越	正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田	和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷	重男	経済産業省 産業技術環境局 研究開発課	課長
黒木	昭弘	経済産業省 産業技術環境局 研究開発課	企画官
臼本	登美一	経済産業省 産業技術環境局 研究開発課	補佐
安齋	一貴	経済産業省 産業技術環境局 研究開発課	課付
西田	享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤	嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野	清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取	修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

・検証研究専門部会

検証研究専門部会では、次の 2 回の部会を開催し、技術検討を行なった。

第 1 回　平成 12 年 5 月 23 日

ウィーン工科大学　K. Varmuza 教授から「Materials in archaeology and astro chemistry」のご講演を戴き技術討議を行った。

第 2 回　平成 13 年 3 月 28 日

三重大学　生物資源学部　舩岡正光教授から「森林資源　～そのポテンシャルと精密機能制御システム～」のご講演を戴き技術討議を行った。

以下に検証研究専門部会の委員名簿を示す。

総合調査研究委員会　検証研究専門部会　委員名簿

委員長	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委　員	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委　員	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員
			(～平成 12 年 10 月 18 日)
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委　員	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
ﾘｰﾀﾞｰ	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 12 年 8 月 1 日～)
委　員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成 12 年 7 月 31 日)
委　員	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 13 年 1 月 1 日～)
委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
非常任委員	橋本　竹治	京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻	教授

非常任委員	渡辺　宏	京都大学 化学研究所	助教授
非常任委員	野瀬　卓平	東京工業大学 大学院理工学研究科 有機･高分子物質専攻	教授
非常任委員	田中　肇	東京大学 生産技術研究所	教授
非常任委員	伊藤　耕三	東京大学　大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻	助教授
非常任委員	小山　清人	山形大学　工学部　機能高分子工学科	教授
非常任委員	田中　基彦	核融合科学研究所 研究･企画情報センター	助教授
非常任委員	藤原　進	核融合科学研究所 理論･ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ研究センター	助手

（研究員）

安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
乾　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成 13 年 1 月 5 日

加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成 13 年 1 月 6 日～

宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐
前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長

黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課		企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課		補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課		課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構	基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構	基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構	基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構	基盤技術研究開発室	主査

・プラットフォーム検討部会

プラットフォーム検討部会では、15 回の部会を開催し、具体的な技術討議を実施した。また、本部会にソフト評価分科会を設置し、6 回の分科会を開催してプロジェクト内での検証を行った。

第 1 回　平成 12 年 6 月 8 日

今後一年間で作成する次期リリース版の仕様について開発項目、改良点などについての提案と意見の交換をおこなった。討議の内容をもとに日本総研本年度開発項目案をまとめることになった。

第 2 回　平成 12 年 6 月 23 日

前回の討議での検討項目をもとに作成された本年度開発項目案について検討を行った特にクライアントの動作を円滑にするための改良、および help と unit 機能について議論を行った。

この部会の時点までのプラットフォーム利用者からの意見のまとめが提示され、それに基づく問題点等の検討を行った。

第 3 回　平成 12 年 7 月 7 日

日本総研より提示された本年度仕様案について議論を行った。また新たに提示された「入力ルール定義機能」「場の概念の内蔵」について検討も行った。

第 4 回　平成 12 年 8 月 11 日

“KEY/INDEX”付きのデータクラスを UDF 内で定義して使用するようにした「UDF 新ポインター」案が提示され議論をおこなった。またエンジン

プログラムとのインターフェイス形式として従来の Iobject と異なる「UDFManager インターフェイス」が提案され検討を行った。

第5回　平成12年 8月28日

日本総研より本年度仕様案が再提示され、これに沿って討議を行い本年度の開発項目の優先順位付け等をおこなった。

プラットフォームクライアントの動作を速くする方策として PostgreSQL を使用しない形態も検討することとなった。

第6回　平成12年10月20日

「固定ファイル形式から UDF へのコンバーター」が提案された。

Show 画面での描画の高速化および Platform Interface Library の改良について議論を行った。

第7回　平成12年10月31日

この日リリースされた改良版 Platform クライアントのデモが行われた。

「インターフェイスクラス自動生成ツール」に関する説明とデモが行われた。

土井プロジェクトのプラットフォーム検討分科会からプラットフォームの機能に関する提言が行われあわせて日本総研担当分の開発事項に関する要望が提示された。

第8回　平成12年11月16日

「スタンドアローン型 Python UDF Manager」のデモが行われた。また開発事項の優先順位づけを行った。

第9回　平成12年11月30日

10月末に提供された改良版 Platform クライアントに対する利用者の立場からの意見が提示された。

Platform のアーキテクチャについて「RDB を使用しない」、「クライアント/サーバ方式を採用しない」形態が提案され、討議の結果この案を採用することとなった（「新アーキテクチャ」）。

第10回 平成12年12月20日

この日リリースされた改良版 Platform クライアントに関して、Show 画面での描画の高速化、PythonUDFManager の改善について説明が行われた。

Platform Interface Library の改良について説明がおこなわれたが、メモ

リ使用量を少なくすることが重要でありこれについて方策を検討することとなった。

10 月にリリースされた改良版について土井プロジェクトのプラットフォーム検討分科会によって行われた評価作業が報告された。計算結果解析機能の充実を求める意見が多く提出された。

第 11 回 平成 13 年 1 月 30 日

Platform Interface Library の改良版の説明が行われ、課題となっていたメモリの削減が達成できたことが報告された。また KEY/INDEX 機能によるポインターの実装により旧来の「ポインター」については必要がなくなったため UDF 仕様から廃止することとした。

UDFManager インターフェイス関数の仕様について現状の問題点を検討。マニュアル作成ルールについての提案が行われ了承された。

第 12 回 平成 13 年 2 月 15 日

PythonUDFManager の現状について報告。新 UDF の KEY/ID 方式アクセスへの対応のための仕様について議論を行った。

第 13 回 平成 13 年 3 月 5 日

この日リリースされた新アーキテクチャによるプラットフォームのデモおよび性能評価について。

第 14 回 平成 13 年 3 月 22 日

Python スクリプトで UDF データの入出力を行う UDFManager for Python の機能について改良すべき点について議論をおこなった。また来年度のプラットフォーム開発の作業項目案を次々回の検討部会までに提示することとした。

第 15 回　平成 13 年 3 月 30 日

プラットフォームクライアント画面の改良版のデモがおこなわれ、プロット機能、データ編集機能などについてさらに改良すべき点を議論した。来年度の課題とする。

ソフト評価分科会

第1回　平成12年10月10日

プラットフォーム検討部会分科会を発足するにあたって、本会のタスクがプラットフォーム、エンジン、マニュアル等の最終成果物に対する仕様を提言し、検討部会に提案することであることをメンバーに周知させた。

各研究員がプラットフォームを含むシステムに対してもっている意見を集約するためのアンケート実施に関して議論した。

第2回　平成12年10月30日

意見集約のアンケートをまとめ、日本総研およびエンジン開発者に結果をフィードバックした。

第3回　平成12年11月15日

2000年10月版プラットフォームの評価方法(評価者、評価対象プログラム、納期など)について議論した。日本総研からの要望に応えて、各研究員が現在保有している解析プログラムについてのアンケートを実施した。

第4回　平成12年12月12日

2000年10月版プラットフォームの評価に関するアンケート結果をエンジン開発者および日本総研にフィードバックした。プラットフォームの抜本的仕様変更が決定されたので、分科会としては、新仕様プラットフォームがリリースされるまでプラットフォームの評価を一時中断することにした。

第5回　平成13年1月9日

わかりやすいマニュアルづくりを目指して、マニュアルの仕様に関する検討を開始した。

第6回　平成13年1月23日

引き続き、マニュアル作成に関する検討を行い、分科会として最適と思われるマニュアルの仕様を検討部会に提案した。

以下にプラットフォーム検討部会の委員名簿を示す。(*は分科会メンバー兼務)

総合調査研究委員会　プラットフォーム検討部会　委員名簿

委員長 ﾘｰﾀﾞｰ	土井　正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委　員	川勝　年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委　員	谷口　貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委　員	滝本　淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
委　員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員
			(～平成12年10月18日)
委　員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
委　員	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	浦下　真治*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	佐々木　誠*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	澤　　史雄*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	野田　昌宏*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成12年8月1日～)
委　員 分科会 ﾘｰﾀﾞｰ	福永　宏雄*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	本田　隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成12年7月31日)
委　員	山上　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
委　員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成13年1月1日～)
委　員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
委　員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
非常任委員	山田　知純	旭化成(株) 研究開発本部 研究開発推進ｾﾝﾀｰ	主席研究員
非常任委員	八尾　滋	宇部興産(株) 高分子研究所 高分子基礎研究部	部長

非常任委員	木村　慎一	ＪＳＲ(株) 研究開発グループ 物性分析室	室長
非常任委員	善甫　康成	住友化学工業(株) 筑波研究所	主席研究員
非常任委員	井上　良之	(株)東芝 電力･産業システム技術開発センター	主幹
非常任委員	植田　恒久	日本ゼオン(株) 総合開発センター 物性加工研究所	所長
非常任委員	芝野　真次	(株)日本総合研究所 ｻｲｴﾝｽ事業本部 事業化研究ｸﾞﾙｰﾌﾟ	ﾏﾈｼﾞｬｰ
非常任委員	渡辺 日出夫	日本ポリオレフィン(株) 技術本部　研究開発ｾﾝﾀｰ	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾘｰﾀﾞｰ
非常任委員	市嶋　靖司	富士写真フイルム(株) 足柄研究所	統括主任研究員
非常任委員	大島　一史	三井化学(株) 研究開発本部長付	部長職部員
非常任委員	岡崎　慶二	三菱化学(株) 技術開発ｾﾝﾀｰ　基盤技術研究所	ｸﾞﾙｰﾌﾟﾏﾈｼﾞｬｰ

（研究員）

安城　要	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	常務理事事業部長
乾　昭文	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	技術部長
正岡　光記	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
金井　勝彦	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	調査役
鈴木　年弘	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総務課長兼技術部主査

(関係行政機関等)

～平成 13 年 1 月 5 日

加藤　正男	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長
村越　正毅	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	課長補佐
前田　和之	通産省 工業技術院 物質プロセス技術課	専門職
川口　幸男	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	課長
安齋　一貴	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
吉澤　友一	通産省 工業技術院 総務部 産業科学技術研究開発課	専門職
荻山　久雄	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ･産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

平成 13 年 1 月 6 日～

宮城　勉	経済産業省 製造産業局 化学課	化学課長
村越　正毅	経済産業省 製造産業局 化学課	課長補佐

前田　和之	経済産業省 製造産業局 化学課	専門職
谷　　重男	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課長
黒木　昭弘	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	企画官
臼本　登美一	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	補佐
安齋　一貴	経済産業省 産業技術環境局　研究開発課	課付
西田　享平	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	室長
佐藤　嘉晃	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	総括主任研究員
上野　清隆	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査
弓取　修二	新ｴﾈﾙｷﾞｰ・産業技術総合開発機構 基盤技術研究開発室	主査

（4）高分子設計セミナー

高分子材料開発の現実の姿、問題点などを理解するために、高分子設計セミナーを下呂紫雲荘及び名古屋大学で計2回開催した。

第1回　平成12年 9月 6日－8日

第1部　（名古屋大学 大型計算機センター）

「土井プロにおける適用研究について」　土井プロジェクト　田﨑弘恭氏

「ラメラクラスターモデルにおけるPP降伏挙動の解析」

北陸先端科学技術大学院大　新田晃平助教授

「ポリプロピレンの成長と材料設計」　MSS株式会社　田頭克春氏

「自動車用PP／ゴム系のモルフォロジーと物性」　シーエーシーズ㈱　佐野博成氏

第2部　（下呂 紫雲荘）

「企業の求めるプラットフォームとズーミング」　各企業総調委員

「ワーキンググループ体制の見直しについて」　土井正男教授

「プラットフォームの現状分析と将来像」　土井正男教授

「プラットフォームリリースに向けた開発項目1－ポリマービルダーの設計－」 WG1

「プラットフォームリリースに向けた開発項目2－メッシュとフィールドの設計－」

WG3ならびに日本総合研究所　芝野真次氏

「プラットフォームのあるべき姿」　全員

「ズーミングの加速するために」　全員

「検証（適用）研究推進のためのズーミング」　土井プロジェクト　田崎弘恭氏

第2回　平成12年11月27日－28日（名古屋大学　VBL）

プラットフォーム（プロトタイプ-2）リリース版　試用報告を中心に技術討議を行った。

「東芝PICにおけるCOGNACの適用事例—バイオ超臨界水への適用—」　東芝　平田洋介氏

「Gay-Berneポテンシャルを用いた分子動力学計算」　富士写真フイルム　小川智宏氏

「COGNACによる熱可塑性エラストマーの力学物性予測」　旭化成工業　坂本直紀氏

「土井プロジェクトプログラムの高分子薄膜材料への適用検討」　JSR　森田裕史氏

「SUSI利用の概況と乾燥」　三菱化学　岡崎慶ニ氏

「Helical domain morpholory in blockcipolymer systems」　京都大学　竹中幹人助手

「高分子末端の分布について—なかなか食い応えのある寿司—」　宇部興産　八尾　滋氏

「薄膜における構造形成」　宇部興産　福永謙二氏

「反応を伴なう相分離の計算機シミュレーション」　東京工業大　増永啓康氏

「プラットフォーム　リリース版　“SUSI”試用報告

静的平均場計算による相分離構造の解析」　住友化学　中園明子氏

「ポリエチレンのレオロジ特性の予測」　三井化学　伊崎健晴氏

「ポリエチレンのτ_eの検討」　日本ポリオレフィン　江頭俊明氏

「Analysis of Droplet Stability under Shear」　三井化学　K. Moorthi

「MUFFINを使っての乾燥（感想）」　日本ゼオン　寺石和夫氏

1.3 技術動向調査

1.3.1 国内調査

本プロジェクトに参画している３つの再委託先大学と３つの企業の高分子研究部門を訪問し、現在行なっている共同研究や高分子材料開発の課題等について調査し、討議した。
それらの調査により得られた知見の多くが、研究開発の推進に寄与した。以下にトピックスを述べる。(再委託先大学：8回　企業：3回　その他：1回)

1.3.1.1 国内調査-1

㈱日本総合研究所 サイエンス事業部を訪問し、プラットフォームの現状と問題点、対策について技術討議を行なった。以下に報告書を添付する。

㈱日本総合研究所技術動向調査報告

出張日： 平成12年8月7日
出張先： (株) 日本総合研究所　サイエンス事業本部
件名　： プラットフォームの現状と問題点、対策について
出張者： 土井正男
同行者： 青柳岳司、山上達也
出席者： 土井、青柳、山上（土井プロジェクト）芝野、西尾（日本総合研究所）
討議内容：

プラットフォーム、UDFがリリース先はもとより、土井プロジェクト内でも使われておらず、エンジンのみが他の入出力形式などの下で研究に用いられている。これは、材料設計プラットフォーム育て、世界に発信するという土井プロジェクトの趣旨からして危機的な状況であり、早い段階で、現状の認識、問題点、対策のために急遽、プラットフォーム開発側と討議を行った。

1) プラットフォームの問題点と対策について（資料別途保管）

エンドユーザおよびエンジン開発者から見た“技術的”な問題点を整理。

・独自フォーマットUDFを使うことの問題点（XMLを用いた場合の問題点）
・実行速度、安定性などパフォーマンスが悪い→今年度秋の改良版に期待
・pythonスクリプトを使うなど習得に手間がかかる
・プラットフォームインターフェースを書くのが面倒
・プラットフォーム、UDFを用いるメリットが見えない 等

2) 対策（資料別途保管）

・軽く早いスタンドアロン版を作る

・エンジンプラットフォームインターフェースの簡易版を作る

・UDF データ記述形式に柔軟性を持たせる 等

これら土井先生からの具体的な提案および技術的な討議内容は 8/11 のミーティングまでに日本総研側がまとめる。

3）プラットフォームの現状と問題点（資料別途保管）

・UDF はオブジェクト指向言語ではなく物理量表現機構であるべし

・固定書式（mol ファイル、I-DEAS など）とは UDF との書式変換機能を組み込んでいく

4）自由討論（Platform,UDF は現状で何故使われていないのか）

・現状では各 Engine を単独で動かすことが中心。（UDF でなくとも動く）

・各 Engine I/F(I/O)だけに関心がある。

→ UDF のメリットは今はない。UDF、python を用いるのは苦労が多く、一方、計算結果を早く出したいため、AVS など他の環境を用いてしまう。UDF 版が出来るまえから AVS など他の環境で研究を始めており、その研究サイクルを UDF に変えるには、それなりの面倒を超える UDF の魅力が必要。

・土井プロ内でも“土井プロにとって Platform とは何なのか？” 実は、Platform の重要性について土井プロ内のコンセンサスが取られていない。

→各人は Engine（のみ）に興味があり、注目している。Platform、UDF には無関心な人を生んでいる。現状、義務でない限り Platform は使われていない。（リリースのためのエンジンの組み込みなど）

・リリース版を動かしている土井プロ内の人はいない。

→次のエンジン開発のためにそんな時間がない。リリース版前の UDF を用いないもので研究がされてきたし、現在もされている。

・自分の担当外の他のエンジンを一から使うテーマがあれば使うのでは。

→COGNAC と SUSI の連携研究では、PF 版の SUSI が用いられた。ズミーングへの取り組みを活発化させることが PF,UDF の使用を促す。

・一方、PF,UDF は道具に過ぎず、本当にズーミングをやらなくてはいけないなら UDF など無くてもできると考える人もいる。実際、効率的ではないが個々のデータ変換を書けば出来るだろう。

→PF,UDF を用いた効率的なエンジン連携実現をすることが土井プロの重要な目的の一つであり、

プロジェクトの趣旨を各人が理解、認識すべし。

・このように現状で使われていないのは自然な成り行きではないか。どうすれば使われるのか？

→結局、使って楽ができる PF でなくては駄目。

→UDF 書式、Engine I/F など PF の技術的な問題はもちろんあるが、それだけではない。体制、組織、意識的な人の問題もあるのでは。

・土井プロメンバーには、現状、UDF,PF を評価の Misson はない。

→現状の体制のまま、各人の認識、使用推進を促す。それである程度使用が推進されるか？うまくいくか？

→現状では義務でない限り PF は用いられないか？→やはり WG5 を復活する必要はあるのでは。（各エンジンの PF への組み込み、Python 文を揃え研究環境を整え研究員に提供する。等）誰が？JRI がやるべき？出せる人がいない→山上、佐々木か？（WG3 での仕事も多い。どちらかに集中でないと両立できるか難しい。）→体制の問題は今後の検討事項。

・他のエンジンが使えるというチャームポイントがPF の使用を推進する。

→PF,UDF を用いると良いことをもっと宣伝する必要がある。

・PF の機能/Mission は何か？

→機能を限定してでも良いから FINE なものにする。

・PF の機能の洗い出し。

→・Engine 実行→Param 変更→Dynamics Manager

・入力ファイル編集→入出力編集、Python 利用

・出力ファイル表示

・出力データ Plot→Gnuplot を組み込む。

・Python Script（簡易計算）→Python クラス実装

・UDF file import/export → Multi-Select import/export

→ Python Lib の整備が重要

1.3.1.2 国内調査-2

三菱化学㈱四日市事業所　研究開発センターを訪問し、プロジェクトの概要に関する講演を行なうとともに、技術討議を行なった。以下に報告書を添付する。

三菱化学㈱技術動向調査報告

出張日：平成 12 年 10 月 16 日（月）　10:00～17:00

出張先：三菱化学株式会社　四日市事業所　基盤技術研究所

件　名：プロジェクトの概要に関する講演と技術討議

出張者：土井正男

同行者：樹神弘也

出席者：三菱化学から草香、北出、世古、丸山、岡崎、長谷川、他計 13 名

内　容：

PL の企業訪問を頭書のように行った。詳細は以下の通りである。

1. コーティング材に関する個別議論（10:30 – 12:00）

   コーティング材関連で共通性があると思われるいくつかの問題が紹介された。草香氏より、フィラーを含む塗膜の硬化過程における表面粗化の問題が話された。表面平滑性の制御因子が分からず、困っているとのこと。他に、塗膜乾燥過程での傾斜構造の形成、コーティング膜の表面が外部環境によって変化する問題なども紹介された。北出氏からは、コーティング材のぬれ性について、表面張力以外の因子が支配的になっており、どのように考えたらよいかという話がなされた。世古氏からは粘着剤内部のエマルジョンのモルフォロジーを工夫して感熱性などの機能を付与する取り組みについて述べられた。丸山氏からは顔料インクの設計において顔料の凝集速度と紙への浸透速度が問題になっていることが紹介された。福山氏からは、汎用カーボンブラックの高黒度化への取り組みについて話があった。長谷川氏によりそれぞれの問題の共通部分が整理された。世の中でなされている関連しそうな計算例として、固体粒子分散系のレオロジーシミュレーションなどが紹介された。

2. 講演会（13:30 – 15:00）

   プロジェクトで開発している“Polymer Modeling Platform”について PL による講演会が行われた。プロジェクトの成立ちと目的、ポリマー材料におけるマルチスケール問題の考え方、シームレスズーミングのアイデアと実際のアプローチ、各エンジンの内容と応用例、プラットフォームの設計、複数のエンジンを組み合わせた計算例が紹介された。開発されたエンジン及びプラットフォームはプロジェクト終了時に公開する予定。これを企業内で活用して材料開発に役立てるためには、材料設計原理の確立と論理化を経たうえで、実験的なパラレルテストと組み合わせるなどの工夫が必要とのこと。大学内での研究、教育にも利用したいと述べられたのに対しては、松浦技術開発センター長から、企業においても研究者の教育上意

義があるとコメントがあった。

3. ポリオレフィンに関する個別議論（15:15-16:15）

はじめに、日本ポリケムの内田室長からポリオレフィンへの取り組みの概要について話があった。射出成形でCAEを始めた当初は決して現実と合うものではなかったが、見えない金型のなかがどうなっているのかというイメージを得るのには非常に役立ったとのこと。土井プロのソフトウェアに対しても、同様の期待はもっているようである。現場での重要な問題は、製品のマクロな外観などといった材料の構造との相関がわかりにくいものが多いそうである。力学特性に絡む問題では結晶化が重要になるとのこと。金井氏からはフィルムの2軸延伸での延伸し易さを如何に制御したらよいか知りたいという話があった。中身があまり整理されておらず、土井PLとのやりとりの中で問題のブレイクダウンが進められていったという印象。横溝氏は、PP+EPRの系に対して土井プロのシミュレーション技術を如何に使うかを考えようとしているとのこと。

4. 日本ポリケム見学（16:15-17:00）

1.3.1.3 国内調査-3

住友化学工業㈱石油品化学研究所を訪問し、プロジェクトの概要に関する講演行なうともに、技術討議を行なった。以下に報告書を添付する。

住友化学㈱技術動向調査報告

出張日：平成12年10月18日－19日

訪問先：住友化学 石油化学品研究所〔千葉県袖ヶ浦市〕

件　名：高機能材料設計プラットフォームの講演会・技術打合せ他

出張者：土井正男

同行者：浦下真治

出席者：三野所長、藤井GM、志賀理事、美濃部主幹、他　約60名

内　容：

土井先生より、「高機能材料設計プラットフォームの開発プロジェクト」という表題で、土井プロジェクトの背景となるMulti Scale Modelingの概念と、今までの研究成果、ソフトウェア成果物や、今後の予定について講演が行われた。講演後の質疑応答の抜粋を、以下に示した。

Q1)結晶性高分子を取扱うには、どうしたら良いか?

A1)直接的には、球晶構造を仮定したアブラミモデルの利用が考えられる。より一般的には、結晶部と非晶部とを分けてモデル化し、SUSI 等を用いて構造を推定する方法が考えられる。

Q2)混練機内の事象のように、非平衡な状態や履歴が影響する現象は、どの様に扱ったら良いのか？

A2) 土井プロで提供しているシミュレータだけで、全ての現象が扱えるわけではないので、問題に合わせて、個々のシミュレータで扱えるように問題を切り分ける必要がある。

Q3)プラスチック材料の強度など、力学物性への適用可能性は？

A3)Muffin によって応力分布等を求めることができる。これを仲立ちにして CAE ソフトウェアとの連携を図ることで対応できると考えられる。

次いで、フリーディスカッションを行い、土井プロジェクトや試供版ソフトウェアについての感想、要望事項について、意見交換を図った。総じて、参加者の関心も高く、適用課題の候補も見受けられた。特にレオロジーエンジンには関心が高く、分岐構造の取扱いへの期待が寄せられた。

1.3.2 海外調査

海外調査は以下の 4 回実施した。各調査において講演や発表で、本プロジェクトのアクティビティを紹介している。いずれの調査においても、今後の本プロジェクトの推進にとって貴重な情報を入手することができた。

1.3.2.1 海外調査-1

名古屋大学土井正男教授、吉田元二、青柳岳司、森田裕史が MRS ミーティングに参加し、本プロジェクトの成果と今後の展望を発表するとともに、この分野の世界の動向を把握し、技術討議を行なった。また、ロスアラモス国立研究所（土井教授）、カリフォルニア工科大学 Material & Process Simulation Center（青柳）、マサチューセッツ工科大学（森田）を訪問し、技術調査・討議を行なった。以下に報告書を添付する。

海外出張報告

出 張 者：土井正男、吉田元二、青柳岳司、森田裕史

出張期間：2000 年 4 月 23 日～2000 年 5 月 4 日

出 張 先： 1.MRS ミーティング参加（土井、吉田、青柳、森田）

2.ロスアラモス国立研究所訪問（土井）

3.カリフォルニア工科大 Material & Process Simulation Center 訪問（青柳）

4.マサチューセッツ大学訪問（森田）

目　　的： 1.MRS meetingでの特別セッションMulti Scale Modeling of Organic Moleculesで本プロジェクトの成果と今後の展望を発表するとともにこの分野の世界の動向を把握し、広く技術討議すること

2. Los Alamos National Laboratoryを訪問しオブジェクト指向設計による物質シミュレーションの動向について調査すること

3.MSC を訪問しセミナーを行うとともに技術討議を行うこと

4.マサチューセッツ大学の Russell 教授を訪問しセミナーを行なうとともに技術討議を行うこと

1. MRS ミーティング参加（土井、吉田、青柳、森田）

＊概要

4 月 24 日-28 日にサンフランシスコにて開催された MRS 2000 Spring meeting に参加した。今回は、Multiscale Modeling of Organic Material というセッションが設けられ、2 日間ではあったが、様々なアプローチに関する発表が行われた。その中でプロジェクトからは土井教授、青柳、森田が口頭発表を行った。

発表の他、おもに上記のセッション（セッション P）および、Interface, Adhesion, and Processing in Polymer System（セッション FF）など高分子材料設計に関わるセッションを聴講したので、以下に聴講した内容を抜粋して報告する。

4 月 24 日（月）

＊ Strategies for Multiscale Modeling and Simulation of Organic Materials
William A.Goddard III, MSC, Caltech

MSC(Caltech)において検討されている、量子化学計算（QM）をベースとする Multiscale modeling の例をいくつか紹介された。一つの例としてデンドリマーに関する検討が紹介されたが、スケールとしてはアトミスティックなレベルのシミュレーションからデンドリマー一分子を 1 単位とした粗視化ポテンシャルによる計算まで階層的なシミュレーションが行われていた。またそれに適応されるシミュレーションアルゴリズムとして、Cell Multipole Method (CMM), 二

面角の運動のみを考慮したオイラー角ダイナミクスの一種である NEIMO,溶媒効果を効率的に取り入れる Surface Generalized Born (SGB)などのアルゴリズムが紹介された。実験的なパラメータを使わないという方針が印象的。

＊ Multiscale Length and Time Scales in Glass-Forming Polymers: New Insights from and Challenges for Simulation
Sharon C.Glotzer, NIST

土井プロと同様な絵を用いて Multiscale simulation の概念を説明したあと、カーボンブラック分散系について FEM-TDGL-Coarse Grained MD の階層構造を紹介していた。実際のシミュレーションの例としてはフィラー粒子を考慮したポリマーメルトの粗視化 MD を行い、フィラーの有無により、ガラス転移点温度の変化が見出されたことを紹介していた。ただ実際にはまだ FEM や TDGL との接続というような話はコンセプトのみで実質それほど進んではいないようである。

＊ Platform for Multiscale Modeling for Polymeric Materials
Masao Doi, Nagoya Univ.

「高機能材料設計プラットフォームの研究開発」の紹介。今回は全体のコンセプト、エンジン、アプリケーションに加えて、プラットフォーム(GUI),UDF の紹介もおこなった。Multi Scale Modeling というのは今後の計算科学のキーワードである。しかし Multi Scale Modeling を実際にどのような行うかは研究段階である。我々は Seamless Zooming という現状を超えてはるかに先の目的を打ち出したため、まじめに研究を行っている人々から反感を買うのではないかと心配したが、野心的な目標にもかかわらず、「このような壮大な計画は、もっと期間が必要なのではないか」「日本の各企業から人が参加して、プログラムを作成しているというプロジェクトの形態は非常にメリットが大きい」というようなコメントがあり好感を持って受け入れられたと思う。(1) エンジン、とプラットフォームの組み合わせで Seamless Zooming を追求しているという点 (2) Collaborative Operation のために Platform を作っているという主張、(3) 成果を公開する、などの方針が受け入れられたのだと思う。

＊ Multiscale Modeling of the Structure and Processing of Liquid Crystalline Polymers
Gerhald Goldbeck-Wood Univ. of Cambridge

エステル系液晶ポリマーであるベクトラを例にして、液晶ポリマーの相構造形成に関する検討を紹介された。力場計算あるいは RIS Metropolis Monte Carlo 計算により液晶分子の異方性を計算し、それに基づいた Director field を Lagrangian flow solver に加えている。:結果、せん断流動化において実験で得られるような螺旋型の液晶の配向が再現されていた。

* **Large Scale Molecular Dynamics Simulation of a 4-N-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl Liquid Crystalline Model: Bulk and Surface Properties**
Zhiqiang Wang, Air Force Research Lab.

4-N-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl(5CB)の大規模シミュレーションを行った例。944 分子のドロップレットのシミュレーションを Fast Multipole 等のテクニックを使い、MPI により大規模並列計算機を用いて行った。プログラムとプログラムに取り入れられているアルゴリズムの紹介が多く、シミュレーション自体の解析結果はあまり述べられなかったが、分子数の違いにより Nematic-Isotropic 相転移温度がずれることが示されていた。

* **Molecular Dynamics Calculation to Clarify the Relationship between Structure and Mechanical Properties of Polymer Crystals**
Kohji Tashiro, Osaka Univ.

Polyethylene(PE)結晶の線膨張係数の温度依存性に関する MD シミュレーションの紹介。分光データにより厳密にフィッティングした力場パラメータにより実験で観察される膨張率の変化を再現している。またその際の分子運動に関して、隣り合う高分子鎖の協奏的回転運動が見られることを観察している。

* **Theoretical Synthesis of Random Polymers based on the MO Method and its Application to Polypeptide and Polysilane Derivatives**
Yuriko Aoki, Hiroshima Univ.

エロンゲーション法の紹介と応用。並列計算機を用いたブラグメントの反応の組み合わせによる高速化の方法や、ポリペプチド、ポリシランなどに関する適用例が紹介された。また、このエロンゲーション法の計算を実際に行う際の手続きに関して、PolyInfo の利用、独自に開発された GUI 等に関しても紹介された。

* **Combining density functional theory and self-consistent field model to study phase behavior of polymer/inorganic mixture**
V. V. Ginzburg , Univ. Pittsburgh

タイトルは非常に興味深いものであるが、内容は、SCF の計算結果を Onsager 理論の中に入れ Clay-polymer 混合系の相図を描いたという研究。このグループ(Balazs *et al.*)は、フィラーを導入した際の相分離構造のシミュレーションを報告しているが、方法はその時のものとほぼ同じようであった。今回の違いは、無機物を棒状のフィラーとして導入し、その配向性とパッキングについて様々な相を作り得る事を報告していたが自由エネルギーの計算方法に問題あり。

＊ **Phase separation and Inter diffusion of thin polymer blend film**
C. C. Han, NIST

高分子薄膜の内部相分離構造についての実験を中心にしたレビュー講演が行なわれた。主に膜厚と内部の関係についての内容が中心であった。膜厚 1μ 以上の膜では内部構造がバルク構造となり、それ以下では固体壁の効果の大きい相構造となる。しかし、ある膜厚以下となると構造が縦形の相分離構造となる事を報告している。これらの実験結果に対して、Puri Binder らの 2 次元の 2 つの固体壁中の膜の挙動との比較を行ない、シミュレーションとほぼ同様の結果が得られておる事についても報告があった。

＊ **Scaling Theory for End-Fuctionalized Polymers Confined between Two Surfaces**
Dmitri V.Kuznetsov, Univ. of Pittsburgh

Polymer-Clay のナノコンポジットを対象として、Clay の層間に進入する高分子鎖の挙動をスケーリング理論に基づいて検討している。高分子鎖モデルとして末端に Clay と親和性のあるグループの有無を考慮し、相互作用エネルギーの効果とコンフィグレーションエントロピーから自由エネルギーを求め分子鎖と Clay との構造に関して場合分けを求めている。

＊ **Neutron Reflectivity Measurements of Polymer Interdiffusion near the Polymer/Solid Interface**
Eric K.Lin, Univ. of Delaware

慣性半径 Rg に近いオーダーの薄膜をシリコン基盤上に 2 層積層し、アニーリングすることにより相互の換算を中性子散乱で観察している（一層は D 化した分子)。見積もられた拡散定数は厚みが薄くなると低下する傾向が見られ、また分子量が大きくなると低下する傾向が見られる。特に Rg の 4 倍程度を境にして拡散定数の厚み依存性に変化が見られ、界面の影響がの及ぼす範囲が示唆される。

＊ **Polyelectrolyte Multilayers as Nanoreactors for Inorganic Particles**
M.F. Rubner ,MIT

基板の上にカチオンとアニオンの高分子電解質を交互に滴下して膜を形成するという話。PH を交互に変える、block copolymer を使うなどしていろいろなものができそうである。

4 月 25 日（火）

＊ **Functional Models for Controlled Polymer Vesicles Formation**
J.G.E.M.Fraaije Univ. of Leiden

MESODYN の内容と計算例の紹介。溶媒中の vesicle の構造に関して条件により様々な形態をと

るという例を動的平均場の計算例として紹介していた。Fraaije 自身は Mesodyne の仕事は終わったと思っているようである。

＊ A Mesoscale Lattice Chain Model of Bulk Polymers: Structure and Dynamics at Interfaces. Crystallization, and Block-copolymers and Surface Structure
Gerhald Goldbeck-Wood, Univ. of Cambridge

Lattice MC による大規模シミュレーションの例。レプテーションの効果が現れる程度の鎖長のシミュレーションを行い、polymer welding、 polymer crystalization、 microphase separation of diblock copolymer, surface roughning などいくつかの適用例をあげていた。たとえば、結合ベクトル間の配向ポテンシャルを加えて結晶化のシミュレーションを試みた例、界面構造のシミュレーションの例などに関して紹介された。

＊ Collaborative Operation of Molecular Dynamics Simulation and Mean Field Calculation
Takeshi Aoyagi, JCII

動的平均場計算より求められたセグメント種の密度分布より、粗視化分子動力学の初期構造を作成するアルゴリズムを紹介した。MD の平衡構造をどのように求めるか、適用例として紹介した弾性率の計算に関して、平均場でも計算できないかというような質問があったが、本アルゴリズムの有効性はおおむね受け入れられたと思う。

＊ Multiscale Modeling of Dense Polymer System
Kurt Kremer, Max-Plank-Institute

主にアトミスティックから粗視化分子動力学までの Multiscale modeling の研究例が紹介された。ポリカーボネートの粗視化および reverse modeling やラメラ構造の構築などはすでに論文等に発表されている内容であったが、高分子鎖一分子をそっくり楕円形のソフトポテンシャルに置き換え、モンテカルロシミュレーションにより相分離構造をシミュレーションしていたのははじめて聞いた話で詳細に関して興味が持たれる。

＊ Accurate Models for Hydrocarbons on Coarse Grained Lattice
Sanat Kumar, Univ. of Maryland

Lattice MC のシミュレーション例。Kumar は MD に比較して Lattice MC は 10 倍程度計算速度の上で効率的であると主張していたが、Kremer はせいぜい 2-3 倍だとコメントしていた。プログラムの実装によりかなり変わるようで、効率的に MD のプログラムを書けば、それほど Lattice MC のメリットはなくなるのかもしれない。

＊ Small and Large Scale Structure of Random Networks
B.E.Eichinger, MSI

彼がMSIにおいてずっと続けているNetwork moduleを用いたシミュレーションの紹介。反応による架橋形成に関してトポロジカルな効果を考慮してシミュレーションを行い、ゲル化挙動、弾性率等求めている。ただし実際の材料物性にはさらに大きなスケール（数十nm）の欠陥が大きく影響を与えるという実験を紹介し、シミュレーションの難しさを指摘していた。

＊ Coarse Grained Dynamics Simulation of Dendrimers
Tahir Cagin, MSC, Caltech

デンドリマーの階層的シミュレーションの紹介。各ステップにおいて Configuration biased(CCBB) MC, NEIMO, solvation(SGB)等 MSC で開発された多くのアルゴリズムを組み合わせて、効率的にシミュレーションを行っている。

＊ Mesoscale Modeling of Complex Fluid Hydrodynamics
Julia Yeomens, Univ of Oxford

流体力学的効果を取り入れた Particle dynamics の紹介。興味深い結果として、高分子鎖の凝集の過程に関する話があった。希薄溶媒中の伸張した高分子鎖の凝集過程のシミュレーションにおいて、流体力学的効果を考慮しない場合は両端から分子鎖が折りたたまれていくのに対して、流体力学的効果を考慮した場合、分子鎖全体が一様に折りたたまれていくという結果を示していた。モデルのスケールが違うが、現在プロジェクトその他で行われている溶媒結晶化のシミュレーションに関しても末端から折りたたまれて、その後に規則構造が形成されるが溶媒効果を考慮したら違う挙動が見られるかもしれない。

＊ Multiscale Modeling of Complex Flows of Polymer Solution
Juan de Pablo, Univ. of Wisconsin

アブストラクトのタイトルは上記のもので CONNFFESSIT の話が書いてあったが、実際の発表ではあまり触れられなかった。実際の話は Multicanonical simulation の一種である Hyper parallel temperature(?) method とその拡張の話が主であった。拡張として温度を数種類用意して入れ替えるのみでなく、化学ポテンシャル、自由エネルギーもいくつか用意してシミュレーションを行うらしい。CONNFFESSIT の応用として micro channel の中の DNA の流動について話をした。

＊ **Dynamic density functional study of phase separated structures of thin polymer blend films**
Morita, JCII

土井プロの森田の講演。土井プロから３つめの講演で、適用よりの膜の相分離、表面荒れについての講演。質問としては、表面荒れに関するものが多く、聴衆には、特に荒れ構造について興味が持たれたように感じた。

4月26日（水）

＊ **Adhesion of Pressure Sensitive Adhesive with Applications in Transdermal Drug Delivery**
Marc B.Taub, Stanford Univ.

経皮投薬に用いられる、粘着剤の設計に関する話。要はバンソウ膏のようなもので、貼っている間ははがれにくく（主にずり応力に耐久性がある）、はがすときははがれやすい（引っ張り応力がかかったとき降伏する）材料が望まれる。粘着剤の厚みを変えて、剥がす時の応力変化を測定し、またはがす過程における粘着剤のブリッジング構造を観察していた。

＊ **Effect of Plasma Treatment on the Adhesion of an Electroless Silver Film on a Biomedical**
Joy E. Gray, Univ. of Western Ontario

抗菌効果を発現するためにポリウレタン基剤に銀を混ぜた材料を表面にコーティングした場合の、ポリウレタンのハードーソフトセグメントの分布状態を観察した報告。たとえば銀を蒸着した後、プラズマ処理したサンプルでは、接触角が低下し、IRスペクトルのデータからも、ソフトセグメントの再配向が起こりウレタン基部分が表面に集中するというような結果を出していた。

＊ **Adhesion and Microtribology of Polyethylene Glycol Covered Silica Surfaces**
Norma A.Alcantar, University of California Santa Barbara

人工関節材料として研究されている、シリカ表面にPEGをコーティングした材料の研究。表面に垂直な荷重をかけて、ずり方向の抵抗力を測定している。シリカ表面処理として plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD)、グラフト反応などいくつかのケースを比較して、PECVDによる表面処理の材料が一番耐久性が高い事を報告していた。

＊ **Nanoindentation Experiments to Probe the Surface Mechanical Properties of Plasma Treated Polyethylene**
C.M.Klapperich, Univ. of California, Berkeley

これも人工関節材料に関する研究。超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)をプラズマ処理する事

により表面の耐摩擦性を向上しようとする試み。アルゴン雰囲気下でイオン処理した場合、表面は硬化するが、酸素雰囲気下でイオン処理した場合は、表面の PE の分解が起こるらしい。

＊ Strength and Toughness of an Organically Reinforced Carbonated Apatite Bone Mineral Substitute
Victoria C.Jew, Stanford University

人工骨の材料として研究されている Carbonated apatite の強度に関する検討。カルシウム、りん酸を主成分とする apatite の破壊強度を向上すべく、生体成分であるアルブミン、ゼラチン、コラーゲンなどのソフト成分を混ぜて物性を測定している。これらソフト成分を添加すると破壊エネルギーが上昇すると同時に、破壊の際に bridging fiber が観察される。

＊ Structure evolution during polymer dewetting and demixing
M. Stamm, Max-Planck Inst.

Dewetting や demixing、もしくはそれらが合わさって起こる現象について、AFM や表面層の光散乱をみる事で観察を行なったという報告。表面の荒れ方の起こり方が光散乱を用いて解析が行なえたという事が売りのよう。dewetting と demixing が合わさった場合には、表面層にドロップレット状の構造が表れているとの指摘があった。

＊ Bioadhesive polymer formulations that prolong drug delivery across mucosal surfaces
Allan Hoffman, Washington Univ

micosal surface(粘液質の面) 用の高分子接着剤の話し。PNIPAMとPluonicのcomb like block polymerで接着剤を作る。溶液、でのミセル、ゲルなどの相が現れる。PHや塩、高分子濃度を変えた時に相図の描くことの重要性。

＊ Self Consistent field study of substrate chemical pattern recognition by copolymers
Jan Genzner, Nort Carolina State Univ.

checker board surfaceに高分子を吸着させ3次元のパターンを作るという想定でのSCF計算。明確なパターンは得られない。

＊ Confinement Induced transitions in ultra thin films
R.M.Overney, Univ. of Washington

Si 基板の上に 4-400nm の PEP の層,13nm の PS の層をつくって、shear modulation scanning force microscopy を用いて摩擦係数を測り、Tg の変化を測定。

4月27日（木）

＊ Investigation of Pressure Sensitive Adhesives Structure through Latex Blending
Francois Court, Elf Atochem

粘着テープなどの接着剤に求められる物性として、必要な「くっつけるときにやわらかく、はがすときには硬く」という性質を得るために、ラテックスの構造を検討した例。ラテックス分子に水素結合を持つような官能基をコモノマーとして加えた場合に、ブリッジングの項がにより、はがす際にかかる力に対応するずり応力に対する抵抗力が高くなることを報告。粒径や硬さの違うlatexを調整して固形分をあげることが重要。(粘性シミュレーションの課題。)

＊ Simulation of Interfacial Fracture in Highly Crosslinked Adhesives
Mark J.Stevens, Sandia National Laboratories

エポキシ樹脂用のクロスリンクポリマーの表面からの剥離をMDでシミュレーションした例。ビーズースプリングモデルに6官能性の反応基をつけて、官能基同士および表面反応を含んだシミュレーションを行っている。表面上をマスクするというテクニックを用いて表面反応を制御し、反応度と、ずり、あるいは引き剥がし方向に変形を与えた場合の、ストレスーストレインカーブの関係を調べている。粗視化MDの一つの適用として興味深い例である。

＊ Interfacial Width and Fracture Toughness of Interfaces between Glassy Homopolymers
Costantino Creton, Max-Plank Institute

ポリマーーポリマー間の接着における絡み合いの寄与を検討した報告。Fracture stressと界面厚みの関係を調べて、その依存性に3つの領域が存在する事を示し、利用域を分ける界面厚みと、ポリマーの慣性半径、絡み合い点間距離等を比較して、中間のstressが大きく上昇する領域において、界面における絡み合いの効果が大きく寄与すると提案していた。ただし界面における絡み合いは、バルクのそれと同一であるかどうかは不明であるし、また非常に高速な(~1 μ m/sec)剥離の際、緩和時間の関係で絡み合いがどの程度本当に寄与するかも議論であるという質問があった。このあたりも粗視化MDの適用としては面白いであろう。このテーマについては、WG2で開発中の平均場を用いたSlip-linkモデルとWG3の破壊のシミュレーションの協調によって解析できるテーマなのではないかと考えられる。

＊ Adhesion Enhancement via Interfacial Entanglements
Phillip J.Cole, Univ. of Minnesota

引続き界面における絡み合いが接着性に与える影響に関する研究。前者が相溶性のポリマーの界面を検討していたのに対して、この報告は非相溶のポリマーの界面に関する検討を行っているた

め、界面厚みは若干サイズが異なる。また半結晶性ポリマーも検討しているため、結果は複雑である。しかしいずれにしてもこの2件の報告では、接着性に関して界面の絡み合いの重要性を指摘していた。

＊ Meddling Surface and Interfacial Properties of Linear Amorphous Polymers
Jocelyne Galy, INSA, Lyon

MM/MD を用いて計算される凝集エネルギーから、表面張力を計算した例。ポリスチレンを例に取り、重合度 n=8-80 までの短い分子鎖で計算を行っていた。実験も n=9-100 程度の短いもので測定しており、モデルとしては対応するが表面エネルギーの計算値は、実測値に比較してやや大き目の値が出るようである。表面における密度などのモデリングに課題があるようだ。

＊ The effect of surface contamination on adhesive force as measured by contact mechanics
J. A. Emerson, Sandia National Lab.

界面張力を実験的に求める際に、通常はコンタクト角を測定する等の方法がとられているが、それとは異なる方法についての報告。方法は、ドロップレットを2枚の板の間に挿み、板の間の幅を変化させた時に、変化する板に接している面積の測定によって界面張力を予測するという方法。かなり正確に求められるとの事だが、問題点は時間がかかるという事のようである。

＊ Switching of Surface Properties with Polymer Brushes
Manfred Stamm, Institute fuer Polymerforschung Dresden

グラフト鎖による界面構造の制御に関する話。疎水性のポリスチレン(PS)と、親水性のポリビニルピロリドン(PVP)を混合してグラフトした表面は、環境により界面構造が変化する。すなわち水と接触させた場合は、PVP 鎖が表面に現れ親水性の表面が形成される。それに対してトルエンに接触させた場合は、PS 鎖が表面に現れ疎水性の表面が形成される。表面処理により物性を制御する方法として興味深い。

4月28日（金）

K.Kremer, H.Fraaije, P.Publo 等と個別に技術討議、意見交換を行った。以下に得られた情報及び討議内容について記す。

K. Kremer: ドイツでもMulti Scale Modelingプロジェクトがスタートした。土井プロと今後の協力の可能性あり。六月の国際シンポジウムのために来日されるので、その時に詳細打ち合せ。

H.Fraaije: ESPRIプロジェクト終了。ヨーロッパの化学会社が高分子事業から撤退している状況で、材料シミュレータの研究を続けて行くことが困難。出口の見えるところで問題設定したい。

P.Publo： Doi Projectがcollaboration offerを歓迎するという点に興味を持った。日本を訪問したい。都合の良い時に名古屋大学に招くことを約束。

S. Glotzer: 秋に日本を訪問予定。名古屋大学で講演することを依頼。

J. Klein ： Weizmann Institute of Science (Israel)の Jacob Klein 教授のグループが行なっておられる実験と土井プロジェクトにおけるシミュレーションとの間の接点について議論を行なった。Jacob Klein 教授のグループは、AFM、Nuclear reaction analysis(NRA)法などを用いて、高分子が作り出す相構造について様々な研究を行なっており、土井プロジェクトでは、WG2 及び 3 が関係する。

実験として興味深いデータとして、高分子 2 成分ブレンド系による薄膜の相分離構造のダイナミックスについて話を聞いた。通常の上限臨界共溶温度(UCST)を持つ PE と PEE の 2 成分混合系における高分子薄膜を考える。膜を塗布すると 2 相に分離する。自由界面の界面張力が大きく基板との引力相互作用が弱い一方のポリマーの成分量がやや少ないに場合については、その成分が主となる液滴状構造を生成する。このような 2 相分離構造を生成する過程で、液滴状構造が内部に存在するために、自由表面までが荒れてくるような状態が生成する事が観察されている。(このような実験結果は他のグループでも観察されている。)その表面の荒れの構造を生成する際に、いくつか特徴が表れる。表面荒れの周期幅を λ とした時に膜厚 h との間に $\lambda \propto 50\,h$ の関係式が存在することが実験により観察されている。なお、h は 100nm－4000nm の膜厚についていくつかチェックされているとのこと。特に、ここで興味深いのは、関係式において比例定数が 50 というようにある決まった数となっている事が挙げられる。Klein 教授以外のグループの意見では、これは PE と PEE の間の界面張力によって決まっている定数ではないかとの意見もあるようだが、詳細は不明との事。

この現象は WG2 及び 3 で行なっている高分子薄膜の構造シミュレーションと強く関連し、興味深いと考えられる。今回の議論では、共同研究という話にまでは特に至っていないが、今後も技術調査の 1 つとして、意見交換を行なっていきたいと考えている。今回このような比較的土井プロジェクトが目指して行なっている適用研究のテーマに近い実験結果について、情報収集を行なうことができた事は、非常に有用であったと考えている。

2. ロスアラモス国立研究所訪問（土井）

5/1～5/ Los AlamosのTheory グループを訪問し、POOMAをはじめとする計算物理の最新の動向を調査した。

Misha Chertkov： ポスドク　乱流中の高分子の変形とdrag reductionの理論の説明を受けた。物理のセンスが悪い。

Peter Lombdahl： 近距離力の系について大規模MDシミュレーションにより破壊、衝突現象などのシミュレーションを行っている。いくつかのSimulation ComponentをPythonによって動的にリンクして実行させる方法について説明してくれた。プロジェクトでも同種の方法を検討しており研究する必要がある。 Cのヘッダファイルから動的リンクを生成するためのライブラリはSWIGと呼ばれ David M. Beazley(Univ. Utah, 現シカゴ大教授) により開発されwww.swig.orgからダウンロード可能。テNニックの要点はdynamic linkにあると思うが検討を要する。日本にきた時に名古屋大学を訪問して講演してくれる様要請した。

Scott Haney： POOMA （Parallel Object Oriented Model and Application)開発のリーダ、POOMAについて率直に話しをしてくれた。POOMAには現在8人のグループが開発に携わっている。POOMA1からPOOMA2になり5月17日には新しいヴァージョンがリリースの予定である。POOMAはまだ開発途中のものであり仕様の変更がありうる。同種のものとして Britts++(Univ Indiana)、Lawren Livermoreのグループのものもある。 POOMAの開発をLos Alamosの他のチームがこれを使うことはしていない。またPOOMAの開発をしているMartin Stanleyより話しを聞くとPOOMA2は余りいろいろなものを詰め込みすぎ使いにくくなっているとの評。彼によると単純な機能に徹し、常に拡張可能性を残すべきとのアドバイスを受けた。

Eli Ben-Naim： Complex Systemのグループのメンバ 粉体の動力学の研究

Lookman and Saxena: Statistical Mechanics and Condensed matter physicsグループ 高分子の研究、川崎先生との共同研究の実績あり、川勝、谷口らの仕事を知っている。川崎先生は今年6月にも1月ほど滞在の予定。プロジェクトの研究を喋る。今後の協力の可能性あり。川勝or谷口の訪問などからスタートすることを検討する必要あり。

Ed Kober: ポリウレタンの一種のAstenの研究についてLos Alamosでの研究プロジェクトについて話す。Astenは爆弾の包装剤として重要であるため、Los Alamosのなかでその特性、改良の研究が行われている。Thermoplasticであり、SS curveが非常に長い時間で変化し、その原因はHard segmentの部分の水素結合の変化と相関があることを報告。中性子散乱、スペクトロスコピーを中心とする実験研究が主であるが、理論グループもある。一連の現象を整理するためにMulti Scale Modelを構築したいとのこと。ものを中心にすすめる研究のモデルとして面白い。

3. カリフォルニア工科大訪問（青柳）

5 月 1 日（月）、カリフォルニア州パサディナにあるカリフォルニア工科大(Caltech)内の、ゴダード教授が統括する Materials and Process Simulation Center(MSC)を訪問して、セミナーおよびディスカッションを行ってきた。MSC には現在シニアスタッフとして 5 名、その他ポスドク、学生含めて約 30 名程度在籍しており、相変わらずアクティブな活動を展開している。MSC においても Multiscale modeling という言葉を以前から一つのキーワードとして、研究が進められているが、基本的にここにおいては量子力学計算をすべてのベースにして、そこから力場計算、有限要素法などへの結合を検討している。ただし、有限要素法、平均場などのいわゆる連続体の計算に関して MSC 自身ではシミュレーションは行っておらず、他の研究機関との共同研究でカバーしている。一日滞在してゴダード教授以下数名のスタッフとのミーティングをアレンジしていただき議論する事ができた。以下に主なトピックスを列挙する。

(1) 金属の結晶構造、融点予測、衝撃波の伝播

Ni,Ta などの結晶構造を embedded potential とシンプルな 2 体間ポテンシャルで再現する力場パラメータを求め、PVT 挙動、融点などを予測している。また初速を与えて 2 つの金属クラスターを衝突させた際の、挙動、ボイドの形成に関してパーコレーション理論から予測される挙動と比較し、メカニズムを解析している。量子力学計算により求めた 0K におけるポテンシャルが数千 K という金属の融解の挙動をそこそこ精度よく再現しているのには感心である。

(2) 金属壁間の潤滑剤の挙動

エンジン内の潤滑油の挙動解析を目的とした MD シミュレーション。鉄原子の壁の間に潤滑剤（オイル）とコーテング剤を存在させてせん断をかけた MD シミュレーションを行っている。分子シミュレーションであるため、せん断速度は非常に早いが高速に回転するエンジン内でのピストンとシリンダー間の狭い隙間の挙動などとは、比較的速度、サイズのオーダーが近いかもしれない。MD の工業レベルへの適応という意味でいいテーマの選択であろう。

(3) デンドリマーの構造解析

MRS でも発表が行われたが、いつくかの手法を組み合わせて効率的にモデリングを行っている。MD に関しては CCBB MC, NEIMO,SGB などこのグループではよく使われている。

(4) プロテインフォールディングとドッキングスタディー

匂いを識別する、7 回膜貫通蛋白質のモデリングと低分子とレセプターとのドッキングスタディーの話を聞いた。薬物開発においてこのような話はよく聞くが、医薬開発に的確な指針を与える

ほど現在のシミュレーション精度は高くないのが現状である。このように匂いの識別というような、まだしも精度が要求されずにすむ（？）適用を検討する事は非常にメリットがあるであろう。

(5) χパラメータの話

私のセミナーにおいて、平均場と分子動力学のリンキングの話をしたので、やはりχパラメータの話はさけて通れない。MSC においても MSI が Cerius2 で行っているようなモノマーユニットのペアポテンシャルによる計算をアイディアとして持っている。ただし平均場のセグメントに対応するような、サイズではフラグメントの内部自由度の考慮が不可欠になってくる。その点に関しては MSC においても、多くの配座を発生させて計算させるというような力業しか今のところいい手は無いようである。

(6) MSC のソフトウエア、計算機環境

現在 MSC では用いられているソフトウエアは Cerius2(MSI), Biograf, Polygraf （元々Goddard gr.で開発され、MSI の前進である Biodesign で販売されていたもの), Jaguar（Scholedinger Inc. 量子化学計算 ）, MPSim(MSC)などがある。特に MPSim は MSC で開発された力場計算のパッケージで並列化、CMM、NEIMO、Poisson Boltzmann による溶媒効果など高機能のソフトウエアである。ただし元々開発に着手されたのは古く、並列化においても MPI は使わず POSIX threading を用いていたりする。

ハードウエアとしては MSC には PC/Linux, SGI など、また他の機関の大型マシンも頻繁に使われるらしい。プログラム開発は言語としては Fortran, C,C++などプログラムに応じて現状まちまちのようである。各人が通常使っていいる OS も Linux, SGI などのようで、プログラム開発に Windows を利用しているのはマイナーらしい。もっとも GUI としては上記のパッケージを用いており、特に MSC で開発を行っているわけではないので、OS、開発環境はかなりフレキシビィリティーがある。

＊まとめ

先にも記したが、MSC においては主に量子力学計算から分子動力学の範疇のシミュレーションを行っている。私のセミナーにおいても、平均場計算とリンキングに関して非常に興味が持たれ、スタッフの中にも平均場を含めた連続体のシミュレーションも手がけてみたいという話があった。逆に MSC の得意とする量子力学計算、分子動力学のポテンシャル決定法、アルゴリズム等我々のプロジェクトとしても、必要とする要素技術を数多く持っている。そのため今後とも MSC と

は共同研究の可能性を含めてコンタクトを取っていくことが望まれる。

4. マサチューセッツ大学　Tom P. Russell 教授(研究室)訪問（森田）

University of Massachusetts Amherst の Polymer Science and Engineering Department の Tom P. Russell 教授の研究室を訪問し、議論を行なった。Russell 教授は、数年前まで IBM に所属し、IBM より現在まで、高分子薄膜の構造制御の研究を実験的に行なっておられる。今回の訪問は、土井プロジェクトで行なっている高分子薄膜の相分離構造シミュレーションの研究について、実験研究者との意見交換を行なうことを目的とした。特に、Russell 教授は会社に所属経験があり、材料という立場に比較的近い人物として、この意見交換を行なった。

Russell 教授が所属している University of Massachusetts Amherst の Polymer Science and Engineering Department は、University of Massachusetts においても非常にアクティブに研究を行なっておられる学部で、アメリカ内外の多くの会社との共同研究をおこなっていることから、実験設備についても最新の設備が装備されており、十分な環境にあるようである。

5 月 1 日の午前は主に Russell 研究室の学生を対象としたセミナーを行なった。主に森田が行なっている高分子薄膜の相分離構造のシミュレーションについての結果について、講演を行なった。今回発表を行なった研究について、興味を持ってもらい、多くの質問を受けた。その一部として、

①膜の相分離のシミュレーションについて、2 相からスタートしているものと一様状態からスタートしているものとかあるが、真の膜の相分離の進行過程についてはどのように考えているのか？

②固体基板と自由表面に挿まれた高分子薄膜について、シミュレーションを行なっているが、2 つの固体基板に挿まれた薄膜についてはシミュレーションを行なっているのか？また、違いは前者とはあるのか？

等を受けた。①については、詳細は不明だが、一様状態からから部分的に相分離が進行し、2 相系へと移行して行き、その途中で表面荒れを生成すると考えている旨を伝えた。また、②については、既に TDGL 法による計算例があり、また今回自由界面の形状に興味があったために今回の方法を取ったことを伝えた。計算は 2 枚の基板間の方が容易に行なえる事も伝えた。

5 月 1 日の昼に Russell 教授と議論を行なった。主に MRS での発表のスライドと最近の結果について、結果を示した。シミュレーションで行なっている内容については、非常に興味を持っていただき、論文作成後の別刷りの請求を受けた。また、内容中で実験の論文を参考文献として引いているが、別の実験論文についても示唆され、それらの論文間で議論となった内容について

お話しを聞く事ができた。今後、論文を作成する際には、これらの実験論文の立場についても理解できた事から、有用な情報を得ることができた。また、いくつか受けた質問として、シミュレーションで得られた結果の図が角張っているように見える事についての指摘、膜のあれの幅についての長さに特性長があるかとの質問を受けたが、前者については、格子モデルを用いているため、後者については、シミュレーションボックス依存性があることを答えた。5月1日の午後は、研究室の実験設備などの、実験現場の見学と、Russell 研究室の最近の興味についての説明を受けた。見学は、AFM、SAXS、WANS などの実験設備など、多くの設備の見学が行なえた。

Russell 研究室の最近の興味について、Russell 教授に時間を頂き、説明を受けた。興味の中心は、依然として膜内部における構造制御という点では変わりないが、基板に対して垂直なオーダーシリンダー相分離構造をブロックポリマーを用いて行なうという問題で、2 枚の電極板中での系として現在研究中との事。現在は、ホモポリマーの1相だけで空気相との間で、電極基板に対して垂直なオーダーシリンダー構造が得られており、論文となっている事が示された。

5月2日の午前は、Russell 研究室のポスドクの Dr. Tobias Kerle と議論を行なった。彼は、Ph.D. を Israel の Weizmann Institute of Science の Klein 教授の下でとり、その後、Russell 研究室へポスドクとしてきて数年たつという経歴の持ち主である。彼は Weizmann で、高分子ブレンド系の薄膜に見られる相分離ダイナミックスの実験研究を行なっており、4月 28 日に議論を行なった Klein 教授の実験についても既知のようであった。この時間は、主に彼の Weizmann における研究について議論を行なった。説明を受けた研究のうち特に 1999 年の Science に掲載の膜の相分離進行過程における wetting →dewetting transition について、非常に興味深かった。これは、oligomeric styrene と oligomeric ethylene-propylene の2成分ブレンド系の膜厚 400nm の薄膜の表面の相分離過程で、初期には wetting の状態として表面が観察されているのが時間が経つと、膜の boundary から dewetting へと遷移していくという過程が実験によって観察できたというものである。実験で観察している動画についても見せていただいたが、遷移過程では、まず hole のような構造が見られ、その後液滴状へと表面が変化して行く過程が見られている。この現象は、森田の行なったシミュレーションの表面荒れ過程において、同様な hole 生成→液滴状へと変化して行くさまについて観察できていることから、実験と理論とで一致する結果が得られており、非常に興味深かった。

今回薄膜の相分離構造というテーマで様々な議論を行なえたが、実験手法のサイドから様々な意見が聞く事ができ、非常に有用であった。また、実験例について、特に多く情報収集を行なえる事ができ、今後の薄膜に対するシミュレーションの指針を考察するために非常に有用であったと考えている。

1.3.2.2 海外調査-2

山上達也がGordon Research Conference (Complex Fluids)に参加し、本プロジェクトの成果と今後の展望を発表するとともに、最近の研究動向を調査し、技術討議を行なった。以下に報告書を添付する。

海外出張報告

出張者　：　山上達也

出張先　：　Gordon Research Conference (Complex Fluids), New Port, USA.

期間　　：　2000年8月12日～2000年8月23日

調査内容：

ベシクルなど薄膜・界面の構造や変形についての最近の研究動向を調査するために上記の出張を行った。以下に、詳細を示す。

内容：

外部応力による柔らかい界面の制御は、人体などの有機体や工業プロセスなど多岐に渡って重要である。例えば、赤血球は内部の蛋白質の変則的な凝集により曲解するなど劇的に形状や性質を変える。他に、脂質ベシクルの伸長によるpearling構造、界面活性剤溶液のシア下でのオニオン構造、肺胞のlung-surfactant単層膜の気液界面における大振幅の折り畳み構造、界面の改質、外場、液晶転移などによる液体界面の曲解などがある。類似の力や折り畳み構造は通常の布や流体にも見られ、最近、液滴の分裂や、薄膜のしわや折れ畳み、歪みの無い変形での新しい形態の発現などへの関心が復活している。これらのような、応力下での柔らかい界面に関する幅広い討論が主に、

・電気/磁気、マランゴニ応力下での液相の境界、複合基盤

・脂質2層膜のような流体に似た性質を持つ薄膜

・架橋した2層膜や細胞膜のような弾性薄膜

・欠陥に沿った応力による欠陥のネットワーク構造の形成

などのテーマでなされた。Chair は Prof. Tom Witten, University of Chicago, CoChair は Prof. Armand Ajdari, Ecole de Physique et Chimie であった。また、"Dynamics of the volume phase transition process of gels"というタイトルでポスター発表を行い、Stress-Diffusion Coupling モデルによるゲルの温度ジャンプによる収縮相転移のシミュレーション結果を発表し議論を行った。

高分子ネットワーク共同拡散モデルと Stress-Diffusion Coupling(2 流体モデル)での収縮挙動の振る舞いの違いの起源についてより明確な理論的解釈を行うために、今後、解析的な裏付けを行っていく必要性を強く感じた。今回の会議を通じてマクロな現象にも見られるような応力により引き起こされるさまざまな現象が Complex Fluids において新しい形態で発現することに興味が持たれた。以下に主なセッションと講演について述べる。

Selective Withdrawal and Encapsulation in Fluid Threads,
Sidney Nagel (University of Chicago)

自由表面流における singularity の役割を研究。簡単な問題として液滴が天井から滴り落ちる際の液滴の分裂部分について、動的スケーリングで考察し、シミュレーションを行い、フラクタルとなることを示した。

(参考文献)

Two Fluid Drop Snap-Off Problem: Experiments and Theory, I.Cohen and S.R.Nagel,et.al., PRL83 (1999) 1147.
Singularity during the Onset of an Electrohydrodynamic Spout, L.Oddershele and S.R.Nagel, PRL85 (2000) 1234.

Formation of Polymer Nanofibers from Fluid Instabilities in High Electric Fields,
Michael Shin (Massachusetts Institute of Technology)

Electrospining の基本原理の理解のために、高速のビデオカメラで Electrospan PEO Fibers の実験を撮影。安定な Jet -> liner instability -> non-liner instability (whipping 鞭打ち)の 3 つの領域に分かれることを示す。whipping の有無は液体の性質によりいつでも起こるわけではない。ここでは、Glycerol と PEO-water について、液体の噴出しの強さと電場の強さについて、Dripping(液滴のしたたり落ち)、安定な Jet、whipping の 3 つの領域の相図が紹介され、PEO-water のみで whpping 相があることが示された。

Dynamics of viscous filament, sheets and shells,
L.Mahadevan (Massachusetts Institute of Technology)

粘度の大きい流体を基盤に向けてフィラメント状に垂らした際に、基盤との接触点近くでコイルを巻く。このコイルの巻き数や径の大きさについての理論的な議論。続いて、泡の表面の重力による縮みにおける表面張力の役割について議論された。

Foam Drainage : Experiments, Models, and the Influence of Surface Rheology,
Howard Stone (Harvard University)

泡のダイナミクスに関し、泡の膜内の液体の流動拡散を議論。泡のサイズと膜面（channel）の幅、膜面が繋がる(node)ノード数を考慮し、泡全体での液体の体積分率の保存則と流速を記述するDarcy's則の1次元モデルを立て、重力により引き起こされる排水、異なる界面活性剤での排水の実験を検証。液体のpermerbilityの液体の体積分率依存性について、ノードに支配される流れだと体積分率の1/2乗則、チャネルに支配される流れでは体積分率と比例することが理論的に示された。

(参考文献)

Liquid Flow through Aqueous Foams : The Node-Dominated Form Drainage Equation, S.A.Koehler, S.Hilgenfeldt, and H.A.Stone, PRL82 (1999) 4232.
Dynamics of foam drainage, S.A.Koehler, H.A.Stone, M.P.Brenner, and J.Eggers, PRE58 (1998) 2097.

Shear History Effects in Emulsification,
Thomas Mason (Exxon Research and Enginnering Co., Annandale, NJ)

シア下でのエマルジョン系の分散構造についてのさまざまな議論がなされた。液滴の分裂と粒径、変形の大きさと弾性的性質、シア下での破壊の長さのスケールと破壊面での粘度が有効粘度となること（シアバンディング）、シアによる液滴のオーダリングとさまざまなパッキング構造、などが議論された。

Vesicle Formation by Extrusion through Micropores,
Barbara Frisken (Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada)

圧力または流速下でのVesicleの細孔からの押し出し実験。押し出しには最低の圧力が必要。最低圧は脂質依存の張力である。半径は加えられた圧力に依存し、流速に依らない。(Vesicleの生成はshear-inducedではない。) 半径の圧力依存性は脂質に依存。多分散性は脂質依存ではなく、孔のサイズに依存などが議論された。

Stress Transmission by a Defect Network in a Lamellar Liquid Crystalline Phase,
V.Kumaran (Indian Institute of Technology, Bangalore)

ラメラ液晶では位相欠陥のネットワークが応力を支える重要な役割を果たしていることに関し議論がなされた。液滴分散構造のSLESにシアをかけるとファイバー状の構造が現れることを初めに紹介。続いて、focal conic defectなど欠陥についての解説があり、欠陥の蓄えるエネルギーなどが簡単に議論された。

Buckling and Rippling of Carbon Nanotubes : Mechanical and Electronic

Implications, Richard Superfine (University of North Carolina)

カーボンナノチューブの外部からの応力による折り畳みや、ねじれ等、に関する多数の論文のレビューが系統的になされた。

(参考文献)

Deformation of Carbon nanotubes in nanotube-polymer composites, C.Bower, R.Rosen, L.Jin, J.Han, and O.Zhou, App.Phys.Lett.74 (1999) 3317.
Deformation of Carbon nanotubes by surface van der Waals forces, T.Hertel, R.E.Walkup, and P.Avouris, PRB58 (1998) 13870.
Nanomechanical of Carbon Tubes : Instabilities beyond Liner Response, B.I.Yakobson, C.J.Brabec, and J.Bernholc, PRL76 (1996) 2511.

Geometric Rigidification of Thin Elastic Shells,
Basile Audoly (Ecole Normale Superrieure, Paris)

薄膜を2軸に沿って圧縮した場合、歪みにより表面に波打ちが出る。実験で観測される電話のコード状のパターンは薄膜の波打ちの結果として説明できる。ここでは、圧縮下での薄膜表面の波打ちの原因となるメカニズムを安定性解析で示し、ジグザグパターンを説明する基本的な現象と結論つけている。また、実験ではまだ観測されてないが、小さいポアソン比の薄膜では静脈瘤状(varicose)パターンが出来ることを理論的に予言している。

(参考文献)

Stability of Straight Delamination Blisters, B.Audoly, PRL83 (1999) 4124.

Hollow Shells with Defined Ultrathin Polymeric and Inorganic Walls,
Helmuth Mohwald (Max Planck Institute for Colloids and Interfaces)

球状の中空の高分子電解質の弾性薄膜の温度変化や溶媒の pH の変化による収縮過程において、表面が大きな折れ畳んだり、更にセルが潰れたりする実験が示された。通常のゲルの収縮過程よりも、単純ながらも劇的な形態の変化が見られた。

From Ultrathin-Crosslinked Networks to Microcapsules : Structure, Rheological Properties and New Technical Applications, Heinz Rehage (Universitat Essen)

マイクロカプセルについて、非線型効果、Mooney-Rivlin law（rubber-like elasticity）, Skalak law, Shear Thickning などの解かれていない問題を紹介。ここでは、マイクロカプセルのシア変形と応用のアイデアが議論された。

Propagating Instabilities in Shell and Membrane Structures,
Stelios Kyriakides (University of Texas)

円筒状の薄膜に端から圧力をかけて潰していった際の構造についての議論がなされた。途中で潰れる面が交差する現象などが議論され、シミュレーションでも再現されていた。同様な現象はストローにおいても見られる。

Dynamics of Interfaces in Surfactant Lamellar Phases,
Mark Buchanan (CRPP, Bordeaux, France)

ミエリンのラメラ相の溶媒による膨潤の実験を紹介。ラメラが成長するが、上限にサイズになるとオニオン状になることがビデオなどで示された。溶媒はラメラの表面ではなく根元に供給されラメラが育つという Cates による理論的考察が紹介された。

(参考文献)

Dynamics of Interface Instabilities in Nonionic Lamellar Phases, M.Buchanan, S.U.Egelhaaf, and M.E.Cates, Langmuir16 (2000) 3716.

Coiling of Highly Multilamellar Tubes, Joel Stavans (Weizmann Institute, Israel)

親水性の主鎖に疎水性鎖がグラフトした高分子で出来る、phosphplipid メンブレンが円筒状に積層したマルチラメラ構造がコイルを巻く現象の実験。コイル状の不安定化は局所的にメンブレンの曲率と高分子の濃度がカップリングしているとすると説明できる。また、このモデルは、高分子濃度がある敷居値を超えると最大曲率のコイルのみが現れることを予想するが、実際、実験では最大曲率のコイルしか観測されていないようだ。

(参考文献)

Coiling of Cylindrical Membrane Stacks with Anchored Polymers, V.Frette and J.Stavans, et.al., PRL83 (1999) 2465.

Unbinding Transition of Vesicles under Shear Flow,
Isabelle Cantat (Universitat Dusseldorf)

血管壁に吸着した赤血球の壁からの剥離などを目指した、基盤に吸着した 2 次元ベシクル流動による剥がれの理論と数値計算による研究。ベシクルの自由エネルギーには剥離のポテンシャルを含む Helfrich の自由エネルギーを用いて解析している。せん断流下でのベシクルには流体力学的に上昇する力が働く。この力は純粋に粘性によるもので、上昇流と下降流の非対称性により生じる。基盤に吸着したベシクルでは、臨界せん断速度 γ =100～500Hz でベシクルは剥離を始め、次の 2 つのステップで完全剥離まで転移する。最初のステップでは上昇力は γ の 2 乗に比例する。更に、2 番目のステップでは上昇力は γ に比例する。ここでは、これらの現象を数値的および解析的に示した結果が紹介された。

(参考文献)

Lift Force and Dynamical Unbinding of Adhering Vesicles under Shear Flow, I.Cantat and C.Misbah, PRL83 (1999) 880.
Hydrodynamic Lift on Bound Vesicles, U.Seifert, PRL83 (1999) 876.

Advesive Switching of Membranes via Tension,
Erich Sackmann (Technical University of Munich)

固定された脂質2層膜に接触したジャイアントベシクルという細胞膜の剥離をモデル化した系の実験と理論の研究紹介。両メンブレンの表面は、極少量の自己認識接着分子（A receptor）と多くの反発分子（polyetylene glycol(PEG)脂質）で出来ている。反発分子は細胞の glycocalyx の効果を模擬したものである。実験で熱揺らぎの干渉測定で2つのメンブレン間の有効剥離相互作用を測定し、剥離に2つの状態が競合していること（弱い剥離と、それに続く、剥離分子の小さく強いクラスターへの凝集）を示し、これらの実験結果を"double –well intermembrane potential"で解釈した。理論解析でも、化学ポテンシャル固定で移動可能な反発分子を考えるとポテンシャルの"double-well"の形状が出ることが示された。一方、反発分子の濃度分布を固定にすると、通常の反発相互作用のポテンシャルが出ることがフォローされた。最後に、このシナリオにおける Helfrich の波打ちへの不安定化力の重要な役割について議論された。

(参考文献)

Adhesive switching of membranes : Experiment and theory, R.Bruinsma, A.Behrisch, and E.Sackmann, PRE61 (2000) 4253.

Collapse Mechanism in Model Lung Surfactant Systems,
Ka Ya Lee (University of Chicago)

肺胞の気液界面での lung-surfactant 膜の大きな振幅の折り畳み構造とその可逆的な構造転移について議論された。

A Unifying Hypothesis for Conformational Change in Microtubules,
Deborah Fygenson (University of California, Santa Barbara)

脂質ベシクルのさまざまな変形現象の実験の紹介。2 点を引っ張り伸長変形させることで、脂質が2層膜をつくりベシクルから2本の枝が伸びる（真珠のネックレス状になる）現象、更に、枝がくっつく現象など興味深い多様な現象が議論された。

(参考文献)

Mechanical of Microtubule-Based Membrane Extension, D.K.Fygenson, J.F.Marko, and A.Libchaber, PRL79 (1997) 4497.

1.3.2.3 海外調査-3

福永宏雄、田崎弘恭がConference on Computational Physics 2000に参加し、本プロジェクトの成果と今後の展望を発表するとともに、最新の技術動向の調査を行った。以下に報告書を添付する。

海外出張報告

出 張 者：福永宏雄、田崎弘恭

出張期間：2000年12月1日（金）～ 2000年12月9日（土）

出 張 先： Conference on Computational Physics 2000(CCP2000), Australia

調査内容：

土井プロジェクトにおける研究のアクティビティーを示すと共に(ポスター発表 2 件)、Computational Physicsに関する最新の技術動向を幅広い範囲で調査する目的で学会に参加した。以下にその内容を示す。

Protein Folding Simulations and Structure Prediction
Y. Okamoto (IMS)

ゲノム配列がすべて解読し終わった今、蛋白質の機能と三次元構造を結び付けることが重要なステージになってきた。そこで、Anfinsenの実験結果に基づいて、アミノ酸の一次構造から蛋白質の三次元構造を予測すること(Protein Folding)を効率的に行う方法論について開発を行った。

構造予測には二つのステージがある。一つめのステージはポテンシャルの検討で、global minimumを再現するポテンシャルを用いることが必須である。静電力、分散力、水素結合、溶媒との相互作用を考慮している。溶媒との相互作用には、(1)距離依存の誘電率、(2)RISM法、(3)溶媒分子をあらわに考慮の三つの方法を検討している。種々の計算より、溶媒との相互作用が重要であることが示唆された。RISM法は、時間はかかるが、相関関数に対する積分方程式から求めているために、無限時間後の状態を解いていることに対応している。実際的な方法は(3)である。

二つめのステージはglobal minimumの探索で、一般化されたアンサンブルアルゴリズムを検討している。マルチカノニカル法やレプリカ交換法、さらには多次元レプリカ交換法(温度とアンブレラポテンシャルに対する末端間距離パラメータを変化させる)やレプリカ交換法とマルチカノニカル法を組み合わせた方法(Replica Exchange Multicanonical 法、Replica Exchange Simulated Tempered法、Multicanonical Replica Exchange法)などが検討され、サーチする位

相空間が広がり、global minimum を正しくサーチできることを示した。

Transport Properties of Carbon based One-dimensional systems
S. Stafstrom et al. (Linkoping University)

Molecular electronics を考える上で興味が持たれている、三種類の一次元のカーボンを基本としたシステムの輸送現象に関して吟味した。

共役系ポリマーを用いてポーラロンの輸送を調べた。格子の運動方程式と時間依存の Schrodinger 方程式をカップルさせ、Runge-Kutta 法により数値的に求めた。外場となる電場がある大きさを超えるまでは鎖内をポーラロンは移動しているが、しきい値を超えると鎖間をホップすることがわかった。

Transfer行列を用いて、種々の半径とキラリティーをもつカーボンナノチューブのlocalization length を disorder の関数として見積もった。チューブの作成法に依存して金属的および半導体的な振る舞いを示すことがわかった。

Polyaromatic hydrocarbon を用いて折れ曲がったカーボンナノチューブを作成し、ballistic transport を見積もった。

Dynamical Process of Coalescence of Domains in a Short Chain-molecule System
H. Nakamura et al. (National Institute for Fusion Science)

以前の短鎖アルカンの MD 計算より、結晶化において全体の配向秩序化と局所的な配向秩序化が段階的に起こっていることがわかっている。局所的な秩序化から全体の秩序化に移る過程をさらに詳しく調べるためにラメラ構造をもつ二つの domain からなる系に対する MD 計算を行った。計算の結果、はじめにお互いねじれていた二つの domain は、各ドメイン構造は変化することなく時間と共に重なってくることが示された。この理由として、原子間に働く非結合相互作用(LJ ポテンシャル)がパッキングによって強められ、協奏的に働くと説明された。

Molecular Dynamics Simulation of Structure Formation of a Single Polymer Chain
S. Fujiwara et al. (National Institute for Fusion Science)

結晶化過程を調べるために、長さ 500 の一本鎖の MD 計算を行った。結晶化の方法として (1)gradual stepwise cooling、(2)quenching の二つの方法を用いた。(1)の方法では、秩序度が徐々に大きくなり、結晶化が徐々に起こっていることがわかった。(2)の方法では、途中に準安定状態ができた後、ある時瞬間的に別の安定状態に変化することがわかった。

Physics of nanotubes
S. G. Louie (University of California at Berkeley)

Single wall のカーボンナノチューブに対する電子構造および量子伝導度を理論的に調べた。方法としては、Landauer formalism と tight-binding ハミルトニアンを用いたグリーン関数マッチング法と ab initio pseudopotential wavepacket 法を組み合わせた方法を用いた。カーボンナノチューブは周期性の表記として(n,m)を用いる。まず、n と m のペアーと構造の関係について調べられ、(3x,3x')では金属的かゼロギャップの半導体となることが示された。次に、metal-semiconductor、semiconductor-semiconductor、metal-metal のジャンクションについて調べ、折れ曲がったチューブは伝導性が増すことがわかった。

Monte Carlo Study of the Critical Phenomena in Strongly Correlated Electron Systems using PC Clusters
Nobuo Furukawa et al.(Aoyama Gakuin University)

Beowulf-type の PC parallel cluster を用いた計算例を紹介。double exchange model が Colossal Magnetroresistance(CMR) material に適用できるかどうかという内容。計算量が膨大なようで、従来の 1CPU のシステムでは 6×6×6 の系で 200 日、8×8×8 の系で 16 年かかる所、64CPU のこのシステム(ここでは Pentium II 350MHz)では各々、18 時間、10 日といった数値が示されていた。

Universal melting behavior of clusters
Y. J. Lee (Helsinki University of Technology)

200 以下のサイズをもつクラスターの融点は、クラスターサイズに対しても原子種に対しても単調に変化しない。この振る舞いを理解するために MC シミュレーションを行った。計算は simulated anealing and quenching 法を用い、平均ポテンシャルと平均二乗変異のモニターにより融点を同定した。得られた融点を整理するために、内部エネルギーと表面エネルギーを計算し、その比に対して融点をプロットしたところ、一つの曲線に乗ることがわかり、整理することができた。また、プレメルトが観測された系が認められたが、これは表面エネルギーが小さいために表面での融点が先に起こり、エネルギーを散逸するためであることもわかった。詳細は J. Comp. Chem. 21 380 (2000)参照。

Application of Computational and Statistical Physics to Physiology: Scaling Features in Human Heartbeat Dynamics
P. C. Ivanov et al. (Boston University)

健康な心臓と疾患のある心臓の鼓動の信号解析の話。本件はシミュレーションではないが、プ

ロジェクト成果の医療分野への応用を考える時、実際の材料としての完成度を要求されるという意味で非常に現実的かつシビアーな材料設計という観点ではなく、生理学的なアプローチからの可能性がないだろうか。

Prediction of dispersion forcdes in condensed-matter and biophysics
J. F. Dobson (Griffith University)

MO 法や通常用いられる DFT(密度汎関数)法であらゆる距離に対する VDW 力(分散力)を計算することは不可能である。MO 法で計算できないのは電子相関が十分考慮できないことによる。DFT 法では、LDA(local density approximation)や GGA(generalized gradient approximation)近似を用いているため、遠い距離では非局所性のため正確な分散力は計算できない。そこで、"seamless van der Waals density functional"法を開発した。Jellium metal slab などに対する計算結果が報告された。

Ab initio MO Studies of Interaction Mechanism of Protein Kinase C with Cedll Membranes
T. Takada (NEC)

Protein Kinase C(PKC)は phorbol エステルと結合することにより膜との親和性が増し、その結果、構造変化を引き起こし活性を示すことが知られている。この親和性の増加が静電ポテンシャルの変化に帰属できると仮定し、ab initio MO 計算を行った。蛋白質中の酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸をすべてイオン状態であるとし、含まれる亜鉛イオンの荷数を+2 とすると、蛋白質全体が+7 となる。この状態と中性の状態の計算結果を比較すると、静電ポテンシャルが大きく変化しており、電荷分布が全系の電荷に大きく依存しており、もう少し検討する必要がある。まだ結論づけるところまでは至っていない。ちなみに計算は原子数がおよそ 900 で、軌道の数が 8000 と非常に大きな系である。一つの計算に 1 ケ月を要するとの事。

Photo-induced polymerization in liquid sulfur studied by an ab initio molecular-dynamics simulation
S. Munejiri (Hiroshima University)

液体硫黄は熱や光で重合することが実験的に知られている。この機構を原子レベルで調べるために、ab initio MD 計算を行った。まず、系全体に対して 1 電子にのみ励起させると、基底状態で S_8 リングとして存在していた硫黄は、占有軌道から非占有軌道への励起により結合が一本切れた鎖になり、安定に存在している。電子を基底状態に戻すと、元のリング状の構造にはならず、tadpole 型の構造を形成し、安定に存在した。また、複数の電子で励起すると複数の環が解裂し、重合が起こる事が示された。密度汎関数法では励起状態を基本的に扱えないが、かなり強引な方

法で励起状態を作成していたのが気にかかる。

A survival of the polyanions in liquid alloys
Y. Senda (Kanazawa University)

アルカリと鉛の合金の結晶構造は正四面体の Pb_4^{4-}構造(Zintl)を有し、非常に安定であることが知られている。また実験結果から、この Zintl 構造は液体状でも保持されていることが推測されている。液体状の合金の構造を調べるために ab initio MD 計算を行った。計算の結果、Zintl 構造は安定なまま存在し、アルカリから Pb_4 への電荷移動も認められた。Zintl 構造の安定性はこの電荷移動によると考えられている。

Structure of liquid phosphorus: Constant-pressure first-principles molecular dynamics simulations
T. Morishita (RIKEN)

液体リンは温度あるいは圧力に対して相転移する事が示唆されている。この相転移の様子を解析するために、定温定圧の第一原理分子動力学計算を行った。圧力制御には Parrinello-Rhaman を、温度制御には Nose-Hoover のアルゴリズムを用いている。計算の結果、高圧でも高温でも相転移が認められた。低温あるいは低圧では、リンは正四面体構造をとり、分子性の振る舞いをしているが、高温あるいは高圧ではこの構造が解裂し、重合し、非常に大きな密度に変化する事がわかった。

Integrating Computer Algebra Software into Research and Teaching
P. Abbott (University of Western Australia)

Mathematica を用いた物理教育と研究に関する話。inter-process communication tool として機能が統合化された Mathematica は非常に有用である。最近、Physical Rev.も Mathematica の Notebook 形式を accept するようになっている。また FORTRAN の code をはくこともできる。Notebook interface は有用なプレゼンテーションツールである。Mathematica を使う事で生徒は物事の意味を考える事ができる。小さなプログラムをいくつも使うより、統合化されたシステムを用いた方が効率的である。

FFTW, FFTs, and Portability as a Path to Performance
S. G. Johnson (MIT, Cambridge)

高速化の要求は強く、FFTW と呼ばれる self-optimizing FFT library を開発した。FFTW は "generator", "planner"及び"executot"と呼ばれる 3 つの components から構成されている。

planner がマシンに合せてアルゴリズムを最適(最速)化してくれるので、FFTW のもつ内部の複雑さはユーザーに意識されないようになっている。曲座標系も用意されている。

LyX: Open-Source Document-Processor
A. Rae (The LyX Team)

WYSIWYM(What You See Is What You Mean)タイプのオープンソースドキュメントプロセッサーの紹介。かなり色々な事ができるようで、アラビア文字のような right to left 言語にも対応していると言っていた。LyX の使用状況について聴衆に手を挙げてもらっていたが、メンバーの半分以上使った事がある様子であった。詳細は http//www.lyx.org/参照。

Cost-Effective Clustering
S. Gottlieb (Indiana University)

Beowulf clusters は科学計算のプラットフォームとして広く用いられるようになった(詳細は http//www.beowulf.org 参照)。コストパフォーマンスの鍵は single node の floating point speed と message passing performance のバランスであり、message size に対して適切な band width を設計する必要がある。システム設計における正しい選択としては、①Pick the right CPU(Itanium がもうすぐ使えるようになる。Celeron は 66MHz FSB に限定される。Athlon は十分なパフォーマンスを有する)、②Pick the right Memory(自分の問題に合せて選択する事。Rambus は高機能だが高価すぎる。PC100, PC133 等)、③Pick the right Mother Board、④Pick the right Network and Software(FastEthernet が通常使用される。Myrinet, Giganet Gigabit Rthernet, Quadrics QSNET, Dolphin/Scali 等も高性能である)。Single node performance に関しては以下の通り。"It is easy to waste a lot of memory on poor system"

Software Engineering for High Performance Clusters
D. Abramson (Monash University)

16 nodes の Turbo-linux cluster system を費用を抑えて簡単に構築する事ができる(詳細は http://www.globus.org/applications/nimrod等参照)。Nimrod/G は web よりダウンロード可能。shared-memory parallel programming には新しいスタンダードである OpenMP(詳細は http://www.openmp.org/参照)を用いる。

OS performance issues in clustering
T. Needham (Microsoft Research One)

NCSA(The National Center for Supercomputing Applications)における Windows と Linux

の共存する Alliance Cluster に関する話。Origin2000(SGI)のシステムで、152Compute Nodee, 304CPUs からなる。OS は RedHat Linux と NT4.0(win2000 をテスト中)。OS に関しては Latency が重要であり、その関係で NT cluster usage は Large Long Job との事。Alliance は 2TFlops cluster(512 dual PentiumⅢ)にアップグレードする予定。Itanium(at 3.2GFlops peek)を用いた設計も予定されている。

Terascale Computing System at the Pittsburgh Supercomputing Center

R. Roskies (Pittsburgh Supercomputing Center)

682 Compaq Nodes からなり、各々次世代 4 Compaq α -processors, 2.7TB メモリーを有する。最終的に 256 processors を追加し 2001 年の夏に完成する予定。アプリケーションとして、①宇宙論(Cosmology):Billion particle simulation。300 万光年の volume の dark matter(暗黒物質)の問題に 120,000CPU hours 必要。②QCD。③Turbulent rotation:太陽における対流層と放射強度、④結晶化:Cu-Ni Alloys LSMS(Locally Self-consistent Multi scattering Method), Terascale application of LSMS の例 2700atoms Protein folding～ μ 秒の計算(256processors 2 ヵ月)等

Supercomputing Clusters: Evolution or Revolution?
G. Lindahl (High Performance Technologies, Inc.)

カスタムビルドのマシンはハードウェアーのコストだけをカウントして、開発コストを見逃しがちである。もし自分の問題に合せてシステムをカスタマイズできれば 2 倍以上コストを節約できる。演題の解答として、クラスター自身は Evolution、Flexibility が Revolution といえる。本当の Revolution のためには、Parallel Programming Tools である SMS(Scalable Modeling System , http://www-ad.fsl.noaa.gov/ac/sms.html参照)のようなソフトウェアエンジニアリングが必要である。

Computer simulation of simple and complex atomistic fluids by nonequilibrium molecular dynamics techniques
B. D. Todd (Swinburne University of Technology)

SLLOD による NEMD の計算。NEMD によりナノスケールの流体の輸送特性を直接的に計算する事ができる。ポリマーメルトの例では、排除体積を考慮したボンド長固定、freely angle の LJ 鎖を用いた伸張流動のシミュレーションの紹介。D. J. Evan, P. J. Daivis らのグループ。

3D Simulation for Falling Papers
Takayuki Aoki (Tokyo Institute of Technology)

IDO(Interpolated Differential Operator)を用いた名刺、落ち葉の落下シミュレーション。

The determination of the Structure of γ -Almina from First Principle Calculations using the SIESTA Code
G. Paglia (Curtin University of Technology)

アルミナ(Al_2O_3)は種々の性質より工業的に重要な材料である。ところがこの材料は準安定状態を数多くもっている。その中で構造が実験的にも理論的にも確立された例は数少ない。そこで、γ -Al_2O_3の構造決定を実験的および理論的に行った。実験はパウダーXRDと中性子散乱を用い、理論は密度汎関数法を用いて行った。600以上の可能性のある構造をインプットし、エネルギー最小化を行い、再安定構造と実験結果の比較を行い、一致する結果を得た。

First-principles Study on Transition-metal perovskites: Lattice, Orbit and Magetism
Z. Fang (JRCAT)

格子、軌道、スピン間のカップリングが強い遷移金属酸化物の密度汎関数計算を継続して行っている。今回は、まずSC構造をもつ強誘電と反強誘電における軌道とスピンのカップリングの様子を考察した。計算によって得られたこの系の相図は実験結果とも定性的に一致することがわかった。また、ペロブスカイト構造をもつ遷移金属酸化物にも適用し、相図の作成を行った。

Friction and complex dynamics at solid surfaces
K. Kawaguchi et al. (Simane University)

Frenkel-Kontorova modelの拡張(rigidなSubstrateを弾性的なlattice bondと見なす。2つのlattice間のatomistic interactionを導入する。)により、一次元のtwo-chain modelとして解いた(プレゼン無し)。

Congested Traffic Flow on Two-Lane Expressways
S. Tadaki et al. (Saga University)

Optimal Velocity(OV) modelを改良し、車線間の移動を考慮した2車線の車の流れが扱えるモデル(CMOV: Coupled Map traffic flow model based on OV model)の提案。各々の車線での車間や速度等に応じてある確率で車線の変更を許し、規定した検査領域での車の速度や密度をシミュレーションする。現実には渋滞時において、追い越し車線の車の量の増加、追い越し車線の平均速度の低下、渋滞前後の相転移といった現象が観察される(渋滞が始まる直前には追い越し車線を通行しても良いが、一旦渋滞が始まると、追い越し車線に入ってはいけない...)。今回のモデルでかなり現象を再現できているが、まだ十分ではない。

Asymmetric Optimal Velocity Model for Traffic Flow
Y. Sugiyama et al. (City College of Mie)

上述の発表と同じグループで、その他 M. Kikuchi(Osaka Univ.), S. Yukawa(Tokyo Univ.)。ここでは道路としてサーキットのような環を考えて(1 車線)、連続的に微分方程式を解く方法。

Efficient algorithm for TD-Schroedinger equation and TD-Kohn-Sham equation
N. Watanabe et al., (Tokyo University)

第一原理分子動力学に対して、TD-Kohn-Sham 方程式を数値的に解くための新規アルゴリズムを開発した。波動関数に対する複雑な解析解を適当な近似によって単純化し、有限要素法を用いて解くもの。計算例として、原子の励起に対する波動関数の変化などが紹介された。

Characteristic of Tidal Flushing of Animal Burrows: A Computational Study
S. F. Heron et al. (James Cook University)

動物の作った穴の中を海水が流れたりあふれたり様子を解析することにより、表層水と堆積物の間での物質(塩、酸素、栄養分、毒素など)交換を増加させる機構を考えさせてくれる。このような観点で、流体力学解析を行っている。Navier-Stokes 方程式をベースにしたシステム(FIDAP, Fluid Dynamical Analysis Package)を用いて解析を行った。計算モデルとして U 字型 burrow を用い、管の半径、深さ、二つの管の距離を変えた時に、海水がどのように移動していくのかを調べた。

Simulations of Confines Polymer Melts at Constant Chemical Potential
A. Czezowski et al., (University College Australian Defence Force Accademy)

平らな二つの壁に挟まれたポリマーの挙動を MD 計算により解析した。方法としては、壁間距離を変えることにより化学ポテンシャルを一定に保つ拡張 IE(Isotention Ensemble)法を用いた。壁とポリマーの間には斥力ポテンシャルおよび引力ポテンシャルを付与した。斥力ポテンシャルを用いた場合には、ポリマーには特徴的な構造は見られなかったのに対して、引力ポテンシャルを用いた場合、壁からの距離に対してきれいな層構造が観測された。

1.3.2.4 海外調査-4

浦下真治、樹神弘也、田﨑弘恭、本田隆が APS March Meeting 2001 に参加し、本プロジェクトの成果と今後の展望を発表するとともに、この分野の世界の動向の調査を行った。
また、田﨑弘恭、本田隆が、National Institute of Standards and Technology(NIST)を訪問し、今後の共同研究体制の構築も視野に入れて、高分子材料科学に関する最新の技術動向を調査し、

技術討議を行った。以下に報告書を添付する。

海外出張報告

日　時：2001年3月11日～2001年3月21日

出張先：1. APS March Meeting 2001　(浦下、樹神、田﨑、本田)

Washington State Convention Center (米国 Seattle 市)

：2.National Institute of Standards and Technology(NIST)　(田﨑、本田)

Washington, D.C., U.S.A.

出張者：浦下真治、樹神弘也、田﨑弘恭、本田隆

同行者：土井正男教授（名古屋大学）

内　容：

1. APS March Meeting 2001　(浦下、樹神、田﨑、本田)

[全体の印象]

APS では、高分子物理の分野が一つの"division"を構成している。会期を通して"Polymer Division"のセッションが2つ、ないし3つの部屋で同時に行われた。その発表件数の多さは相当なもので、およそ日本の物理学会の高分子セッションとは比較にならない。アメリカでは高分子（ソフトマテリアル）は物理学のメジャーな分野として確立しているようである。

今回聴講したいくつかの講演では、プロジェクトで適用研究として取り組まれている内容とかなり似通ったものがいくつかあり、先を越されるのではないかという危機感さえ抱くことがあった。プロジェクトで作成しているソフトウェアが汎用的なものであるために小回りが利かないという実状はあるが、その実力をアピールしていくことは、やはり重要である。様々な学会の機会にタイムリーな成果発表を行っていく必要があると感じた。

今回のAPS meetingは土井PLが高分子物理学賞を受賞された記念すべき学会である。学会2日目に行われた受賞講演は大変な盛況ぶりであった。聴講した我々研究員一同もプロジェクトのメンバーとして誇りに思った次第である。

[個別発表の概要、印象等]

A5-1：Doros Theodorou, University of Patras and ICE/HT-FORTH, Greece
"Hierarchical modeling of rheological and adhesion properties of polymers"

「階層的アプローチ」と表現は異なるが、土井プロジェクトの「ズーミング」と同等のコ

ンセプトに基づく。ポリエチレンのレオロジーの例では、アトミスティックなシミュレーションから、ラウス、レプテーションといった粗視化モデルのパラメータを導き、これを用いて動的モンテカルロで一軸伸長のシミュレーションなどを行っている。ポリプロピレンとポリアミドの接着の例では、自己無撞着平均場計算を用いてセグメントの分布を求めて、これをもとに界面領域における絡み合いネットワークを発生させる。適切な力学平衡を考えて、動的モンテカルロを行うことにより、界面剥離をシミュレートしている。

A5-4：Sanat Kumar, Penn State University
"Gelation in Physically Associating Polymer Solutions"

会合力が弱いスティッカーをもつ巨大分子が形成する物理ゲルのシミュレーション。このような系のゲル化は、パーコレーション的な描像よりも、ガラス転移に近い。

C18-12：Daniel Duque and Michael Shick, University of Washington
"Self-consistent field theory of twist grain boundaries in block copolymers"

ラメラ相を形成するブロックコポリマーのグレイン境界は、チルト境界についてAndelmanやMatsenが理論的研究を行っている。ツイスト境界についてSCF計算を行ったところ、その単位面積当たりの自由エネルギーは、チルト境界のものよりも小さいことが分かった。

C18-15：Elena E. Dormidontova and Timothy P. Lodge, University of Minnesota
"Micelle Disordering Transition in Strongly Asymmetric Diblock Copolymer Melts"

非対称ブロックコポリマーのメルト系で、温度を変化させたとき、一様相（不規則相）からbcc相（規則相）変化するが、その過程で球状ドメインが液体的（不規則）な配置をとる不規則ミセル相の存在が実験的に報告されている。ブロックコポリマーのstrong segregationの理論を用いて、一様相、bcc相、fcc相、不規則ミセル相の自由エネルギーを計算し、一様相から不規則ミセル相への転移がODTより先に起こることを示した。この問題は土井プロでも検討していた課題であり、不規則ミセル相の安定性を理論的に示す意味では先をこされてしまった。ただ、SCFを用いた報告はまだなされていない。球状ドメインの会合数の関数として自由エネルギーを導いているあたり、我々が行っているブロックコポリマー溶液系のミセルの検討と似たアプローチがなされているようである。ロッジ先生にプレプリントを送ってもらえるようにお願いした。

C19-4：Jason Benkoski, Glenn Fredrickson, Edward Kramer, UCSB
"The effects of composition drift on random copolymer reinforcement of polymer-polymer interfaces"

PS と PVP のビームで PS-PVP ランダムコポリマーをサンドイッチしたサンプルで剥離試験を行った。過去に同グループ（Washiyama-Kramer）によりジブロックコポリマーを用いた同様の検討が行われているが、これをランダムコポリマーに置き換えたもの。条件を変えたとき、界面厚みの増加と剥離エネルギーの増加に相関があるとのこと。SUSI-COGNAC のズーミングの材料となる可能性あり。Kramer 先生にジブロックとランダムブロックのどちらが efficient か尋ねたところ、実際のプロセスでブレンドしてもコポリマーがダマになってしまい、うまく界面に入りこまないので、リアクティブブレンディングを用いるのが普通であるとの返答だった。たぶん、これは segregation の強い系に限った話であると思われる。

D40-137：Hans Fraaije, Agur Sevink and Andrei Zvelindovsky, University of Leiden
"Four-Colour Mesoscale Morphologies in External Fields"

プログラムのタイトルと異なり、ブロックコポリマー薄膜のモルフォロジーを SCF で計算した結果を報告。膜厚ならびに表面との相互作用を変えてモルフォロジーに関する相図を作成している。Bayreuth 大の Robert Magerle の実験結果とよい一致が示されるとのこと。これまで自由表面でステップが観測されると考えられていたが、この実験ではステップは観測上の artifact だといっているそうである。

L18-3：Christoph Wutz, Maurice Brookhart, Martha Tanner and Edward Samulski, University of North Carolina at Chapel Hill
"WHERE ARE THE CHAIN ENDS IN SEMICRYSTALLINE POLYETHYLENE?"

ポリエチレンメルトを冷却して得られた結晶－非晶ラメラ構造において、鎖の自由端が結晶層と非晶層のどちらに存在するかを 2H-NMR で調べた。大部分の自由端が結晶層にいると結論づけられたが、質疑応答では別のグループが自由端は非晶層に存在しいていると主張していた。

Q18-14：Hiroya Kodama and Takashi Honda, JCII; Toshihiro Kawakatsu and Masao Doi, Nagoya University
"Numerical Study of Amorphous Layers in Semicrystalline Polymers"

自己無撞着場シミュレーションを用いた結晶－非晶ラメラ構造の研究結果を報告。結晶層ならびに非晶層の厚さ、および分子量をパラメータとしたモデリングは初めてである。ループ、ブリッジ、テール、フリー鎖の長さの分布を定量的に求めることができる。Tennessee 大の

Phillips 教授が関心をもってくださった。このシミュレーションを検証できそうな実験データを送ってくれるとのこと。

W2：REACTIVE COMPATIBILIZATION IN BLENDS

高分子混合系の界面で反応し生々される相溶化剤についてのセッション。過去に提示されていた界面での反応の理論が実験に合わないことがわかったきたようである。

W2-1： Donald Paul, University of Texas at Austin
"Super Tough Engineering Thermoplastic Blends by Reactive Compatibilization"

ゴムを分散させた熱可塑性プラスチックの製法に利用されている反応性の相溶化剤についての報告。ゴム粒子分布の最適化と界面強度向上のためにプラスチックとゴムの界面で反応し,ブロックやグラフト構造となる反応性の相溶化剤が用いられている。ポリアミドとゴムの混合系におけるこのような相溶化剤について説明した。

W2-2： Ben O'Shaughnessy, Columbia University
"Polymer Reactions at Interfaces"

理論による相溶化剤の挙動を説明。界面にできる層構造を反応速度により議論している。グラフト反応による Zipping 等を説明。

W2-3： Timothy Lodge, University of Minnesota
"What Controls the Kinetics of Reactive Polymer Compatibilization?"

相溶化剤として用いられるブロックコポリマーは、それ自体を添加するとミセル化することがあるので界面で反応してブロックコポリマーとなる反応性の相溶化剤として用いられることが多い。モデル実験を行ったところ理論で予測されたものより界面での反応速度は速いことがわかったと説明。

W2-4：Jin Kon Kim
"Morphological Change and Interfacial Tension Mesurement of Reactive Blend"

PS と PMMA ブレンド系での反応性相溶化剤実験の報告。反応は簡単な 2 次反応で説明できるとしている。また、相溶化剤が存在するポリブチルテレフタレートと PS 間の界面張力を Neumann Triangle 法で測定し、相溶化剤の界面への析出で界面張力が低下することを確認した。

W2-5：Hideko T. Oyama, Tokyo Institute of Technology
"Coupling Kinetics of Functionalized Chains at the Immiscible Polymer-Polymer Interface"

アモルファスポリアミドとポリサルフォン界面での反応性相溶化剤の反応を官能基を代えて実験しXPSで測定。反応は、界面への反応性ポリマーの拡散より界面に存在する官能基により制御されると説明。また、官能基の効果から界面上反応層のモデルを提示した。

A5-2： JUAN J. DE PABLO, University of Winsconsin
"Molecular Simulation of Nanoscale System with Application to Nanopatterning"

電子デバイスの配線などは、既に分子と同程度のスケールになっている。その様な材料の性質を論じるのに、マクロスケールの連続体のモデルを適用する事が可能かという問題提起をして、事例として、折れ曲がった板形状（配線の断面）での応力分布を、FEMとMDとで求めた結果を示し、議論していた。分子を露に考慮した結果(MD計算)では、応力分布が、FEMの結果より局所性が高く、同列に議論できない事が示されていた。また、A/Bジブロックポリマーのオーダーした形状が、接触する基板(A/B)の、高分子成分との親和性パターンによって変化し、縞状形状や直角な格子形状では、基板に垂直な方向には一様（シリンダ構造）にならないことを示していた。ところが、格子形状の傾きを120度付近（六方格子）にすると、シリンダ状の構造が形成されると報告していた。

A5-3： MARK STEVENS, Sandia National Laborarotires
"Interfacial fracture in polymer adhesives"

エポキシ縮合過程のモデル計算を行い、エポキシ部と基板と界面に空孔が生成され、エポキシ内部へ移動する様子を示していた。その結果、基板平面に平行な方向と垂直な方向では、縮合しやすさが異なり、強度に違いが生じることになる。これは、実際のエポキシの強度が、エポキシ結合を構成するボンドの強度に比較して、かなり小さい事実を説明する結果であると報告していた。

C19-2：COSTANTINO CRETON, Laboratoire PCSM-EPCI
"Block copolymers as soft adhesives"

トリブロック・ポリマー（スチレン－イソプレン－スチレン）と低分子（スチレン・オリゴマー）の混合系では、単なるトリブロック・ポリマーよりも耐クリープ特性が向上する。そのメカニズムとして、スチレン・マトリックス中にトリブロックを構成するスチレン成分がドメインを形成し、このドメイン間をイソプレン成分が橋渡しをすることで、材料全体にわたる網目構造が形成されるというモデルを示して、説明していた。

E18-13：JOHN HAMILTON, Sandia National Laboratory, Livermore
"Grain Boundary Dislocations and Sliding"

NEMD を使ったモデル計算で、Al 基板間の接触界面付近に発生するグレインの移動について調べた。計算結果では、現象の定性的な再現には成功したが、計算結果から予測される吸着力は、実測される値の半分程度にとどまり、定量性がよくないことが検討課題であると報告していた。

G4-1：MASAO DOI, Nagoya University
"Modeling of Polymer Entanglement -Dual Slip Link Model"

土井先生による受賞講演。constraint release の考え方の導入期から、多分散性を扱うことができる最近の理論(Mead, Larson and Doi)の展開と、Slip link model による一連のシミュレーションによるレオロジー予測の試みに対するレビュー。

G4-3： DAVID MORSE, University of Minnesota
"Viscoelasticity of Solutions of Semiflexible Rods"

Flexible なガウス鎖と全くの剛直棒状分子の間に、ある持続長 L_p をもったユニットが結合したものとして、Semi-flexible rods がある。現実の高分子には、様々な L_p の値をもつので、Semi-flexible rods を理論的に正しく扱う事が、重要になる。これらの平均張力を計算し、全体の長さ L が L_p に対して、大きい場合、同等な場合、小さい場合に分けて、べき乗則が成立する事を示していた。

N19-4：DMITRY BEDROV, Department of Materials Sci.& Eng., Univ. of Utah
"Sampling of Conformational Properties of Polybutadiene Metals. How Much Does the Parallel Tempering Help?"

Polybutadiene を対象にして、Parallel Temparturing(PT) MD シミュレーションを行い、通常の MD の結果と比較していた。コンホメーションに基づく物性（慣性半径）を題材にして、期待されたように PT の方が良い結果が得られることを示していた。短い計算ステップで平衡状態を実現する事や、静的な物性、あるいは MPP 型計算機への展開のし易さから、PT は非常に有効であると結論していた。

N19-5：SHYAMAL NATH, Molecular Simulatgions Inc.
"Study of Phase equilibria of Petrochemical Fluids using Gibbs Ensemble Monte Carlo Methods"

工業的な応用という点で、石油系オレフィン類の混合系の相図には、関心が持たれている。

MSI の力場 NERD を用いて、石油系オレフィン類（n-alkane, branched alkane)の 2 成分系について、MC（Gibbs アンサンブル）シミュレーションを行い、実験データとの比較を行ったという内容であった。密度の温度変化等を示し、NERD 力場を用いた計算結果が、実験値を、よく再現していることを示していた。

N19-8： D.B.ADOLF, Department of Physics and Astronomy, Universito fo Leeds
"Computer Simulation of Dendrimers and Hyper-branched Polymers"

Dendrimer や Hyper-branched Polymer のモデルを用いて、分岐鎖の存在による粘弾性挙動の変化を MD シミュレーションから求めたという講演であった。Dendrimer の Generation numer と粘度の関係プロットする事で、Dendrimer 固有のプロファイル（粘度が中間でピークを示す事）を再現したとのことであった。

N19-10：DEAN WALDOW, Pacific Lutheran University
"Monte Carlo Simulations of a Polymer Blend Modified by Copolymers of Varying Monomer Composition and Copolymer Structure"

A/B/AB（ブロック、ランダム）の 3 成分高分子混合系について、Multi-Canonical MC によって、高分子成分の配合比の違いと温度プロファイルの変化を調べたという講演であった。通常の MC と比較して、Multi-Canonical MC の方が、少ない計算ステップで平衡構造を作れ、Beowulf 型計算機への適用も簡単なので、シミュレーションを行うのには、有利であると報告していた。

N19-13：B.E.EICHINGER, Molecular Simulations Inc.
"The Volume dependence of Cohesive Energy for Nonpolar to Polar Molecules from Molecular Dynamics"

凝集エネルギーの体積依存性 E(V)は、溶解度パラメータ δ を求めるにあたり重要な問題である。COMPASS 力場を用いた MD シミュレーションにより、Benzene と n-Hexae の混合系について、E(V)の挙動を求めた。実験的に知られている Density Law の再現ができたとの事である。

V19-3：GERHARD GOLDBECK-WOOD, Molecular Simulations Ltd.
"Surface Structure of Polystyrenes: Comparison of Lattice Chain Simulations and Scanning Probe Microscopy"

アモルファス性の高分子では、Rg 以下には、特徴的なサイズがない。実際に、アモルファス性高分子の表面は、どのような構造になっているのかを Scanning Microscopy により調べ、

格子モデルのMCシミュレーションの結果と比較した。自己相関関数解析をしたところ、相関長は、対象としたものより高い分子量でのバルクの値に近い結果が得られた。また、シミュレーションは実験結果をよく再現する結果が得られたとの事である。

Y18-2：MICHAEL BOCKSTALLER, Dept. Materials Science and Engineering, M.I.T.
"Metallo-Dielectric Photonic Crystals Based on Self-Assembled Diblock Copolymers"

ブロック・コポリマーの構造同定には、SAXSやTEMなどの分光学的手法が使われている。しかし、高分子成分の反射強度は、金属成分に比べて弱いので、あまり鮮明な像が得られない。ここでは、高分子構造の特徴的なスケールが100nm程度に対して金属クラスターのスケールが2.5nm程度と、かなり小さい事に着目して、金属（Au）クラスターを高分子で被膜したものを、ブロックポリマーに導入した。その結果、鮮明な像を得ることができ、コポリマーの構造同定に役立つと講演していた。

X18-9：SANDRA BARSKY, Lawrence Berkeley National Lab, and Univ. of California at Berkeley, MARK ROBBINS, Johnes Hopkins University
"Moleculer dynamics study of slip at the interface between immiscible polymers"

非相溶ポリマー間の界面におけるずり粘度のMDによる研究。bead-springモデルを用い(FENE, LJ)、ポリマー間の非相溶性を表すのに、過剰なrepulsive forceを用いている。ずり速度を変化させると、バルク相や界面での分子のコンフィギュレーションが変化し、レオロジー的な挙動が変化する。Theoryは界面でのslipを過剰に評価しているとの結果を得た。

キーワード：

Structure and Dyanmics, Adhesion and Thin Film, Materials Theory and Computation for Industrial Problems, Computer Simulation, Surface Structure and Molecuar Orientation, Optical Properties

2.National Institute of Standards and Technology(NIST)　(田﨑、本田)

調査内容：

土井プロジェクトの成果を海外にも広く展開するための重要な拠点としてNISTを位置付け、今後の共同研究体制の構築も視野に入れて、高分子材料科学に関する最新の技術動向を調査する目的でDr. Charles C. Hanを訪問した。NISTではPolymer Divisionを中心に、研究者とのディスカッション、設備の見学を行った。土井教授による土井プロジェクトに関する講義も開催さ

れた。共同研究については、予定として6月に研究員を派遣し、NISTで約1ヵ月間、計算機科学の立場から研究を行う方向を確認した。研究内容等、詳細は今後詰める必要がある。以下にその内容を示す。

1)Dr. Eric J. Amis, Chief, Polymer Div.

NISTには8つのLaboratoryがあり、その内の一つであるMaterial science and engineering部門にはCeramics, Materials Reliability, Polymers, Metallurgy, Center for Neutron Research, CTCMSの6つのDivisionがある。マネージャとして多忙であることが察せられたが、研究に対する意欲は盛んで, Combichem, Dewetting, Polyelectrolyte, Crystalization等の最近の研究の文献をいただいた。

NISTホームページ参照：http://www.nist.gov/

2)Dr. F. W. Starr

Filled Polymers and Compositeに関する、APSでの発表を中心としたディスカッションを行った。計算機シミュレーションを用いてnano-particle表面近傍での鎖の拘束とthin filmにおけるTg変化との類似性を考慮した研究を進めている。

3)Dr. E. F. Begley(?), Ceramics Division

MatMLという、HTML形式の材料物性データの標準的仕様の構築を進めている。<Tag>を用いて表記する仕様。日本からは金属材料技術研究所の原田幸明氏がworking groupに参加している。

MatMLホームページ参照：http://www.ceramics.nist.gov/matml/matml.htm

4) Dr. J. A. Warren, Deputy Director, CTCMS, Metallurgy Div.

CTCMSホームページ参照：http://www.ctcms.nist.gov/

5)Dr. S. A. Langer, Information Technology Laboratory

Object-Oriented Finite Element Analysis of Real Material Microstructures(OOF)の開発を進めている。シミュレーションや実験(TEM等)で得られたイメージを用いてFEM用の、自動ボロノイメッシュ分割や線形の応力解析等を行うことができる。開発にはC++, Python等が用いられている。Dr. M. Y. M. Chiangのグループによる、OOFを用いて入力を作成し、ABAQUSでFEM計算する例が紹介された(ABAQUSはインターフェイスにかなり自由度がある)。ダウンロード可能。

OOFホームページ参照：http://www.ctcms.nist.gov/~langer/oof/

6)Lecture　Prof. Doi

土井プロジェクトの紹介、適用研究事例の紹介、ズーミング(Multi scale modeling)の現状について約 1hr の講演。参加者は 40 名を越えていた。Multi scale modeling に対する、取り組み方に関する物理的な質問が多かった。

7)Dr. Wu, Gr. Leader, Characterization and Measurement, Polymer Div.

土井教授との Lithograph に関する最近の研究内容に関するディスカッション(?)

8)Dr. A. Karim, Gr. Leader, Multivariant Measurement Methods, Polymer Div.

Combinatorial Chemistry に関する最近の研究内容の紹介と実験設備の見学。膜厚や組成に対して、面内でスムースな或いは階段状の変化をもった薄膜試料を作成できる装置を開発し、作成した試料を温度勾配をつけたステージ上で顕微鏡観察することにより短時間で相分離挙動の観察を可能とした。

9)General Research Talk with Prof. Doi

土井教授とのディスカッションを希望するメンバーが集まり、研究紹介、ディスカッションを行った。

・phase separation の話

・viscoelastic polymer clay solution

PEO($Mw=1\times10^6$) 1～5% + Laponite 3% + 水の系で、水を蒸発させた後、3 次元架橋のゲルが得られた。Laponite は 300 Å Diameter, 20 Å thickness の Clay であり、表面の電荷と高分子による 3 次元架橋構造が発現するものと考えられる。

・Lattice Boltzman and DPD の話

10) Dr. C. C. Han, Gr. Leader, Multiphase Materials, Polymer Div.

9)と連続して、C. C. Han のグループの Multiphase を中心とした研究の紹介と、ディスカッションを行った。

・Polyolefin project

Dr. F. R. Phelan, Jr.

インジェクション成形を主眼に置いた、界面間や相間のキャラクタリゼーションとモデリングの 2D シミュレーションによる研究。計算機によるアプローチとして、カスタマイズ可能な市販ソフトである FIDAP 及びユーザーで定義したサブルーチンの使用を掲げていた。ドロップレットのサイズや、流れ解析を行うが、サイズスケールのミスマッチを課題としている。PB/PI(55/45)の計算例を紹介。スポンサー(?)として Dow, PPG, Visteon, Exxon, Goodyear の名前があった。

Dr. C. C. Han

Polyolefin project の概要説明。インジェクション成形において、最終製品で何が起こっているのかを明らかにしたいと考えている。1st. step として無次元、2nd. step としてドロップレットの破壊を(Doi-Ota theory)を考慮したい。その後 particle にズームインし、結晶化についても検討したい。そして、最終的には OOF との連携を考えている。

Dr. Someone

メタロセン触媒で重合された Statistical Copolymer を用いたブレンド系の結晶化の研究。"Statistical"とは、分岐度分布がコントロールされたという意味らしい。市販(EXACT)の PEH(Ethylene/Hexene) と PBH(Ethylene/Butene) とのブレンド試料を用いて、Combichem の手法を用い、温度を変化させて等温結晶化の実験を行っている。

11)Dr. M. Y. M. Chiang, Research Engineer, Polymer Div. 他

PS/PB の系の OOF - ABAQUS によるモルフォロジーからバルクの機械的性質の計算。

12)Dr. K. B. Migler, Multivariant Measurement Methods, Polymer Div.

Processing 特に shark skin に関する最近の研究結果の紹介とディスカッション。これまで shark skin はダイ出口での Stick-Slip 現象であるといわれてきたが、サファイアコーティングダイを用いた最近の実験により、ダイ出口直後の強い伸長歪みによる表面の破壊現象であることが明らかになった。

13)Dr. C. C. Han

共同研究に関する論議を行った。テーマをポリオレフィンとし、予定として、2001 年 6 月に約 1 ヶ月間、NIST に研究員を派遣し、土井プロジェクトのエンジン、プラットフォームを用いた研究を行う方向で検討を進めることを確認した。NIST 側は実験を中心に研究を行う。具体的な研究テーマ、必要なサンプルの手配等、今後詳細を詰める必要がある。

当面の間、プロジェクト側の窓口を田崎とし、NIST 側の窓口を Dr. C. C. Han とする。

第2章　ワーキンググループの研究成果

2.1WG1（粗視化MD）の研究成果

山形大学　工学部　機能高分子工学科　滝本淳一
（財）化学技術戦略推進機構　研究開発事業部
青柳岳司、澤史雄、庄司達也、田崎弘恭、福永宏雄

2.1.1 はじめに

WG1 で取り組んでいる課題は、大きく分けて(1) 粗視化分子動力学エンジン COGNAC の開発と応用、(2) 粗視化ポテンシャル作成手法の開発、(3) レオロジー予測エンジンの開発の3つである。

多様な時間スケールの運動を含む高分子材料の分子動力学(MD)シミュレーションにおいては、目的とする物性に応じた最適な粗視化モデル、シミュレーションアルゴリズムの選択が必要になる。汎用粗視化分子動力学エンジン COGNAC の開発と応用に関して、本年度は昨年度に引き続き、種々の機能の追加を行うと共に、ユーザー拡張性のための仕様検討、動的平均場との連携機能の実装を一部行った。また入力ファイル作成支援のためのポリマービルダー開発に関して、プラットフォームにおける利用を考えた仕様の検討を行い、プログラムの改良を行った。適用研究としては3つの問題を取り上げて、エンジンの有用性の検証を継続している。同時にズーミングの取りかかりとなる動的平均場との連携に関する方法論の開発を開始した。

実際の高分子材料の物性を予測するためには、アトミスティックなモデルから粗視化ポテンシャルを構築する手法の開発も重要な課題である。今年度はアトミスティクなポテンシャルから粗視化ポテンシャルを決定する方法の開発を継続し、ポリエチレンの粗視化ポテンシャル開発において、分子構造、バルク密度等を再現する粗視化ポテンシャルを得ることが出来た。

高分子溶融体のレオロジーには、絡み合いに起因する非常に長時間の緩和が重要となるため、通常の MD での予測は不可能である。そこで、レオロジー予測に特化した新しいシミュレーション手法の開発を行なっている。本年度は、分岐鎖の取り扱いを可能にするための拡張を行い、星形高分子における検証を行った。また直鎖多分散系の伸長粘度に関して実験結果との比較検証を行ない良好な一致を得た。

以下に各項目について成果をまとめる。

2.1.2 研究の内容及び成果

2.1.2.1 汎用粗視化分子動力学(MD)エンジン COGNAC の開発

(1) 背景

本ワーキンググループにおいて、メソ領域シミュレーションの一部を担う、汎用性および拡張性の高い粗視化 MD エンジン COGNAC の開発を行っている。

汎用 MD プログラムとしての基本機能、および拡張アンサンブル等すでに世の中で確立されたアルゴリズムを用いた応用機能は昨年度までで開発がほぼ終了した。

今年度は、動的平均場エンジン SUSI との連携（ズーミング）、界面シミュレーションのための新規境界条件、あるいは化学反応の取り込みなど、主に本プロジェクトにおいて新規に提出された方法論に基づいた機能拡張を行った。また、汎用エンジンとして求められるユーザー拡張性に関して、より容易な拡張が行えるようにエンジンのインターフェースの改良を行った。

内容に関して次節に報告する。

(2) エンジンの仕様、機能

今年度拡張を行った主なエンジンの仕様、機能を報告する。

(a) 濃度場拘束ポテンシャル法およびセグメント濃度場拘束モンテカルロ法

動的平均場計算から得られるセグメント種（モノマー種）、あるいは個々のセグメントの 3 次元空間における濃度分布を元にして、多相構造を持つ分子集合体の構造を発生させるための、本プロジェクトにおいて新規に開発された方法論を COGNAC の機能に取り入れた。これにより相分離構造を有する系の平衡構造を効率的に生成し、粗視化 MD シミュレーションを行うことが可能になった。

(b) 結晶ラメラ初期構造生成機能

結晶性高分子材料が持つ結晶ラメラの分子構造を構築する機能を追加した。結晶部分の構造と、平均場計算および理論より得られる分子鎖のコンフォメーションに基づいて生成した結晶間非晶の構造を組み合わせることにより、現実に即した結晶ラメラの分子構造を構築することが可能になった。この機能を用いることにより、結晶性高分子材料の諸物性推算の精度向上が期待される。

(c) スタガード反射境界条件

本プロジェクトで新たに開発された、スタガード反射境界条件（Staggered reflective boundary condition）をCOGNACの機能に取り入れた。これにより高分子界面のシミュレーションを効率的に行うことが可能になり、粗視化MDによる界面厚みの変化、および界面厚みと剥離等の機械的物性の相関などの研究への適用が可能になった。

(d) 化学反応

MDシミュレーションの過程において、粗視化されたモデルにおける化学結合の生成および解離を取り扱う機能を加えた。これにより化学架橋によるゲル化反応、また熱あるいは物理的変形による高分子鎖の分解反応のシミュレーションを行うことが可能になった。

(e) ユーザー拡張のためのインターフェース

一般ユーザーによる分子間相互作用ポテンシャル関数の追加を容易に行えるような入出力UDFの見直し、およびプログラムの拡張を行った。ユーザーはCOGNACに備えられているポテンシャル関数以外の関数形を簡便な手順で追加することが出来、汎用粗視化MDエンジンとして適用範囲がさらに広がることが期待される。

(f) 静電相互作用の機能拡張

静電相互作用の計算の機能として、点電荷間の相互作用に加えて双極子間相互作用の計算を行う機能を追加した。これにより粗視化モデル選択の柔軟性、精度の向上が期待される。また従来のEwald法に加えて反応場法を取り入れて静電相互作用計算の効率化を実現した。

(g) 解析支援ツール

MDシミュレーションの結果を解析するために、プラットフォームと連携して利用できるパイソンスクリプトの開発を行った。結合長、慣性半径、動径分布、密度分布などの解析を行うスクリプトが整備された。

(3) ポリマービルダーの開発状況（SILKの開発）

(a) 背景

実際のシミュレーションデータ、特に分子のアーキテクチャーに関する入力データを作成する場合、計算対象の粒子数が増加するに従い、非常にデータが複雑になり、GUI、ファイル編集いずれにしても手作業で作成するのは困難である。そこで、高分子のアーキテクチャーを簡便に作成するためのポリマービルターの開発を進めてきた。本年度は日本総合研究所とポリマービルダーの仕様を詰めた。具体的には、分子アーキテクチャーを記述するフォーマットとして標準的なものの一つであるmolファイルのデータをプラットフォームが読みこみ、それを高分子の構成単位としてプラットフォーム上で扱えるデータへとコンバートするコンバータの開発、ならびに構成単位間に追加すべき結合情報を編集するエディタ、およびポテンシャルパラメータを容易に参照できるリレーショナルデータベースの実装などである。これらの実装については今後日本総合研究所と詳細を詰めながら開発を進め、最終年度のリリースを予定している。今年度は、昨年度開発したCOGNAC用の簡易版ポリマービルダー といえる“SILK”をパイソンスクリプトへ移植し、プラットフォーム上でより簡便に使用できるようにした。

(b) SILKの仕様、機能

今年度、パイソンスクリプトに移植したSILKの機能を報告する。SILKの新機能として、結合および非結合ポテンシャルのパラメータが記述されたUDFをもとに任意の分子を作成することができる。具体的には原子や結合長、結合角などを追加する関数を呼ぶことで、指定する分子に原子などを追加する。作成した分子については任意の本数を指定することで初期構造を作成する。また、良く使用されると考えられる分子については、そのテンプレートとして以下の関数を用意している。

- 直鎖状のホモポリマー（ユナイテッドアトム（以下UA）レベルまでをサポート）を作成する関数
- Forkのアウトプット UDFのデータより、分子量分布を持つ直鎖状の分子を作成する関数
- 直鎖、あるいは分岐鎖からなるブロックコポリマーを作成する関数
- ランダムコポリマーを作成する関数

来年度は、SILK との住み分けをはかりながらポリマービルダーの開発を進め、より使用者にとって使いやすい環境を構築する。

(4)計算例

(a)液晶

i. はじめに

実用液晶分子は剛直なコアー部位、フレキシブルな側鎖を有する。nCB(4-alkyl-4'-cyanobiphenyl)はその一例で、液晶性の n(側鎖の長さ)依存性について実験的に良く調べられている。しかしながら、その依存性は完全に理解されていない。一方、分子シミュレーションは分子の液晶性を調べるよい道具であり、その有効性は数多く示されている。特に、Gay-Berne(GB)ポテンシャルを用いたシミュレーションにより、楕円型の剛直分子の振る舞いについてはよく理解されている。ところが、側鎖が液晶性に及ぼす効果を調べた例は数少ない[1,2]。本研究の目的は、nCB 分子に対して GB-LJ ハイブリッドモデルを用いて側鎖が液晶性に及ぼす効果のポテンシャルパラメータ依存性を調べることにある。

ii. モデルおよび計算手法

nCB 分子を剛直な部分(4-methyl-4'-cyanobiphenyl 部位)とフレキシブルな部分(アルキル鎖)に分けた。剛直な部分(CB)は一つの楕円体とみなし、フレキシブルな部分(UA)は球がつながったものとした(図 2.1.2.1-1)。

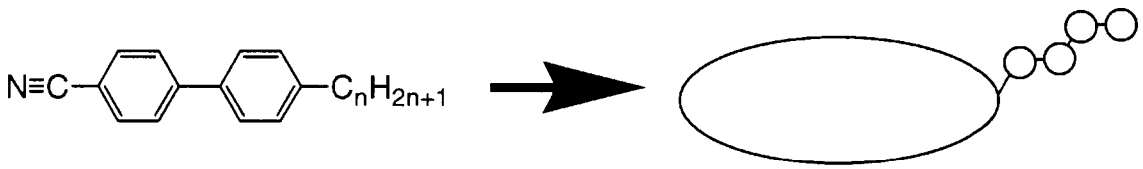


図 2.1.2.1-1 nCB の分子構造および GB-LJ ハイブリッド

CB-CB 間のポテンシャルは GB ポテンシャル(2.1.2.1-1)式－(2.1.2.1-4)式で、CB-UA 間のポテンシャルは楕円体－球間の GB ポテンシャルで、UA-UA 間のポテンシャルは Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル(OPLS ポテンシャル)で表現した。CB-CB および CB-UA に対しては、楕円体の軸に関して平均化した OPLS ポテンシャルを GB ポテンシャルにフィットしたものを用いた[3]。

$$U(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\mathbf{r}_{ij})=4\varepsilon(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\hat{\mathbf{r}}_{ij})\left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}-\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\hat{\mathbf{r}}_{ij})+\sigma_0}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_0}{r_{ij}-\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\hat{\mathbf{r}}_{ij})+\sigma_0}\right)^{6}\right] \quad (2.1.2.1\text{-}1)$$

$$\sigma(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\hat{\mathbf{r}}_{ij})=\sigma_0\left[1-\frac{\chi}{2}\left\{\frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_i)+(\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1+\chi(\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{u}}_j)}+\frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_i)-(\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1-\chi(\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{u}}_j)}\right\}\right]^{-1/2} \quad (2.1.2.1\text{-}2)$$

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{u}}_i,\hat{\mathbf{u}}_j,\hat{\mathbf{r}}_{ij})=\varepsilon_0\left[1-\chi^2(\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{u}}_j)^2\right]^{-\nu/2}\left[1-\frac{\chi'}{2}\left\{\frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_i)+(\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1+\chi'(\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{u}}_j)}+\frac{((\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_i)-(\hat{\mathbf{r}}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{u}}_j))^2}{1-\chi'(\hat{\mathbf{u}}_i\cdot\hat{\mathbf{u}}_j)}\right\}\right]^{\mu} \quad (2.1.2.1\text{-}3)$$

$$\chi=\left[\frac{(\sigma_e/\sigma_s)^2-1}{(\sigma_e/\sigma_s)^2+1}\right] \qquad \chi'=\left[\frac{(\varepsilon_s/\varepsilon_e)^{1/\mu}-1}{(\varepsilon_s/\varepsilon_e)^{1/\mu}+1}\right] \quad (2.1.2.1\text{-}4)$$

ここで、**u** は配向ベクトル、*s* および *e* はそれぞれ side-by-side 配置、end-to-end 配置を意味し、σ は range パラメータ、ε はポテンシャル井戸の深さを表わす。

これらのポテンシャルを用いて、5CB 分子 256 個に対する NPT-MD 計算を行った。立方体セルを用い、Berendsen のルーズカップリング法を用いた。時間刻み幅は 5fs で、平衡に達するまで数十ナノ秒シミュレーションを行った。計算中、結合距離は固定した。

iii. 結果と考察

楕円の長さを固定し、アスペクト比を変えた三種類のポテンシャルパラメータセットを用いた MD 計算を行った。いずれのパラメータを用いても、等方相(I)からオーダー相(O)への転移が認められた。また、オーダー相はいずれも層構造をとっていた。表 2.1.2.1-1 に転移前後の温度に対する密度、秩序度、および層間距離を示す。表から、楕円の異方性が大きいほど、等方相の温度範囲が広がっていることがわかる。これは側鎖の効果によるもので、楕円の異方性が大きいほど側鎖の動きの影響を受けやすく、オーダー相を不安定化させるためと考えられる。また、楕円が細くなるにつれて層間距離が大きくなることもわかった[4]。

表 2.1.2.1-1　GB ポテンシャルパラメータと転移前後の密度、秩序度、層間距離

Potential	σ_s Å	σ_e Å	σ_e/σ_s	$\varepsilon_e/\varepsilon_s$	T(I) K	ρ (I) g/cm^3	P_2(I)	T(O) K	ρ (O) g/cm^3	P_2(O)	d Å
GB1	3.607	14.551	4.03	8.70	395	0.96	0.10	390	1.15	0.88	20.2
GB2	4.455	14.551	3.27	8.70	400	0.95	0.10	395	0.91	0.83	18.7
GB3	4.811	14.551	3.02	8.70	415	0.74	0.08	410	0.84	0.90	17.3

1) G. La Penna, D. Catalano and C. A. Veracini, J. Chem. Phys., **105**, 7097(1996).
2) M. R. Wilson, J. Chem. Phys., **107**, 8654(1997).

ろ、表2.1.2.1-2のように均等に15個短鎖分岐がある分子のラメラ厚みが、10個均等、15個ランダム、および直鎖モデルに比べて最も大きくなった。これは15個均等に短鎖分岐を持つ試料(sample3)が、ほぼ短鎖分岐間隔でラメラを形成しているのに対し、10個均等に短鎖分岐を持つ試料(sample2)では、短鎖分岐間隔が長すぎるために短鎖分岐の無い直鎖部分で折りたたみが多数起きることでラメラ厚が薄くなるものと思われる。このようにラメラの厚みは、短鎖分岐の挿入間隔によって変化することが分かる。以上のことから高分子材料設計段階（重合時）で、分岐分子の挿入を制御できればラメラの厚みを制御すること（融点の制御）も可能で有ると考えられる。

表2.1.2.1-2 短鎖分岐の位置とラメラ厚みの関係

	短鎖分岐数 個	分岐配置	分岐間隔 Å	ラメラ厚み Å
sample1	0	-	-	52
sample2	10	regular	113	49
sample3	15	regular	78	61
sample4	15	random	random	47

1) 庄司、青柳、福永、澤、滝本、土井、高分子学会予稿集 **49**(3),582(2000)
2) 庄司、青柳、福永、澤、滝本、土井、高分子学会予稿集 **49**(8),2037(2000)
3) 庄司、青柳、福永、澤、滝本、土井、第 14 回分子シミュレーション討論会講演要旨集 81(2001)
4) 奥居徳昌、”高分子の結晶”共立出版(1993)
5) K. Shirayama, S. Kita, H. Watabe, Die Macro. Chemie,**151**,97(1972)

(c)電解質

ｉ．はじめに

ポリエチレンオキサイド(Poly (Ethylene Oxide) : PEO)は2次電池用高分子電解質として期待されている材料の一つである。このような電解質の電気伝導度は主にアモルファス中におけるイオン伝導が寄与していると考えられており、実験やシミュレーションの立場から研究が行われている。

我々はリチウムイオンの局所的な挙動やイオン伝導のメカニズムについて知見を得るために、溶融状態のPEOにLiI塩を添加した系のMDシミュレーションを行ない、塩濃度、PEOの重合度が及ぼす影響について検討してきた。今年度、陰イオンであるI^-イオンに着目し、塩濃度、重合度を変化させた時のイオン伝導の様相について検討した。

に塩濃度の高いものが顕著である。

また、以下の式によって、イオン伝導度を求めた。

$$\lambda = \frac{e^2(N_{ion})}{VkBT} D_{coll} \qquad (2.1.2.1\text{-}5)$$

$$D_{coll} = \frac{1}{6t(N_{Li}+N_I)} \left\langle \sum_i \sum_j zizj[\mathbf{R}i(t) - \mathbf{R}i(0)] \bullet [\mathbf{R}j(t) - \mathbf{R}j(0)] \right\rangle \qquad (2.1.2.1\text{-}6)$$

ここで、Vは系の体積、eは電荷、Tは温度、N_{ion}はイオンの総数、N_{Li}はLi^+イオンの数、N_IはI^-イオンの数、zはイオンの単位電荷（1または−1）、$R_i(t)$は時刻tにおけるi番目のイオンの位置である。結果、イオン伝導度の塩濃度依存性を定性的に再現することができた。しかし定量的な一致まではみなかった。今後は、他の研究の結果[1)]と比較してポテンシャル関数とパラメータを再検討し、定量的な検討を進める。

1) O. Borodin and G. D. Smith, Macromolecules **33**, 2273 (2000)

(d) 多相構造を持つ系のMDシミュレーション（動的平均場計算とのズーミング）

i. はじめに

ブロックコポリマー等が形成するミクロ相分離構造、あるいは二種類のポリマーを混合した際に存在する界面構造は、高分子材料の物性を左右する重要な因子である。我々はそのような多相構造を有する高分子材料のMDシミュレーションを行うために、平均場理論から予測されるセグメント種(モノマー種)および個々のセグメント濃度分布に基づいて、MDシミュレーションの初期構造となる高分子鎖を効率的に作成する方法、および界面シミュレーションのための新規境界条件を開発した。

ii. 計算手法

多相構造を有する高分子材料のMDシミュレーションを行うために、本年度以下の3つの方法論を開発した。

①濃度場拘束ポテンシャル法[1)]

②セグメント濃度場拘束モンテカルロ法[2)]

③スタガード反射境界条件[3)]

以下に各々の方法論の概要を示す。

①濃度場拘束ポテンシャル法

平均場計算から得られる、位置 **r** における高分子セグメント種 A の濃度を $\phi_A(\mathbf{r})$とした場合、MD のセグメント（原子）B にポテンシャルに 2.1.2.1-7 式に示すような、拘束力 U_B^{MF}を加える。

$$U_B^{MF}(\mathbf{r}) = \chi_{AB}\phi_A(\mathbf{r}) \qquad (2.1.2.1\text{-}7)$$

ここで、χ_{AB}はセグメント A-B 間の相互作用パラメータで、平均場理論に用いる χ パラメータに対応する。この拘束力を与えて MD シミュレーションを行うことにより、他のパラメータを用いることなく、平均場計算で得られる多相構造の濃度分布を再現する分子鎖集合体の構造を短時間のシミュレーションで得ることが出来る。

②セグメント濃度場拘束モンテカルロ法

経路積分を用いた平均場理論より、セグメント種のみでなく、個々のセグメントの空間密度分布を求めることが出来る。MD シミュレーションに用いる分子鎖の初期座標を発生させる際に、この平均場理論で求められる高分子鎖中の n 番目のセグメントの密度 $\phi_n(\mathbf{r})$により重みを付けたモンテカルロ法により、順次鎖を成長させていく。手順を以下に示す。

Step 1. n=1（末端）のセグメントの座標を決定

乱数により発生した、座標 **r** におけるセグメントの存在確率 $\phi_1(\mathbf{r})$を、平均場計算の結果より求め、規格化した密度と[0,1]の一様乱数とを比較して、その座標の採択を判定する。

Step 2. 分子鎖を順次成長させる

ID=n のセグメントが **r** に存在するとき、n+1 のセグメントは球面 $\mathbf{r}+\boldsymbol{l}$ 上に存在する。ここで$|\boldsymbol{l}|$=b、ただし b は平衡結合長で、初期座標生成の際は固定する。乱数により$|\boldsymbol{l}|$=b を満たす $\boldsymbol{l}$ を発生し、平均場計算の結果より求められる $\phi_{n+1}(\mathbf{r}+\boldsymbol{l})$に基づいて $\boldsymbol{l}$ を選択する。

③スタガード反射境界条件

図 2.1.2.1-6(a)に示す様に通常の反射境界条件では、ユニットセルから出た原子は境界面に対称な位置にイメージを持つ。高分子鎖の場合、このようなイメージを考えると結合している実在原子とのオーバーラップが生じ、正常に計算を行うことが出来ない。そこで、図 2.1.2.1-6(b)の様に、境界面に平行に 1/2 セルサイズ分ずらした位置にイメージをおくこ

とによりMDシミュレーションにおいて反射境界条件を実現する。

iii. 結果

①トリブロックコポリマーのミクロ相分離構造

対称なトリブロックコポリマー $A_nB_mA_n$ に関して 1 次元の平均場(SCF)計算を行いラメラ構造を予測した。ついで平均場計算の結果を基にして、上記方法①②を組み合わせて使うことによりMD シミュレーションを行った。図2.1.2.1-7 に A20B40A20, χ_{AB}=1.0 のトリブロックコポリマーのスナップショット構造を示す。また表 2.1.2.1-3 にブリッジ鎖分率を、我々が行った SCF 計算の結果と MD の結果を対応して示す。この結果は Matsen ら[4]による SCF 計算による結果、および渡辺[5]による実測結果とよく一致し、今回開発した方法によりMD シミュレーションの初期構造として、妥当な構造を生成できることが確認された。

②ポリマーブレンド界面

図 2.1.2.1-8 に平均場計算により得られた A20/B20 ポリマーブレンド界面における濃度分布と、それに基づいて初期構造を作成し、上記の手法①②③を適用してMDシミュレーションを行った分子

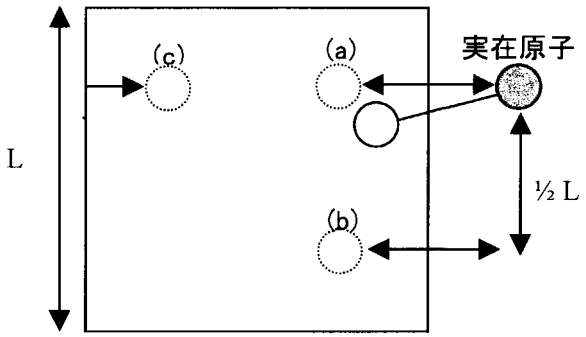


図 2.1.2.1-6 イメージ粒子の位置
(a) 反射境界条件 (b) スタガード反射境界条件 (c) 周期境界条件,○は結合している原子を示す

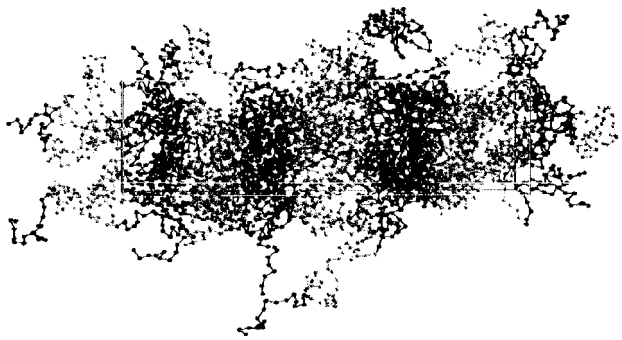


図 2.1.2.1-7 A20B40A20 トリブロックコポリマーのラメラ構造

表 2.1.2.1-3 A20B40A20 トリブロックコポリマーのブリッジ鎖分率

高分子鎖構造	χ_{AB}	ϕ_{bridge} (SCF)	ϕ_{bridge} (MD)
A10B20A10	1.0	0.41	0.46
A20B40A20	1.0	0.45	0.44
A40B80A40	1.0	0.41	0.41

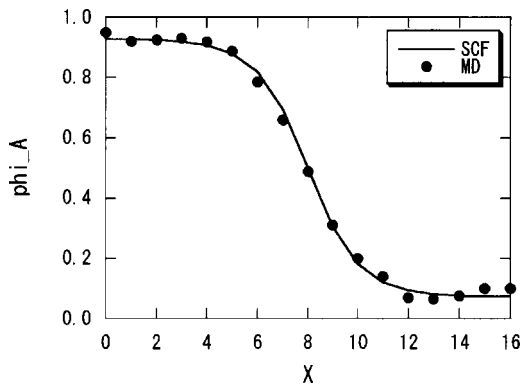


図 2.1.2.1-8 A20/B20 ブレンド界面におけるセグメント A の濃度分布

鎖の構造から得られた、濃度分布を比較して示す。また図 2.1.2.1-9 に MD シミュレーションのスナップショットを示す。図に示す通り、平均場により得られた界面における濃度勾配を良く再現し、今回開発された新規境界条件が有効であることがわかる。

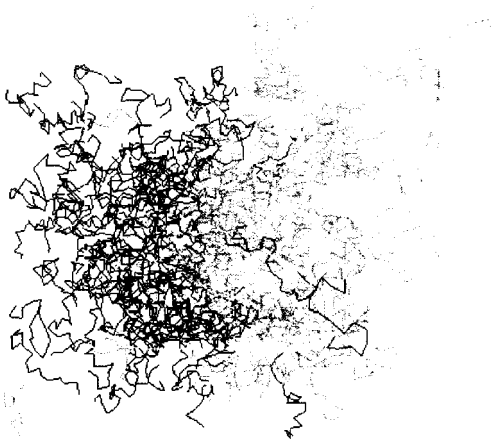


図 2.1.2.1-9 A20/B20 ブレンド界面構造のスナップショット

参考文献)

1) 青柳岳司、滝本淳一、土井正男、高分子学会予稿集 **49**(9), 2569 (2000)
2) 青柳岳司、滝本淳一、土井正男、高分子学会予稿集 **49**(9), 2569 (2000)
3) 青柳岳司、滝本淳一、土井正男、第 14 回分子シミュレーション討論会講演要旨集 p141 (2001)
4) M.W.Matsen,M.Schick, Macromolecules, 27(1),187 (1994)
5) H.Watanabe, Macromolecules, 28, 5006 (1995)

2.1.2.2 粗視化ポテンシャル作成手法の開発

(1) はじめに

高分子は非常に長い空間および時間スケールを示す。それゆえに、高分子を対象にしたコンピュータシミュレーションを行う際には大きな困難に遭遇する。そこで、コンピュータシミュレーションにおいて、通常高分子はUAモデルやバネ - ビーズモデルに代表されるように粗視化モデルにより表現される。原子レベルの相互作用に基づいて粗視化ポテンシャルが作成された例はいくつか報告されているが、引力項も含めた粗視化非結合相互作用について議論した例は非常に少ない。最近、reversible workの概念に基いてアトミスティックポテンシャルからUAモデルの非結合相互作用をマッピングする方法について報告されているが[1]、この手法はもっと粗視化を施したモデルに適用するのは困難である。本研究では、フレキシブルな高分子の一つであるポリエチレンに対する粗視化ポテンシャルを作成する方法について提案し、特に非結合相互作用に対する粗視化ポテンシャル作成手法について詳細に議論する。

(2) 粗視化手法

図 2.1.2.2-1 に示すように、連続する n 個のメチレンユニットを一つのユニットに置くことによりポリエチレンを粗視化する。結合した粗視化ユニットに対して粗視化結合長(l)、粗視化結合角(θ)、粗視化二面角(ϕ)を定義する。粗視化非結合距離は r とする。

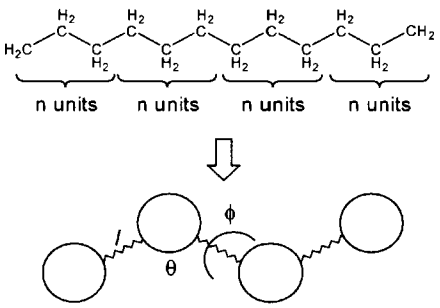


図 2.1.2.2-1 ポリエチレン粗視化モデル

粗視化モデルにおけるポテンシャルエネルギーを以下のように仮定した。

$$U_{tot}^{cg} = \sum_{i}\left[U_{bond}^{cg}(l_i,T)+U_{ang}^{cg}(\theta_i,T)+U_{tor}^{cg}(\phi_i,T)\right]+\sum_{i<j}U_{nb}^{cg}(r_{ij},T) \qquad (2.1.2.2\text{-}1)$$

ここで、$U_{bond}^{cg}(l,T)$、$U_{ang}^{cg}(\theta,T)$、$U_{tor}^{cg}(\phi,T)$、$U_{nb}^{cg}(r,T)$は結合距離l、結合角θ、二面角ϕ、非結合距離rに対する有効ポテンシャルで、すべて温度の関数である。l、θ、ϕに対する結合ポテンシャルは

$$U^{cg}(l,T) = -k_B T \ln P(l,T) \quad etc. \qquad (2.1.2.2\text{-}2)$$

に従って決定した。ここで、k_Bはボルツマン定数で、$P(l,T)$は結合した粗視化ユニット間

の距離に対する分布関数で、ミクロモデルにより計算される。一方、$P(r,T)$は同様な方法で求めることはできない。その理由は、特に高温ではエントロピーの寄与が大きく、ポテンシャルミニマムの位置から大きくずれた配座の割合が多くなるからである。それゆえに、我々は以下の方法に従って非結合距離に対する有効ポテンシャルを求めた[2)]。この式は、ミクロモデルと粗視化モデルによって得られる分布関数が等しいという条件と距離無限大でポテンシャルがゼロになるという境界条件から得られる。

$$\exp\left(-\frac{U_{nb}^{cg}(r,T)}{k_BT}\right)=\frac{\int_r d\Gamma}{\int_{r\infty} d\Gamma}\times\frac{\int_r d\Gamma\exp\left(-\frac{U_{nb}^{micro}(r,\Gamma)}{k_BT}\right)}{\int_r d\Gamma} \qquad (2.1.2.2\text{-}3)$$

ここで、第一因子(エントロピー項)は距離 r と r_∞における位相空間体積の比で、距離 r をもつ配座の存在確率を表わす。この項はミクロ MD から得られる非結合距離 r に対する分布関数から求める。第二因子(エンタルピー項)はミクロ MD から得られる非結合距離 r をもつ配座に関するボルツマン平均である。

(3) 計算方法

UA モデルで表わした長さ 600 の孤立一本鎖の NVT－MD 計算を行い、粗視化変数 l、θ、ϕ、r に対する分布関数及び粗視化ポテンシャルを計算した。粗視化の程度を表わす変数 n は 3 とした。温度は、300、400、500、600、700、800K と設定し、広い温度範囲に渡って計算を行った。MD 計算では、結合長は固定し、調和変角ポテンシャル[3)]及び OPLS 力場による二面角および非結合相互作用ポテンシャル[4)]を用いた。また、比較のために、周期境界条件を課した一本鎖メルトの NPT-MD 計算も行なった。

次に、長さ 200 の孤立一本鎖およびメルト(600 CH_2 に対応)に対する粗視化 MD 計算を行った。求まった粗視化ポテンシャル(図 2.1.2.2-2)は平滑化の後にテーブル化しているため、エネルギー及び力はポテンシャルの内挿により見積もられる。

２．４．計算結果

孤立一本鎖の UA モデル及び粗視化モデルを用いて得られた、T=300K 及び 800K での粗視化非結合距離に対する分布関数を図 2.1.2.2-3 に示す。図からわかるように、両者の分布関数の一致は良い。他の結合長、結合角、二面角に対しても同様に分布関数の一致は良

2.1.2.3 レオロジー予測シミュレーション

(1)背景

レオロジー予測シミュレーションエンジン VRLab (Virtual Rheology Laboratory)は、高分子の分岐構造と分子量分布からそのレオロジー特性を予測し、成形加工性に優れる高分子材料の設計に寄与することを目標に、開発を進めてきている。昨年度までは、直鎖単分散系を用いた計算アルゴリズムの正当性の検証を中心に行ってきた。

本年度は、実際に工業的に利用される市販の直鎖多分散試料を対象にした検証を行うと共に、分岐高分子への拡張に着手した。直鎖多分散系においては、成形加工性を判断する際に重要とされる各種伸長粘度を計算可能にし、多分散性の影響を調べて、実験と比較検証した。分岐高分子については、本年度は最も基本的な星形高分子に対してアルゴリズムを拡張し、その検証を行う。

(1) レプテーションダイナミクス ReX

(a)背景

高分子鎖の分岐構造がレオロジーに強く影響することは良く知られている。本プロジェクトにおけるこれまでの研究により、直鎖高分子のレオロジーは良好に予測出来るようになってきた。そこで、分岐高分子の中で最も基本的な星形高分子に関する研究を開始した。

(b)星型高分子への拡張

星形高分子は 3 本以上の "腕" を分岐点で結合したものである(図 2.1.2.3-1)。分岐点がどのように運動するかは非常に難しい問題であるが、いずれにせよその運動は非常に遅いので、ここではまず「分岐点は全く運動しない」という近似でシミュレーションすることにする。この場合、1 つの分岐点に繋がる異なる腕の運動は、分岐点の運動を介した相互作用が無いため、独立となる。従って、シミュレーション結果は腕の本数に依存しない（レオロジーに関しては、腕の本数が重要でないことは実験的にも知られている)。具体的には、直鎖でのシミュレーション手順において、レプテーションを行わないようにし、他の 3 つ（流動による変形、Contour

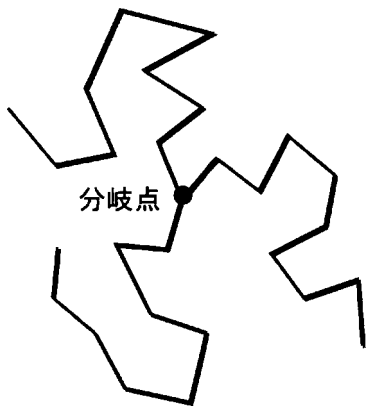


図 2.1.2.3-1 星型高分子の模式図

2.1.3結論

(1)汎用粗視化 MD エンジン COGNAC の開発

昨年度までに開発された汎用粗視化 MD エンジン COGNAC バージョン 2 の機能を拡張しバージョン 3 を完成させた。今年度は特にズーミングの一部となる動的平均場エンジン SUSI との連携による多相構造を持つ分子集合体の効率的なシミュレーション手法を提案し、エンジンの機能として取り入れた。

また、化学反応、静電相互作用計算部分の拡張等、昨年度に引き続き、適用研究を進めていく上で必要となる機能を順次追加し、材料設計への適用の可能性をさらに広げた。

拡張性に関しても、ユーザーによるより簡便な拡張を可能にするため、入出力 UDF の見直し、プログラムの見直しを行った。本年度開発されたバージョンのリリースの後、一般ユーザーによる機能拡張による適用範囲の拡大が期待される。

(2) 粗視化ポテンシャル作成手法の開発

ポリエチレンに対して、ミクロなモデルから粗視化ポテンシャルを作成する新しい方法を提案した。粗視化ユニットに対して定義される結合距離、結合角、二面角に対する粗視化ポテンシャルは分布関数から直接計算されるのに対して、非結合ユニット間の粗視化ポテンシャルはエントロピー起源の項とエンタルピー起源の項の和として見積もられる。得られた粗視化ポテンシャルを用いて、広範な温度範囲に渡って分布関数および慣性半径が再現された。また、孤立一本鎖から作成した粗視化ポテンシャルを用いて、メルトの密度の温度依存性も再現できることがわかった。

(3)レオロジー予測エンジンの開発

本年度は、直鎖多分散性試料における検証と、星形高分子への拡張を行った。直鎖多分散性試料については、各種伸長粘度への多分散性の影響を予測し、実験と良好な一致を得た。特に、成形加工性にとって重要とされる伸長粘度の非線形性は、微量の超高分子量成分の存在により強く影響されることを明らかにした。これは、他のレオロジーをほとんど変化させず、伸長粘度の非線形性のみを超高分子量成分によりコントロールする道を拓くものである。星形高分子については、アルゴリズムの拡張は完了し、定性的に正しい結果が得られることを確認した。現在文献にある実験データを収集し、定量的な検証を進めている。

2.1.4今後の計画と課題

(1)汎用粗視化 MD エンジン COGNAC の開発

最終年度における COGNAC の開発課題として以下の項目があげられる

i.入力データ作成支援ツール

本年度まで開発を行ってきたポリマービルダー (SILK) をより操作性のよいツールとして提供するために、プラットフォームとの連携を高めたポリマービルダーの開発が課題となる。同時にポリマー分子構造のビルド機能のみならず、相互作用ポテンシャルの設定、あるいは計算条件の設定等を簡便に行えるような、ツール群の整備を行う

ii. 解析支援ツール

MD シミュレーションの計算結果より、必要とする分子構造、物性等を解析するために、プラットフォームと連携して利用できるような解析ツールを本年度に引き続いてさらに整備していく必要がある。

これらの開発項目に加えて、最終年度は適用研究の集大成を行い COGNAC の利用ノウハウ、有用性を広く世に示していく。

(2) 粗視化ポテンシャル作成手法の開発

今回開発した粗視化モデルは、結合交差の問題のため、粗視化の度合いを３より大きくできない。この問題を回避し、大きな粗視化モデルにも適用できる新たな粗視化モデルを検討する予定である。

開発された粗視化ポテンシャル手法は、非結合相互作用の引力部分もうまく取り込むことができることから、粗視化ポテンシャルをポリエチレンメルトの結晶化過程に適用し、解析を行なう予定。また、ポリプロピレンへの適用も検討したい。

(3)レオロジー予測エンジンの開発

最終年度は、(i) より一般的な分岐高分子への拡張、(ii) プラットフォームとの有機的結合、の２点について開発を進める。(i) の分岐高分子については、線形粘弾性は計算時間が膨大になるため予測はかなり困難であるが、実用上重要な伸長粘度に関しては、現在の手

法の拡張でも予測可能と考えられる。但し、分岐構造の良くわかった試料での実験データがほとんど無いため、どのように検証していくかも問題となる。実験データの提供など各企業のご協力を仰ぎたい。(ii) については、入力データの作成、シミュレーション結果の解析、弾性率や粘度のグラフ作成、などのステップをプラットフォーム上で簡単に行えるように、ソフトウエアの整備を行う。

以下に、WG1の研究員名簿を示す。

WG1（粗視化分子動力学）　研究員名簿

顧問	滝本　淳一	山形大学　工学部　機能高分子工学科	助教授
ﾘｰﾀﾞｰ	青柳　岳司	(財)化学技術戦略推進機構　研究開発事業部	研究員
研究員	澤　史雄	(財)化学技術戦略推進機構　研究開発事業部	研究員
研究員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構　研究開発事業部	研究員
研究員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構　研究開発事業部	研究員
研究員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構　研究開発事業部	研究員

2.2 WG2(動的平均場)の研究成果

名古屋大学　大学院工学研究科　　川勝年洋
(財) 化学技術戦略推進機構　研究開発事業部
本田隆、阮俊人、浦下真治
森田裕史、樹神弘也、横溝 勝行

2.2.1 はじめに

WG2 では、動的平均場法の汎用シミュレータの開発と、このシミュレータを用いた種々の適用研究を継続している。動的平均場法を用いれば高分子のアーキテクチュア（鎖上でのセグメントの配列、ブロック構造、枝分かれの構造など）が与えられたときに、相分離のドメイン構造や界面構造、界面張力、臨界ミセル濃度、吸着速度、あるいは反応速度などの工業的に重要な種々の物理特性を計算によって求めることができ、また、これらの情報を用いれば、相分離構造の制御や相溶化剤の設計などを行うことも可能である。

昨年度は新汎用動的平均場シミュレータの作成と種々の適用研究を行った。本年度はこのシミュレータの基本設計を見直し、より汎用性があり改良のしやすいプログラム構造に変更した。また、基本機能に加え種々の応用機能の追加を行い、これらを用いて具体的な問題の解析を行った。本年度の具体的な成果は以下の通りである。

（1） 新動的平均場シミュレータと解析ルーチンの機能強化

（2） 適用研究

(a) 薄膜構造解析シミュレーションの開発研究

(b) 高分子ブレンド系のドメイン構造の推定と解析

(c) 高分子ブロック共重合体のミセル分布への適用（再委託；東工大野瀬研究室）

(d) ブロック共重合体混合系におけるモルフォロジーの研究(再委託;京大橋本研究室)

(e) 結晶間非晶鎖の構造の自己無撞着場計算

(f) HIPS ドメイン構造の解析

（3） 各種シミュレーション手法の開発

(a) ミセルシミュレータの開発

(b) Slip-Link モデルによる高分子粘弾性シミュレーション手法の開発研究（名大・土井研（修士）との共同研究）

(c) 高分子に被覆された粒子間の相互作用シミュレーション手法の開発研究

以下の節では、これらの成果について概略を述べる。

2.2.2 研究の内容および成果

2.2.2.1 新汎用動的平均場シミュレータの開発

（1） はじめに

新汎用動的平均場シミュレータの名前を SUSI (Simulation Utilities for Surfaces and Interfaces) に決定した。多数のバグを修正すると共に基本設計を見直した。さらに種々の機能を追加した。

（2） 基本設計の変更

本プロジェクトでは種々のエンジンを開発している。エンジンとはある種の機能を有するプログラムの集まりである。SUSI は経路積分[1)]を利用した平均場計算エンジンである SCF エンジンに入出力インターフェースを付けた設計となっていた。しかし、平均場法には他により粗視化した Ginzburg-Landau 法などが存在し、それらの手法を取り入れるのに融通性のある設計ではなかった。そこで、C++プログラミング言語の機能を用いて、仮想的な平均場エンジンである MeanField エンジンをつくり、平均場法で必要となる基本機能は全てこのエンジンに持たせた。SCF エンジンは MeanField エンジンから派生させてつくる設計に変更した。この変更により、SCF エンジンとは異なる平均場法の理論を用いるエンジンを新たに開発する場合、基本機能を実装する必要がなくなり開発が容易となった。そして、新たに Ginzburg-Landau 法を用いた ADF エンジン（仮称）の開発を開始した。また、この変更により SUSI の持つ種々の機能は、基本的な平均場法の手法を用いるものであれば、SCF エンジンと ADF エンジンの両方で利用することが可能となった。また、SCF エンジンのインターフェースを変更して、パラメータを最適化しながらミセルの会合数や分布を求めるミセルシミュレータの開発を行った (2.2.2.4 節参照)。

（3） 機能一覧

本年度の成果としてリリースできる SUSI の機能の一覧は表 2.2.2.1-1 のようになる。表中の記号で Dy は動力学計算で Eq は静的平衡計算に限定されることを示す。また、SCF は SCF エンジンに限定された機能であることを示す。番号 12 以降は本年度追加した機能である。

表2.2.2.1-1 ＳＵＳＩの機能一覧表（1/2）

	項目	内容	
1	概要	動的平均場の理論を使用して高分子のメソスケールのシミュレーションを行うプログラムである。	
2	バージョン	2001年リリース版	
3	使用プログラミング言語	C++	
4	利用可能コンパイラー	Microsoft VC++ Ver. 6.0 以上 g++ library for gcc Ver. 2.8.1 以上 Compaq cxx Ver. 6.1-029 以上	
5	平均場法	経路積分法を用いた自己無撞着場法 識別名 SCF （Self Consistent Field）	Ginzburg-Landau法を用いた方法（開発中で機能は限定される） 識別名 ADF （Approximate Density Functional 仮称 ）
6	計算可能な高分子構造 分岐構造（トポロジー） シーケンス モノマーの特徴	SCF 任意 ホモ、ブロック、傾斜 有効結合長（ effective bond length ）と特徴体積（Specific Volume）を入力可能	ADF 分岐無 ホモ 有効結合長と特徴体積は１に固定
7	計算可能な系 状態 境界条件 空間メッシュ	 ポリマーの溶融状態 ポリマー＋溶剤の液体（気相も含む） 周期境界、反射壁、固体壁 規則格子メッシュ　１～３次元 不規則間隔格子メッシュ （規則格子で格子間隔を調整したもの）１～３次元 円筒座標メッシュ　１～２次元 球座標メッシュ　１次元	
8	平均場計算方法	静的平衡計算(Eq)、 動力学計算（動的な時間発展の計算）(Dy)	
9	アンサンブル	カノニカル（系内の組成一定） グランドカノニカル（バルクの組成一定）(SCF)	
10	外場	固体壁との相互作用が入力可能。(SCF)	
11	グラフト	固体壁面へグラフトした高分子が計算可能。(SCF)	

表 2.2.2.1-1 ＳＵＳＩの機能一覧表 (2/2) 本年度強化機能

12	経路積分計算の安定化機能	Explicit差分スキームに加え、計算がより安定なImplicit差分スキームを追加。(SCF)
13	動力学計算の安定化機能 (Dy)	Explicit差分スキームに加え、計算がより安定なImplicit差分スキームを追加。
14	高分子自由末端拘束機能 (ミセル計算機能) (Eq)	高分子の自由末端が存在可能な領域に拘束をかけることによりミセルなどの計算が可能。(SCF)
15	相似経路積分の指定機能 (Eq)	相似なトポロジーをもつ高分子構造間で、共用できる経路積分の指定を行い計算時間の短縮が可能。(SCF)
16	ドメイン領域指定機能 (Eq)	自己無撞着場の初期値設定により、目的とするミクロ相分離構造のシミュレーションが可能。(SCF)
17	慣性半径計算機能	高分子の部分鎖の慣性半径が計算可能。(SCF)
18	易動度入力機能 (Dy)	動的計算における高分子を形成するモノマーや溶媒の易動度の入力が可能。
19	吸着動力学計算機能 (Dy)	高分子溶融体や高分子溶液から固体壁面に高分子が吸着する動的計算が可能。(SCF)
20	化学反応動力学計算機能 (Dy)	1)反応速度が速く体積分率変化で考えられる反応 2)モノマーや高分子上の活性点の反応(SCF) 3)高分子末端が壁面にグラフトする反応(SCF)
21	高分子電解質計算機能	高分子電解質が計算できるような機能拡張に着手した。(実装中)

（４） 新規追加機能計算例

上表における新規追加機能の抜粋を述べる。

(a) 吸着動力学計算機能

動力学計算において、高分子と相互作用がある固体壁の境界を存在させれば吸着のシミュレーションができる[2)]。しかし、動力学では経路積分の計算に使用されるのと同様な境界条件は利用できなくなる。経路積分では固体壁上の境界条件は Dirichlet 境界条件となるが、動力学計算では Neumann 境界条件でなくてはならない。さらに壁の反対側の境界を外の系に開放しグランドカノニカルアンサンブルにする場合、経路積分ではこの境界で Neumann 境界条件を用いるが、動力学計算では境界上の物質の濃度を外系の濃度とした Dirichlet 境界条件とする。図 2.2.2.1-1 に A、B 高分子混合系から高分子 A が吸着するシミュレーション結果を示す。吸着開始と同時に吸着鎖の固体壁近傍の濃度は急増するが、それに伴いその外側

(iii) グラフト反応

(ii)で述べた手法の応用として、自由鎖が固体壁へグラフトする反応をシミュレーションすることが可能である[3)]。高分子Aが高分子溶液などから固体壁面へグラフトし、グラフト高分子Gになるとする。高分子Aの壁上の活性末端点を$Q_{jA}(0,t)$、反応定数をkとすれば反応する点は$kQ_{jA}(0,t)$であり、(ii)と同様にして表すとこのグラフト反応の式は

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi_A(\mathbf{r},t) = -\phi_A(\mathbf{r},t)|^k_{Q_{jA}} \qquad (2.2.2.1-10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi_G(\mathbf{r},t) = \phi_A(\mathbf{r},t)|^k_{Q_{jA}} \qquad (2.2.2.1-11)$$

となる。

(3) まとめ

基本機能に加え、種々の機能が追加されたSUSIはメソスケールにおける高分子の相分離、界面に関する問題、ミセル、吸着、化学反応などの問題に適用可能となった。

(4) 今後の計画と課題

高分子電解質の実装を完成させる。異なる階層間を繋げるズーミングを簡易に実現するために、計算結果を他のエンジンが利用できるようにUDF入出力インターフェースの充実が課題となる。また、計算結果を簡単に解析できるようなツールの充実も必要である。このツールはUDF入出力で利用できるスクリプト言語Pythonを使用すれば効率的に開発可能と考えている。

参考文献

1) 本田 隆, 浦下 真治, 森田 裕史, 長谷川龍一, 川勝 年洋, 土井 正男, 高分子論文集, **56**, 762 (1999)。

2) R. Hasegawa and M. Doi, *Macromolecules,* **30**, 3086 (1997).

3) R. Hasegawa and M. Doi, *Macromolecules,* **30**, 5490 (1997).

ここでは、位相幾何学で用いられている Euler 標数を用いて、高分子ブレンドのドメイン構造の特徴付けを試みた。Euler 標数 χ の計算は、セグメント濃度 ρ を敷居値とした二値化画像について、着目した成分 t の連結数 $N_\rho^{(t)}$ と、それ以外の成分の連結数 $N_\rho^{(\bar{t})}$ から、(2.2.2.3-1)式の様にして求めた[4]。

$$\chi(\rho) = N_\rho^{(\bar{t})} - N_\rho^{(t)} \qquad (2.2.2.3\text{-}1)$$

事例として、非相溶 3 成分ブレンド系の 3 種類の特徴的なドメイン構造について、適用した結果を図 2.2.2.3-2 に示した。ここで、濃度分布図は、3 成分ブレンド(A/B/C)の種別を色(A-青、B-緑、C-赤)で、濃度を濃淡で示している。また、Euler 標数は、各成分について算出しプロットした。 成分 i、 j についての CrossCorrelation 関数 R_{ij} は、距離 L の範囲で、座標 x でのセグメント濃度 $\phi_i(x)$、配合濃度 $\bar{\phi}_i$ を用いて、(2.2.2.3-2)式から計算した。

$$R_{ij}(\alpha) = \frac{1}{L}\int_0^L (\phi_i(x) - \bar{\phi}_i)\cdot(\phi_j(x-\alpha) - \bar{\phi}_j)dx \qquad (2.2.2.3\text{-}2)$$

Euler 標数解析の結果、マトリックス成分と非マトリックス成分の区別が、符号の違いとして、明確に分離される。また、コア・シェル型構造と付着型構造の違いは、前者では、シェル(B)成分の数が、ほぼ一定であるのに対し、後者では、シェル成分の数が敷居濃度と共に減少する（ゼロに近づく）というように、区別が明確になる。一方、相関関数解析では、プロット結果に差異は認められるものの、直接、その構造を反映するコア(C)成分－シェル(B)成分間のプロットでは、区別が曖昧になり解釈が困難である。

このように、Euler 標数解析によって、ドメイン構造の特徴の把握に有用な情報が得られることが確認できた。

参考文献

1) A. C. Su. and J. R. Fried, *Poly. Eng. Sci.*, **27**, 1657 (1987).

2) H. F. Guo, S. Packirisamy, N. V. Gvozdic and D. J. Meier, *Polymer*, **38**,785 (1997).

3) S. Urashita, T. Kawakatsu and M. Doi, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **138**, 412 (2000).

4) K. R. Mecke, *Phys. Rev. E*, **53**,4794 (1996).

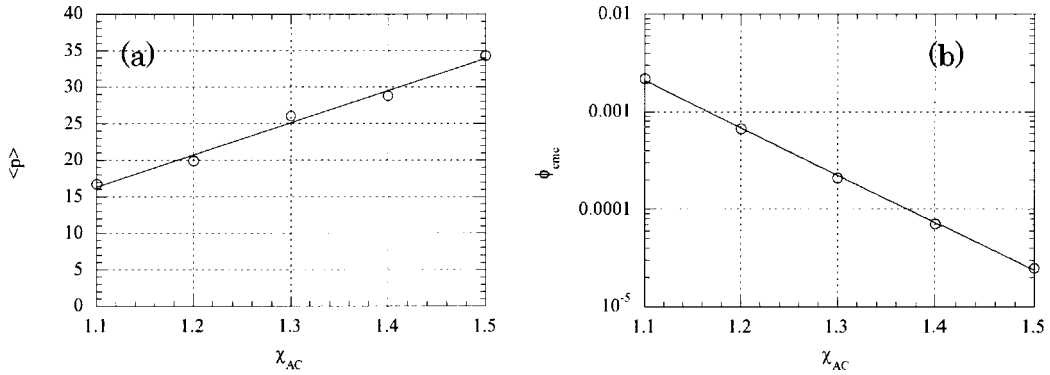


図 2.2.2.4 –6　(a)平均会合数と(b)cmc のχ_{AC}依存性

(4)まとめ

以上、高分子ブロック共重合体溶液中のミセルサイズの分布を求める新しい手法および結果について述べた。今回作成した専用のシミュレータは、会合数を変えながら数十から数百程度のサンプルの平均場計算を、一つの入力ファイルから行い、種々の熱力学量を会合数の関数として出力するものである。それぞれの会合数において、junction の存在を制限する領域のサイズを最適化しなければならないため、膨大な点数の計算をしなければならないが、自己無撞着計算の初期条件として前回の結果を利用するなどして、効率的に計算できるように工夫されている。上記の例だと、一つの χ_{AC} に対して $p=100$ までの計算を行うのにかかった時間は、Alpha21264/667MHz の計算機を使って 50 分程度であった。ミセルの問題の他にも、高分子と固体表面や液体界面の相互作用に関する問題などで、このような専用シミュレータの設計が有益になる。ある程度プログラミングの知識は要求されるが、SUSI のクラスを利用して、こういった独自のシミュレータを設計し、UDF を介した効率的なシミュレーションを行うことが可能となる仕組みが、すでにできあがっている。汎用シミュレータとしての SUSI と相補的に用いることで、材料設計の現場で役立つものと期待される。

2.2.2.5 Slip-Link モデルによる高分子粘弾性シミュレーション手法の開発研究

高分子の粘弾性を記述するモデルとしてレプテイションモデルが有名であるが、従来の理論は主として空間的に均一な系を対象としてきた。一方で、表面に高分子がグラフトされたコロイド粒子間の相互作用、あるいは相分離の界面が存在するような高分子混合系の粘弾性挙動など、空間的に不均一な系の粘弾性を鎖のアーキテクチュアや配位の情報まで考慮に入れて研究した例は少ない。我々は、slip-link を用いて絡まり合い高分子のレプテイション運動を表したモデルにセグメントの空間分布を導入することによって、空間不均一な絡まり合い高分子系の粘弾性シミュレーションの手法の開発を進めている。

我々のモデルにおいては、鎖同士の絡まり合いは、空間に固定された slip-link と呼ばれる仮想的な拘束点（輪）によってモデル化される。1つの slip-link は2本の鎖の絡まり合いを表しており、これら2本の鎖の運動は slip-link を横切らない方向にのみ許される。このようにして、1本の鎖は幾つかの slip-links によって区切られた部分鎖の連鎖から構成されることになる。鎖の端点が拡散運動によって slip-link から抜けるとき、この slip-link は消滅し、また鎖末端の部分鎖の長さが "絡まり合い点間セグメント数" N_e よりも大きくなったときに、近接の部分鎖との間に新たな slip-link が生成される。

セグメント間の相互作用をモデルに取り入れるために、2つの slip-links の間に存在する部分鎖のセグメント分布関数を導入した。この分布の関数形としては、両端固定の理想鎖のセグメント分布の厳密解をガウス型分布で最適フィットした関数を用いた。

モデルの正当性を検証するために、まず一様系の粘弾性挙動のシミュレーションを行った[1]。図 2.2.2.5-1 に、鎖の重心の拡散係数の鎖長依存性を示す。重心拡散係数が、鎖長の −2.56 乗に比例して減少していることがわかる。この結果は、最近の絡み合い高分子系の実験結果[2]と矛盾しない。次に、この系に時刻 $t = 0$ で単純ずり変形 γ を加えたときの応力緩和関数 $G(t)$ を計算し、このデータからダンピング関数 $h(\gamma)$ を計算した。図 2.2.2.5-2 にその結果を示す。シミュレーション結果は、レプテイションの理論の結果[3]をよく再現していることがわかる。これらの結果

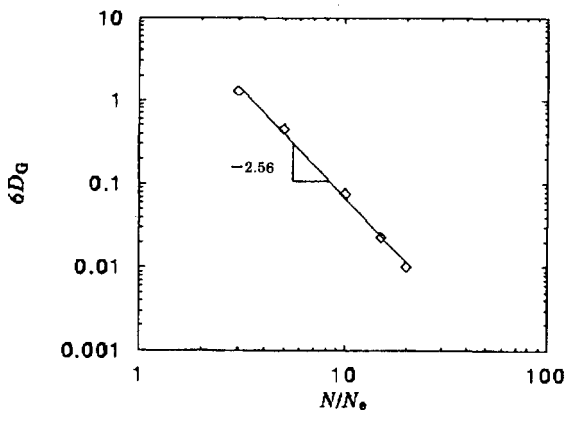


図 2.2.2.5-1 鎖の重心の拡散係数の鎖長依存性。

から、我々のモデルが絡み合い高分子系の動力学を正しく記述していることが確認できる。

動力学が正しく再現される一方で、我々のモデルは、高分子鎖の配位の平衡分布のような静的な特性に関しては正しく再現できていないことがわかった。その例として、図2.2.2.5-3 に2つの連続する部分鎖の末端間ベクトルのなす角度の分布を示す。高分子濃厚系では、遮蔽効果のために高分子の配位は理想的になり、各部分鎖の末端間ベクトルの方向は無相関になるはずであるが、シミュレーション結果は、末端間ベクトルの方向にわずかではあるが相関があることを示している。これは、新たな slip-link を生成するときの生成規則が正しく設定されていないことを示しており、さらなるモデルの改善が必要であることを示す。

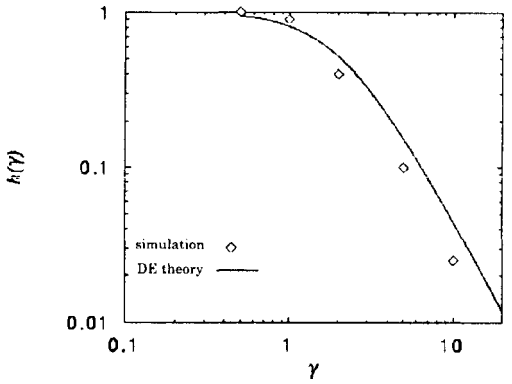


図 2.2.2.5-2 ずり変形を加えたときのダンピング関数のずり変形の大きさの依存性。◇ はシミュレーション結果、実線はレプテイション理論の予想である。

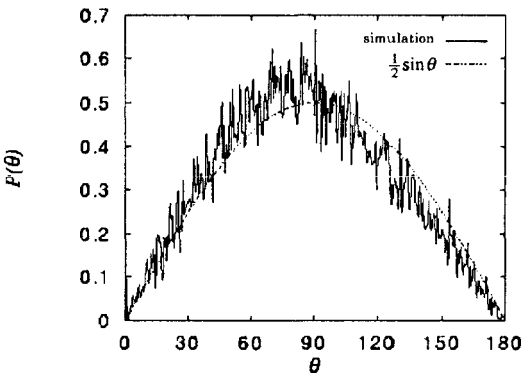


図 2.2.2.5-3 連続する2つのボンド間のなす角 θ の分布。破線のサイン型分布は、ボンド間に方向相関のない場合である。

参考文献

1) 川口篤史, 名古屋大学工学研究科計算理工学専攻　平成１２年度　修士論文。

2) T.P.Lodge, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3218 (1999).

3) M.Doi and S.F.Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, (Oxford University Press, 1986).

きる。2種類の高分子をグラフトすれば2成分球状ブラシをつくることができる。ここで疑問になるのは、2成分球状ブラシの平衡状態でのセグメント分布と表面基の角度分布がセグメント分布へ及ぼす影響である。デンドリマーの実用的な応用の面からも、セグメントの平衡状態での分布を決定することには非常に関心が持たれている。例えば、もしセグメント分布が球対称でなければ、デンドリマーに埋め込まれた薬物が片側から選択的に放出され、もう片側は薬物を運びたい組織の部位に親和的になるように設計するといったことが考えられる。

実験的には表面基に角度分布を持たせるように構造を制御したデンドリマーを合成することが可能である [6]。しかし、デンドリマーの高分子鎖は種々のコンフォメーションをとるから、制御された構造と同様な表面基の分布とならないかもしれない。もし、表面基の分布がグラフトした高分子のセグメント分布に効果的に影響しなければ、表面基の分布の制御 [6]に注力するのではなく、対称的な構造のデンドリマーを用いて、セグメント分布自身をどう制御するかに注力することができる。この問題に対して、自己無撞着場計算を用いた研究を行っている [7]。計算結果によれば、2成分球状ブラシの相分離が起こる場合がある。現在相図を構築中である [7]。

一方、2成分平板ブラシの相分離に関してはすでに理論的な取組みがなされているが [8]、平板ではブラシが密集し緩和が遅くなるため実際にそれを観測するのは困難と考えられる。実験的にブラシの相分離を観測するのには、球状ブラシの方が有望である。

参考文献

1) For example, R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Vol. 1 (Oxford、New York, 1992).

2) Jiunn-Ren Roan and Toshihiro Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, Submitted.

3) Jiunn-Ren Roan, *Phys. Rev. Lett.*, **86**、 1027 (2001).

4) Jiunn-Ren Roan and Toshihiro Kawakatsu, in preparation.

5) Jiunn-Ren Roan, in preparation.

6) C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8405 (1992).

7) Jiunn-Ren Roan, in preparation.

8) K. G. Soga, M. J. Zuckermann, and H. Guo, *Macromolecules*, **29**, 1998 (1996) and references therein.

2.2.2.7 再委託先(京都大学大学院 橋本研究室)との共同研究

この章では、再委託研究先である京都大学 橋本研究室との共同研究について報告する。この共同研究の目的は、本年度までに開発してきたシミュレータ及び理論の精度や結果の確認のために、相分離構造に関連するメソ構造の実験結果とシミュレーション結果の比較を行なうことである。本年度は、昨年に引き続き、ブロックコポリマー混合系の作るモルフォロジーについて調べた。

ブロックコポリマーの混合系においては、ミクロ相分離とマクロ相分離が共存し得ることが橋本研の実験によって報告されている。また、Matsen と Shi は、1 次元の自己無撞着場シミュレーションを用いて、1 次元ラメラ相に関してミクロ相分離とマクロ相分離の共存の平衡相図を作成した。我々は 2 次元の動的平均場シミュレーションを用いて、この系の相分離構造とそのダイナミックスの解析を行なっている。対象とする系は、橋本研究室で実験を行なっている系と同じ長短 2 種のほぼ対称のブロックポリマーの混合系である。

右図は、実験及びシミュレーションから得られた相図である。相図の横軸は長鎖の体積分率、縦軸は長鎖と短鎖の鎖長比(N_L/N_S)を表す。シミュレーションは、図中に（●）で示した 6 点について行なった。実線及び破線は、実験及びシミュレーションによって得られたラメラの 1 相領域とマクロ相分離が生じる 2 相領域の境界線である。シミュレーションが、1 相領域と 2 相分離の領域の境界線に関して、ほぼ実験結果を再現していることがわかる。さらに、シミュレーションは、ラメラ相およびその他のミクロ相分離状態についても、実験と対応する結果を与えることが示された。

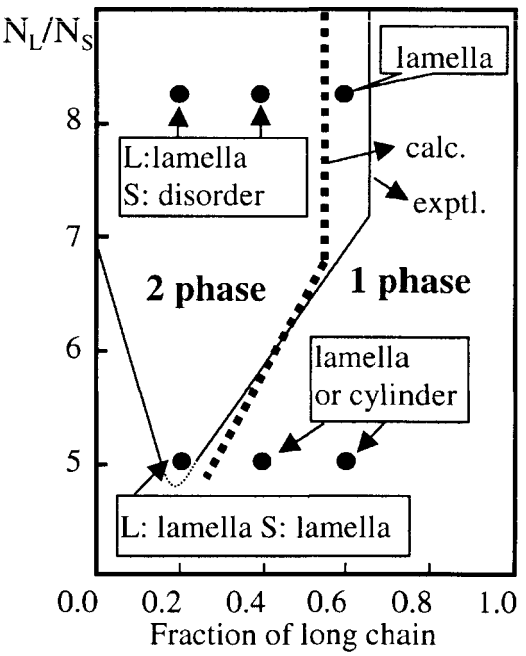


図 2.2.2.7-1 実験とシミュレーションによって得られた相図。実線は実験、破線は計算による 2 相／1 相領域の境界を示す。

次に、相分離のダイナミックスについて示す。ここでは、ダイナミックスの解析のために球対称平均された散乱関数を計算した。図 2.2.2.7-2(a)、(b)に、A-B 成分間の濃度差及び長鎖－短鎖間の濃度差に関する散乱関数を、波数の関数として示す。ここで、N_L/N_S=8.33、ϕ_{Long}：ϕ_{Short}=0.2：0.8 である。

な末端は存在しない。

始点が左側の壁上にある長さsの鎖の末端分布$Q^{(L)}(s,x)$は、初期条件を

$$Q^{(L)}(0,x)=\delta(x-\varepsilon) \tag{2.2.2.8-1}$$

とし、壁上で吸収壁境界条件を課して経路積分方程式

$$\frac{\partial}{\partial s}Q^{(L)}(s,x)=\frac{b^2}{6}\nabla^2 Q^{(L)}(s,x)-V(x)Q^{(L)}(s,x) \tag{2.2.2.8-2}$$

を解くことにより得られる。ここでεは微小な定数であり、最終的には$\varepsilon\to 0$の極限をとる。また、$V(x)$は局所的なメルト条件に関する未定乗数である。始点が右側の壁上にある長さsの鎖の末端分布$Q^{(R)}(s,x)$も同様に求める。一つの非晶層に単位面積あたり含まれる長さmの左右のループ鎖ならびにブリッジ鎖の数を$n_\ell^{(L)}(m)$、$n_\ell^{(R)}(m)$、$n_b(m)$とすると、

$$\sum_m mb^3\left\{n_\ell^{(L)}(m)+n_\ell^{(R)}(m)+n_b(m)\right\}=d \tag{2.2.2.8-3}$$

の条件の下で鎖の分布($\{n_\ell^{(L)}(m)\}$、$\{n_\ell^{(R)}(m)\}$、$\{n_b(m)\}$)を与えると、長さmの左のループ鎖のs番目のセグメントの体積分率$\phi_\ell^{(L)}(s,x\,|\,m)$は

$$\phi_\ell^{(L)}(s,x\,|\,m)=C_\ell^{(L)}(m)Q^{(L)}(s,x)Q^{(L)}(m-s,x) \tag{2.2.2.8 -4}$$

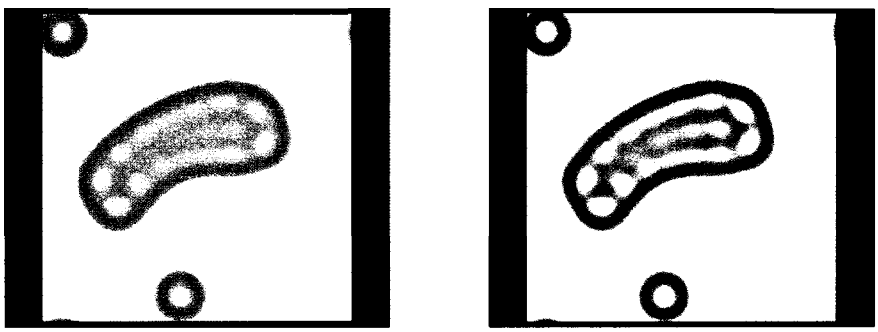
となる。ここで$C_\ell^{(L)}(m)$は規格化定数で、

$$C_\ell^{(L)}(m)=\frac{n_\ell^{(L)}(m)}{Q^{(L)}(m,0)} \tag{2.2.2.8-5}$$

で与えられる。もう片方のループ鎖ならびにブリッジ鎖に対しても同様である。以上の方程式を分布($\{n_\ell^{(L)}(m)\}$、$\{n_\ell^{(R)}(m)\}$、$\{n_b(m)\}$)を変えながら解いて、自由エネルギーを最小にするものを求めればよい。問題は、($\{n_\ell^{(L)}(m)\}$、$\{n_\ell^{(R)}(m)\}$、$\{n_b(m)\}$)に関する自由エネルギーの最小化をいかに行うかであるが、これは鎖の化学ポテンシャルがmに比例するとしてグランドカノニカルアンサンブルを解くことで実現できる。このためには、(2.2.2.8-5)式の代わりに$C_\ell^{(L)}(m)$をmに依らない定数Cとおけばよいことが、簡単な議論を行うことによって分かる。ループ鎖に関しては、左右対称なので$n_\ell(m)=n_\ell^{(L)}(m)+n_\ell^{(R)}(m)$とおく。このモデルで、d=5、6、7、8 の場合に対して、自己無撞着場を解いて得られた分布を図2.2.2.8-2 に示す。ループ鎖は短鎖の折り畳みの数が圧倒的に多く、分布は鎖長に対して単調に減少していくのに対して、ブリッジ鎖の分布にはピークがある。また、ループの分布を対数プロットすることにより、$mb^2 << d^2$のとき$n_\ell(m)$はdに依らず指数-3/2 のべきで減少することが分かった。逆に$mb^2 >> d^2$では指数的に減少し、ブリッジ鎖の方も

2.2.2.9 HIPS ドメイン構造の解析

HIPS (High-Impact-Modified Polystyrene) はスチレンマトリックス中にゴムであるポリブダジエンのミクロドメインを分散させることで耐衝撃強度を向上させた高分子材料であり、ポリブタジエンを溶解させたスチレンモノマー溶液の重合により製造される。製造プロセスによりポリブタジエンのドメインは様々なモルフォロジーをとる。いくつか観察されるモルフォロジーの中で代表的なのが、ポリブタジエンドメイン内にスチレンドメインが形成され、あたかもサラミソーセージの断面のように見えるサラミ構造である。この構造の生成プロセスについては様々な説があるが、明白な説明がされるに至っていない。Fischer らは実験によりスチレン重合中にポリブタジエンにもポリスチレンがグラフトしていることを確認し、グラフトされたポリブタジエンとポリスチレンによりサラミ構造が形成されるというモデルを示している [1]。このモデルを用いて静的平衡計算を行うとサラミ状の構造が形成されることが確認された。得られたモルフォロジーを初期構造として重合反応を伴うダイナミクス計算をさせると、図 2.2.2.9-1 のようにポリブタジエンドメイン内のスチレンドメインが成長することが確認できた。この現象は重合の進行に伴いポリブタジエンのスチレンモノマーによる膨潤度が低下するためであると説明できる。



(a) 初期構造 $\phi_p = 0.2$　　(b) ダイナミクスの後期 $\phi_p = 0.37$

図 2.2.2.9-1　サラミ構造内スチレンドメインの成長
系はスチレンモノマーにポリスチレンとポリスチレンがグラフトしたポリブタジエンが溶解した溶液である。スチレンモノマーとブタジエンモノマーをS,B とすると，溶解している高分子構造はS_{12}，$B_{48}(S_{12})B_{48}$，$B_{32}(S_{12})B_{32}(S_{12})B_{32}$，体積分率はポリスチレンが$\phi_p$，グラフト鎖はポリブタジエンの体積分率でそれぞれ 0.0125,0.0875，χ_{SB}=0.6，システムサイズ 96×96。

参考文献

[1] M.Fischer and G.P.Hellman, *Maclomolecules* **29**, 2498 (1996).

2.2.3　結論

本章で紹介したWG2の成果をここでまとめておく。

（1） WG2新動的平均場シミュレータと解析ルーチンの機能強化

ミセル計算機能、ドメイン領域指定機能、慣性半径計算機能、吸着動力学計算機能、化学反応動力学計算機能が追加された。また、解析機能としてEuler標数の計算が可能となった。

（2） 適用研究

(a) 薄膜構造解析シミュレーションの開発研究

溶媒の蒸発をシミュレーションに取り込み蒸発過程が相分離に影響を与えることを確認した。

(b) 高分子ブレンド系のドメイン構造の推定と解析

3成分混合系において非一様化効果を確認した。Euler標数をドメインの構造解析に用いた。

(c) 高分子ブロック共重合体のミセル分布への適用（再委託；東工大野瀬研究室）

会合数が与えられた孤立ミセルを計算する手法を開発し、会合数、臨界ミセル濃度と溶媒高分子間相互作用パラメータとの依存関係を解析した。

(d) ブロック共重合体混合系におけるモルフォロジーの研究（再委託；京大橋本研究室）

ブロックポリマーの混合系のつくるモルフォロジーについて実験とシミュレーションを比較し、マクロ相分離の挙動を確認した。

(e) 結晶間非晶鎖の構造の自己無撞着場計算

結晶性高分子のと結晶間の非晶部分を記述するモデルを作り、自己無撞着場によるシミュレーションを行った。同モデルの解析解も導いた。

(f) HIPSドメイン構造の解析

HIPSのドメインで代表的なサラミ構造を自己無撞着場計算でシミュレーションした。

（3） 各種シミュレーション手法の開発

(a) ミセルシミュレータの開発

SUSI の自己無撞着場計算機能を利用して多数の計算を効率よく行えるシミュレータを開発し、ミセルサイズの分布を簡単に求められるようにした。

(b) Slip-Link モデルによる高分子粘弾性シミュレーション手法の開発研究（名大・土井研（修士）との共同研究）

鎖の重心の拡散係数の鎖長依存性を実験と比較しモデルの正当性を検証した。また、レプテイション理論との一致も確認した。

(c) 高分子に被覆された粒子間の相互作用シミュレーション手法の開発研究

高分子に被覆された粒子間には粒子が非常に接近すると引力が働くことを確認した。また、高分子に被覆された円柱間の相互作用の計算にも着手した。

2.2.4 今後の計画と課題

現在までの開発状況とプラットフォームへのニーズを考慮してWG2の来年度計画を次のように策定した。

[平成１３年度計画]

(1) シミュレーション・システムの開発

(a) 界面構造シミュレータの完成

界面構造シミュレータの完成を目指す。

(b) 汎用シミュレータの機能拡張

汎用シミュレータの機能を拡張し、高分子電解質に対応できるようにする。

(c) ズーミング機能の本格的サポート

プラットフォーム上でPythonスクリプトを用いて他のエンジンと連携したズーミングを実現する。

(d) マニュアルの整備

(2) 適用研究

(a) 具体的な高分子混合系の物性推算手法の確立

相分離構造を持つ材質の力学特性等を推算する手法を確立し、シミュレーションと実験の対応をみる。

(b) 化学反応および高分子電解質の解析

汎用シミュレータを用いて、化学反応や高分子電解質やグラフト反応などをシミ

ュレーションを行い、実験との比較を行う。

(c) 混合系の相図作成手法の確立

界面構造シミュレータを用いて、相図を容易に作成するための方法論を確立し、具体系への適用を試みる。

(d) 再委託研究のまとめ

再委託研究の最終的なとりまとめを行う。

(3) ズーミング関連

(a) ズーミング機能の整備

プラットフォームと組み合わせた統合環境の下でのズーミング機能のチェックを行う。

以下に WG2 の研究員名簿を示す。

WG2(動的平均場) 研究員名簿

顧　問	川勝　年洋	名古屋大学	大学院工学研究科　助教授
リーダー	本田　隆	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	森田　裕史	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員 (－平成 12 年 7 月 31 日)
研究員	浦下　真治	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	樹神　弘也	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	横溝　勝行	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員 (平成 13 年 1 月 1 日－)
研究員	阮　俊人	(財) 化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　嘱託研究員

2.3 WG 3 （分散構造）の研究成果

名古屋大学　大学院工学研究科　　谷口貴志

（財）化学技術戦略推進機構

黒田明義、小林直樹、佐々木誠、野田昌宏、山上達也

2.3.1 はじめに

高分子材料の物性は、界面形状、分散相の空間分布や粒径分布など、メソスケールからマクロなスケールにまたがる様々な階層的構造に影響されるため、望まれる高分子材料を開発するには、幅広いスケールにまたがる知見を得て、それを総合的に理解する必要がある。その中で、WG3 はメソ～マクロの境界領域（長さ：0.1μm～100μm、時間：～秒）において重要な、さまざまな複合高分子材料における流動など加工条件の制御と多相分散構造の予測、および、多相分散構造の制御と物性の予測など、**多相構造ダイナミクス(Multi-Phase Dynamics)**を主なターゲットとしており、多相構造ダイナミクスシミュレータ **MUFFIN(Multi-Farious Field Simulator for Non-equilibrium system)**の開発と適用研究を進めている。

MUFFIN は、温度や圧力などの熱力学変数の変化、電場や応力の印可など外場の変化による高分子流体の流れや高分子固体の変形とそれに伴う多相構造間の相転移や相構造形成ダイナミクスを取り扱うシミュレータである。MUFFIN により、高分子材料の剛性、靭性、耐衝撃性と多相分散構造の平均サイズ、分布、体積分率との関係などが得られる。例えば、フィラーやエラストマーなどの分散材においては、加工条件とフィラーの配向、エラストマードメインの形状・サイズの関係、更には、これら分散構造と強度や表面光沢の関係など、加工条件や特性に応じたトータルな物性を予測することを目的としている。

今年度は、MUFFIN の基本機能の拡張と将来組み込む予定のシミュレーション法の研究、および、MUFFIN の適用研究を推進した。

1) 多相流体系シミュレータ(MUFFIN MFPD)関連

・有限差分法(FDM)の安定化など改良。

・任意境界形状への対応のために有限要素法(FEM)の開発。

・繊維強化樹脂への適用のため MFPD と粒子シミュレーション法の練成解析の研究。

・粒子法の機能拡張を目指し Smoothed Particle Hydrodynamics(SPH)法の研究。

2) 多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)関連

・3 次元線形弾性体シミュレーション機能の開発。

・3 次元非線形弾性体大変形動力学シミュレーション機能の開発。

・高分子材料の破壊シミュレーション法の研究。

3) 光透過性シミュレータの研究開発

上記のような解析機能の実用化のためには、実際の適用研究テーマで用い機能を追加・修正する必要がある。今年度、主に行った適用研究テーマは以下の通り。

4) フィルムコーティングにおけるレベリングシミュレーション。(MUFFIN MFPD)

5) 薄膜製膜過程のシミュレーション。(MUFFIN MFPD)

6) 高分子ゲルの温度ジャンプによる収縮過程のシミュレーション。(MUFFIN MSPD)

2.3.2 研究の内容および成果

2.3.2.1 多相構造シミュレータ MUFFIN の基本機能

多相構造ダイナイミクスシミュレータ MUFFIN は、上述の通り、温度や圧力などの熱力学変数の変化、電場や応力の印可など外場の変化による高分子流体の流れや高分子固体の変形とそれに伴う多相構造間の相転移や相構造形成ダイナミクスを取り扱うシミュレータである。このように、幅広い流体および固体の複合高分子材料の分散構造と物性を予測するには、以下のような様々な解析機能とそれを実現するための計算機手法の開発が求められる。また、様々な機能を有機的に結合し解析を進めるためには、機能間のインターフェースが統一されている必要があるが、MUFFIN はソフトウエア基本設計においてオブジェクト指向設計により、場とソルバー、ダイナミクスを明確に機能分離し、さまざまなソルバーを持つ場のオブジェクトを自在に組み合わせ連携し解析することを実現しており、連続体シミュレーションソフトウエアの中においても極めて希有な機能を備えている。MUFFIN の備える解析機能と計算手法の一覧を示す。以下で**太字**の項目は今年度までである程度の成果を挙げている項目である。

1) MUFFIN の基本解析機能一覧

○ 多相流体系シミュレータ(MFPD)について

・**せん断場など、さまざまな流動場下での流動挙動の解析。**

・**液滴の合体分裂過程と多成分相分離構造の解析。**

・電解質や高分子電解質の電場下での流動挙動の解析。(電解質シミュレータ開発中。)

・非線型の記憶効果の解析（非ニュートン流体)。(シミュレーション法研究中)

・濡れ(界面張力)現象の解析。

・**自由境界問題の解析（流動拡散、溶媒蒸発、界面変形)。**

・層流界面での化学反応と拡散（反応拡散流)。

○ 多相固体系シミュレータ(MSPD)について

・**応力印可、歪み印可での多相構造を持つ線形弾性体の変形解析。**

・**応力印可、温度変化、**溶媒変化、電場変化**に伴う多相構造を持つ非線形弾性体（ゲル）の変形の静的解析と、内部や表面での溶媒流動と固体の変形の動力学解析。**

・**自由境界問題の解析**（応力・圧力印可、界面変形、**界面での溶媒の流動・拡散)。**

・界面での破壊現象の解析。（シミュレーション法研究継続中。）

○ 光透過性シミュレータの開発

2) MUFFIN の基本計算手法一覧

○多相流体系シミュレータ(MFPD)について

・**構造格子と有限差分法(FDM)、Euler 描像による機能の実現と検証。**

・**非構造格子と有限要素法(FEM)、Euler 描像により任意の形状での解析。**

○多相固体系シミュレータ(MSPD)について

・**非構造格子と有限要素法(FEM)、Lagrange 描像により任意の形状での解析。**

○共通事項

・**様々な場、ソルバ、ダイナミクスを連携して解くためのオブジェクト指向基本設計。**

・**デローネ自動分割(2D,3D)による非構造格子の生成。**

・メッシングソフトなどプリポストとのインターフェース。

・**SUSI とのメッシュや場、境界条件のズーミングのための共通 UDF の開発。**

・流体シミュレータと固体シミュレータの連成解析機能。

・SUSI や Rex, PASTA など、他のシミュレータとの連成解析によるズーミング。

以上のように、MUFFIN の持つべき多様な基本機能が今年度までで徐々に揃っており、基本的な解析は一通り実行できる。今後は、最終リリースに向け、残る項目の開発、複雑な境界形状や境界条件への対応などを急ぐ。以下の 2.3.2.2～2.3.2.4 に今年度開発の主な基本解析機能や計算手法の詳細を説明し、最後に 2.3.2.5 で適用研究事例を紹介する。

2.3.2.2 多相流体系シミュレータの開発

(1) 多相流体系シミュレータとは

多相流体系シミュレータ(Multi-Fluid Phase Dynamics Simulator: MFPD)とは、前年度までに開発を行ってきた分散構造シミュレータを更に推し進めたものである。このシミュレータでは温度などの熱力学変数や電場のような外場の変化による多相構造間の相転移や相構造形成ダイナミクスや、電場下での相分離などを取り扱うシミュレータであることから、多相流体系シミュレータという名称に改めた。相構造形成という観点では液体相に限る必要は無いが、主要なターゲットを液体状態での高分子混合系の相構造形成ダイナミクスとしている。特に流動下での液滴の合体や分裂をターゲットしている。液体状態での(高分子、低分子)混合系の相構造形成ダイナミクスの観点で系を考えると、系が示すある現象と本質的に関係している場は問題に応じて様々である。つまり、ある場合には電場が重要で電場と共に他の場を解きたい場合もあるであろうし、ある状況では電場は必要ない場合もある。また、あるユーザは化学ポテンシャルを計算する方程式や計算手法をいろいろ変えてシミュレーションを行ってみたいと思うであろうし、時には、自分の考えた化学ポテンシャルの表式を組み込んで、解きたいと思うであろう。このシミュレータの特徴は、ユーザーが対象としている系で必要となる(解きたい)場を選択し、それらを組み合わせてシミュレータそのものを組み上げられるところにある。この組み換え可能な場のシミュレータにより、ユーザが研究対象としている系のシミュレーションを可能とした。現在シミュレータで選択可能な主要な場は、体積分率場 ψ_α、化学ポテンシャル場 μ_α、速度場 $\mathbf{V}$、圧力場 P、粘度場 η、誘電率場 ε、荷電密度場 ρ_e、静電ポテンシャル場 Φ、簡易版 SCF 場である。実際にシミュレーションを実行する場合にはこれらの場の中から必要な場のみを選択する．これらの場の組合せの多様性により様々な系のシミュレーションを実現する．

このシミュレータでの基礎方程式は、

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} = -\nabla\cdot(\psi_\alpha \mathbf{v}) - L_\alpha \nabla\cdot\mathbf{K}_\alpha \\
&\mathbf{K}_\alpha \equiv -\psi_\alpha \nabla\mu_\alpha \\
&\mathbf{0} = -\nabla p + \nabla\left[\eta\left\{\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^t\right\}\right] + \mathbf{K} \\
&\nabla\cdot\mathbf{v} = 0, \qquad \mathbf{K} \equiv \sum_\alpha \mathbf{K}_\alpha
\end{aligned}
\tag{2.3.2.2-1}
$$

である。ここで重要なのは、化学ポテンシャル μ_α である。イオンや各ポリマーの誘電率

・解くことのできる多成分系として、成分の構成要素の体積分率を変数とする多成分高分子流体、およびイオン濃度場を変数とする電解質溶液や高分子電解質を想定する。
・場の量に対する境界条件として Dirichret 条件、Neumann 条件および周期境界条件（体系が矩形の場合）を指定することができる。
・ズーミングを考慮して本年度策定された WG2・WG3 シミュレーター共通入出力 UDF に準拠したインターフェイスをもつ。

3次元有限要素法を用いることにより形状表現の自由度が増し、また、境界条件の扱いが容易になるという特徴がある。本報告書執筆時点では流体流れ場部分解法部分を実装し検証した。引き続き多成分ダイナミックス部分を実装中である。

1)　計算モデル

多成分流体の基本モデルとして以下の方程式系を用いる。

$$\frac{\partial \psi^{\alpha}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\psi^{\alpha}\mathbf{v}) + \nabla \cdot (L_{\alpha}\nabla \mu_{\alpha})$$
$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \nabla\left[\eta\left\{\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{t}\right\}\right] + \mathbf{K} \qquad (2.3.2.2\text{-}2)$$
$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

ここでϕ^{α}(r)は成分αの体積分率もしくはイオン濃度場でありL_{α}は Onsager 係数、μ_{α}は化学ポテンシャルである。$\mathbf{v}(r)$は流体速度場、p(r)は圧力場、ηは粘性係数、K(r)は流体場の駆動力となる体積力である。流体速度場の方程式は移流項を考慮しない Navier Stokes 方程式であり、本シミュレータではさらに慣性項をも無視した Stokes 近似（$\partial \mathbf{v}/\partial t = 0$）を適用する。

個々の多成分系はこの式におけるμ_{α}、L_{α}および K の具体的な関係式を与えることで取り扱う。電解質系においては以下のようになる。ただし体積分率場ϕ^{α}(r)はイオン濃度場 Ci で置き換えている。

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla\cdot(C_i\mathbf{v}) + \nabla\cdot(\frac{C_i}{\xi_i}\nabla\mu_i)\\
&\mu_i = k_B T\log C_i + z_i e C_i\Phi\\
&0 = -\nabla p + \nabla\left[\eta\left\{\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^t\right\}\right] + \mathbf{K}\\
&\mathbf{K} = -\sum_i C_i\nabla\mu_i\\
&\nabla\cdot\mathbf{v} = 0
\end{aligned}\right\} \qquad (2.3.2.2\text{-}3)$$

ここでξ_iはイオンと溶媒（水）との摩擦係数であり、(2.3.2.2-3)の最初の式はイオンの流れの速度を$\mathbf{v}_i$とするとき、chemical potentialの勾配との釣り合いが成立しているものとして；

$$\left.\begin{aligned}
&\xi_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = -\nabla\mu_i\\
&\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla\cdot(C_i\mathbf{v}_i)
\end{aligned}\right\} \qquad (2.3.2.2\text{-}4)$$

のようにして得られたものである。

Φは静電場ポテンシャルで以下のPoisson方程式で与えられる；

$$\left.\begin{aligned}
&\nabla\cdot(\varepsilon\nabla\Phi) = -\rho_e\\
&\rho_e = \sum_i z_i e C_i
\end{aligned}\right\} \qquad (2.3.2.2\text{-}5)$$

2)　流体速度場の計算手法

流体速度場の計算に用いる解法には様々なものが開発されてきている。それらの中から大規模な三次元問題に適用することを考慮して「流速修正法」を採用した。

この方法ではまずNavier Stoke方程式を時間に関して離散化する（ρ=1で無次元化）。

$$\frac{\mathbf{v}^{(n+1)} - \mathbf{v}^{(n)}}{\Delta t} = -\nabla p^{(n+1)} + \nabla\eta\left(\nabla\mathbf{v}^{(n)} + \left(\nabla\mathbf{v}^{(n)}\right)^t\right) + \mathbf{K}^{(n)} \qquad (2.3.2.2\text{-}6)$$

ここで(n)がついている変数は現在の時間ステップの値で既知の量であり、(n+1)がついている変数は次の時間ステップの値である。

この式の両辺の発散をとり、非圧縮の条件（$\nabla\cdot\mathbf{v} = 0$）を適用すると圧力場に対するPoisson方程式が得られる。

$$\mathbf{v}^* = \mathbf{v}^{(n)} + \Delta t\left\{\nabla\eta\left(\nabla\mathbf{v}^{(n)} + \left(\nabla\mathbf{v}^{(n)}\right)^t\right) + \mathbf{K}^{(n)}\right\} \qquad (2.3.2.2\text{-}7)$$

$$\nabla^2 p^{(n+1)} = \frac{1}{\Delta t}\nabla\cdot\mathbf{v}^* \qquad (2.3.2.2\text{-}8)$$

$\mathbf{v}^*$は体積力と粘性応力による速度変化をとり入れた「中間流速」と考えることができる。中間流速から圧力場を計算し、それを(2.3.2.2-6)に代入すれば次の時間ステップの速度場を計算することができる。

$$\mathbf{v}^{(n+1)} = \mathbf{v}^* - \Delta t\nabla p^{(n+1)} \qquad (2.3.2.2\text{-}9)$$

式(2.3.2.2-9)が中間流速を圧力場の勾配で補正する形になるため「流速修正法」と呼ばれる。

式(2.3.2.2-7) (2.3.2.2-8) (2.3.2.2-9)に対して重み付き残差法を適用することによって有限要素差分化を行う。速度場、圧力場および外力場は要素を構成する節点Ｉで値１をもつ線形補間関数$L_I(r)$の線形結合による試行関数で現わす；

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(r) &= \sum_I L_I(r)\mathbf{v}^I \\ p(r) &= \sum_I L_I(r)p^I \\ \mathbf{K}(r) &= \sum_I L_I(r)\mathbf{K}^I\end{aligned} \qquad (2.3.2.2\text{-}10)$$

この手法では中間流速の計算(2.3.2.2-7)と流速の修正(2.3.2.2-9)については陽的に処理でき（接点での集中質量マトリックスを用いる)、陰的に解く必要があるのは式(2.3.2.2-8)の圧力場の Poisson 方程式のみである。

流体速度場の解法には速度場と圧力場の連成方程式を同時に陰的に解く手法もあるが（直接法)、その場合には連立一次方程式の未知数が接点数のすくなくとも４倍となる（実際には圧力場について速度場より高い次数の補間関数を適用する必要があり、圧力場の自由度を多くとることになるため未知数の数はさらに増加する)。流速修正法では陰的に解かれるものはスカラー量である圧力場のみであるため、接点数の多い大規模な問題に対しては直接法よりメモリ、計算時間に関して有利になる。

ただし、慣性項$\partial\mathbf{v}/\partial t$を残した形で扱うため Stokes 流を計算したい場合には定常状態になるまで時間ステップを繰り返す必要があるのが欠点である。しかし本シミュレータの計算対象は一般には速度場の変化が緩やかなものを主に扱うことになるので、これは実際にはそれほど問題にはならないと思われる。

のようにガラス繊維のような固体粒子を結合した球で近似し、球と球の間をある力で結合させて任意の形状の固体物質の流動下での振る舞いを近似的に表現するようにしたモデルである。

よって、粒子の運動は書きに記した各々の粒子の並進と回転の運動方程式を解く事により、任意形状の固体の流動場下での変形と運動を求めることになる。

$$(a) \quad m\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_j \vec{F}_{ij}^{s} + \sum_j \vec{f}_{ij} + \vec{F}_i^{h} + \sum_k \vec{F}_{ik}^{p} + \vec{F}_i^{w}$$

$$(b) \quad \frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \sum_j \vec{T}_{ij}^{b} + \sum_j \vec{T}_{ij}^{t} + \sum_j (\vec{f}_{ij} \times a\vec{n}_{ij}) + \vec{T}_i^{h}$$

ここで、m と v_i は i 番目の粒子の質量と速度、(a) の右辺第一項は i 番目の粒子と連結した粒子 j との間に働く伸びによる復元力、第２項は粒子間の結合を保つための束縛力、第３項は粒子 i が流体から受ける力（粘性抵抗、潤滑効果)、第４項は球－球間相互作用である。また、第５項に今、球が存在している位置での高分子の組成に応じた濡れによる力を導入した。(b) は回転に関する運動方程式である。左辺の ω_i は球 i の回転角速度、右辺はトルクであり、右辺第１項は伸びの復元力に起因するトルク、第２項はねじり変形に対する復元トルク、第三項は球間の摩擦力から生じるトルク、第四項は流体が球に及ぼすトルクである。ガラス繊維に及ぼす流れ場を MUFFIN を用いて計算し、その流れ場を用いてガラス繊維の分散のダイナミクスをシミュレートした結果を図 2.3.2.2.-5 に示す。

ガラス繊維と液滴との濡れ性により液滴内部にのみガラス繊維が存在する場合を考える。ここでは、液滴の合体という素過程において液滴内部のガラス繊維がどのように配向するかについて注目した。おのおのの球に初期状態の長軸方向に配向ベクトルuを設定する。そして、その各成分の二乗平均を計算した。初期状態（τ =0）に、$<u_x^2>=<u_y^2>=0.5$ とするため直交する二組を準備し、液滴内に、粒子をランダムに配置した。ガラス繊維のアスペクト比が１：１０の場合には図2.3.2.2-6から液滴の合体における流れ込みに応じて、x軸方向に粒子が配向し、その後、液滴が楕円体のような形から、円になろうとするため、y軸方向に配向しているようすがよくわかる。アスペクト比が1:5の場合(図2.3.2.2-7)には、粒子の長さが比較的短いため、初期の流れ込みによる影響は配向のパラメータにはほとんど見られない。一方、配向そのものは強くなっている事が分かる。この他に粒子と高分子の各成分との親和性（濡れ性）を考慮する事も可能である。このように、MUFFINで計算する流動場と粒子シミュレーション法を組み合わせて解く事により、繊維強化高分子材料の内部配

$$f_m(\phi) = (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) = (\frac{1}{2} - \chi)\phi^2 + \frac{1}{6}\phi^3 + \frac{1}{12}\phi^4 \quad (2.3.2.3\text{-}18)$$

第2項は ゲルの伸縮による高分子の弾性エネルギー、架橋点の並進の自由エネルギー、溶媒中のイオン性高分子ゲルから解離したカウンターイオンの並進の自由エネルギーを含む。ここで、ν_0は Reference 状態での架橋点密度、f は Reference 状態でイオンの数密度と架橋点密度の比、B は架橋点の並進自由エネルギーの大きさを表す係数である。ダイナミクスで用いるゲルの応力は、これらの自由エネルギーを用いて、次のような式により計算できる。

$$\Pi_{ij} = [\phi\partial_\phi f_m(\phi) - f_m(\phi)]\delta_{ij} - \nu_0 \frac{\phi}{\phi_0}(W_{ij} - (B+f)\delta_{ij}) \quad (2.3.2.3\text{-}19)$$

2) 非線形弾性体の変形の動力学

ここでは、昨年度構築した非電解質ゲルの Stress-Diffusion Coupling モデルとシミュレーションの陽的スキームを簡単に解説する。非電解質ゲルの 2 流体モデルは、$\mathbf{v_p}$:高分子の速度、$\mathbf{v_s}$:溶媒の速度、p:圧力、γ:高分子と溶媒の摩擦係数と置くと、高分子と溶媒の運動方程式は各々以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{v_p} - \mathbf{v_s}) &= -\phi\nabla p - \nabla\cdot\underline{\underline{\Pi}} \\ \gamma(\mathbf{v_s} - \mathbf{v_p}) &= -(1-\phi)\nabla p \end{aligned} \quad (2.3.2.3\text{-}20)$$

溶液の速度 $\vec{v}$ と非圧縮条件は、平均より、

$$\vec{v} = \phi\vec{v_p} + (1-\phi)\vec{v_s}, \quad (\vec{\nabla}\cdot\vec{v} = 0) \quad (2.3.2.3\text{-}21)$$

以上で閉じた式が得られる。ここで、ブロッブモデルより高分子と溶媒の摩擦係数の濃度依存性は、$\gamma(\phi) \approx 6\pi\eta_s\xi_b^{-2} \propto \phi^{2\nu/(3\nu-1)}$。ここで、指数$\nu$は、Θ溶媒では 1/2、良溶媒では 3/5 である。

3) 非線形弾性体の変形シミュレーションスキーム（時間スケールの分離）

式(2.3.2.3-20)より、溶媒の圧力勾配と高分子ネットワークの応力勾配との釣り合いの式が得られる。

$$\nabla_i p = -\nabla_j \Pi_{ij}. \quad (2.3.2.3\text{-}22)$$

この関係と Darcy’s 則を用いると、高分子の体積分率ϕの時間発展は次のように書け

4つの場合において各成分を構成する流体粒子の数は $N_A = 1500$、$N_c = 100 \times 2$、$\chi_{AB} = 2.0$ (a)はC成分の剛体としての束縛を取り除いた場合(3成分流体) $\chi_{AC} = 2.0$、(b) $\chi_{AC} = 2.0, \chi_{BC} = 0.5$、(c) $\chi_{AC} = 2.0, \chi_{BC} = 2.0$、(d) $\chi_{AC} = 0.5, \chi_{BC} = 2.0$。(a)から(d)の場合にうつるにつれて固体粒子がA成分に取り込まれていく様子が分かる。粒子とA,B各成分との濡れ性により分散構造が大きく変化する。

以上のように、SPH法は非常に柔軟に固体物質と高分子材料とで作られる複合材料の構造形成プロセスに対応できる可能性が十分ある事が分かった。今後は結果の定量的な解析を行い、どの程度正確に流動挙動を捉えているかの調査を行う必要があろう。また、ここで行った拡張の方法について理論的側面から詳細にチェックを行っていく必要があろう。

2.3.2.3 多相固体系シミュレータの開発

(1) 多相固体系シミュレータとは

多相固体系シミュレータ(Multi-Solid Phase Dynamics Simulator: MSPD)は、応力や圧力など表面力の印可、重力など体積力の印可、固体電解質（電解質ゲル）への電場印可などの外場の変化、或いは、溶媒の質や温度の変化などによる浸透圧の変化に伴う、高分子固体（線形弾性体、非線形弾性体）の変形をシミュレーションする機能を持つ。シミュレーションは、与えられた条件下での平衡形状を解析する静的解析、与えられた条件下での平衡形状に達するまでの過程を、内部での溶媒の流動・拡散も含めて解析できる動力学解析の両方を行うことが出来る。

昨年度までに、2次元デローネ自動分割による非構造格子を開発し、Lagrange描像を用いた、応力印可、歪み印可での一様な2次元 線形弾性体の静的解析機能、非線型弾性体として温度変化による2次元ゲルの変形の動力学解析機能の研究開発を行った。今年度は、更に、3次元4面体分割による非構造格子を開発し、これらの機能の3次元化、多相構造への対応、動力学解析機能の応力印可への対応を中心に開発し、以下の機能を揃えた。これらは、いずれも3次元4面体分割による非構造格子を用いており任意形状に対応できる。シミュレーションには物質点座標を移動するLagrange描像を用いている。

多相固体シミュレータ（MUFFIN MSPD）の持つ解析機能（現状）は以下の通り。

1) 応力印可、歪み印可での多相構造を持つ3次元線形弾性体の変形の静的解析
2) 応力印可、温度変化に伴う多相構造を持つ3次元 非線形弾性体（ゲル）の変形の静的解析および内部や自由表面での溶媒流動・拡散を含む変形の動力学解析。

また、

3) 3次元デローネ分割を用いた界面の破壊シミュレーション法の研究開発

も進んでいる。以下に、これらの詳細を述べる。

(2) 3次元線形弾性体シミュレーターの開発

WG3 では昨年度までに高分子材料の破壊シミュレーションを目的として Delaunay メッシュ分割に基づく2次元線形弾性体シミュレーターを開発した。本年度は別項に記述されている適用調査研究プロジェクト AMUSE における高分子材料の弾性パラメータ予測に WG3 のシミュレータを適用することを主な目的として、三次元弾性体シミュレーターの開発を行った。

AMUSE プロジェクトでは SOP の物性予測をテーマとしており、弾性的性質の予測計算には平均場エンジン等で得られた結晶/非晶部を含むモルフォロージーおよび物質の非等方性を取り入れたシミュレーションが必要となる。本年度開発された弾性体シミュレーターの仕様はこの目的に対応して以下のようになっている。

・異なる弾性的性質（弾性パラメータ）をもつ複数の物質が混合された体系を取り扱うことができる。

・非等方的な弾性体を扱うことができる。

・ズーミングを考慮して本年度策定された WG2・WG3 シミュレーター共通入出力 UDF に準拠したインターフェイスをもつ。

・3次元の有限要素法による線形弾性体の変形挙動の計算を行う。

・メッシュ形状として任意の四面体を用いることができ、Delaunay メッシュ分割のみならず一般の有限要素法プログラム用のメッシュを取り入れて計算を行うことが可能である。

・変形の指定方法として体積力、表面応力印可および固定変位境界条件を用いることができる。

・計算値として変位ベクトルおよびひずみエネルギーの空間分布が得られる。

1) 計算の原理

線形弾性体の自由エネルギーは変位ベクトル分布 u_i (r)の汎関数として以下のように現わすことができる；

$$F\{u_i(r)\} = \int \frac{1}{2} D_{ijkl}(r) e_{ij} e_{kl} dV - \int g_i u_i dV - \int T_i u_i dS \qquad (2.3.2.3\text{-}1)$$

ここで dV、dS はそれぞれ体積積分および面積分をあらわし、またベクトル、テンソルの添え字の同一のものに関する和をとるという規則を適用する。

e_{ij} は変位ベクトルから計算されるひずみテンソルで微少変形の範囲で以下のように計算される。

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j}\right) \qquad (2.3.2.3\text{-}2)$$

また $g_i(r)$は単位体積あたりに働く体積力、$T_i(r)$は物体の表面の単位体積あたりに加わる表面応力である。

D_{ijkl} はひずみテンソルとひずみによる変形エネルギーを結びつける 4 階のテンソルで、ひずみテンソル e_{ij} が i,j に関して対称であることに対応して、添え字(i,j)と(k,l)の組の中および組の入れ替えに対して対称になるように定義される。弾性体の異方性の度合いに応じて D_{ijkl} のうちゼロでない成分の数は変わる。

等方弾性体の場合には D_{ijkl} のうちゼロでないものの数は 2 個となり自由エネルギーの式は以下のようになる。

$$F\{u_i(r)\} = \int \left\{ G(r)\left(e_{ij} - \frac{1}{d}\delta_{ij} e_{ll} \right)^2 - \frac{K(r)}{2} e_{kk}^{\,2} \right\} dV - \int g_i u_i dV - \int T_i u_i dS \qquad (2.3.2.3\text{-}3)$$

ここで K(r)は体積弾性係数（bulk modulus)、G(r)はせん断弾性係数（shear modulus）である。d は空間の次元数。

複数の異なる弾性パラメータをもつ物質が混合された体系を取り扱う場合には D_{ijkl} は物質を構成する成分 α の弾性パラメータ $D^{\alpha}{}_{ijkl}$、体積分率場 $\Psi^{\alpha}(r)$から以下のように計算する。

$$D_{ijkl}(r) = \sum_{\alpha} D^{\alpha}{}_{ijkl} \Psi^{\alpha}(r) \qquad (2.3.2.3\text{-}4)$$

弾性体の変形は自由エネルギーF が最小となる変位ベクトル分布として実現される；

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta u_i} &= \int D_{ijkl}(r) e_{kl} \delta e_{ij} dV - \int g_i \delta u_i dV - \int T_i \delta u_i dS \\ &= \int D_{ijkl}(r) \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j} dV - \int g_i \delta u_i dV - \int T_i \delta u_i dS \qquad (2.3.2.3\text{-}5) \\ &= 0 \end{aligned}$$

等方弾性体の場合には上記の式は；

$$\frac{\delta F}{\delta u_i} = \int \left\{ 2G(r)\left(\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{d}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right) - \frac{K(r)}{2}\delta_{ij}\frac{\partial u_l}{\partial x_l} \right\} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j} dV \qquad (2.3.2.3\text{-}6)$$
$$- \int g_i \delta u_i dV - \int T_i \delta u_i dS = 0$$

と表わせる。

2) 有限要素法による離散化

式(2.3.2.3-5)または式(2.3.2.3-6)であらわされる釣り合い条件式に対して変分法による有限要素離散化を行う。一つの有限要素メッシュ内の変位ベクトル成分を、要素を構成する節点Ｉで値１をもつ線形補完関数$L_I(r)$の線形結合による試行関数で現わす。

$$u_i(r) = \sum_I L_I(r) u_i^I \qquad (2.3.2.3\text{-}7)$$

この変位ベクトルで現わされた自由エネルギー式において$\delta F / \delta u_i^I = 0$ とおくことにより u^{I}i を未知数とする連立一次方程式を導くことができる。等方弾性体についてその具体的な表現を一つの要素ｅについてあらわすと以下のようになる；

$$V_e \sum_J \left[\sum_j G_e \left\{ \left(\nabla_i L_J \cdot \nabla_j L_I \right) u_j^I + \left(\nabla_j L_J \cdot \nabla_j L_I \right) u_j^J \right\} + \left(K_e - \frac{2}{d} G_e \right) \sum_k \left(\nabla_k L_J \cdot \nabla_i L_I \right) u_k^J \right]$$
$$= \sum_J g_i^J \left[\int_e L_I L_J dV \right] + \sum_J T_i^J \left[\int_e L_I L_J dS \right]$$

(2.3.2.3-8)

ここでVeは要素の体積、Ge、Keはそれぞれ Bulk Modulus, Shear Modulusの要素平均値で、Ｊは要素を構成する接点のインデックスである。実際の連立方程式はこの式の両辺を接点Ｉが属する要素すべてについて足しあわせたものとしてえられる。

得られた連立一次方程式を共役勾配法によって解くことで変位ベクトルを評価する。

3) 非等方弾性体の取り扱い

弾性体の異方性は結晶のタイプに応じて現われ、たとえば以下のようなものがある。

・軸対称異方性（axisymmetric）： 特定の空間軸方向に異方性をもち、それに垂直な方

向については等方的。

・直交異方性（orthorhombic）： 直交する３つの空間軸それぞれにことなる弾性率をもつ。

本シミュレーターでは軸対称異方性弾性体を扱うことができる。

直交異方性またはそれより高い対称性をもつ弾性体の弾性定数は一般には以下のように応力テンソル σ_{ij} とひずみテンソル e_{ij} を結び付ける係数行列 C として表現される。ここで主軸方向を x 、 y 、 z 軸にとっている。

$$\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx}\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0\\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}e_{xx}\\ e_{yy}\\ e_{zz}\\ e_{yz}\\ e_{zx}\\ e_{xy}\end{bmatrix} \qquad (2.3.2.3\text{-}9)$$

軸対称異方性弾性体の場合以下のように５つの独立なパラメータ n, l, k, m および μ を用いて C 行列を表現できる（ x 軸を異方性の主軸とした場合）。

$$\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{zz}\\ \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx}\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}n & \ell & \ell & 0 & 0 & 0\\ \ell & k+m & k-m & 0 & 0 & 0\\ \ell & k-m & k+m & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu\end{bmatrix}\begin{bmatrix}e_{xx}\\ e_{yy}\\ e_{zz}\\ e_{yz}\\ e_{zx}\\ e_{xy}\end{bmatrix} \qquad (2.3.2.3\text{-}10)$$

式(2.3.2.3-10)は異方性の主軸が座標軸と一致する場合の表現となっているが、一般にシミュレーション時の座標軸が主軸と一致するとは限らず、また異なる軸方向を持つ物質が混合された状態をとりあつかう場合も考えられる。そこで今回作成したシミュレータでは異方性の軸が任意の方向をとることができるようにした。軸対称異方性をもつ弾性体の主軸方向の単位ベクトルを n_i とするとき、単位体積あたりのひずみのエネルギー f を以下のように表現する；

$$
\begin{aligned}
f &= D_1(e_{ii})^2 + D_2(n_i n_j e_{ij})^2 + D_3(e_{ll}\cdot n_i n_j e_{ij}) + D_4 n_l e_{il}\cdot n_k e_{ik} + D_5 e_{ij} e_{ij} \\
&= [\ D_1\delta_{ij}\delta_{kl} + D_2 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2}D_3(\delta_{ij} n_k n_l + \delta_{kl} n_i n_j) \\
&\quad + \frac{1}{2}D_4(\delta_{ik} n_j n_l + \delta_{jl} n_i n_k) + \frac{1}{2}D_5(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{jk}\delta_{il})\ ] e_{ij} e_{kl}
\end{aligned}
\qquad (2.3.2.3\text{-}11)
$$

ここにあらわれる 5 個の係数 D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 は式(2.3.2.3-10)に現れる 5 つの弾性パラメータと関連づけることができ、これにより任意の異方性軸方向を与えた線形弾性体の変形を計算することができる。関係式 $\sigma_{ij} = \partial f / \partial e_{ij}$ と $n_x=1$, $n_y=n_z=0$ としたときの式(2.3.2.3-10)の係数の対応により以下の関係が得られる。

$$
\left.
\begin{aligned}
D_1 &= (k-m)/2 \\
D_2 &= (n+k-m)/2 - \ell - \mu \\
D_3 &= \ell - k + m \\
D_4 &= \mu - m \\
D_5 &= m
\end{aligned}
\right\}
\qquad (2.3.2.3\text{-}12)
$$

・高分子ネットワーク共同拡散モデル → 平衡形状を解析するための静的解析法に移行。

・Stress-Diffusion Coupling Model → 動力学解析法として継続研究開発。

を行った。

1) 非線形弾性体の自由エネルギー

非線形弾性体の自由エネルギーとして次のように書けるものをサポートしている。

$$F = \int d^d x f[\{I_3(\mathbf{x}), I_1(\mathbf{x})\}] - \int d^{d-1} x T_i \delta x_i \qquad (2.3.2.3\text{-}13)$$

ここで、右辺第2項は表面力の印可を表す。右辺第1項のI_1とI_3は、変形前など Reference 状態での物質点の座標を$\mathbf{x}_0$、変形状態での物質点の座標を$\mathbf{x}$と置くと、Finger strain tensor:W_{ij}は

$$W_{ij} = \frac{dx_i}{dx_{0k}} \frac{dx_j}{dx_{0k}} \qquad (2.3.2.3\text{-}14)$$

で定義されるが、その第1不変量 （歪みエネルギー）と第3不変量（体積変化の割合の2乗）を

$$I_1 = tr\underline{\underline{W}} \ 、\ I_3 = \det\underline{\underline{W}} \qquad (2.3.2.3\text{-}15)$$

としている。自由エネルギー密度を表すI_1とI_3の関数、I_1とI_3各々での微分形の関数をソルバに教え、後に述べる境界条件（表面への応力印可など）を与えれば静的解析と動的解析が出来る仕組みである。関数内では、係数など空間に依存した値を用いることも出来る。高分子固体（ゲル）の場合、Reference 状態での高分子体積分率を$\phi_0(\mathbf{x}_0)$、変形状態での高分子体積分率を$\phi(\mathbf{x}(\mathbf{x}_0,t))$とおくと、

$$I_3 = \det\underline{\underline{W}} = (\frac{\phi_0}{\phi})^2 \qquad (2.3.2.3\text{-}16)$$

と書ける。シミュレータが内部でサポートする高分子ゲルの自由エネルギーは、

$$F = \int d^d x [f_m(\phi) + \frac{\nu_0(\mathbf{x}_0)}{2} \frac{\phi}{\phi_0} (tr\underline{\underline{W}} - 2(B+f)\ln(\frac{\phi_0}{\phi}))] - \int d^{d-1} x T_i \delta x_i \qquad (2.3.2.3\text{-}17)$$

の形である。上の自由エネルギー密度は次の2つの項の和からなる。第1項は、溶媒と高分子ゲルの混合の自由エネルギーで Flory-Huggins 自由エネルギーを Ginzburg-Landau 展開した形を採用している。

$$f_m(\phi) = (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) = (\frac{1}{2} - \chi)\phi^2 + \frac{1}{6}\phi^3 + \frac{1}{12}\phi^4 \quad (2.3.2.3\text{-}18)$$

第2項は ゲルの伸縮による高分子の弾性エネルギー、架橋点の並進の自由エネルギー、溶媒中のイオン性高分子ゲルから解離したカウンターイオンの並進の自由エネルギーを含む。ここで、ν_0は Reference 状態での架橋点密度、fは Reference 状態でイオンの数密度と架橋点密度の比、B は架橋点の並進自由エネルギーの大きさを表す係数である。ダイナミクスで用いるゲルの応力は、これらの自由エネルギーを用いて、次のような式により計算できる。

$$\Pi_{ij} = [\phi\partial_\phi f_m(\phi) - f_m(\phi)]\delta_{ij} - \nu_0 \frac{\phi}{\phi_0}(W_{ij} - (B+f)\delta_{ij}) \quad (2.3.2.3\text{-}19)$$

2) 非線形弾性体の変形の動力学

ここでは、昨年度構築した非電解質ゲルの Stress-Diffusion Coupling モデルとシミュレーションの陽的スキームを簡単に解説する。非電解質ゲルの 2 流体モデルは、$\mathbf{v}_p$:高分子の速度、$\mathbf{v}_s$:溶媒の速度、p:圧力、γ：高分子と溶媒の摩擦係数と置くと、高分子と溶媒の運動方程式は各々以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_s) &= -\phi\nabla p - \nabla\cdot\underline{\underline{\Pi}} \\ \gamma(\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_p) &= -(1-\phi)\nabla p \end{aligned} \quad (2.3.2.3\text{-}20)$$

溶液の速度 $\vec{v}$ と非圧縮条件は、平均より、

$$\vec{v} = \phi\overrightarrow{v_p} + (1-\phi)\overrightarrow{v_s}, \quad (\vec{\nabla}\cdot\vec{v} = 0) \quad (2.3.2.3\text{-}21)$$

以上で閉じた式が得られる。ここで、ブロッブモデルより高分子と溶媒の摩擦係数の濃度依存性は、$\gamma(\phi) \approx 6\pi\eta_s\xi_b^{-2} \propto \phi^{2\nu/(3\nu-1)}$。ここで、指数$\nu$は、Θ溶媒では 1/2、良溶媒では 3/5 である。

3) 非線形弾性体の変形シミュレーションスキーム（時間スケールの分離）

式(2.3.2.3-20)より、溶媒の圧力勾配と高分子ネットワークの応力勾配との釣り合いの式が得られる。

$$\nabla_i p = -\nabla_j \Pi_{ij}. \quad (2.3.2.3\text{-}22)$$

この関係と Darcy's 則を用いると、高分子の体積分率ϕの時間発展は次のように書け

る：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla_i L(\phi) \nabla_j \Pi_{ji} \qquad (2.3.2.3\text{-}23)$$

ここで、移動度 $L(\phi) \approx \phi / \gamma$ には等方的な Onsager 係数行列を用いた。ある時刻 t、ある物質点 $\mathbf{x}_0$ での高分子鎖の体積分率（$\phi(\mathbf{x}_0, t)$ とおく）は、上述の式を与えられたメッシュ形状でオイラー描像にて解くことにより決まる。一方、ゲル内の応力の釣り合いは弾性波がシステムサイズ程度を走り抜ける程度の時間で成立するはずである。この時間スケールはゲル内の溶媒の拡散の時間スケールに比べて遥かに短時間であるので、ゲル内では与えられた体積分率分布 $\phi(\mathbf{x}_0, t)$ の下で弾性応力の釣り合いが常に成り立っていると考えて良い。この弾性応力が釣り合った状態は次の仮想的な自由エネルギーの最小状態より表される。ラグランジュ描像により、この仮想的な自由エネルギーを最小にするように物質点を動かしゲルの変形を計算する。

$$F'(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}) + \int d^d x \alpha \{\phi'(\mathbf{x}) - \phi(\mathbf{x}_0, t)\}^2 \qquad (2.3.2.3\text{-}24)$$

ここで、ϕ' ：仮想的な体積分率。ここで、仮想的な自由エネルギー F' の第 1 項は通常の自由エネルギー密度、第 2 項（α の項）は、ある物質点 $\mathbf{x}_0$ の体積分率を $\phi(\mathbf{x}_0, t)$ に固定させるためのポテンシャルであり、α を大きな値にすることによりこの条件を満足するようにできる。これらの方程式(2.3.2.3-23) と(2.3.2.3-24)により Stress-Diffusion Coupling Model による非線形弾性体の変形動力学をシミュレーションできる。これらの方程式系の有限要素法による定式化を以下に述べる。

4) 非線形弾性体の変形シミュレーションの有限要素法(FEM)による定式化

非線形弾性体（ゲル）を有限要素法(FEM)で解析するにあたり、静的および動力学解析において必要なソルバーは、式(2.3.2.3-13), (2.3.2.3-17), (2.3.2.3-24)の自由エネルギーを最小にする弾性体の（局所）平衡形状を求めるソルバーである。これには、（局所）平衡状態まで自由エネルギーの緩和過程をダイナミクスで追いながら高分子ネットワークを変形させる解法が容易である。更に、動力学解析では式(2.3.2.3-23)の溶媒の応力勾配による拡散のダイナミクスを解くソルバーが必要となる。以下に、これら 2 つのダイナミクスの 2 次元および 3 次元での FEM での定式化を述べる。

4-1) FEM でのダイナミクスの離散化の一般論（陽的スキーム）

物理量 $A(\mathbf{x},t)$ に対し、汎関数 $\mathrm{L}[\{A(\mathbf{x},t)\}]$ と $\mathrm{R}[\{\dot{A}(\mathbf{x},t)\}]$ を次のように定義する。

$$\begin{aligned}\mathrm{L}[\{A(\mathbf{x},t)\}] &= \int d^d x\, f(\{A(\mathbf{x},t)\},\{\nabla A(\mathbf{x},t)\}) + \int_S d^{d-1}x(\alpha A + q(\mathbf{x})) \\ \mathrm{R}[\{\dot{A}(\mathbf{x},t)\}] &= \int d^d x \frac{1}{2}(\dot{A}(\mathbf{x},t))^2\end{aligned} \tag{2.3.2.3-25}$$

上式、右辺第 2 項は境界 S の Cauchy 条件である。α =0 は Neumann 条件に対応する。運動方程式が、

$$\frac{\delta \mathrm{R}}{\delta \dot{\mathrm{A}}} = \frac{\delta \mathrm{L}}{\delta \mathrm{A}} \tag{2.3.2.3-26}$$

と書ける時、FEM で時間発展は以下のように定式化できる。ここでは、2 次元 3 節点線形補完、3 次元 4 節点線形補完を考える。一つの有限要素メッシュ内の物理量 $A(\mathbf{x},t)$ を、要素を構成する節点 I で値 1 をもつ線形補完関数 L I (x)の線形結合による試行関数で現わす。

$$\begin{aligned}A(x,t) &= \sum_I L_I(r)A^I(t) \\ \dot{A}(x,t) &= \sum_I L_I(r)\dot{A}^I(t)\end{aligned} \tag{2.3.2.3-27}$$

この時、

$$\frac{\delta \mathrm{R}}{\delta \dot{\mathrm{A}}^J} = \begin{cases} \dot{\sum_e} \frac{\mathrm{S_e}}{12}(2\dot{A}^J + \sum_{I(\in e)}^{I\neq J} \dot{A}^I) & :2Dim. \\ \dot{\sum_e} \frac{\mathrm{V_e}}{20}(2\dot{A}^J + \sum_{I(\in e)}^{I\neq J} \dot{A}^I) & :3Dim. \end{cases} \tag{2.3.2.3-28}$$

ここで、$\dot{\sum_e}$ ：節点 J を含む要素 e についての和、$\sum_{I(\in e)}^{I\neq J}$ ：要素 e 内で節点 J と異なる節点 I についての和を各々表す。ここで、要素内で $\dot{A}(\mathbf{x},t)$ の変化が緩やかであると近似し、節点 J での値が、同じ要素内の他の節点 I での和の平均で書けるとすると、

$$\frac{\delta \mathrm{R}}{\delta \dot{\mathrm{A}}^{\mathrm{J}}} = \begin{cases} \dot{A}^J \dot{\sum_e} \frac{\mathrm{S_e}}{3} & :2Dim. \\ \dot{A}^J \dot{\sum_e} \frac{\mathrm{V_e}}{4} & :3Dim. \end{cases} \tag{2.3.2.3-29}$$

よって、ダイナミクスは以下のように離散化できる。

$$\dot{A}^J = \begin{cases} \dfrac{\delta L}{\delta A^J} / \sum_e \dfrac{\dot{S}_e}{3} & :2Dim. \\ \dfrac{\delta L}{\delta A^J} / \sum_e \dfrac{\dot{V}_e}{4} & :3Dim. \end{cases} \qquad (2.3.2.3\text{-}30)$$

4-2) FEMでの非線形弾性体ダイナミクスの積分形と離散化

上述の必要となるダイナミクスを積分形で書くと、自由エネルギー関数の緩和のダイナミクスは、

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = -\gamma^{-1} \frac{\delta F}{\delta x_i} \qquad (2.3.2.3\text{-}31)$$

と書け、溶媒の拡散のダイナミクス 式(2.3.2.3-23)は、

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\int d^d x L(\phi)(\nabla_j \Pi_{ij}) \frac{\delta}{\delta \Pi_{ik}} (\nabla_l \Pi_{kl}) + \int_S d^{d-1} x L(\phi)(\nabla_j \Pi_{ij}) n_i \qquad (2.3.2.3\text{-}32)$$

と書ける。右辺第 2 項は表面での応力勾配による溶媒の流入出を表す。式(2.3.2.3-31), (2.3.2.3-32)を離散化した式を以下に書く。次の形の自由エネルギーの場合、

$$F = \int d^d x_0 [\frac{\phi_0}{\phi} f(\phi) + \frac{\nu_0}{2} I_1] - \int d^{d-1} x T_i \delta x_i \qquad (2.3.2.3\text{-}33)$$

式(2.3.2.3-31)を離散化すると、

$$\frac{\delta F}{\delta x_i^J} = \sum_e \int d^d x_0 \{(\phi \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} - f(\phi))(-\frac{1}{2} I_3^{-\frac{1}{2}} \frac{\delta I_3}{\delta x_i^J}) + \frac{\nu_0}{2} \frac{\delta I_1}{\delta x_i^J}\} - \int d^{d-1} x T_k \frac{\delta x_k}{\delta x_i^J}]$$

(2.3.2.3-34)

更に、線形補完より、

$$\frac{\delta F}{\delta x_i^J} = \sum_e [-\frac{1}{V_e^0} \frac{\delta V_e}{\delta x_i^J} \int d^d x_0 (\phi \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} - f(\phi)) + \frac{\delta I_1}{\delta x_i^J} \sum_I \frac{\nu_0^I}{2} \int d^d x_0 L_I(\mathbf{x}_0)] - \sum_{e(\in S)} \sum_{I,J} T_i^I \int d^{d-1} x L_I(\mathbf{x}) L_J(\mathbf{x}) \qquad (2.3.2.3\text{-}35)$$

ここで、V_e, V_e^0 は各々要素の変形状態および Reference 状態での体積（2 次元の場合は面積）を表す。また、上式で境界への応力印可の項については境界要素の面積（2 次元の場合は長さ）変化の変分を考慮せず微少変形を仮定している。微少変形を繰り返し（局所）平衡状態まで自由エネルギーを緩和させる場合には問題ないであろう。ここで、変形状態

と Reference 状態の要素の変形状態を表す行列 M, m を以下のように定義する。

$$M_{ij} = x_i^{Q(j)} - x_i^{Q(0)}$$
$$m_{ij} = x_{0i}^{Q(j)} - x_{0i}^{Q(0)} \qquad (2.3.2.3\text{-}36)$$

ここで、Q(i)　(i=1,2,..,d)は、要素 e 内での節点番号が i の節点の系全体での節点番号を表す。

$$V_e = \frac{1}{6}\det \mathbf{M}$$
$$V_e^0 = \frac{1}{6}\det \mathbf{m}$$
$$I_3 = \left(\frac{\det \mathbf{M}}{\det \mathbf{m}}\right)^2 \qquad (2.3.2.3\text{-}37)$$
$$I_1 = M_{il}(m^{-1})_{lk} M_{ij}(m^{-1})_{jk}$$

これらの式より、各要素の節点座標から $\frac{\delta V_e}{\delta x_i^J}, \frac{\delta I_1}{\delta x_i^J}$ を計算し、式(2.3.2.3-35)で用いる。また、$\phi = \phi_0 V_e^0 / V_e$ と $\phi_0(\mathbf{x}_0) = \sum_I L_I(\mathbf{x}_0)\phi_0{}^I$ に注意し、式(2.3.2.3-35)の第 1 項の f 項の積分を行う必要がある。続いて、式(2.3.2.3-32)の右辺の溶媒拡散のダイナミクスは、線形補完で離散化すると、

$$(\text{右辺}) = -\sum_e \sum_I \sum_{i,j} (\nabla_j L_I)(\nabla_i L_J)\Pi_{ij}^I \int d^d x L(\phi) + \sum_{e(\in S)} \sum_I \sum_{i,j} (\nabla_j L_I)\Pi_{ij}^I n_i \int d^{d-1} x L(\phi) \qquad (2.3.2.3\text{-}38)$$

と書ける。動力学解析の式(2.3.2.3-38)で用いる節点毎の応力テンソルは局所平衡形状より、式(2.3.2.3-19)を用いて計算した。

5)　非線形弾性体の変形の陰的シミュレーションスキーム

式(2.3.2.3-20), (2.3.2.3-21)の 2 流体モデルは次のようなスキームでシミュレーションすることも可能である。次のような散逸関数 R を定義する。

$$R = \int d^d x [\frac{1}{2}\gamma(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_s)^2 - p\nabla\cdot(\phi\mathbf{v}_p + (1-\phi)\mathbf{v}_s) - \frac{1}{2}\underline{\underline{\Pi}} : \underline{\underline{\kappa}}] \qquad (2.3.2.3\text{-}39)$$

ここで、$\underline{\underline{\kappa}}$ は高分子の速度勾配テンソルで、

$$\kappa_{ij} = \frac{\partial v_{pi}}{\partial x_j} + \frac{\partial v_{pj}}{\partial x_i} \qquad (2.3.2.3\text{-}40)$$

で定義されている。式(2.3.2.3-39)は、圧力 p で変分すると非圧縮条件(2.3.2.3-21)、高分子の速度と溶媒の速度で各々変分すると、高分子と溶媒についての運動方程式(2.3.2.3-20)を導くことが出来る。これは、R の最小値問題として 2 流体モデルのダイナイミクスを解けることを意味する。計算を進めると、

$$R = \int d^d x[-\frac{1}{2\gamma}(1-\phi)^2(\nabla p)^2 - p\nabla\cdot\mathbf{v}_\mathrm{p}] - \frac{F(\{\mathbf{x}(t+\Delta t)\}) - F(\{\mathbf{x}(t)\})}{\Delta t} \qquad (2.3.2.3\text{-}41)$$

これにより、時刻 t での弾性体の物質点座標と時間ステップΔt を与え、Δt 後の物質点座標と圧力 p を変数として、R を最小化すればΔt 時間後の変形が計算できることになる。また、第 1 項は 2 流体の動力学による項でΔt の 2 乗に逆比例する。これは、時間ステップΔt を大きく（無限大に）すると、第 2 項の自由エネルギーの最小化問題として平衡状態が記述できることを意味する。よって、この計算スキームはΔt について陰的である。非線形弾性体では非線形最小化問題を解く必要があるが、これは、数理技術的にも難しい問題である。共役方向法による探索方向の決定、ニュートン法による求解を組み合わせた最新のアルゴリズムの研究をフォローしていく必要がある。一方、各時間ステップは微少変形として R を変位と圧力について 2 次まで取り線形化すれば、変形の動力学を連立 1 次方程式の CG ソルバーにより求解することも可能である。

6) 非線形弾性体（ゲル）大変形シミュレータのまとめ

式(2.3.2.3-35)の（弾性）自由エネルギー緩和と式(2.3.2.3-38)の溶媒の拡散、および、式(2.3.2.3-30)の時間発展を用いて、FEM による非線形弾性体の静的解析および動力学解析を行うシミュレータを開発した。非線型弾性体シミュレータの適用研究事例として、ゲルの温度ジャンプによる収縮挙動の解析結果をセクション 2.3.2.5 の適用研究事例の(3)に述べる。今回、開発した陽的スキームでは時間ステップを大きくすると不安定になり計算が破綻する。特に、動力学解析では陽的解法を 2 重に用いており、溶媒拡散の実時間ステップ幅と、局所弾性平衡の解析の仮想時間ステップの幅の調整は容易ではない。そこで、現在、陰的スキームによる非線形弾性体の変形ダイナミクスを定式化しシミュレータの開発を進めている。また、2 流体モデルを拡張し、イオンと電解質ゲルの系、混合溶媒系など N 流体モデルに基づく Stress-Diffusion Coupling モデルを作成し電場印可による変形、

原理は、次のような線形弾性体の自由エネルギーを考える。

$$F = \int dV \left[G(\vec{x}) \left\{ \frac{\partial u^i}{\partial x^j} + \frac{\partial u^j}{\partial x^i} - \frac{2}{d} \nabla \vec{u} \right\}^2 + K(\vec{x}) \{ \nabla \vec{u} \}^2 \right]$$

式(2. 3. 2. 3-42)

ここで、$K(\vec{x})$：Bulk Modulus で、$G(\vec{x})$:Shear Modulus である。またu^jは、j-座標成分の変位を表し、歪みは空間方向の 1 階微分により、

$$u^{ii} = \frac{\partial u^i}{\partial x^i}, \qquad u^{ij} = \left(\frac{\partial u^i}{\partial x^j} + \frac{\partial u^j}{\partial x^j} \right) / 2$$

式(2. 3. 2. 3-43)

と表わせる。自由エネルギーの変位に対する変分を取ることにより、

式(2. 3. 2. 3-44)

$$\delta F = \int dV \left[4G(\vec{x}) \left\{ u^{ij} - \frac{1}{d} \delta^{ij} u^{ll} \right\} \delta u^{ij} + 2K(\vec{x}) u^{ll} \delta u^{ll} \right] = \int dV \left[4G(\vec{x}) u^{ij} \delta u^{ij} + \left\{ 2K(\vec{x}) u^{ll} \delta u^{ll} - \frac{4}{d} G(\vec{x}) \delta^{ij} u^{ll} \delta u^{ll} \right\} \right]$$

となり、$\delta F / \delta u^i = 0$から、計算すべき方程式が求まる。但し右辺の変形は均等変形を仮定している。ここで形状関数 Nk 及びその勾配の関数テンソル Bk を用いて離散化を行う。形状関数としては 2 次元 3 接点及び 3 次元 4 接点を用いているが、コードを書き加えることにより、任意の接点を用いることも可能である。Bk は定数行列より、体積積分及び接点 k に関する総和は独立で外に取り出せ、$SeB^T DB\vec{u} = F_i^e + F_b^e$と書き下せる。但し Se は FEM 要素の面積で、F_i^eは物体表面に働く等価接点力、F_b^eは物体力に等価な接点力を示す。また D は応力歪みの関係を示す剛性 Matrix である。このシミュレータは以上の方程式系を実装したものとなっている。

2) は、Eshelby, Rice らによって導入された破断面先端部位へ先端部に流れ込む弾性エネルギー流量(J 積分)

$$J \equiv -\lim_{\varepsilon \to 0} \lim_{\delta \to 0} \int_{\Gamma_{end}} d\Gamma T_i \frac{\partial u^i}{\partial X^1} = \int_A dA \left(\rho \ddot{u}^i \frac{\partial u^i}{\partial X^1} + \Pi^{ij} \frac{\partial u^{ij}}{\partial X_1} \right) = \int (dX_2 W - d\Gamma T_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i})$$

式(2. 3. 2. 3-45)

但し

$W = \int_0^{\varepsilon_{ij}} du^{ij} \Pi^{ij}$: 歪みエネルギー密度　　$u^{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u^j}{\partial x^i} + \frac{\partial u^i}{\partial u^j})$：歪みテンソル

$T^i = \Pi^{ij} n^j$：表面力　　Γ：破壊先端部を囲む積分経路

n^i　　：積分経路と垂直方向 i 成分　u^i：変位ベクトルの i 成分

x^i　　：位置座標の i 成分

と破断面生成エネルギーの比較をする方法を用いた。前者の計算を行うためには、Energy Momentum Tensor を破断面を囲むように直接経路積分することが必要であるが、これはメッシュの取り方に依存しやすく不正確とされている。より正確に計算を行うために仮想的に亀裂を微少進展させた時の弾性エネルギーの変化を計算しそこに流れ込むエネルギー

流量を計算する方法(仮想亀裂進展法)を行う必要性があり今回はそれを採用した。その場合、場の存在するメッシュ点の逐次追加削除が必要とされ機能強化を行った。また速度場を取り込んだJ積分($\hat{J}$積分)も計算した。これは以下のように定義される。

$$\hat{J} \equiv -\lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{\delta\to 0}\int_{\Gamma_{end}} d\Gamma T_i \frac{\partial u^i}{\partial X^1} = -\int_{\Gamma} d\Gamma T_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \int_{A} dA\left\{\left(\rho \ddot{u}^i - F^i\right)\frac{\partial u^i}{\partial X^1} + \Pi^{ij}\frac{\partial u^{ij}}{\partial X^1}\right\} \qquad \text{式(2.3.2.3-46)}$$

は、現在の所未実装である。2) にて計算された応力集中部位のエネルギ流量J　$J = \frac{1-\nu_1}{2\mu} K_{1d}^2$ と表面生成エネルギーの関数である応力拡大係数K_{1d}を比較して、にて破壊の進展を始め、その差が破壊進展エネルギーとして使用されるというもので、更に速度を考慮したエネルギー流($\hat{J}$積分)　$\hat{J} = \frac{1-\nu}{2\mu} A_1(\vec{v}) K_{1D}^2$　により、そこでの破壊進展速度を求め進展させる方法である。

で表される。これにより、入射光強度を I_0 とすると界面で反射せずに媒質 2 に進行する光の強度 $I_{int(1\to2)}$は

$$I_{\mathrm{int}(1\to2)} = (1-R)I_0 = \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2} I_0 \qquad (2.3.2.4\text{-}2)$$

で表される。反射光に対しては物性値として光沢、鏡面光沢などが考えられる。

界面を通過してきた電磁波は媒質 2 を進行するに連れ、吸収及び散乱によって強度が減少する。強度 I の電磁波が dL だけ進行した時、-dI だけ電磁波強度が減少するとして、厚み L だけ進行したところでの電磁波強度 $I_{bulk(1\to2)}(\tau,L)$は以下の式で表される。(Lambert の式)

$$I_{bulk(1\to2)}(\tau,L) = I_{\mathrm{int}(1\to2)} \exp(-\tau L) \qquad (2.3.2.4\text{-}3)$$

この式の τ の事を濁り度(Turbidity)と呼び、重要な物質定数である。

電磁波がもう一端の相境界に達した時、界面での屈折率変化により再び電磁波の反射が起こる。この時の反射率は 1→2 へ向かう時の反射率と同じである。よってこの界面を通過してくる電磁波の強度は

$$I_t = I_{\mathrm{int}(2\to1)} = (1-R)\cdot I_{bulk(1\to2)}(\tau,L) = \frac{16n_1^2n_2^2}{(n_1+n_2)^4} I_0 \exp(-\tau L) \qquad (2.3.2.4\text{-}4)$$

である。これから直接透過光強度＝I_t/I_0 は

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{16n_1^2n_2^2}{(n_1+n_2)^4} \exp(-\tau L) \qquad (2.3.2.4\text{-}5)$$

である。

【濁り度】

内部に入射光の波長程度の空間的に不均一な構造を持つ物質を考える。ここでは簡単化のためにポリエチレンの固体構造のみを想定する。この構造の不均一性のため誘電率場が空間的に不均一になる場合には系の光学的性質に著しい影響を及ぼす。対象物質がポリエチレン固体の場合、この構造の不均一は固体相形成時の核形成様式に由来し、その様式に応じて球晶の空間分布とサイズ分布の統計的性質が決まる。また構造全域が球晶によって分割され、球晶内部は結晶部と非晶部からなると仮定する。

このような物質に空気中から電磁波が進行していく時、(1)表面による反射、(2)固体内部での電磁波の(a)散乱損失,(b)吸収損失、(3)固体側から空気中に出る時の表面による反射、等の現象が起こる。(1)と(3)は固体の平均の屈折率からその反射光強度を求める事ができる。

$$\bar{\varepsilon}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\int\left\langle \varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})\right\rangle + \frac{1}{(2\pi)^d}\int d^d\boldsymbol{q} G_{\mu\nu}\left(\boldsymbol{q},\omega = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon^0}}\right) T_{\alpha\mu\nu\beta}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}) \qquad (2.3.2.4\text{-}6)$$

ここで、

$$G_{\mu\nu}(\boldsymbol{q},\omega) = -\frac{q_\mu q_\nu - k^2\delta_{\mu\nu}}{\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{k}^2} \qquad (2.3.2.4\text{-}7)$$

また $T_{\alpha\mu\nu\beta}(\boldsymbol{q})$は誘電率テンソルの相関関数のフーリエ変換であり、

$$T_{\alpha\mu\nu\beta}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{V}\frac{1}{\varepsilon^0}\left\langle \delta\varepsilon_{\alpha\mu}(\boldsymbol{q})\delta\varepsilon_{\nu\beta}(-\boldsymbol{q})\right\rangle \qquad (2.3.2.4\text{-}8)$$

(2.3.2.4-6)式の右辺の前半は固有複屈折に対応し、後半の実部は形状複屈折、虚部は形状2色性に対応する。これらから、濁り度τは以下のように与えられる。

$$\tau \cong \frac{k}{2\varepsilon^0}\left(\delta_{\alpha\beta} - \hat{k}_\alpha\hat{k}_\beta\right)\mathrm{Im}\left[\bar{\varepsilon}_{\alpha\beta}\right] \qquad (2.3.2.4\text{-}9)$$

ここで$\left(\delta_{\alpha\beta} - \hat{k}_\alpha\hat{k}_\beta\right)$は進行電場と垂直な成分を取り出すためにある。

ポリエチレンの透明性においてその要因の殆どを材料表面の粗さによって帰される事が知られている。しかしながら、その表面粗さの要因の多くは加工プロセスにおける機械的な問題であり、材料バルクの物性として予測する事は大変困難である。そこでここでは材料表面における散乱には触れず、内部の構造に基づく散乱による透明性についてのみ論ずる。

【アブラミ・エンジン】

ポリエチレンなどの球晶構造を持つ高分子材料の結晶化過程を観察すると、結晶化温度を一定に保った場合、球晶は半径方向に一定速度で成長し、球晶同士が衝突して止まる。溶融体から球晶を成長させた場合の結晶化度は、球晶が占める体積割合に基づく形態結晶化度と、球晶中の構造を考えた真の結晶化度がある。ある時間tにおける結晶化過程において球晶が全体積に占める形態結晶化度Xは球晶の核の数N、半径rの球晶の線成長速度G(r=Gt)、および球晶同士の衝突などを考慮する事によって求める事ができる。このような式の事をアブラミの式と言い以下のように書ける。

$$X = 1 - \exp\left\{-kt^n\right\} \qquad (2.3.2.4\text{-}10)$$

ここで、kは速度定数、nはアブラミ指数と呼ばれ、3次元方向に成長する球晶の例では、時間ゼロで全ての核が生成する不均一核生成の場合、n=3、$k=(4\pi/3)NG^3$の値を取り、核が$N=It$の形で時間とともに増加する均一核生成の場合、n=4、$k=(\pi/3)IG^3$の値を取る。

点 $\mathbf{r}$ が i 番目の球晶内部にあるとする。球晶 i の核の位置 $\mathbf{r}_i$ と点 $\mathbf{r}$ との相対方向単位ベクトルを $\mathbf{e}_b$ とすると、

$$\boldsymbol{e}_b = \frac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|} \qquad (2.3.2.4\text{-}12)$$

この $\mathbf{e}_b$ の方向は結晶の b 軸と一致する。a 軸、c 軸は b 軸に垂直である。これらは動径方向に進むに連れ、b 軸を中心に時計周りにねじれているため、その 1 周期分の距離を L_t とすると、動径方向距離 r での a 軸の方向を以下のねじれの式で決定する。

$$\boldsymbol{e}_a(\boldsymbol{r}) = \cos\left(\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|}{L_t}\right)\boldsymbol{e}_a(\boldsymbol{0}) - \sin\left(\frac{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i|}{L_t}\right)\boldsymbol{e}_c(\boldsymbol{0}) \qquad (2.3.2.4\text{-}13)$$

第三軸である c 軸は他の二軸の方向より、以下のように自動的に決定される。

$$\boldsymbol{e}_c(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{e}_a(\boldsymbol{r}) \times \boldsymbol{e}_b(\boldsymbol{r}) \qquad (2.3.2.4\text{-}14)$$

ポリエチレン結晶の各軸方向の屈折率は(n_a, n_b, n_c)=(1.514, 1.519, 1.575)[ii]あるいは(1.517, 1.520, 1.582)[iii]であるので、結晶軸の方向を基底に取った場合の誘電率テンソルは

$$\varepsilon_{ab} = \begin{bmatrix} n_a^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_b^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_c^2 \end{bmatrix} \qquad (2.3.2.4\text{-}15)$$

である。今、点 $\mathbf{r}$ での結晶軸の方向(基底 3 軸の方向{$\mathbf{e}_a(\mathbf{r})$, $\mathbf{e}_b(\mathbf{r})$, $\mathbf{e}_c(\mathbf{r})$})が分かっているので、基底{$\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_z$}の実験室座標系への変換は次の二階テンソル

$$R = \begin{bmatrix} (e_x \cdot e_a(\boldsymbol{r})) & (e_y \cdot e_a(\boldsymbol{r})) & (e_z \cdot e_a(\boldsymbol{r})) \\ (e_x \cdot e_b(\boldsymbol{r})) & (e_y \cdot e_b(\boldsymbol{r})) & (e_z \cdot e_b(\boldsymbol{r})) \\ (e_x \cdot e_c(\boldsymbol{r})) & (e_y \cdot e_c(\boldsymbol{r})) & (e_z \cdot e_c(\boldsymbol{r})) \end{bmatrix} \qquad (2.3.2.4\text{-}16)$$

である。この変換テンソルを用いれば実験室座標系での誘電率テンソル場は

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = R_{\alpha a}(\boldsymbol{r})\varepsilon_{ab}(\boldsymbol{r})\left({}^{t}R(\boldsymbol{r})\right)_{b\beta} \qquad (2.3.2.4\text{-}17)$$

で与えられる。これにより各点での誘電率テンソルの値が分かるので、誘電率テンソル場のフーリエ変換を行い

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{q}) = \int d^d \boldsymbol{r} e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\varepsilon_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) \qquad (2.3.2.4\text{-}18)$$

これから $T_{a\mu\nu\beta}$=< $\varepsilon_{a\mu}(\boldsymbol{q})\,\varepsilon_{\nu\beta}(-\boldsymbol{q})$ >を求めれば、式(2.3.2.4-9)より濁り度 τ が求まる。

(2)光透過性計算エンジンの開発

現在、以上に述べたような表式に従ってポリエチレンの光透過性を計算するエンジンを開発した。アブラミエンジン部分は開発を終了し、現在は開発した濁り度計算ルーチンの精度の検証とプログラムの動作の確認中である。入力データは球晶の核の密度、結晶化度、入射光の波長であり、出力は濁り度(単位長さ当たりの減衰率)である。材料の厚みを入力すれば濁り度から透過度、Haze などの実用物性を計算するルーチンも導入可能である。

【参考文献】

1) Bunn et al. Trans. Faraday Soc., 50, 1173, (1954).

2) J.M. Maudin Optical Studies of Polymer Morphology, pp.167-264,().

3) Wunderlich Macromolecular Physics 1, Academic Press (New York), 1973.

4) G.R. Strobl 高分子の物理, Springer (Tokyo), 1998.

5) 岩波理化学辞典第 5 版, 岩波書店(東京), 1998.

6) 高分子大辞典, 丸善(東京), 1994.

2.3.2.5 多相系シミュレータの適用研究事例

(1) フィルムコーティングにおけるレベリングシミュレーション

1)背景

高分子溶液を平板上にコーティングし、その後に表面が平らになるレベリングの過程は塗装やフィルムコーティングにおける塗膜の挙動を予測する場合について大変重要である。

コーティング後に塗装膜が生成されるまでのプロセスを要約すると、塗付→乾燥→硬化(ゾル・ゲル転移)→薄膜形成であり、この過程の間に関連する物理現象は、

① 蒸発(気液相転移)

② 物質拡散(高分子、界面活性剤、溶媒、不純物)

③ 蒸発の効果による相分離

④ 流れ、非ニュートン流体

⑤ 熱伝導、熱対流(Rayleigh-Benard 対流)

⑥ マランゴニ不安定性(表面張力の空間依存性、(a)温度の空間依存に由来、(b) surfactant の存在と不均一性)

⑦ Wetting, Dewetting

⑧ 乾燥によるスキン層の形成(粘度→増大、固化)

本研究ではラグランジェ描像の有限要素法を用いた流体力学的シミュレーションにより、新たに溶媒蒸発による表面張力や粘度の分布を考慮することにより、このレベリングの機構の解明を目指してきた。しかし、二次元ではラグランジェ描像において必須である自動リメッシュ等は可能であったが、三次元空間において、安定してメッシュを自動的に切り直す方策は今のところ存在しない。従って二次元において完成したシミュレーターの開発を現時点までで終了とし、今後は MUFFIN において用意されるオイラー描像による三次元に対応したコーティングシミュレータの開発を進める事とした。本報告書ではラグランジェ描像によるシミュレータについて記述する。

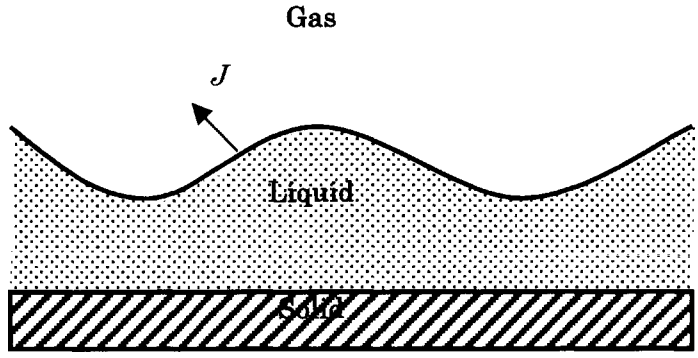


図 2.3.2.5-2 Sketch of a liquid film.

2)モデル

溶媒と溶質(高分子)が相溶した溶液をある基板上に塗付した状態を考える(図 2.3.2.5-1)。この溶液内部では溶媒と溶質がマクロな流れと拡散により平衡状態へと変化する。ある点 $\boldsymbol{r}$ に存在する単位体積の流体粒子を考えるとその流体粒子中の高分子体積分率の時間変化は流体粒子間の溶媒と高分子の移動によって決まる。基板表面にある塗装流体を N 個の流体粒子$\{\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\}$からなる系であると考える。この時、ある流体粒子 i 中にある溶質の局所体積分率を$\phi(\boldsymbol{r}_i)$とする．このとき局所体積分率$\phi(\boldsymbol{r}_i)$は以下の連続の式を満足しなければならない。

$$\frac{D}{Dt}\phi(\boldsymbol{r}_i(t), t) = \nabla\cdot(L\nabla\mu(\boldsymbol{r}_i(t), t)) \qquad (2.3.2.5\text{-}4)$$

ここで L、μ は輸送係数と化学ポテンシャルである。溶液を Newton 流体と仮定し、その粘度が大きい、つまりストークス近似(Re<<1)が成り立つとすると流体の運動は非圧縮

(2) 薄膜製膜過程のシミュレーション

1)背景と目的

高分子薄膜は、時にその構成高分子のバルク特性とは異なる性質を示すことが知られており、学術的な大きな興味のもとで現在多数の研究が行われている。また、工業的分野においても、サブミリオーダー程度の厚みの塗料塗膜から電子・電機などのファイン業界におけるサブミクロンオーダーの薄膜まで、高分子膜の利用は多岐に渡っている。特に、ファイン業界においては、半導体集積回路の作製時に用いられるフォトレジストや液晶ディスプレイ内に用いられる着色レジストなど、近年急成長を成し遂げている電子機器類に多く用いられており、その役割は非常に大きい。

ファイン業界で用いられるサブミクロン程度の膜厚の高分子薄膜の作製は、通常スピンコート法によって行われる場合が多い。スピンコート法の利点は、作業が簡便であるだけでなく、平滑な基板と基板に対して濡れ性の良い均一な高分子溶液を用いれば、凹凸が数nm程度の非常に平滑な表面を有する薄膜を得ることが出来ることなどにある。

通常、高分子薄膜を作製する場合には高分子を溶媒に溶解させた高分子溶液を用いて、溶媒を蒸発（キャスト）させる方法が一般的である。スピンコート法では、数千rpmという高速回転基板上でこの現象が起こるため、溶媒蒸発速度は非常に早く、数秒から数分程度で完了してしまう。このような急激な状態変化が、膜の内部構造に与える影響は非常に大きいと考えられるが、その実験検証の難しさなどからその影響に関して明確な見解は得られていない。また、ファイン業界で用いられている高分子溶液中には、製品の高性能化・高付加価値化の為に多くの添加剤が混ぜられている場合が多いが、これらの添加剤も現象を複雑にさせており、工業界の現場では、多くの場合経験と勘に寄与する部分も多い。

このような現状を踏まえて、ここでは分散構造シミュレータ（MFPD）によりスピンコート法による高分子薄膜の製膜過程をシミュレートし、高分子・溶媒・蒸発速度など製膜条件が膜内構造に与える影響を明らかにすることを試みる。

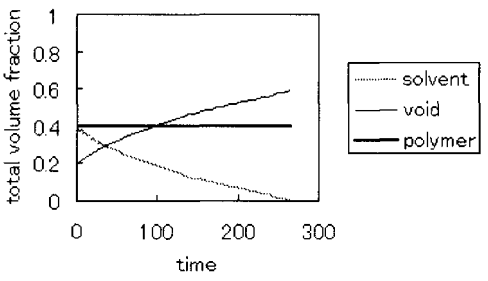
2)手法

流体シミュレータMFPDに、気相/液相の初期構造の形成と溶媒の蒸発を取り扱うプロセスを新たに加えた上で、シミュレーションを行った。気相/液相の初期構造に関しては、+z方向に気相が、-z方向に高分子溶液の液相が存在するような初期構造を、入力udfファイルで指定した各成分分率をもとに生成するプロセスである。また、溶媒蒸発に関しては、

現状では、取り扱っている系がモデル系であり、系統的な検討も行っていない為、詳細な考察は出来ないが、溶媒の蒸発に伴う膜厚の減少や2成分ブレンド系については高分子を想定した成分間で相分離に起因する構造が確認できた。後者のような不均一構造は工業的に支障になる場合が多く、その発生原因の解明は大きな課題となっている。ここに示したような不均一構造の発生要因としては、急激な溶媒の蒸発とそれに伴う膜内高分子の非平衡状態での構造の凍結、高分子と溶媒の親和性の違いによる溶媒蒸発速度の差などが考えられているが、明確な見解は得られていないのが現状である。

今後、上記要因の検討が可能となるシミュレータの改良と共に系統的な検討を行うことで、薄膜膜内構造形成に関する知見を得ていく。

a)各成分濃度の経時変化



b)polymer 成分の z 方向濃度分布経時変化

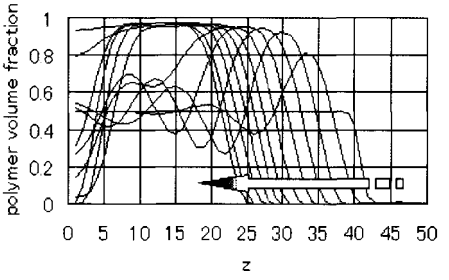


図 2.3.2.5-12　図 2.3.2.5-11a)の解析データ

(3)高分子ゲルの温度ジャンプによる収縮過程のシミュレーション

1) 背景と目的

高分子ゲルは、食品、乾燥剤、ソフトコンタクトレンズ、芳香剤や紙おむつ、衛生用品や化粧品など我々の生活にとけ込んだ身近な物質であるとともに、柔らかさと刺激応答性(体積相転移の性質)を持つことより、夢多い「ソフトマテリアル」機能素材としても位置づけられ、さまざまな分野への応用・機能化研究が盛んに行われている。例えば、砂漠緑化、ソフトアクチュエータ、薬剤放出制御（controlled drug delivery systems)、センサー、人工器官（人工臓器)・人工筋肉など将来の大きな可能性を秘めた物質といえる。

このような、将来に向けた新機能素材としてのゲルの研究・開発および設計を計算機を用いて、高効率・低コストで円滑に行うことは、MUFFIN MSPD 開発目的の１つである。ここでは、MUFFIN MSPD の非線形弾性体（ゲル）大変形シミュレーション機能（2.3.2.3 多相固体シミュレータの開発 (3) 3 次元非線形弾性体（ゲル）シミュレータの開発 参照）を用いて、昨年度の軟らかさの異なる 2 次元ゲルの収縮過程の高分子ネットワーク共同拡散モデルと Stress-Diffusion Coupling モデルの比較結果[1,2,3]を踏まえて、平板状の熱感受性 NIPA(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの温度ジャンプによる収縮挙動の動力学シミュレーションを行い、シミュレータの有効性を検証した。

2) 計算条件

標準 NIPA ゲルでは $\phi 0$=0.07、1 モノマーユニットの体積は v1=3.0E-29 立方メートル、架橋点密度は 1 立方メートル中 $\nu 0$=1.2E27 個、電荷密度は架橋点密度の 2 倍より、ゲルの自由エネルギー式(2.3.2.3-17)で無次元化パラメータは $\nu 0$=0.036, f=2.0 であるが、ここでは、非イオン性ゲルを考え、B=f=0 と置いて計算した。表面への応力の印可は無しで自由表面 $\Pi = 0$ を考えた。系の次元 d で変形方向の自由度が n の時（変形できる方向には等方的に変形とすると)、式(2.3.2.3-17)の自由エネルギーで書ける弾性体の浸透圧 Π、バルク弾性率 K、せん断弾性率 μ は、

高分子ネットワーク共同拡散モデルでのゲルの厚さの時間変化を図(2.3.2.5-14)に示す。前回の結果と同様に、Spinodal 領域においても収縮の律速現象などは得られず、Spinodal 領域では相分離をしながら非常に高速に収縮することが分かる。厚さの時間変化のべき指数は極めて初期は 1.0、中期～後期は共同拡散モデルの特徴 0.5 を示す。

一方、Stress-Diffusion Coupling モデルでのゲルの厚さの時間変化を図(2.3.2.5-15)に示す。Spinodal 領域への温度ジャンプでは相分離に伴い収縮の律速と再開が観測された。厚さの時間変化のべき指数は Spinodal 領域への温度ジャンプでは"plateau period"までの初期で 1.0、後期は不明瞭。Spinodal 外への温度ジャンプでは高分子ネットワーク共同拡散モデルと同様に、初期は 1.0、中期～後期は 0.5 を示す。数値不安定性のため、Spinodal 領域への温度ジャンプのシミュレーションは完全に収縮するまで実行できなかった。今後、陰的シミュレーションスキームにより改善する予定である。

収縮過程でのゲル断面のパターンを図(2.3.2.5-16)に示す。Spinodal 領域への収縮では内部のパターン形成が見られ、Spinodal 領域外では均一に収縮が起こっている。収縮ではいずれも初期は表面から収縮が起こり内部のパターン形成は見られない。Spinodal 領域の CASE1 と CASE3 の収縮パターンを見るとある程度見かけの体積が収縮してから、内部で膨潤相と収縮相への相分離が起こっている。このタイミングは相図と比較すると、見かけの膨潤率が臨界点近くまで収縮した段階であることが分かり妥当な結果である。

参考文献

1) T.Yamaue, T.Taniguchi, and M.Doi, Progress of Theoretical Physics Supplement 138 (2000) 416.

2) T.Yamaue, T.Taniguchi, and M.Doi, AIP Conference Proceedings 519 (2000) 584.

3) T.Yamaue, T.Taniguchi, and M.Doi, Transactions of the Materials Research Society of Japan 25 [3] (2000) 767.

2.3.3 結論

(1) 多相流体系シミュレータ(MUFFIN MFPD)の開発

前年度までの分散構造シミュレータを拡張強化した多相流体系シミュレータ（MUFFIN MFPD）の開発を行った。二成分混合系のせん断流動下、電場下での構造形成過程をシミュレートする事によりシミュレータ動作確認を行い、計算の安定性を除けば、十分有用なシミュレータとして使えることを確認した。また、有限差分法で実装されているMFPDシュミュレータを有限要素法を用いたシミュレータに拡張し、その開発を進めて基礎部に関しては開発が完了した。

(2) 多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)の開発

多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)に主に以下の３つの機能を開発した。

・３次元線形弾性体シミュレータの開発

複数の成分からなる系の線形弾性体の応力印加、歪み印加での形状解析が可能で、動的平均場シミュレータ(SUSI)や MFPD から得られるモルフォロジーを取り入れたズーミング計算が可能となった。また等方弾性体に加えて異方性を持つ弾性体も扱うことのできるため結晶/非晶混在系などの扱いも可能となった。

・３次元非線形弾性体（ゲル）大変形シミュレータの開発

多相非線形弾性体の温度変化、応力(圧力)印加下での内部および表面での溶媒の流動・拡散を考慮した弾性変形の解析を行う FEM シミュレータを開発した。平衡形状の静的解析と Stress-Diffusion Coupling モデルによる動力学解析の両方をサポートした。動力学の陽的ソルバーは数値不安定性が大きいため改良が必要。

・破壊シミュレーション法の研究開発

本研究は破壊現象を記述するシミュレータを作成し、塑性変形を含めた高分子材料の破壊力学特性を予測、材料設計における知見を得ることを目的とした研究である。本年度は WG3 クラス上で動作する破壊現象のシミュレーションを視野に入れた応力歪み計算を行う線形弾性体シミュレータの作成を行った。今後エネルギー流量計算のツールとの合体を行うことにより、亀裂進展を実現出来るものへと発展する。

(3) 光透過性シミュレータの開発

検証研究の一端として、ポリエチレンの光透過性を予測するための定式化を行いプログラムの開発を行った。また、ポリエチレン材料内部の球晶成長による領域分割をおこなうアブラミ・エンジンを開発した。これらによりシミュレーション空間の任意の座標が属し

ている球晶の種類がわかり、その結果からその点における結晶子の配向を計算し濁り度を計算する事ができるようになった。

(4) フィルムコーティングシミュレーション

ラグランジェ描像による有限要素法を用いて固体平板上におけるうねりを与えた液体フィルムの溶媒蒸発を考慮した、うねりのレベリング現象に対する2次元時間発展シミュレーションを実行した。うねりの減少カーブは溶媒蒸発によって変化し実験事実と定性的に一致した。

(5) 薄膜製膜過程のシミュレーション

MFPDシミュレータを用いて、スピンコート法を想定した薄膜製膜過程のシミュレーションを試みた。溶質／溶媒／空気（void）の3成分もしくは溶質を2成分とした4成分でのモデル的テスト計算を試み、スピンコート時に生じると思われる溶媒蒸発過程をシミュレートした。時間経過と共に溶媒の蒸発が進行し、系全体の溶媒分率が減少する様子を得ることが出来た。

(6) 高分子ゲルの温度ジャンプによる収縮過程のシミュレーション

MSPDシミュレータ・非線形弾性体動力学機能を用いて、非イオン性NIPAゲルの温度ジャンプによる収縮挙動をシミュレーションした。始点と終点の温度、ジャンプの温度差を変えてシミュレーションを行った結果 Spinodal 領域への温度ジャンプで内部でのパターン形成が再現できた。また、Stress-Diffusion Coupling モデルで Spinodal 領域での収縮の律速現象を再現できたが、数値不安定化のために、完全な収縮状態まで追うことが出来なかった。

2.3.4 今後の計画と課題

(1) 多相流体系シミュレータ(MUFFIN MFPD)の開発

粘度の空間的な変化が大きい場合に安定に流動場が解けなくなることが多い。この為、ソルバーの安定性が急がれる。MFPDは高度に汎用に作られているので、ある意味においてユーザーにとって使用法が分かりづらいという欠点がある。この点を考慮して分かり易い構造へと改良をする必要がある。電解質に関しては MFPD からその部分だけ取り出して、専用のシミュレータを作成しユーザーが使用しやすい専用シミュレータを開発する計画である。今年度、基礎部の開発を終えたMFPD FEM版を完成させる。

(3) 多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)の開発

今年度、研究開発を行った下記の3つの機能を最終リリースへ向けて、統合および融合し、表面への応力（圧力）印可・歪み印可などの境界条件、温度・溶媒など熱力学量の変化、電場印可、固体高分子電解質・非電解質、線形・非線形弾性体、等方・非等方弾性体、微少変形・大変形、2次元・3次元、静的（平衡形状）解析・動力学解析(Stress-Diffusion Coupling)・破壊の亀裂発生と亀裂進展など多様な機能をサポートし、任意の組み合わせで利用できる多相固体系シミュレータ(MUFFIN MSPD)のまとめの開発を行う。各々の解析機能で補うべき研究開発項目は以下の通り。

・3次元線形弾性体シミュレータの開発

界面の効果を取り入れるために界面法線方向に相対的に異方性の軸を設定する機能等が必要。

・3次元非線形弾性体（ゲル）大変形シミュレータの開発

動力学の陽的ソルバーは数値不安定性が大きく、今後、陰的スキームによる非線形弾性体の変形ダイナミクスを定式化しシミュレータの開発を進める。また、2流体モデルをN流体モデルに拡張し、イオンと電解質ゲルの系、混合溶媒系などでのStress-Diffusion Couplingモデルを作成し電場印可による変形、溶媒変化による体積相転移などに取り組む。また、ベシクルや風船のような中空膜の変形や膨張（内部での圧力印可により風船を膨らますなど）の再現のための境界条件設定機能なども加えたい。

・破壊シミュレーション法の研究開発

シミュレータの機能拡充、検証破壊シミュレーションの実行を行う。具体的には、

1. 弾性体シミュレータの安定化及び汎用化。
2. J積分の計算結果を用いた破断面の進展の再現。
3. SCFシミュレータや他の粘弾性体シミュレータを用いた応力及び破壊計算。
4. MC, MD等のミクロな方法とのズーミングによる破壊パラメータの連結。
5. 実際の物質例への応用(HIPS, ゲルの収縮, 薄膜のデウェッティング等)。
6. 高分子材料における疲労強度の予測。

等の実現を考えている。

(3) 光透過性シミュレータの開発

開発した濁り度計算エンジンの計算精度やプログラムの動作の検証を行う。また、求めた濁り度から光透過性やHAZEを算出し、実測の光透過性や内部HAZEと比較する計画

である。

(4) フィルムコーティングシミュレーション

平成 12 年度に開発した溶媒蒸発の効果を導入したラグランジェ描像 2 次元コーティングシミュレータは、平成 13 年度は、3 次元化を念頭に置き、オイラー描像によるシミュレータとして新たに MUFFIN の一部として開発する計画である。

(5) 薄膜製膜過程のシミュレーション

本年度はモデル系での計算にとどまったが、今後、より実際系に近い条件でのシミュレーションを試みる予定である。現在、実験が多く行われている PS/PMMA 系などを計画している。これにあたっては、溶媒蒸発に伴う膜内での大きな粘度差が大きな興味となるため、MFPD の計算力強化が必要不可欠となる。さらには、産業的分野での応用が可能になるべく、適応計算を進めていく予定である。

(6) 高分子ゲルの温度ジャンプによる収縮過程のシミュレーション

今後、MUFFIN MSPD シミュレータの動力学の陰的スキームを用いて、適用研究を進める。次のターゲットとしては、電解質ゲルの電場応答シミュレーションによるソフトアクチュエータ（医療用カテーテル）材料の研究、混合溶媒の質の変化に伴う体積相転移シミュレーションにより薬剤放出制御（DDS）材料設計の研究などへの適用を行う。

以下に WG3 の研究員名簿を示す。

WG3(分散構造グループ)　研究員名簿

顧問	谷口 貴志	名古屋大学	大学院工学研究科 助手
リーダー	山上 達也	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	黒田 明義	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　嘱託研究員
研究員	小林 直樹	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	佐々木 誠	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員
研究員	野田 昌宏	(財)化学技術戦略推進機構	研究開発事業部　研究員

2.4 WG4（検証研究）の研究成果　：PE 物性予測関連

（財）化学技術戦略推進機構　研究開発事業部
吉田元二、五十嵐孝司、横溝勝行、田﨑弘恭、福永宏雄、樹神弘也、小林直樹
庄司達也、澤　史雄

2.4.1 はじめに

本ワーキンググループは、プロジェクトにおける適用研究を通じて、シミュレーションプログラム及びプラットフォームがどのような分野に適用できるのか、あるいはそれらを活用することでいかに効果的な研究・開発が期待できるのかを具体的に示すことを目的としている。プロジェクトで開発を進めているシミュレーションプログラム及びプラットフォームの有用性については、既に学会、論文等の場において研究成果を発表し評価を得ているものと考えるが、それらの有用性を定量的に判断するために、ポリエチレン(高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン)を検証材料として、力学物性、熱物性、光学物性及び成形加工性について、目的とする精度内で予測可能かどうかの検証をおこなった。本研究に取り組むに当たり専任者(各 WG と兼務)を定め、そのメンバーを中心に取り組みを進めた。

①力学物性　：弾性率	相対精度 0.5～2.0 倍
②熱物性　　：融点	相対精度 0.79～1.3 倍
③光学物性　：光透過性	相対精度 0.63～1.6 倍
④成形加工性：伸長粘度、ずり粘度	相対精度 0.32～3.2 倍

以下に各項目について成果をまとめる。

2.4.2 研究の内容及び成果

2.4.2.1 弾性率予測

2.4.2.1.1 背景

ポリエチレン（以下 PE）はエチレンを重合した高分子であり、非常に単純な構成分子単位であるメチレンユニット-(CH_2)-からなる。しかし、重合過程での短鎖･長鎖分岐の挿入、分子量分布、また実際の成形過程では冷却固化条件や圧力その他により、結晶相と非晶相が交互に配置したラメラ構造などの複雑な高次構造を形成する。さらにマクロには 1～100μmオーダーの球晶が形成することが知られている。これら PE の物性は、重合条件、成形条件等によって一次構造や高次構造が大きく変化するため、制御するのは非常に難しい。物性の中で重要な因子である弾性率は、古くから高柳等[1]を初めとして、これまで多くの研究者が理論計算や実験などから求めているが、実験条件や計算モデルおよび計算条件によって、その値は異なることが知られている。本研究は、PE の結晶および非晶構造の弾性率を高機能材料設計プラットフォームで開発した計算エンジンを使用して精度良く予測することを目的としている。しかし、計算結果を検証するための基準となる PE の弾性率を決めることが難しいため、計算精度を評価するのは困難である。よって、計算結果を数多くの文献値と比較し、その範囲内に計算結果が入りうるかどうかを調べ、計算結果の妥当性を測ることにした。その為に今年度我々は、WG1 と共同で粗視化分子動力学エンジン COGNAC にて弾性率を計算する為の機能を開発した。そして実際に PE 結晶相および非晶相の弾性率をそれぞれ別々にモデル化して計算し、文献値と比較を試みた。

2.4.2.1.2 モデル及び計算手法

2.4.2.1.2.1 計算原理

(1) 弾性率の計算方法

一般的に材料が微小変形に対して線形弾性挙動を示す時、フックの法則（Hooke's Law）が成り立つことが知られている。フックの法則は(2.4.2.1-1)式で示される。

$$\sigma = C\varepsilon \qquad (2.4.2.1\text{-}1)$$

σ、εはそれぞれ応力テンソル、歪みテンソルであり、C は弾塑性応力－歪みマトリック

ス（elastic-plastic stress-strain matrix）とよばれる。3次元問題における対称性から、応力テンソル成分、歪みテンソル成分をそれぞれ以下のように書き直す。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \qquad (2.4.2.1\text{-}2)$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6/2 & \varepsilon_5/2 \\ \varepsilon_6/2 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4/2 \\ \varepsilon_5/2 & \varepsilon_4/2 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix} \qquad (2.4.2.1\text{-}3)$$

このとき材料がPE結晶のような直交異方性材料であれば、Cは9つの独立な材料定数を用いて以下のように書き表される。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \qquad (2.4.2.1\text{-}4)$$

非晶PEなど3次元的に等方材料の場合、Cは、2つの定数（Lame定数）λ、μを使って以下のように書き表される。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \qquad (2.4.2.1\text{-}5)$$

(2) 弾塑性応力－歪みマトリックスCの計算方法

Cの計算には、分子力学法および分子動力学法の二つの方法を用いた。

(a)分子力学法によるCの計算方法[2]

一般的にヘルムホルツの自由エネルギーAは、(2.4.2.1-14)式で書き表すことが出来る。

$$A = U - TS \qquad (2.4.2.1\text{-}14)$$

等温過程において材料が微少変形を起こす時、変形ε_iに伴うエントロピーSの変化を無視すると、自由エネルギーの変化量はポテンシャルエネルギーUの変化量に置き換えることが出来る。よって(2.4.2.1-1)式から

$$C_{ij} = \left.\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon_j}\right|_{T,\varepsilon_j} = \left.\frac{1}{V_0}\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right|_{T,\varepsilon_i,\varepsilon_j} = \left.\frac{1}{V_0}\frac{\partial^2 U_{min}^{pot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right|_{T,\varepsilon_i,\varepsilon_j} \qquad (2.4.2.1\text{-}15)$$

となり、(2.4.2.1-15)に従ってCの各成分を求めることが出来る。

(b)分子動力学法によるCの計算方法

Parrinello 等[3]によると、エンタルピー圧力一定（NPH）アンサンブルにてCは以下のように表せる。

$$C_{ij} = \frac{k_B T}{<V>} <\varepsilon_i \varepsilon_j>^{-1} \qquad (2.4.2.1\text{-}16)$$

ε_iは歪みテンソル、Vはシステムの体積、＜＞はアンサンブル平均である。格子座標系での scaling matrix　h=(a,b,c)を用いたシステム(r=h･s)において、歪みテンソルεは次のように表される。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}({}^t\mathbf{h}_0^{-1}({}^t\mathbf{h}\mathbf{h})\mathbf{h}_0^{-1} - \mathbf{1}) \qquad (2.4.2.1\text{-}17)$$

よって、hの熱ゆらぎによる変化から歪を見積もることで、Cを求めることが出来る。

2.4.2.1.2.2 モデル及び計算条件

PE 非晶相および結晶相は、以下のようにモデル化した。非晶相は炭素数 1000 の一本鎖を 3 次元周期境界等方セル中に生成した。結晶相は、C 軸方向に 20 炭素を持つ分子 18 本を PE 単結晶の単位格子(a=7.4Å,b=4.93Å,c=2.53Å, $\alpha=\beta=\gamma=90°$)の 3 × 3 × 1 0 倍した 3 次元周期境界セル中に平面ジグザグに発生させた。さらに、分子軸（c 軸）方向の周期境界において結合ポテンシャルを持つ無限鎖長モデルとした。それぞれ末端メチル基およびメチレンユニットを 1 レナードジョーンズ粒子とするユナイテッドアトム（UA）モデルを用いた。結合および非結合ポテンシャルは、次節 PE の融点予測で使用するポテンシャルとの整合性から桑島等[4]の開発したものを用いた。非晶相および結晶相は、最初に各温度（非晶 300K、結晶～100K）および圧力 1 気圧の下、温度圧力一定のアンサンブル（NPT）にて平衡状態を作成した。図 2.4.2.1-1 に作成した PE 結晶モデルおよび非晶モデル平衡構造の snapshot を示す。次に分子力学法でエネルギーを最小化させた構造を作成した。さらに各セルに±0.001、⊥0.002 の歪みをかけた時の最小エネルギーを計算し、C を計算した。また非晶相では、2 ns の分子動力学（圧力エンタルピー一定アンサンブル(NPH)）計算から C を求めた。

2.4.2.1.3 結果

(a) PE 結晶相の弾性率

PE 結晶相の各弾性定数および弾性率は、前述の方法によって作成した 4 サンプルの平均値から導出した。分子動力学法を用いて作成したモデル PE の結晶初期構造は、図 2.4.2.1-1 に示すように c 軸にのみ異方性を持つ六方晶に近い構造となった。これは、水素原子を省いた UA モデルを使用したためである。よって、弾性率は、軸対称異方性を考慮した計算式を用いて求めた。計算結果は、いくつかの文献値と比較した。表 2.4.2.1-1 に計算結果を示す。ここで異方性軸(c 軸)は、3 方向である。また表 2.4.2.1-2 に今回求めた弾性率の値および理論、実験などから求めたさまざまな文献値を示す。

表 2.4.2.1-1　PE 結晶相の各弾性定数（単位 GPa）

C_{11}	8.179	C_{23}	0.847
C_{22}	7.973	C_{13}	0.899
C_{33}	238.6	n	238.61
C_{44}	0.276	μ	0.241
C_{55}	0.205	m	2.142
C_{66}	2.142	ℓ	0.873
C_{12}	3.995	k	6.035

表 2.4.2.1-2 弾性率の計算結果と文献値との比較

	分子軸方向(c-axes)			分子軸直角方向(a,b-axes)		
	E_3 GPa	G_3 GPa	ν_3	E_1 GPa	G_1 GPa	ν_1
this work (MM)	238.5	0.241	0.072	6.323	2.142	0.476
Odajima[5] (calc.)	253		0.222*	7.12		0.284*
Tashiro[6] (calc.)	315		0.066*	7.73		0.37*
Boyd[7] (calc.)	340		0.069*	9.3		0.547*
Qian[8] (calc.)	244			5.13		
Palmo[9] (calc.)	303					
Janzen [10] (exp. empirical)	229		0.186*	3.48		0.754*
Heyer[11](exp.)				3.55**		
Tashiro[12](exp.)	234.9±12					
Nishio[13](exp.)				10.2***		

* ポアソン比は、[10]の文献値を用いて ν1、ν3 を平均値として求めた。
** E1 は(Ea+Eb)/2 で求めた。
*** 文献値は、(110)面の値である。

文献値は、理論計算[5][6][7][8][9]、経験的手法[10]、および実験[11][12][13]によるもので、それぞれ異なる計算条件、測定条件下で求められた。PE 結晶の標準的な弾性率は、これらを踏まえたかなり幅があるものとして考慮する必要がある。本計算結果による c 軸方向のヤング率 E_3 および c 軸に垂直方向のヤング率 E_1 は、ともに文献値の上下限内に収まった妥当な値となった。また同時にポアソン比も妥当な範囲内に収まっている。今回計算に使用した UA モデルおよび桑島等のポテンシャルでは、PE の正確な結晶構造を表すことは出来ないが、PE 結晶の分子軸方向および垂直方向の弾性率を求めるには十分な精度がある事が分かった。

(b) 非晶相の弾性率

PE 非晶相の各弾性定数および弾性率は、分子動力学法および分子力学法で求めたCからそれぞれ計算した。値はどちらも5サンプルの平均値である。弾性率は、等方材料を仮定した計算式を用いて求めた。表 2.4.2.1-3 および表 2.4.2.1-4 に分子力学法および分子動力学法による計算結果を示した。また表 2.4.2.1-5 に今回求めた弾性率の値および文献値を示した。

表 2.4.2.1-3　分子力学法(MM)から求めた各弾性定数(単位 GPa)

C_{11}	2.246	C_{12}	1.428
C_{22}	1.958	C_{23}	1.318
C_{33}	2.125	C_{13}	1.320
C_{44}	0.276	λ	1.468
C_{55}	0.316	μ	0.321
C_{66}	0.371		

表 2.4.2.1-4　分子動力学法(MD)から求めた各弾性定数(単位 GPa)

C_{11}	0.192	C_{12}	0.044
C_{22}	0.188	C_{23}	0.078
C_{33}	0.133	C_{13}	0.101
C_{44}	0.0187	λ	0.142
C_{55}	0.0166	μ	0.015
C_{66}	0.0083		

表 2.4.2.1-5 PE 非晶弾性率の計算結果と文献値との比較

	E GPa	G GPa	B GPa	ν
this work (MM)	0.906	0.321	1.682	0.410
this work (MD)	0.0423	0.0146	0.152	0.454
Janzen [14] (exp.)	0.0041	0.0014	2.8	0.4998
Philips[15] (exp.)	0.008			
Crist[16] (exp.)	0.01-0.3			
Morikami[17] (calc.)			～2	
Van Krevelen[18] (exp.)*	*0.2*	*0.07*	*3.3*	*0.49*

*文献値は、LDPE である。

分子力学法（MM）から求めたヤング率は、PE 結晶相並みに弾性率が大きい。これは、MM 計算結果が絶対零度（0K）での弾性率、つまり非晶 PE のガラス状態での弾性率を求めているためである。一方分子動力学（MD）計算結果において、弾性率が MM 計算と比較して一桁以上低下するのは計算系がガラス転移温度以上の温度（300K）であるため、熱ゆらぎが大きく柔らかくなることを意味している。

通常 PE は半結晶性高分子であるため、PE 非晶のみの弾性率を実験から求めることはかなり難しく、正確に測定した実験データもほとんど皆無である。よって本計算結果は、それぞれ理論計算および経験則によるフィッティングなどを行なった各文献値と比較した。文献値[14][15][16]は、実験値のヤング率を基に結晶非晶の二相モデルにおける混合則を用いてフィッティングしたり、結晶化度や密度を基に 0 外挿した時の値である。文献値[17]は、MD 計算によるガラス転移温度以上(300K)での体積弾性率であり、論文中では誤差精度が 0.5～1GPa であると述べている。また参考までに文献[18]に、結晶構造を含む低密度 PE の弾性率を示すが、ポアソン比 0.49 であることからこの材料はかなり低結晶化度での値と思われる。これらの文献値から非晶 PE の常温（約 300K）でのヤング率 E は、4.1MPa から 0.3GPa まで 2 桁程度の差があり、今回分子動力学法による計算結果はこの範囲に十分収まっている。同様にポアソン比も、妥当な範囲に収まった結果といえる。ずり弾性率 G は文献データが少なくここから比較することが出来ない。また分子動力学法を用いた体積弾性率 B は、等方材料を仮定した式(2.4.2.1-6)から求めると、文献値より一桁程低かった。

文献値において、例えばJanzen等の結果は、非晶相PEの弾性率を結晶混在下の弾性率及び結晶の体積分率から外挿して求めたものである。よって本計算系とモデルが異なり単純に値だけを比較することは出来ない。また、Morikami 等の体積弾性率の計算結果は、我々と計算に使用したポテンシャルが異なるために生じた結果と思われる。これら弾性率の定量性は、モデル、ポテンシャル、サンプル数などに大きく影響を及ぼすと思われる。以上のことから、本計算結果は少なくとも非晶PEのヤング率、ポアソン比について比較的精度良く予測できると言える。

参考文献

[1] M. Takayanagi, et. al., J. Polym. Sci., C, **5**,113(1964)
[2] D. N. Theodorou, et. al., Macromolecules, **19**, 139(1986)
[3] M. Parrinello, et. al., J. Chem. Phys., **76**, 2662(1982)
[4] M. Fukuda, et. al., J. Chem. Phys., **107**, 2149(1997)
[5] A. Odajima, et. al., J. Polym. Sci., C, **15**, 55(1966)
[6] K. Tashiro, et. al., Macromolecules, **11**, 914(1978)
[7] R. A. Sorensen, et. al., Macromolecules, **21**, 200(1988)
[8] C. Qian, et. al., Polym. Material Sci. Eng., **69**, 92(1993)
[9] K. Palmö, et. al,J. Polym. Sci., B, **34**, 37(1996)
[10] J. Janzen, Polym. Eng. Sci.,**32**, 1255(1992)
[11] D. Heyer, et. al., J. Polym. Sci., Phys. ed., **22**, 1515(1984)
[12] K. Tashiro, et. al., Macormole. Rapid Commun.,**17**, 633(1996)
[13] T. Nishino, et. al.,Polymer Preprint Japan, **48**,5,914,(1999)
[14] J. Janzen, Polym. Eng. Sci.,**32**, 1242(1992)
[15] P. J. Phillips, et. al.,**18**, 943(1978)
[16] B. Crist, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.,**30**,299(1989)
[17] K. Morikami, et. al., Koubunsi Ronbunshu, **53**, 852(1996)
[18] D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Third Edition, Elsevier Science B. V.,1997

2.4.2.2 融点予測

2.4.2.2.1 背景

汎用高分子材料として代表的なもののひとつであるポリエチレンについて、計算機シミュレーションからその融点を予測することを試みた。モデルとしてもっとも単純な粗視化モデルであるユナイテッドアトムモデルを用いた。まずユナイテッドアトムモデルと用いた

ポテンシャルがポリエチレンの平衡融点を再現できることを検証した。次に同じモデル、ポテンシャルを用いてアルカンの融点の鎖長依存性を再現できるか検証した。計算についてはWG-1で開発した汎用粗視化分子動力学エンジン“COGNAC”を用いた。　検証については計算値と理論値および実験値との比較を行って判断した。

2.4.2.2.2 モデル及び計算手法

(1) 平衡融点予測

粗視化モデル（ユナイテッドアトムモデル）を用いて計算を行った。ポテンシャルは、結合伸縮、結合変角、二面角の結合ポテンシャルに加えてレナードジョーンズタイプの非結合ポテンシャルを考慮したもので、そのパラメータについてはポリエチレン弾性率予測に使用したものと同じ桑島らが開発したものを用いた。1本のポリエチレン分子鎖は24CH_2ユニットからなり、分子の末端が周期境界を介して結合されているため末端部の無い無限鎖となっている。二面角を全てトランス配座で発生させたポリエチレン分子鎖を格子定数に従ってユニットセル内に配置させ、ポリエチレン結晶の格子定数を模擬するように各分子鎖を配置したものを初期構造として使用した。温度-圧力制御については、Loose-Coupling法によるNPTアンサンブルを使用し、単位セルの各辺の長さ及び各辺が成す角度についても制御できるアルゴリズム[1]を用いた。圧力については1気圧とした。設定温度324K（51℃）より1.5ns毎に12Kづつ昇温させた。タイムステップは2fsとした。各温度条件において、5000ステップ毎の温度や圧力等をモニターし、計算終了前の5000ステップ（10ps）の平均値をデータとして用いた。

(2) 融点の鎖長依存性予測

鎖長nを32、40、64としたアルカン分子に対する融点の計算を行った。これらの計算では、分子鎖の末端に対してもCH_2ユニットと同じ質量ならびにレナードジョーンズポテンシャルのパラメータを用いた。n=32の系では32本の分子を、n=40、64の系では18本の分子を導入した。平衡融点予測に使用したモデルと同じユナイテッドアトムモデルを用いた。ポテンシャルパラメータについても平衡融点予測に使用した桑島らが開発したも

のを用いた。温度-圧力制御についてはLoose-Coupling法によるNPTアンサンブルを使用し、圧力を1気圧とした。全てトランス配座で用意した分子を平行に配置させた系を初期構造として用い、250Kで1nsの計算を行なった。その後、0.5ns毎に10Kづつ昇温させた。

2.4.2.2.3 結果

(1) 平衡融点予測

図 2.4.2.2-1に密度の温度依存性を示す。横軸は温度（K）、縦軸は密度（g/cm^3）である。温度408Kより420Kに昇温させた時点で密度が急激に変化しており、この温度で系に何らかの変化があったことを示唆している。

また、図 2.4.2.2-2に結晶のc軸方向(図 2.4.2.2-3(a)参照)に相当する単位セル長と温度の関係を示す。324Kより408Kまでは温度に依存せずにほぼ一定であったが、密度の温度依存性（図 2.4.2.2-1）と対応して420K付近で急激に減少している。

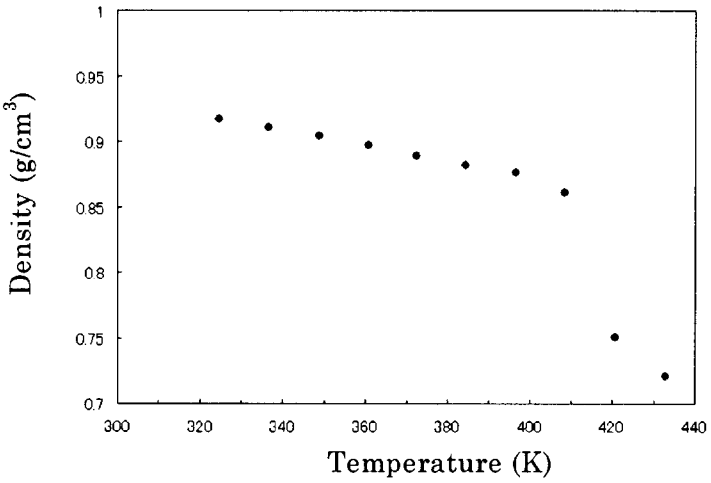


図 2.4.2.2-1 密度の温度依存性

(1) 球晶充填構造の発生

ポリエチレンなどの球晶構造を持つ高分子材料の結晶化過程を観察すると、結晶化温度を一定に保った場合、球晶は半径方向に一定速度で成長し、球晶同士が衝突して止まる。溶融体から球晶を成長させた場合の結晶化度は、球晶が占める体積割合に基づく形態結晶化度と、球晶中の構造を考えた真の結晶化度がある。ある時間 t における結晶化過程において球晶が全体積に占める形態結晶化度 X は球晶の核の数 N、半径 r の球晶の線成長速度 G(r=Gt)、および球晶同士の衝突などを考慮する事によって求める事ができる。このような式の事をアブラミの式と言い以下のように書ける[2]。

$$X = 1 - \exp\left\{-kt^n\right\} \qquad (2.4.2.3\text{-}1)$$

ここで、k は速度定数、n はアブラミ指数と呼ばれ、3 次元方向に成長する球晶の例では、時間ゼロで全ての核が生成する不均一核生成の場合、n=3、$k=(4\pi/3)NG^3$ の値を取り、核が N=It の形で時間とともに増加する均一核生成の場合、n=4、$k=(\pi/3)IG^3$ の値を取る。

光透過性シミュレータで要求されるものは、あるシミュレーションボックス内における球晶の充填構造であるため、ここではアブラミの式の条件に基づくモンテ・カルロシミュレーションによって 3 次元ボックス内に球晶を成長させ、その形態結晶化度が 100%となった時の領域分割情報を得る。

このシミュレーションによって得られる情報は任意の座標において占めている球晶の中心核の座標である。これによって、その座標における結晶子の配向を知る事ができる。そしてこれらの情報を用いて濁り度計算を行う。図 2.4.2.3-2 にその実行イメージを示す。入力データは結晶核の密度または発生頻度で、出力は任意の座標が属する球晶の種類とその核の座標である。物質定数として球晶の線成長速度、シミュレーションボックスの大きさが必要となる。

2.4.2.4 ずり粘度・伸長粘度予測

2.4.2.4.1 背景

WG1 を中心として、分子量分布や分岐構造からレオロジー特性を予測する VRLab と呼ばれるエンジン群の開発が進められている。その中にの一つにスリップリンクモデル(Slip link model)に基づき、高分子溶融体を多数の鎖の集まりとしてモデル化し、その運動を確率論的にシミュレーションする ReX がある。我々はこれまでポリスチレンを中心に、広く実験との比較・検討をおこないその有効性を検証してきた。今回、検証材料である直鎖状ポリエチレンを用い、ReX によるずり粘度、伸長粘度予測の妥当性の検証をおこなった。

2.4.2.4.2 モデル及び計算手法

シミュレーション結果からレオロジー特性を予測するためには、対象とする系に応じて応力スケール、時間スケールを決めなければならない[1]。応力スケール、時間スケールが決まれば、ReX を用いてシミュレーションをおこない、無次元の計算結果を、所定の温度、歪速度における値に変換することができる。

今回、応力スケール、時間スケールを以下のようにして決定した。

(1)応力スケール

実験の応力 σ はシミュレーションの応力 s と、プラトーモデュラス G_N を用いて、

$\sigma = (15/4)\, G_N \cdot s$ の関係がある。

(2)時間スケール

シミュレーションでは時間の単位を τ_e としていることから、シミュレーションのずり速度を g とすると、実験のずり速度 $\dot{\gamma}$ は、$\dot{\gamma} = g / \tau_e$ で表される。周波数 ω についても同様である。実験で得られた動的粘弾性測定の結果と、応力緩和のシミュレーションで得られる緩和弾性率のフーリエ変換から求めた損失弾性率、貯蔵弾性率の周波数依存性のプロファイルを比較することで、時間スケールを決定することができる。また、ずり粘度のずり速度依存性における比較などからも求めることが可能である。

2.4.3 結論

当初の予定通り、「弾性率」「融点」については COGNAC を用いて、「ずり粘度・伸長粘度」については ReX を用いて検証をおこなった。「光透過性」については、当初球晶サイズやその分布と光透過性との関係を、実験を介して経験的に関連付けることを想定し検討を進めていたが、MUFFIN の枠組みで新たなエンジンを構築し、球晶サイズやその分布から直接的に光透過性を予測する方向に方針を変更したため、現時点で具体的な検証をおこなう段階に到っていない。今後の検討課題とする。また複数のエンジンをズーミングによって連結し物性を予測する試みについては、AMUSE project を発足させ、ポリエチレンと並ぶ汎用的なポリオレフィンである、ポリプロピレン系材料を検証材料として検討に着手した(特別会計成果報告書参照)。

2.4.3.1 弾性率予測

ポリエチレン結晶相および非晶相の弾性率について、粗視化分子動力学エンジン COGNAC を用いて計算した。結晶相、非晶相とも計算結果は文献値の範囲内に収まることから、エンジンの検証という意味で、妥当な結果が得られた。

2.4.3.2 融点予測

ユナイテッドアトムモデルおよび桑島らの開発したポテンシャルパラメータを用いて、ポリエチレンの平衡融点とアルカンの鎖長依存性を精度良く再現できた。これは開発した汎用分子動力学エンジン COGNAC が本検証研究用途のシミュレーションソフトとして十分機能したことを示している。

2.4.3.3 光透過性予測

ポリエチレンの光透過性を予測するエンジンを開発するための定式化を行いプログラムの開発を行った。また、ポリエチレン材料内部の球晶成長による領域分割をおこなうアブラミ・エンジンを開発した。これらによりシミュレーションを行った空間の任意の座標が属している球晶の種類がわかり、その結果からその点における結晶子の配向を計

算し濁り度を計算する事ができた。

2.4.3.4 ずり粘度・伸長粘度予測

検証材料である直鎖状ポリエチレンを用い、ReX によるずり粘度、伸長粘度予測の妥当性の検証をおこなった。ずり粘度、伸長粘度とも、シミュレーションによる予測は目標とする精度内に十分入っており、シミュレーションは実験の結果を良好に予測できていると判断された。

2.4.4 今後の計画と課題

これまで述べた通り、光透過性を除いて数値的な目標はクリアし、ポリエチレンを検証材料にした開発中のエンジンの検証は果たしたと考える。今後の検討課題として以下の点をあげる。

2.4.4.1 弾性率予測

今回、弾性率、特に結晶相のヤング率およびポアソン比を精度良く求めることが出来た。ただしこれらの値は、計算するべきモデル構造、ポテンシャル、サンプリング数などに大きく影響されるため、最適な結果を得るためには注意を要する。非晶相の体積弾性率については、最初に述べたようにモデルの違いから計算、実験とも文献値にかなりばらつきがあるため、今回得られたヤング率の値はその範囲内であることを確認したが、精度を更に定量的に評価するのはかなり困難と思われる。

2.4.4.2 融点予測

今回、ポリエチレンの平衡融点を精度良く予測することができた。アルカンの融点の鎖長依存性については、もう少し広い範囲で実験値との一致を確認するため、鎖長 n の値を変化させた追加計算を行う予定である。

2.4.4.3 光透過性予測

開発した濁り度計算エンジンの計算精度やプログラムの動作の検証に注力する。また、求めた濁り度から光透過性や HAZE の値を算出し、実測された光透過性や内部 HAZE の値と比較し、その有効性を検証する。

2.4.4.4 ずり粘度・伸長粘度予測

WG1 の適用研究の一環として、長鎖分岐を持つポリエチレン系(単分散の star)についての拡張を検討する。

ポリエチレンは絡み合い点間分子量 M_e が相対的に小さく、計算時間の観点で、非常に取り扱いの難しい高分子である。直鎖状ポリエチレンであっても、現状、商業的にフィルムや中空成形に用いられる様なポリエチレンを、現状のエンジンを用いて、現実的な時間でミュレーションするためには、更なるハードウェアの進歩が必要である。

以下に WG4 の研究員名簿を示す

WG 4 （適用研究）　研究員名簿

ﾘｰﾀﾞｰ	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	吉田　元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	総括主席研究員（～平成 12 年 10 月 18 日）
研究員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	主席研究員
研究員	樹神　弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	福永　宏雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	森田　裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員（平成 12 年 4 月 1 日－7 月 31 日）
研究員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員（平成 13 年 1 月 1 日－3 月 31 日）

PE 物性予測　研究員名簿（平成 13 年 4 月 1 日－3 月 31 日）

研究員	小林　直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	澤　　史雄	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	庄司　達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	田﨑　弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

2.5 WG5（プラットフォーム）の研究成果

名古屋大学　大学院工学研究科　土井　正男
日本総合研究所　芝野　真次

2.5.1 はじめに

高機能材料設計解析においては、その理論的な実証を行う解析エンジンが非常に重要な存在であり、分子構造を起源とした熱伝導率、弾性定数などのグルーバルな性質の解明が計算化学分野での最も重要な課題である。しかし一般に解析エンジンで計算を行う場合、多くの入力データを作成する必要があり、さらには解析結果を評価するためには結果をいろいろと加工したり、グラフィカルに表示したりする必要がある。そのため現在の計算化学系解析エンジンでは本来の解析機能より、そうした入出力データを処理する機能のほうが、プログラムとして多くの部分を占めているというおかしな現象が見受けられる。またこのことが、違ったエンジン間で、同じ意味のデータをやり取りするのに、多くの時間と労力を要するという現象を生んでいる。

そこで、解析エンジンが物理・化学現象を解明するという本来の目的に専念し、データのチェック、結果の後処理、グラッフィク表示などのエンジンにとって重要ではあるが、２次的な機能でかつ多くのエンジンに共通する機能を一元的に有した解析エンジン用基本ユーティリティ群がますます重要となるという観点から、平成１１年度プラットフォームを作成し、プロトタイプ（機能評価版）としてリリースした。

リリースしたプラットフォーム（以後平成１１年度版プラットフォームという）は多くの機能を満載し、理想に満ちたものであったが、一方で開発工数などの関係で、荒削りでかなり不十分なものであったことも事実である。

そこで、本年度は平成１１年度版を運用することで明らかになった多くの問題点を洗い出し、初期の目的である多くのエンジンに共通する機能を一元的に有した解析エンジン用基本ユーティリティ群として、本来持つべき機能をより明確にするとともに、当初の目的である誰にとっても利用しやすいプラットフォームということに立ち返り、平成１１年度版の大幅な改良を行った。

2.5.2 平成１１年度プラットフォーム機能の考察

平成１１年度版プラットフォームの基本機能の概要は以下のものであった。

（1）将来のネットワーク分散環境を考えたクライアント・サーバー機構

（2）大量データを一元管理する統合データベース機構

（3）解析入出力データを表示する機構

（4）解析データの３次元表示機構

（5）解析データ統一表現構文(UDF)の機構

（6）フレッキシブルな解析後処理を支援するスクリプト言語(Python)機構

（7）エンジンの入出力をサポートするプログラムインターフェース機構

これらは平成１０年度、１１年度を通じて、多くの考察の上、プラットフォームが最小限持つべき機能であるという認識に達したものであり、その重要性は少しも変わっていない。

しかし、平成１０、１１年度の２ヵ年では、それら機能の処理速度とメモリー消費という問題が、十分考察できていなかった。そのため平成１１年度プラットフォームは非常に低速で、非常に大量のメモリーを消費するかなり不満の残るソフトウエアとなってしまった。そこで、平成１１年度版プラットフォームのこの問題を解決し、当初の目的を達成するために、以下に平成１１年度プラットフォームの各主要機能の問題点を述べる。

2.5.2.1 解析データ入出力

解析データは入力・出力データとも、解析データ統一表現構文(UDF)で記述されており、これはエンジン間でのデータの授受に必要不可欠であり、これは変えることのできない機構である。

しかし、一方で平成１１年度プラットフォームでは図 2.5.2.1-1 に示したように、すべてのデータは一旦データベースに格納され、プラットフォームはデータベースからデータを取得する機構を採用していた。

2.5.2.5 クライアント・サーバー機能

これまでに述べてきた機構に加え、ネットワーク上でのデータ転送も、速度を低減し、（クライアント側およびサーバー側で）メモリーを多重消費するという欠陥があることが明らかになった。

そこで、クライアント・サーバー機構が必要かについて、長時間に渡り、議論を進めたが、この機構も来年度再考するということで結論をみた。

2.5.3 新プラットフォーム

2.5.2 節で示したような議論と検証の末、本年度は以下に示す新プラットフォームを作成することとなった。

新プラットフォームの特徴は以下のとおりである。

（1）スタンドアロン利用を主体にした速度の大幅な向上

（2）データベースを廃し、完全なテキストベースの構成

（3）プログラムインターフェースの充実

（4）UDF 構文の拡張

（5）グラフィックライブラリの高速化と機能の充実

（6）内部構成の徹底的な見直しによる高速化

（7）データ編集機能の強化

（8）python ライブラリの強化

2.5.3.1 新プラットフォームの機能構成

すばやく手軽に、利用できるプラットフォームを目標に、新プラットフォームの機能を図 2.5.3.1-1 に示すような構成とした。

図中の各構成部分の機能を以下に概説する。

・GUI Editor/Browser (Launcher)

解析入出力データを表示・編集するときに用いる機能

・GUI Viewer/GNUPLOT(Launcher)

解析入出力データをグラッフィック表示するときに用いる機能

・Data Manager(Launcher) (来年度作成)

解析入出力データを一元管理するときに用いる機能

・Engine Manager (Launcher) (来年度作成)

解析中のエンジンとデータのやり取りを行うときに用いる機能

平成１１年度版（旧）と新機構を比較すると以下の表となる。

	旧	新	解説
データベース	使用	未使用	データ管理機構は簡易なものでよい
バイナリファイル	使用	未使用	ファイルのオフセット情報を別途作成
クライアント・サーバー	使用	未使用	計算途中のデータのやり取りは不必要ない 必要な場合は途中結果ファイルの ftp で対応

平成１１年度の構成と図 2.5.3.1-1 のような新構成にした理由を比較して以下にまとめる。

昨年データベースを採用理由

（1）利用者権限により、データの修正・追加・承認を区別するため

（2）多くの UDF ファイルの定義部を一元管理するため

データベースを利用したことによる問題点

（1）UDF テキストと別に同様の情報が DB に作成され、HDD で容量を消費

（2）DB とプラットフォームを同一のマシンで用いると重い

（3）サーバとの通信や UDF のパースに長時間必要で遅くなる。

今年度データベースを採用しない理由

（1）データはUDFテキストのまま利用し、デレクトリをストレージとして利用

（2）UDFファイルの基本情報（ヘッダ情報など）は別のファイルで管理可能

（3）データの書き込み時間の方がデータのパース時間より長い

2.5.3.2 新プラットフォームのパッケージ構造

2.5.3.1 節の構造を持つプラットフォームのクラス群（パッケージ）の構造を図 2.5.3.2-1 に示す。パッケージは、次の2種類に分別できる。

①インターフェースパッケージ

ユーザや解析プログラムなどのプラットフォーム外部とのインターフェースを提供するパッケージ群。GUI、プログラムインターフェース、コマンドインターフェースを提供するパッケージで構成される。

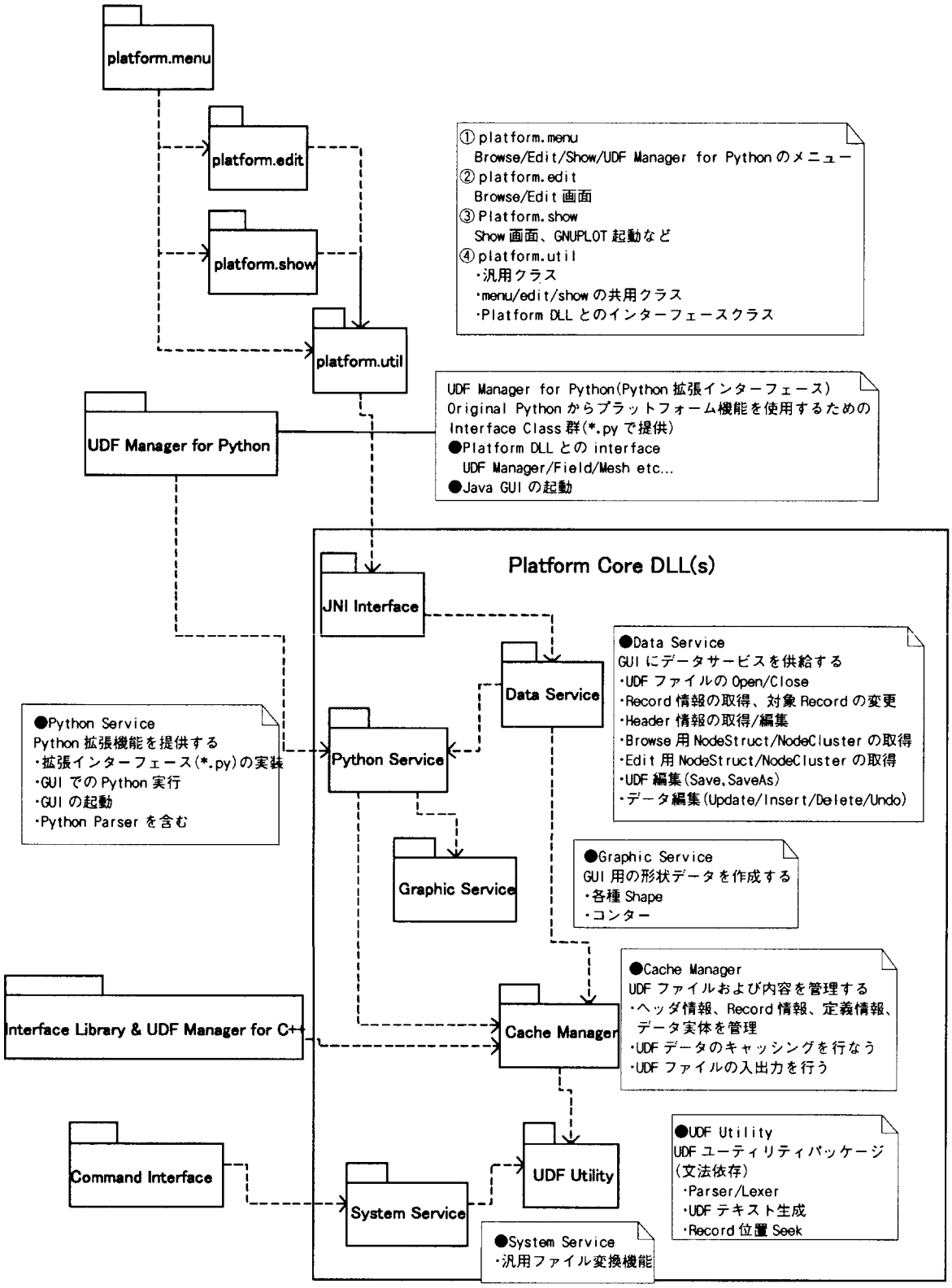
GUIパッケージは、複数OSでの動作を目的として、前年度と同様にJavaで構築している。クライアント・サーバー機能の廃止に伴い、RMI(Remote Method Invocation)による通信機能はもたない。

②コア・パッケージ

新プラットフォームが提供する各種サービスを提供するパッケージ群。UDFデータのキャッシング、GUI用データおよびグラフィックオブジェクトを提供するパッケージなどで構成される。

コア・パッケージは、データベースの廃止やパフォーマンス向上を目的として、本年度、全面的に再設計を実施している。

このように、新プラットフォームは、個々のサービスの実現と各種インターフェースが独立した構造をもっている。したがって、今後、プラットフォームが提供するサービスを追加する場合や、また、外部とのインターフェースの拡張などに際しても、非常に柔軟に対応可能な構造となっている。また、新プラットフォームの目的の1つであるパフォーマンス向上についても、コア・パッケージのパフォーマンス向上に伴い、すべてのインターフェースがその恩恵を受けることが可能な構造である。



（備考）release する DLL は1つにまとめる

図 2.5.3.2-1 新プラットフォームのパッケージ構成

2.5.3.3 データ編集機能

平成１１年度プラットフォームでのデータ編集機能は、Edit 画面での個々のデータ編集のみであったが、本年度は、次の機能追加を実施した。

①Python Script によるデータ編集

Python Script でデータ編集が行えるように、Python を拡張した。したがって、定型的なデータ編集作業は、Script を作成しておくことにより繰り返し簡便に実施できる。

また、Python により指定された UDF Path 以下のデータをまとめて取り扱うことも可能となっている。よって、大量のデータの Deep Copy などを行う場合でも、数行の Python Script によって行うことができる。

②Edit 画面での一括 Copy/Paste

Browse/Edit 画面で、複数データの範囲指定を行って Copy/Paste 操作が行えるように機能追加した。本機能により、配列データなどは簡便に編集できる。また、Excel などへの Paste も可能なので、データの加工もスムーズに実施できる。

③Sheet Class の導入

Python に Sheet Class を導入した。これを使用することで Python による UDF データの参照・編集結果を保持することが可能であり、さらに、ファイル出力、グラフ化などの２次加工も容易に実施できる。Sheet Class の詳細については、２次元グラフィックス機能の解説部分でその詳細を述べる。

このように、本年度は UDF データの一括編集や加工を目的とした改良を実施している。また、これ以外にも新プラットフォームの設計にそって表 2.5.3.3-1 に示す改良を行っている。

表 2.5.3.3-1　Browse/Edit 関連の改良

No	パッケージ	改良内容
1	menu	各単機能アプリケーションのランチャーを作成
2	−	メイン画面廃止およびBrowse,Edit,Showを個別アプリケーションに分割
3	−	JDK1.3への対応
4	util	RMI通信機能の廃止および新設計に伴うインターフェースの変更
5	browse/edit	UDFファイル操作関連メニューの追加
6	browse	auto refresh機能の追加
7	edit	record追加、削除およびrecod label編集機能の追加
8	browse/edit	シート部分の範囲選択機能。コピー・ペースト機能追加
9	browse/edit	Key,Index型への対応
10	browse/edit	Select,help,unit機能追加
11	browse/edit	配列データ取扱方法の改良などの高速化

2.5.3.4　グラッフィクス機能

（1）２次元グラフィックス機能

平成１１年度版プラットフォームでは３次元グラッフィックス表示の機能はあるが、２次元グラフ機能は存在しない。そこで、解析結果物性値等を２次元のグラフで表示するためフリーの高機能グラフソフトである Gnuplot を組み込み、高度なグラフ機能を付加した。

（2）３次元グラフィックス機能

Show 画面の３次元グラッフィックス表示に関して下記３点の変更を行い、高速化および消費メモリーの低減を図った。

・Java3D から GL4Java への変更

３次元グラッフィックス表示のためのグラフィックス API に Java3D を使用していたが、Java3D は階層型のオブジェクト仕様であるため、高機能であるが表示速度が遅く消費メモリーも多い。

そこで、Java3D を OpenGL Java binding である GL4Java に変更することにした。

これにより直接 Java から OpenGL の各種 API を呼べるので高速な表示が可能になり、しかも、消費メモリーの低減につながる。

・３次元グラッフィックス表示オブジェクトに関して表示分割数の設定変更機能

3次元グラッフィックス表示オブジェクト（SPHERE、ELLIPSOID、CYLINDER、DISK、ELLIPSE）に関して3D表示する際、表示分割数の設定変更を可能にし高速化と表示の品質を調整することを可能にした。

・非構造格子(UNSTRUCTURED MESH)での場のコンターや等値面の表示

非構造格子(UNSTRUCTURED MESH)での場のコンターや等値面の表示機能を追加した。

2.5.3.5 プログラムインターフェース

H11年度ではInterface Objectインタフェース（以下IObjectインタフェースと呼ぶ）のみのサポートであったが、H12年度では簡便に使用できるUDFManagerインタフェースを新規構築し、プラットフォームとのプログラムインタフェースを充実させた。

IObjectインタフェースクラスおよびUDFManagerインタフェースクラスは、（3）で述べる様にインタフェースクラス自動生成ツールでUDFファイル定義より自動生成することが可能になった。

図2.5.3.5-1にプログラムインタフェースのアーキテクチャを示す。

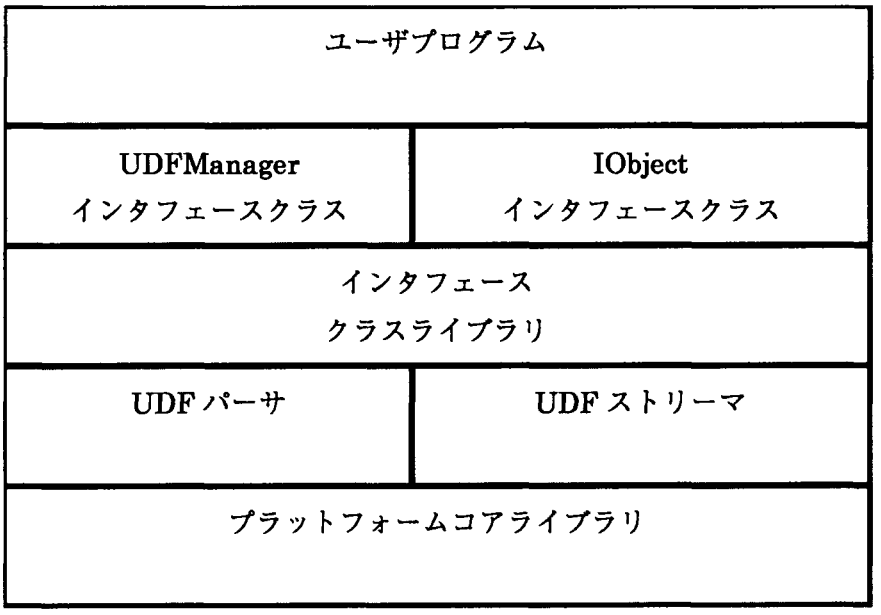


図2.5.3.5-1　　プログラムインタフェースライブラリのアーキテクチャ

また、解析エンジンで共通にもちいる UDF 構造に対し、キー及びインデックスを付けて、高速に参照できる共通 UDF サポート機能をインタフェースライブラリに追加した。

この機能の使用により、ズーミングなど複数の解析エンジン間で入出力するデータ構造の共有化を図ることができ、またキー・インデックス処理の基本的なプログラミングを行う必要がなくなっている。

（1）IObject インタフェース

IObject インタフェースは、オブジェクト指向技術に基づき個々の UDF オブジェクトをマッピングし、プログラム内で永続オブジェクトとして使用することができる。

このインタフェースは、解析エンジン本体のような構造の確定した UDF の入出力を、簡便かつ安全に行うことを目的としている。

H11 年度では、汎用性・拡張性の観点からクライアント・サーバ方式のシステム構築を行ったが、現実の解析エンジン開発では処理速度が最重要であることから、H12 年度ではスタンドアローン型アーキテクチャに全面移行し、処理速度およびメモリー効率を十分に向上させることができた。

表 2.5.3.5-1 に、処理速度およびメモリーの改善比較表を示す。

処理速度は、表 2.5.3.5-1 に示す通り約 20 倍の向上が行われた。

表 2.5.3.5-1 ライブラリ改善による速度・メモリ比較表

解析エンジン	使用ライブラリ	使用メモリ	速度
COGNAC3_0123 g++ 2.95.2	2000/5 リリース版	76MB	8min 11sec
COGNAC3_0126 VC++6.0	2001/1 ベータ版	66MB	24sec
	改善率	15%	約 20 倍

ハードウエア：Pentium3 500MHz, dual, Memory 512MB
OS：WindowsNT4.0+sp5
解析モデル： A20B20　x 175 mols total 7000 atoms
計測条件：データ読み込み速度...上記のモデルの結合情報、座標、速度を読み込み
　　エネルギーの一点計算をする時間

（2）UDFManager インタフェース

UDFManager インタフェースは、UDF ファイルの入出力操作を代行する管理クラスのみを提供しており、ファイルの入出力と同様な感覚で使用することができる。

このインタフェースは、構造検討中の UDF や簡単な構造の UDF ファイルを入出力でき、解析入力データ作成や解析結果の編集などに簡便に使用でき、プログラミング上の敷居を低くし、プラットフォームを普及させることを目的としている。

（3）インタフェースクラス自動生成ツール

H11 年度ではインタフェースクラスをユーザが記述する必要があり、エンジン開発者への負担が大きかった。

このため H12 年度では IObject インタフェース、UDFManager インタフェースを実装するユーザクラスを、UDF 定義より自動生成するツールを構築した。

これにより、解析エンジン本体や、周辺ユーティリティーの入出力プログラム部分を自動的に生成することができ、プログラム開発の工数が大幅に減少させることができた。

（4）UDF Manager for Python

Python のコマンドプロンプト画面から、直接ＵＤＦデータの操作コマンドを投入できる Python の拡張ライブラリセットを作成し、簡便にＵＤＦデータを扱えるようにした。Python のコマンドプロンプトに投入するコマンドは、前述の UDFManager にあるメソッドに準じるようにした。

UDFManager for Python は、平成１１年度のプラットフォームで使用していた Java クライアントで使用する Python と比較して、以下のような特徴がある。

①Java クライアントを起動しなくても使用できる。

②複数のＵＤＦファイルを同時に扱うことができ、異なるＵＤＦファイルのデータどうしの演算ができる。

2.5.3.6 UDF 構文

（1）KEY/INDEX 型及び KEY/INDEX 参照型の導入

平成１１年度のＵＤＦには、データ間の参照関係情報を扱うものとして汎用ポインタ型が用意されていた。ポインタ型は参照先を簡単にどこにでも指定できる点は便利であるが、指定するデータ量が増えると、結局可読性が落ちてしまう点や扱うデータ量が膨大になるなどという難点があった。

汎用ポインタ型に代わる参照関係として、今年度は KEY/INDEX 型をＵＤＦに取り入れた。KEY/INDEX 型のデータはクラス内に１つ定義することができ、そのクラスを参照するためのユニークな値を持つ。KEY 型は、string 型と同じデータ値を持ち、INDEX 型は、int 型と同じデータ値を持つ。

KEY/INDEX 型データがクラスに定義されているとき、そのクラスのデータを参照したいところで、KEY/INDEX 参照型のデータを定義する。

ＵＤＦの定義部において、KEY/INDEX 型の定義は以下のようにして行う。

```
[class] ClassNameWithKey:{
        otherData:OtherType     // クラス内の他のデータ
        keyValue:KEY            // KEY 型のデータ定義
        ....
}

data[]:{
        otherData:OtherType
        dataWithKey[]:ClassNameWithKey
}
```

KEY/INDEX 参照型の定義は、参照するクラス名を指定することによって以下の様にして行う。

```
[class] ClassNameReferKey:{
        otherData:OtherType     // クラス内の他のデータ
```

```
        keyValue:< ClassNameWithKey ,KEY>     // KEY 参照型のデータ定義
        ....
}
```

INDEX 型及び INDEX 参照型の定義も同様にして行える。

KEY/INDEX 型データのユニーク性のチェックは、プラットフォームへの解析データの取り込み時に行う。

KEY/INDEX 型の例を以下に示す。

```
class Vector3D: {                    // 3D ベクトル 型
    x:double                         // X 座標
    y:double                         // Y 座標
    z:double                         // Z 座標
};
class Vertex: {                      // 点のクラス
    id : INDEX
    position:Vector3D                // 座標
}
class Edge: {                        // 辺のクラス
    id : INDEX
    vertex[] :<Vertex,INDEX>     // 点の ID のリスト
}
class StructuredMesh: {        // 構造格子データ
    vertex[] : Vertex          // メッシュ点の位置ベクトルの配列
    edge[]   : Edge            // 辺要素のデータ配列
}
class PartialRegion:{                // 部分領域
                                     // （ユーザー定義のメッシュ要素の集合体） 型
    name       : KEY             // 集合の名前
    vertex[]  :<Vertex,INDEX>    // 点の ID のリスト
```

```
    edge[]     :<Edge,INDEX>       // 辺の ID のリスト
};
mesh:{
    data                : StructuredMesh   // 構造格子データ
    partial_region[] : PartialRegion      // 部分領域リスト
}
```

（2）単位

ＵＤＦで扱うデータに対して単位を設定し、物理量としての意味を持たせる機能を追加した。単位に関する機能の詳細は以下の通りである。

①UDF 及びプラットフォームにおいて、単位を扱う時は[単位名]というように単位名を[]で括る。

②基本的な単位はプラットフォームにあらかじめ内蔵されている。

長さ：[m]("meter"),[nm]("nano meter"),[mm]("milli meter"),[cm]("centi meter")
[km]("kilo meter)

質量：[ng]("nano gram"),[mg]("milli gram"),[g]("gram"),[kg]("kilogram"),
[t]("ton")

時間：[ps]("pico second"),[ns]("nano second"),[ms]("milli second"),
[s]("second"),[min]("minute"),[hour]("hour")

その他：[N]("newton"),[Pa]("pascal "),[J]("joule "),[A]("ampere"),[C]("coulomb")
[K]("kelvin"), [mol]("mol"),[cd]("candela"),[rad]("radian"),[sr]("steradian")

③基本的な単位を使って新しい単位を組み立てることができる。

単位を新しく定義する方法は以下のようになる。

```
¥begin{unit}
[new_unit1] = constant[built_in_unit]
[new_unit2] = [new_unit1* built_in_unit1^2]
¥end{unit}
```

④ＵＤＦ変数に対して単位を指定するのは、ＵＤＦ変数を定義する時に同時に行う。

¥begin{def}

dataname:datatype [*dataunit*]

¥end{def}

⑤ＵＤＦ変数に対して単位が設定されていると、プラットフォームのクライアント画面に使用している単位が表示される。単位を変更することによってデータの値が単位変換される。UDFManager（for Python）においても、単位付きのデータ値を扱うことができる。

2.5.4 新プラットフォーム機能概説

2.5.4.1 データ編集機能

Python Scriptによるデータ編集例を示す。

Python Scriptによるデータ編集例を示す。

（例１）基本データ編集機能

```
$Molecular_Attributes.Atom_Type[0].Name = "C"
$Molecular_Attributes.Atom_Type[1].Name = "H"
```

（例２）UDF Path指定による一括編集機能（Deep Copy）

```
mol = $Set_of_Molecules.molecule[10]
mol.Mol_ID = 12
$Set_of_Molecules.molecule[11] = mol
```

2.5.4.2 グラッフィクス機能

（１）２次元グラフィックス機能

UDFデータを２次元Plotするために、以下の機構を追加した。

１．Sheet classの追加

Pythonにシート作成操作用のSheet classを追加した。

Sheet classは、名前のとおり２次元データを管理するclassであり具体的には、次の操作が可能である。

2.5.4.3 エンジンインターフェース

（1）IObject インタフェース

表 2.5.4.3-1 に IObject インタフェースのメソッド一覧表を示す。

表 2.5.4.3-1 IObject インタフェースのメソッド一覧表

メソッド名	機能	備考
UDFObject (const char *name="")	コンストラクタ	
UDFObject (const UDFObject& other)	コンストラクタ	
~UDFObject()	デストラクタ	
virtual const char *GetName()	UDF シンボル名取得	
virtual void _Input (istream& is)	ストリーム入力スタブ	
virtual void _Output (ostream& os)	ストリーム出力スタブ	
virtual void _Input (UDFistream& is)	ストリーム入力スタブ	
virtual void _Output (UDFostream& os)	ストリーム出力スタブ	
UDF 基本オブジェクトマッピング		
UDFshort:: UDFshort	UDFshort 型	short へバインド
UDFint:: UDFint	UDFint 型	int へバインド
UDFlong:: UDFlong	UDFlong 型	long へバインド
UDFfloat:: UDFfloat	UDFfloat 型	float へバインド
UDFsingle:: UDFsingle	UDFsingle 型	float へバインド
UDFdouble:: UDFdouble	UDFdouble 型	double へバインド
UDFstring:: UDFstring (const char *name="", char *val="")	UDFstring 型	
string UDFstring:: GetValue()	string データ取得	
operator UDFstring:: string()	型変換演算子	
void UDFstring:: SetValue(string val)	string 値設定	
template <class T>class UDFarray:: UDFarray (const char *name="")	UDFarray 型	
size_t UDFarray::size()	STL::<list>同名メソッド	
size_t max_ UDFarray::size()	同上	
void UDFarray::push_back(T & x)	同上	
void UDFarray::clear()	同上	
void UDFarray::pop_back()	同上	

void UDFarray::reserve(size_t n)	STL:: <vector>同名メソッド	
size_t UDFarray::capacity()	同上	
T & UDFarray::operator[](size_t pos)	同上	
const T & UDFarray::operator[](size_t pos)	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::begin()	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::end()	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::rbegin()	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::rend()	同上	
void UDFarray::resize(size_t n, T x = T())	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::erase (vector<T>::iterator it)	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::erase (vector<T>::iterator first, vector<T>::iterator last)	同上	
void UDFarray::assign(vector<T>::const_iterator first, vector<T>::const_iterator last)	同上	
void UDFarray::assign(size_t n, const T& x = T())	同上	
vector<T>::iterator UDFarray::insert (vector<T>::iterator it, const T& x = T())	同上	
void UDFarray::insert (vector<T>::iterator it, size_t n, const T& x)	同上	
void UDFarray::insert (vector<T>::iterator it, vector<T>::const_iterator first, vector<T>::const_iterator last)	同上	
比較演算子		
bool operator== (const UDFObject& x, const UDFObject& y)	等値比較演算子	
bool operator< (const UDFObject& x, const UDFObject& y)	大小比較演算子	
入出力オペレータ		
istream& operator >> (istream& is, UDFObject& object)	テキスト入力ストリーム演算子	
ostream& operator << (ostream& os, UDFObject& object)	テキスト出力ストリーム演算子	
UDFistream& operator >> (UDFistream& is, UDFObject& object)	UDF 入力ストリーム演算子	
UDFostream& operator << (UDFostream& os, UDFObject& object)	UDF 出力ストリーム演算子	

（2）UDFManager インタフェース

表 2.5.4.3-2 に UDFManager インタフェースのメソッド一覧表を示す。

表 2.5.4.3-2　UDFManager インタフェースのメソッド一覧表

メソッド名	機能	備考
UDFManager (const string &udfname, int mode = READ)	コンストラクタ	
~UDFManager()	デストラクタ	
例外処理関連		
UDFManager:: ObjectNotFoundException	該当データが見つからない	
UDFManager:: SymbolNotFoundException	指定シンボルが見つからない	
UDFManager:: SymbolNotDeterminedException	指定シンボルを決定できない	
UDFManager:: KeyNotFoundException	キーが見つからない	
UDFManager:: IndexNotFoundException	インデックスが見つからない	
UDFManager::ParseException	UDF パースエラー	
UDFManager::FileIOException	指定 UDF ファイルの IO エラー（オープンエラーも含む）	
UDFManager::SystemException	ライブラリ内の未定義エラー	
UDFManager:: NotImplementedException	未実装機能を呼び出した	
レコード処理関連		
size_t totalRecord()	レコード数を取得	
bool jump (size_t record_no)	指定レコードへ移動	
bool jump (const string &record_name)	指定レコードへ移動	
bool nextRecord()	次レコードへ移動	
const string newRecord (const string prefix)	新レコードを作成	
bool write ()	全レコードデータを UDF 形式でファイル出力	
シンボル処理関連		
bool seek (const string &location)	指定シンボル位置へ移動	
const string tell()	現在シンボル位置を取得	
const string tell (const string& location, const INDEX& index=INDEX());	指定シンボル位置を取得	
string type()	現在シンボルタイプを取得	
bool next()	次データへ移動	
size_t size()	現在シンボルの配列要素数を取得	
size_t size(const string &location)	指定シンボルの配列要素数を取得	
size_t size(const string &location, const INDEX & index=INDEX())	指定シンボル・INDEX の配列要素数を取得	
データ取得関連		
bool get(const string &location, short &value, const INDEX & index=INDEX())	指定シンボルのデータを取得	
bool get(const string &location, int &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool get(const string &location, long &value,	同上	

const INDEX & index=INDEX())		
bool get(const string &location, float &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool get(const string &location, double &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool get(const string &location, string &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<short> &array, const INDEX & index=INDEX())	指定シンボルのデータ配列を取得	
bool getArray(const string &location, vector<short> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<int> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<long> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<float> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<double> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool getArray(const string &location, vector<string> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
short shortValue(const string &location)	指定シンボルのデータを取得	
int intValue(const string &location)	同上	
long longValue(const string &location)	同上	
float floatValue(const string &location)	同上	
double doubleValue(const string &location)	同上	
string stringValue (const string &location)	同上	
vector<short> & shortArray (const string &location)	同上	
vector<int> & intArray (const string &location)	同上	
vector<long> & longArray (const string &location)	指定シンボルのデータ配列を取得	
vector<float> & floatArray (const string &location)	同上	
vector<double> & doubleArray (const string &location)	同上	
vector<string> &stringArray (const string &location)	同上	
データ設定関連		
bool put (const string &location, short &value, const	指定シンボル・INDEX のデータを設定	

INDEX & index=INDEX())		
bool put (const string &location, int &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool put (const string &location, long &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool put (const string &location, float &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool put (const string &location, double &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool put (const string &location, string &value, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<short> &array, const INDEX & index=INDEX())	指定シンボル・INDEX のデータ配列を設定	
bool putArray (const string &location, vector<short> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<int> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<long> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<float> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<double> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
bool putArray (const string &location, vector<string> &array, const INDEX & index=INDEX())	同上	
キー・インデックス関連		
vector<string> getKeyClass(string UDFClassName);	指定キーの一覧を返す	
vector<int> getIDList(string UDFClassName);	指定インデックスの一覧を返す	
Location getLocation(string UDFClassName, string key);	指定クラスで使用されているキーの指すシンボルロケーションを返す	
Location getLocation(string UDFClassName, int id);	指定クラスで使用されているインデックスのシンボルロケーションを返す	

（3）インタフェースクラス自動生成ツール

図 2.5.4.3-1 に、インタフェースクラス自動生成処理の流れを示す。

エンジン開発者は図 2.5.4.3-1 における「UDF 定義ファイル」と「クラスヘッダ生成スクリプト」および「ユーザプログラムソース」を記述する。「クラスヘッダ生成スクリプト」とは、インタフェースクラスをユーザ定義クラスにマッピングするための指示であり、これにより指示されたインタフェースクラスの替わりにユーザ定義クラス（図の例では Vector3d）が直接使用される。この機能により、データの詰め替え操作が不要になり既存のライブラリを使用することが容易になっている。

クラスヘッダ生成テンプレートは IObject インタフェースおよび UDFManager インタフェース用に準備されている基本テンプレートであり、エンジン開発者は変更する必要は無い。

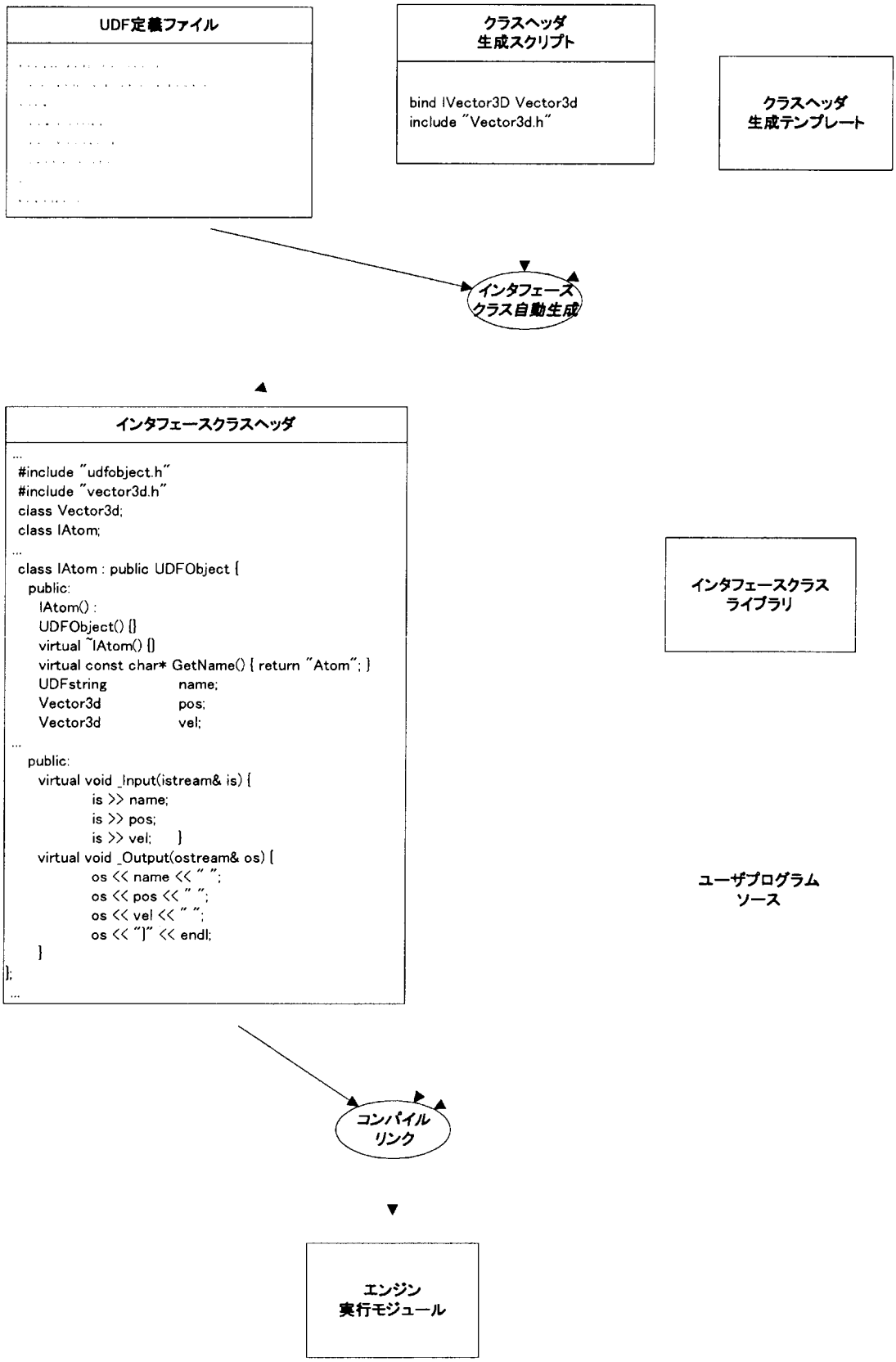


図 2.5.4.3-1 インタフェースクラス自動生成処理

（4）UDF Manager for Python

UDFManager for Python のメソッド一覧を表２．５．４．３－３に示す。Python スクリプト例は下記のようになる。

（スクリプト例）

```
from UDFManager import *
zz = UDFManager('simple_test_16x16x16_out.key')
zz.totalRecord()
zz. nextRecord()
yy=zz.getIDList('Vertex')
print zz.getLocation('Vertex',1)
zz.put(989.7,"field.volume_fraction_field[].value[]",[0,0])
zz.write()
print zz.getArray("field.volume_fraction_field[].value[]",[0,0])
```

表　2.5.4.3-3　UDFManager for Python のメソッド一覧

メソッド名	機能
UDFManager(udffilename)	コンストラクター。指定されたＵＤＦをオープンする。
totalRecord()	ＵＤＦの総レコード数を返す。
jump(record_no_or_label)	指定されたレコード数またレコードラベルに移動する。 移動できればそのレコード数、できなければ None を返す。
nextRecord()	次のレコードに移動する。 移動できればそのレコード番号、できなければ None を返す。
newRecord(label="")	新規レコードを作成し、レコードの名前を返す。 できなければ、None を返す。 対象とするレコードは、新規レコードに移動する。
seek(location)	指定された location 及び index 位置に移動する。
tell()	現在の location を返す。
type(location="")	現在の location のＵＤＦデータ型を文字列で返す。
size(location="")	指定された location のデータが配列であれば、その

	要素数を返す。 スカラーでデータがあるときは、1 を返す。location の指定が間違っているときは None を返す。
get(location="", unit="")	指定された location のＵＤＦデータを返す。データが存在しなければ、None を返す。 index をリストで渡すことはできない。location 文字列に配列インデックスを含めて指定する。
getArray(location="",unit="")	指定された location のＵＤＦ配列データを返す。データが存在しなければ、None を返す。 location に指定した配列次元が index に指定した配列インデックスの個数より多いとき は、配列データをリストで返す。
put(value,location="",unit="")	指定された location にデータをセットする。
putArray(value_list,location="",unit="")	指定された location にデータリストをセットする。Location はデータをセットする先頭位置を示す。
erase(location="")	指定された location のデータを削除する。削除に成功した時はゼロを返し、失敗した時は None を返す。
unit(location="")	指定された location のＵＤＦデータの単位を返す。単位が設定されていない時は None を返す。
getUnit(unit_name,to_unit)	unit_name の 1 単位を、to_unit に変換したときの値を返す。 できなければ、None を返す。
setUnit(unit_name,unit_expression)	unit_name 単位に、計算式 unit_expression をセットする。
write(udfname)	それまでに、セットしたデータをファイルに書き込む。
getIDList(class_name)	class_name クラスの指定に使われた INDEX データをリスト（オブジェクト）で返す。
getKeyList(class_name)	class_name クラスの指定に使われた KEY データをリスト（オブジェクト）で返す。
getLocation(class_name,key_or_index)	指定されたクラスで、KEY/INDEX 値（リスト）を持つ Location（リスト）を返す。
getProjectNmae() getEngineName() getEngineVersion() getComment()	ＵＤＦヘッダー情報を取得する。
setProjectNmae(project) setEngineName(engine) setEngineVersion(version) setComment(comment)	ＵＤＦヘッダー情報を設定する。

メソッドの引数の location は、(1)配列インデックスを含むデータ名文字列、(2)配列インデックスを含まないデータ名文字列と配列インデックスリストの組、または(3)Location クラスオブジェクトか LocationList クラスオブジェクトである。

2.5.5 今後の計画と課題

以上のように、平成１１年度版プラットフォームの諸機能を速度とメモリー使用量の観点から、大幅に見直し、新プラットフォームの構造を作成したが、新プラットフォームはその基本構造が出来上がったに過ぎず、今後これらに利用者の利便性を考えた多くの機能を付加していく予定である。

WG5（プラットフォーム） 研究員名簿

ﾘｰﾀﾞｰ	土井 正男	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	教授
委 員	川勝 年洋	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助教授
委 員	谷口 貴志	名古屋大学 大学院工学研究科 計算理工学専攻	助手
委 員	滝本 淳一	山形大学 工学部 機能高分子工学科	助教授
研究員	吉田 元二	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	統括主席研究員
			（～平成 12 年 10 月 18 日）
研究員	五十嵐孝司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	首席研究員
研究員	青柳 岳司	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	浦下 真治*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	樹神 弘也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	小林 直樹	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	佐々木 誠*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	澤 史雄*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	庄司 達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	田﨑 弘恭	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	野田 昌宏*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 12 年 8 月 1 日～)
研究員 分科会 ﾘｰﾀﾞｰ	福永 宏雄*	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	本田 隆	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
研究員	森田 裕史	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(～平成 12 年 7 月 31 日)
研究員	山上 達也	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員

研究員	横溝　勝行	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	研究員
			(平成 13 年 1 月 1 日～)
研究員	黒田　明義	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員
研究員	阮　俊人	(財)化学技術戦略推進機構 研究開発事業部	嘱託研究員

第３章　再委託先の研究成果

3.1 山形大学工学部の研究成果

山形大学工学部機能高分子工学科　小山清人

3.1.1 はじめに

シミュレーションにより現実的な材料設計を行うためには、１）加工、使用する段階で材料がさらされる様々な条件下（高圧下、高温下、流動下など）での物性の基礎的な理解、２）シミュレーションへの入力パラメーターとしての物性データベースの構築、３）シミュレーションの動作チェックのための典型的・極限的な実験、が必要である。本研究ではこのような意識に立って、以下を目的としている。

(1) 流動下での高分子結晶化挙動の計測

(2) 高圧下での基礎物性の計測

(3) 複雑な構造を有する材料のレオロジーの計測

3.1.2 研究の内容及び成果

(1) 流動下での高分子結晶化挙動の計測

結晶性高分子材料にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなど多く用いられている材料も多く含まれている。この材料は成形加工時には結晶と非晶の混合系となるために、ポリスチレンなどの非晶性の材料に比べて挙動の予測が難しい。さらに、成形加工時の流動により、分子配向が起こり、それによる結晶化（流動誘起結晶化）が起こることが知られている。このことが結晶性材料の挙動予測をさらに難しいものにしている。このような現象は一般の成形加工で広く観察される現象である。現状では現場の勘と経験で結晶化の制御が行われているが、結晶化は最終製品の仕上がりや強度に強く影響することから、シミュレーションでの予測を用いた工程の最適化が求められている。

本研究では平成１０年度に、できるだけ成形加工条件に近い状態で結晶化挙動を調べ、結晶・非晶系の物性評価手法を検討するため、粘弾性測定装置を改造し、粘弾性だけでなく結晶化発熱挙動をも同時に計測する装置（ＳＦＴＲ）の開発を行った。本年度はＳＦＴＲを用いて、市販されているアイソタクチックポリプロピレンのせん断誘起結晶化

Avrami 式によるセミマクロな記述はマクロな CAE などにきわめて有効である。しかし、結晶化のダイナミクスの本質を調べ、最終的な製品の強度を予測しようとすれば、結晶化モルフォロジーの進展をメゾスケールであらわに取り扱う必要がある。この点で、シミュレーションエンジンとして開発が進んでいる平均場ダイナミクスの手法による結晶-非晶界面での高分子のコンフィギュレーションの可視化は非常に有効であり、期待が高い。

(2) 高圧下での基礎物性の計測

高分子材料を成形加工する際には必ず高圧の過程を経る。従って高圧下での高分子の物性を知ることがシミュレーションにとっても重要であるが、高圧下での物性計測はこれまであまり行われてきていない。

我々は平成１０年度に、PVT 装置に超音波トランスデューサーを組み込んだ装置を開発し、超音波の音速からポアソン比とヤング率を測定するシステムを構築した。本年度は、ＰＶＴ装置を改良して制御された温度と圧力の下でせん断をかけられる装置（ＳＦＰＶＴ）を開発した。これにより、通常のレオメーターに比べてさらに実際の成形加工条件に近い条件下での材料の挙動を調べることができるようになる。

図 3.1.2-4 にＳＦＰＶＴ装置の概念図を示す。通常の PVT 測定装置の計測セル部分を改良、下部のロッドを回転させるようにした。これにより一定圧力、

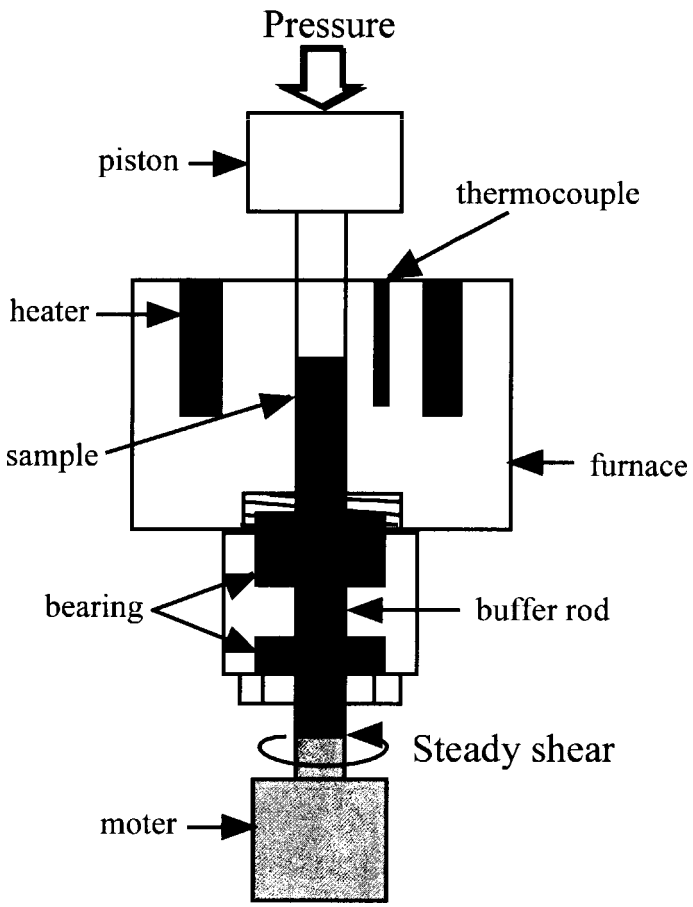


図 3.1.2-4　圧力下せん断印加装置（ＳＦＰＶＴ）の概念図

構造と反応が進行する系のレオロジー理論は未発達であり、今後の展開が期待される。

3.1.3 結論

(1) 流動下での高分子結晶化挙動の計測

流動下での結晶化挙動を顕微鏡下で直接観察できる装置の開発に成功した。

(2) 高圧下での基礎物性の計測

高圧下でせん断をかけられる装置ＳＦＰＶＴの開発を行った。

(3) 複雑な構造を有する材料のレオロジーの計測

SBS 系のレオロジー計測を行い、相構造や進行する架橋と非線形レオロジーとの関係を調べた。

3.1.4 今後の計画と課題

(1) 流動下での高分子結晶化挙動の計測

粘度・発熱同時測定装置によるデータ収集を進め、精度の向上も図っていく。さらに昨年度開発したモルフォロジー直接観察装置と相補的な研究を進め、メゾスコピックなレベルでの結晶化メカニズムの解明に取り組む。併せて、様々なサンプル、種々の条件下における測定を行い、シミュレーションのための基礎データベース構築を行う。

(2) 高圧下での基礎物性の計測

これまで行ってきている高分子のポアソン比、ヤング率の圧力依存性については、データが蓄積されてきている。今後は今回開発を行ったせん断ＰＶＴを用いて圧力、流動と過冷却度が相転移挙動に及ぼす影響について定量化していく。

3.2 東京大学大学院新領域創成科学研究科の研究成果

東京大学大学院新領域創成科学研究科　伊藤 耕三

3.2.1 はじめに

高分子系の特徴は、大きな分子内自由度により、複雑な分子内・分子間相互作用が生じ、高次構造あるいは階層構造が自己組織化される点にある。このような高分子のナノスケールでの凝集構造とその物性は、巨視的物性にも重大な影響を与える。今年度は、ナノ構造を有する新規な材料として図 3.2.1-1 のようなポリロタキサンゲルの合成に成功した。ポリロタキサンゲルは、物理ゲルにも化学ゲルにも分類されないまったく新しい種類のゲルであり、従来のゲルにない優れた特性を有する。

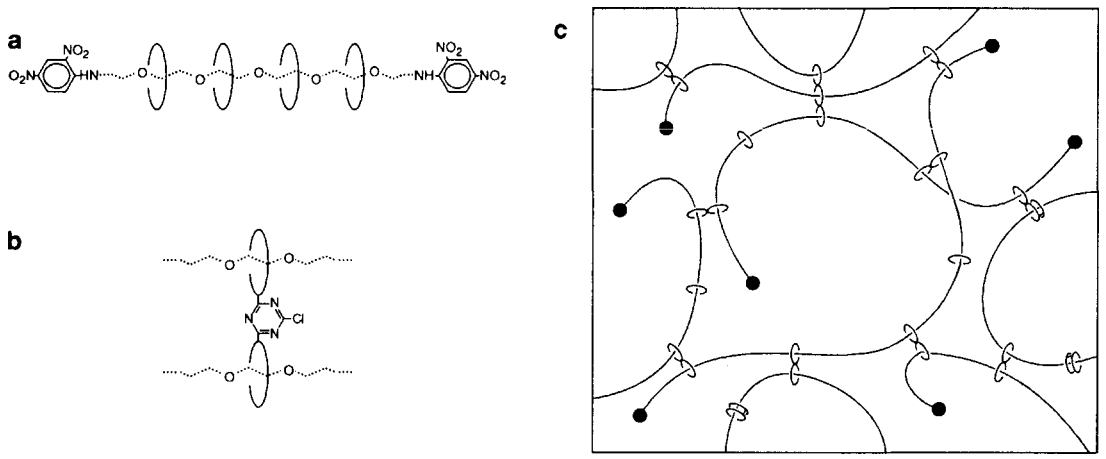


図 3.2.1-1 (a) α-シクロデキストリンとポリエチレングリコールからなるポリロタキサン (b) トポロジカルな架橋点「8の字架橋点」 (c) ポリロタキサンゲルのイメージ図

3.2.2 研究の内容及び成果

(1)ポリロタキサンゲルの合成法

本研究では、シクロデキストリンが疎に包接したポリロタキサンを得るために、分子量2万のポリエチレングリコールを用いた。一般に大分子量のポリエチレングリコールはシクロデキストリンと充填率の低い、不完全な包接錯体を形成することが知られている。この包接錯体の両端にかさ高い置換基を修飾すると、疎に包接したポリロタキサンが得られるわけである。ポリロタキサンの合成は以下のように行った。分子量2万のポリエチレ

ングリコール（0.9g）とα-シクロデキストリン（3.6g）を水（30ml）に80℃で10分間かけて溶解する。この溶液を冷蔵庫中5℃で12時間放置し、錯体を形成させ、白色でペースト状の疑ポリロタキサンを得る。この生成物を真空下50℃で12時間かけて乾燥する。乾燥した錯体を乳鉢で細かく粉砕してから、ジメチルホルムアミド10mlに2,4-ジニトロフルオロベンゼン2.4mlを混合した溶液を滴下する。錯体は溶液に完全には溶解しない状態でキャップ反応が進行する。この反応混合物にジメチルスルホキシド50mlを追加して完全に溶解させる。この溶液を高速攪拌した0.1%塩化ナトリウム水溶液800ml中に滴下すると黄色い生成物が析出する。精製のためさらに2回、DMSOに溶かしてから0.1%塩化ナトリウム水溶液中で析出する。さらに水とメタノールで各2回ずつ洗浄してから乾燥し、ポリロタキサン1.25gを得た。

ポリロタキサンの平均分子量は^{1}H NMRと紫外線吸収スペクトルによって見積もった結果、共に一致し82,000を示した。これは一本のPEGに64個のシクロデキストリンが包接していることを示している。一本のPEGには最大230個のシクロデキストリンが包接可能なので、このロタキサン中のPEGモノマーの約72%はむき出しになっていると考えられる。このポリロタキサンの軸であるPEGには化学的に活性な基が残っていないのに対して、シクロデキストリン上には合計で1,000個以上の水酸基があることは注目に値する。

このポリロタキサン(100 mg)を1N NaOH(0.5 ml)に5℃で溶解する。α-ＣＤの水酸基はこの強塩基条件でイオン化するため、ポリロタキサン中の隣接ＣＤ間には強い斥力がはたらくと考えられる。この溶液に、水酸基間の架橋剤である塩化シアヌル(35 mg)を1 N NaOH(0.5 ml)に溶かした溶液を混合して、ゲル化反応を開始する。室温で3時間後、透明で黄色いゲルの精製を確認した。

(2)ポリロタキサンゲルの物性

次にポリロタキサンゲルの化学構造を調べるためＭＮＲを測定した。図 **3.2.2-1** にDMSO-d_6 中での(a)粗なポリロタキサンと(b)超音波破砕機(Sonifier Cell Disruptor 200, Branson Sonic Power Co.)で破砕したポリロタキサンゲルの 400 MHz ^{1}H NMR スペクトルを示す。ケミカルシフトのリファレンスは DMSO (d 2.50)を用いた。ポリロタキサンゲル中のシクロデキストリンの全てのピークがポリロタキサンのものに比べてブロードに広がっており、シクロデキストリンが重合して大分子量になっていることが分かる。ゲル化に伴ってC-2水酸基に起因するピークは減少し、C-3に起因する水酸基のピークが3つに分

裂している。この結果は塩化シアヌルが主にC-2水酸基と反応を起こしてシクロデキストリンの環が歪んだためだと考えられる。このゲルは水溶液において1年以上安定に存在することが出来る。

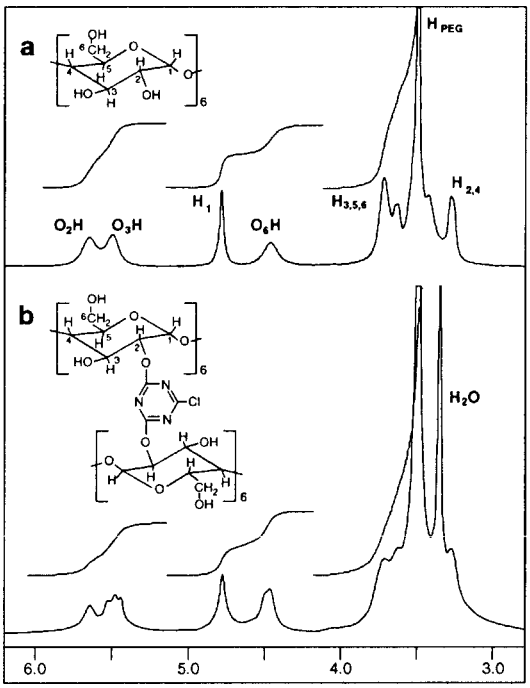


図 3.2.2-1 (a)ポリロタキサンと(b)DMSO 中で膨潤したポリロタキサンゲルの 400-MHz ^{1}H NMR スペクトル

ポリロタキサンゲル中においてPEGがトポロジカルに拘束されている効果を検証するために、PEG-DNB_2とα-CDをポリロタキサンと同じ組成で混合した試料を用意し、前述と同様のゲル化反応を試みた。その結果、ゲル化は確認できず、ポリロタキサンゲルにおいてPEGのトポロジカルな拘束が必要不可欠であることが確認された。

もし、ポリロタキサンゲル中のトポロジカルな拘束が失われればゲルは液化するはずである。そこでポリロタキサンゲルを強塩基条件（1 N NaOH）に浸して50℃に加熱することによりPEGの両端にキャップされているジニトロフェニル基を除去した。その結果、7時間後にゲルの液化を確認した。このことから、トポロジカルな拘束が失われるとPEG鎖が形成していたネットワークが崩壊することが確認された。さらに、この液化したゲルをSephadex G-25で分離し、ＲＩおよび紫外吸収を測定したところ、PEGとPEG-DNB_2の混

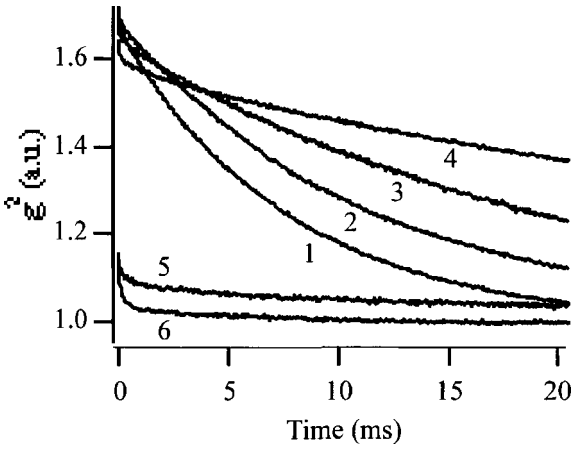


図 3.2.2-3 準弾性光散乱法によるポリロタキサンゲルの相関関数

500 Pa と 10 Pa であり周波数にほとんど依存しない。この結果は、ポリロタキサンゲルが比較的柔らかく、粘性が低いこと、そして測定周波数の範囲では力学モデルとしてはフォークトモデルを適用することが出来ることを示している。このポリロタキサンゲルを 0.9%塩化ナトリウム水溶液に浸すと、弾性は 4 倍の 2,000 Pa、粘性は 16 倍の 160 Pa に急激に増大する。これはポリロタキサンゲルの 8 の字架橋点が塩によって微小な凝集体を形成し、ポリマーを自由に通す機能を失ってゲルが固くなると共に高分子が動くときの摩擦が大きくなったためと考えられる。

(3) 滑車効果

図 3.2.2-4 は化学ゲルとポリロタキサンゲルを伸張したときの様子を模式的に表した図である。化学ゲルではランダムな架橋が固定されるためポリマー長に不均一な分布が生じる。そのため外部からの張力が短いポリマーに集中するため、全ポリマー強度の総和よりはるかに弱い力で破壊する。

一方、ポリロタキサンゲルに含まれる線状高分子は、滑車のように振る舞う 8 の字架橋点を自由に通り抜けることでゲル内部の構造および応力の不均一性を分散すると考えられる。我々はこの効果を「滑車効果」と呼ぶ。この効果はポリロタキサンゲルの特性と密接に関連していると考えられる。

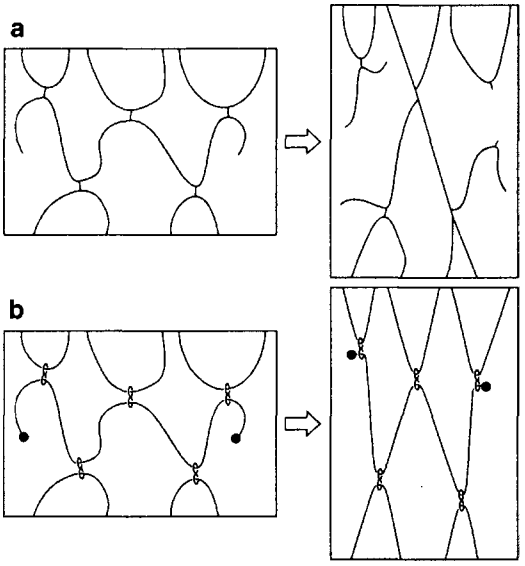


図 3.2.2-4 伸張に対する化学ゲルの破壊とポリロタキサンゲル中での滑車効果

3.2.3 結論

以上のように本研究では、ポリロタキサンゲルに関連する以下のような研究成果を得た。

(1) 物理ゲルでも化学ゲルでもない新しいカテゴリーのゲル、トポロジカルゲルを提唱し、その1例として、8の字架橋点を用いたポリロタキサンゲルを実際に合成した。

(2) ポリロタキサンゲルに含まれる線状高分子が位相幾何学的に拘束されていることを実験的に検証した。

(3) ポリロタキサンゲルの様々な物性を測定し、優れた均一性と伸張性、大きい体積変化を実際に確認した。

3.2.4 今後の計画と課題

ポリロタキサンゲルの物性について詳細な測定データを集める。特に、粘弾性はポリロタキサンゲルの特異な構造が顕著な影響を与えることが期待されるため、重点的に調べることにする。次に、本プロジェクトのシミュレーションプログラムを用いてでポリロタキサンゲルの構造を入力し、その粘弾性をシミュレーション計算することにより、測定結果とシミュレーション結果の詳細な比較検討を行う。以上の比較に基づいて、本シミュレーションプログラムの最終的な評価を行う。

3.3 東京大学生産技術研究所の研究成果

東京大学生産技術研究所　田中　肇

3.3.1 はじめに

粘弾性相分離現象は、深いクエンチを行った場合の高分子溶液系、一方の分子がガラス転移点に近い場合の高分子混合系、コロイド分散系、エマルジョンなど、混合系を構成するふたつの分子·粒子の運動性の間に強い非対称性(動的非対称性)が存在する場合に現れる。この現象は、通常の流体系における相分離現象とは異なり、パターンの自己相似性、構造成長のべき乗側による記述などの特徴をもたない、未知の部分が多く残されている新しい相分離現象である。我々のこれまでの研究において、この現象の本質は、同種粒子間の引力相互作用により形成される相互作用ネットワークに起因した粘弾性効果があらわれること、そしてネットワークの歪みモードと秩序変数の拡散モードとの結合を通して相分離·動的臨界現象に劇的な変化を与えることを明らかにしてきた。

昨年度は、動的な非対称性が高分子系の相分離のダイナミクス·モルフォロジーにどのような影響を与えるか、特に、粘弾性相分離現象がどのような条件下で出現するかについて着目した研究を行った。具体的には、温度クエンチの深さに対して相分離のダイナミクスを測定して、各クエンチ深さでのダイナミクスの特徴を抽出することで、通常の相分離現象から粘弾性相分離現象へと転移する温度 T_t を測定した。そして T_t の高分子の分子量に対する依存性を測定した。その結果、$\Theta - T_t \propto N^{-1/2}$ であることが判明し、分子量無限大の極限では、T_t はΘ温度に一致することが明らかとなった。これは、分子量無限大においては、流体的相分離現象は現れず、臨界点直下から粘弾性の効果が現れることを示唆する結果である。

本年度は、昨年度に引き続き、クエンチ深さに対する相挙動·相分離過程の変化を分子量に対して測定する研究を行った。その結果、粘弾性相分離現象のパターン形成の現れる温度 T_t よりもさらに深くある温度を超えてクエンチを行った場合、粘弾性相分離現象に特有のパターンとは異なる特徴をもった相変化をする温度領域が存在することが分かった。この温度領域では、弾性ゲル状の振る舞いを見せることから、粘弾性相分離現象からの遷移温度を T_{gel} と名づけ、分子量に対して測定を行った。さらに、相分離のモルフォロジー·ダイナミクスと濃度の関係を明らかにすることを目的として、本年度の研究では、T_t、T_{gel} の濃度依存性に着目した研究についても行った。

3.3.2 研究の内容及び成果

(1) 臨界組成における相分離現象の研究、T_t以下における温度領域のクエンチ深さ依存性

・試料

試料は昨年度と同様に polystyrene(PS)/diethyl malonate(DEM) 系を使用した。PS の分子量は表 3.3.2-1 に示すように、4 種類使用し、それぞれの臨界溶液を作成した。分子量依存性を測定するため、実験には分子量分布の小さな PS を使用している。

M_w	M_w/M_n	ϕ_c (wt%PS)	T_c (℃)
7.06×10^5	1.05	4.98	21.5
1.09×10^6	1.08	4.11	23.5
3.84×10^6	1.04	2.14	27.2
8.49×10^6	1.17	1.20	29.2

表 3.3.2-1　実験で使用した PS/DEM 臨界溶液の PS 分子量、重量分子量・数分子量比、臨界組成、臨界温度

・実験

相分離過程は、位相差顕微鏡を用いて観測し、その画像をパーソナルコンピュータに取り込み、画像処理を行った。今回の研究では、PS リッチ相の収縮過程に着目したため、2 値化処理を行い、PS リッチ相の面積の時間変化を測定することで、系の時間発展の特徴を抽出した。

・結果と考察

前回測定した T_t よりも、さらに低温での相分離パターンの測定を行ったところ、粘弾性相分離現象に特有のパターン形成とは異なったパターン形成が起こることが分かった。図 1 は、分子量 80 万の臨界溶液における相分離のパターン形成の図である。図 3.3.2-1(a)に示すのは温度が 15℃の場合であり、粘弾性相分離特有のネットワーク構造が現れ、その後形態緩和が生じていることが分かる。これは、粘弾性相分離現象に特有のパターン形成であり、相分離の初期段階で過渡的にゲル状になった PS リッチ相が、弾性緩和により粘性流体へと変化する過程で現れる構造形成過程である。PS リッチ相が弾性緩和を生じて弾性ゲル状から粘性流体へと変化していく過程で、PS リッチ相は細く引き伸ばされた部分

チ相に生み出される。高分子濃度が高くなるほどPSリッチ相の連結性が高くなるため、PSリッチ相の変形速度は遅くなる。よって、弾性を引き出すには、(低温で)分子の運動性を低下させなければならない。このために高濃度側では、T_tの曲線は濃度とともに下降すると考えることができる。

3.3.3 結論

(1) 臨界組成における相分離現象の研究、T_t以下における温度領域のクエンチ深さ依存性

PS/DEM臨界溶液について、4種類のPS分子量の溶液を使用し、前年度測定した粘弾性効果が現れる温度T_t以下での相分離過程のクエンチ深さ依存性を測定した。

相分離のダイナミクスの測定により、T_t以下の温度領域においては、クエンチ深さとともに粗大化の過程が遅くなることが分かった。しかし、ある温度を超えて深くするとダイナミクスのスピードはそれまでとは逆に早くなることが分かった。この温度を境目にして、モルフォロジーにも違いが認められ、この温度以上の粘弾性相分離現象の現れる温度領域では、弾性緩和の過程で、粘性的性質が現れたことによるネットワークパターンが発現と、形態緩和が生じているのに対し、この温度以降では、PSリッチ相に亀裂を走らせ多様なパターンが現れ、測定時間内で形態緩和は生じていないことが分かった。これは、弾性ゲル状の性質を強く発現したために生じたと考えられる。

このPSリッチ相の状態を明確にするために、試験管を用いて、T_{gel}以下におけるPSリッチ相の体積変化の挙動を測定した。これによって、PSリッチ相は初期の形状を保ちながら収縮し、収縮後も数10時間もの間その形状を保つことが分かった。この結果は、PSリッチ相が物理ゲルとしてのふるまいであることを示唆している。しかし一方で、顕微鏡用ガラスセルでの実験で、PSリッチ相の体積収縮後に、セルにずりをかけて、DEMリッチ相の不均一な流動を誘起したところ、PSリッチ相は水あめ状に引き伸ばされ、粘弾性的挙動を示すことが明らかとなった。このことから、PSリッチ相は架橋点の固定した物理ゲルではなく、架橋点の変更が可能な組換え可能ゲルであると考えられる。

PSリッチ相が粘弾性的挙動から弾性ゲル的挙動へと遷移する温度をT_{gel}と名づけ、各PS分子量の溶液に対し測定した。T_{gel}は分子量の上昇とともに上昇することが分かり、今回の測定範囲で$\Theta - T_{gel} \propto N^{-1}$であることが明らかとなった。分子量無限大の極限では、T_tと同様に、T_{gel}はΘ温度に一致するという結果を得た。この結果から、分子量無限大の極限では、相分離過程において、弾性ゲル的挙動が支配的となることを示唆している。

(2) 高分子溶液系における相分離現象における遷移温度の濃度依存性の研究

PS/DEM 系、PS の分子量 7.08×10^5 の場合について、T_t、T_{gel} の濃度依存性を、位相差顕微鏡を使用したモルフォロジーの観測によって測定した。

2.91w_t%PS 以下では、浅いクエンチにおいては通常の相分離現象と同様にドロップレット構造が現れるが、クエンチを深くすると、PS リッチ相は連結してネットワーク構造を形成できることが判明した。これにより、高分子間の相互作用が系の構造発展に大きな影響を与えていることが理解できた。そして、ネットワーク構造が現れた温度を T_t とさだめ、濃度に対し測定したところ、T_t は濃度とともに上昇することが明らかとなった。

一方 2.91w_t%PS を超える濃厚な領域では、浅いクエンチでは流体系の相分離とぬれのパターン形成が発生するが、クエンチを深くすると粘弾性相分離現象に特有のネットワークパターンが現れた。このふたつの温度領域の間に、ネットワークパターンは現れないが、粘弾性の効果が顕著である領域が存在することが判明し、このパターンをスポンジパターンと名づけた。このスポンジパターンは高濃度ほど、そのパターンが現れる温度領域が広いことが分かった。このスポンジパターンが現れる温度を T_t とさだめ、濃度に対し測定したところ、T_t は希薄な場合の濃度依存性とは逆に、濃度とともに低下することが明らかとなった。

以上のように、T_t の濃度依存性は実験で使用した試料の濃度 2.91w_t%PS を境目として、異なることが明らかとなった。ふたつの濃度領域で、T_t の濃度依存性が異なることは、良溶媒中での高分子鎖の接触度合が、相分離後の高分子鎖による相互作用ネットワークの形成メカニズムに強い影響を与えることを示唆している。

T_{gel} は濃度の上昇とともに上昇していくことが明らかとなった。

3.3.4 今後の計画と課題

(1) 臨界組成における相分離現象の研究、T_t 以下における温度領域のクエンチ深さ依存性

今回新たに T_{gel} という遷移温度の存在が明らかとなり、そこでの PS リッチ相の振る舞いは、弾性ゲル上で有ることが判明した。そこで今後、T_{gel} 以下での PS リッチ相の特異な力学的挙動を定量的に測定していきたい。そして、粘弾性相分離が発生する温度領域($T_t>T>T_{gel}$)と、ゲルの破壊パターンが現れる領域($T<T_{gel}$)における PS リッチ相の力学的挙動を測定することで、ふたつの温度領域における本質的な差異を明確にしていきたい。さらに、このふたつの温度領域で PS リッチ相の力学物性の時間変化をリアルタイムで測定

し、相分離の発展過程との関係を明らかにしていきたい。

(2) 高分子溶液系における相分離現象における遷移温度の濃度依存性の研究

今回の研究で、臨界点以下の濃度を境界として、T_tの濃度依存性が異なることが明らかとなった。このように、相互作用ネットワークの形成過程と、濃度との関係を理論的解析によってその原因を明確にしていく。さらに、T_{gel}の濃度依存曲線は、濃度の上昇とともに上昇していくことが判明したが、この曲線と、濃厚な安定領域に存在すると予想されるゲル化線と関係が有ると予想できる。そこで、PS の濃厚な領域における溶液の力学物性を詳細に研究し、不安定領域における PS リッチ相の力学的挙動との関係を探っていきたい。

3.4 東京工業大学大学院理工学研究科の研究成果

東京工業大学大学院理工学研究科　野瀬卓平

3.4.1 はじめに

本検証研究ではメソ領域が問題となるポリマーアロイとして次の課題を取り上げた。すなわち、極めて複雑な挙動を示し、実験のみにより、その本質を理解することが困難である、高分子会合体ミセル系と重合反応誘起相分離についてである。高機能材料設計プラットフォームを目指して開発されたプログラムにより得られたシミュレーション結果を実験系の測定結果と比較しまた研究目的に実際に用いることにより、その有効性を検証することを本研究は目的とする。特に、動的平均場理論を用いたＷＧ２で開発するシミュレーターの検証を行う。

本年度は、基本的なデータの集積をさらに進めるとともに、より複雑な共重合体系の会合体形成の実験や、反応誘起相分離のシミュレーションを行った。具体的には、希薄溶液での高分子会合体ミセルの形成と準希薄溶液でのゲル化の実験を、またジブロック化反応を伴うポリマーブレンドの相分離についての動的平均場理論を用いたシミュレーションを行った。さらに、動的平均場理論を用いたシミュレーターで評価される高分子系の界面張力についての理論と実験との比較をさらに行った。以下にこれらの結果とそれに対する考察を述べる。

3.4.2 研究の内容及び成果

(1) 高分子会合ミセル

１－１　Ａ－Ｂジブロック共重合体溶液の臨界ミセル温度近傍における会合体形成の挙動

膨潤中空ミセルの解析的理論から、(Ａ－ブロック)／溶媒間の相互作用パラメータが小さいが、コアーコロナ間の有効界面張力がミセルを形成するのに十分なほど大きければ、いわゆる異常ミセルが出現可能であることが分かった。このことが現実性をもっているかを調べるためにシミュレーター「ＳＵＳＩ」を用いてコアとなるＡ－ブロックと溶媒間の相互作用パラメータが小さいところでのシミューレーションを行った。その結果、ベシクル形成により準安定な巨大ミセルの形成の可能性が示唆された。しかし解析理論の中空ミセルの可能性、ミセルの安定性についてはさらなる計算が必要である。

1－2　トリブロック共重合体物理ゲルの粘弾性挙動

ABA 型トリブロック共重合体の A 成分鎖のみが会合するような溶媒の準希薄溶液中では、一本の分子鎖中の両端A成分鎖が異なる会合点（架橋点）に含まれてB成分鎖がブリッジ鎖（架橋鎖）として振舞うようなネットワーク構造を形成し、ゲル化が起こることが知られている。このような物理的相互作用によって形成されたゲルでは、会合能が弱い時、すなわちゾル－ゲル転移点近傍では、A 鎖の架橋点からの引き抜きや、架橋点の生成・消滅による網目の緩和も観測される。本研究では、三元ブロック共重合体 Poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(t-butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) (PMMA-PtBuA-PMMA)と、PtBuA 鎖に対する選択溶媒である 1-ブタノールを用いて、その準希薄溶液が形成する物理ゲルの粘弾性挙動について調べることを目的とする。温度変化に伴う PMMA 鎖の会合に起因するゾル－ゲル転移挙動について、動的粘弾性測定により検討した。

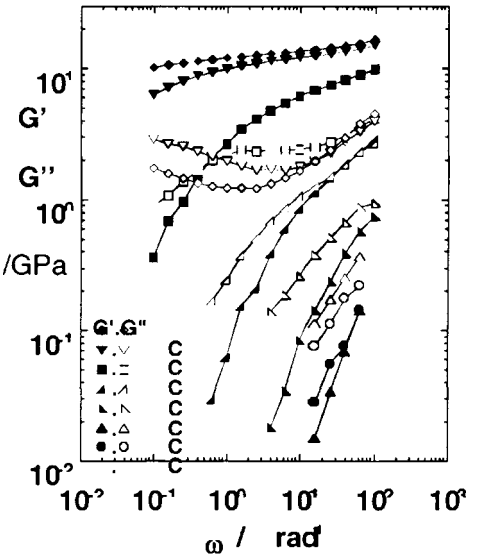


Fig.3.4.2-1　Storage (G') and loss (G") moduli for PMMA-PtBuA-PMMA/1-butanol at various temperatures.

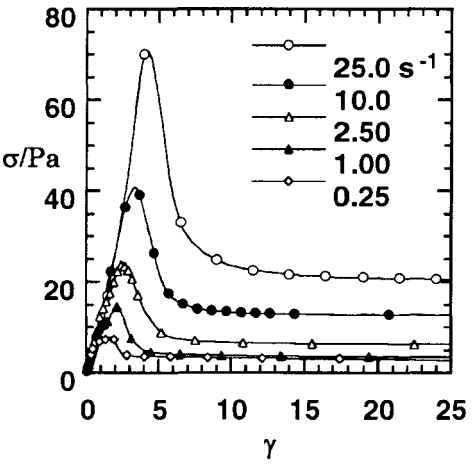


Fig.3.4.2-2　Stress-strain curve for each shear rate as indicated.

トリブロック共重合体 PMMA-PtBuA-PMMA は、Polymer Source 社から購入した試薬をそのまま用いた。その数平均分子量(g/mol)は、PMMA(10400)-PtBuA(49500)-PMMA(10400)で、分子量分布は1.16である。PMMA-PtBuA-PMMA と 1-ブタノールを 80℃で溶解させた高分子濃度 4.35wt%の溶液を測定に用いた。粘弾性測定は、レオメトリックス社の ARES と円錐－円盤形装置（直径 25mm、円錐角 0.04rad）を用い、60℃から 25℃まで徐々に降温させながら行った。

60℃から 30℃まで高分子溶液の温度を下げながら測定した貯蔵弾性率 G'、損失弾性率 G"の周波数依存性を Fig.3.4.2-1 に示した。高温領域では（45-60℃）では測定可能な周波数範囲で G'<G"であるのに対して、温度降下とともに G'が増加し、40℃、35℃では G'と G"のカーブが交差する周波数が観測され、溶液の弾性的性質が強くなっていることを示している。さらに低温（30℃、25℃）では、全測定周波数範囲で G'>G"となり、溶液がゲル化していることがわかる。PMMA-PtBuA-PMMA/1-ブタノール希薄溶液の光散乱測定では、50℃以上では高分子は分子状に溶解しているが、45℃付近から会合体が形成され始め、30℃以下では見かけの会合数はほぼ一定値となることが示されている。希薄溶液で会合体が形成され始める温度と、動的粘弾性の G'、G"が増加し始める温度が一致していることから、Fig.3.4.2-1 で見られる温度依存性は、PMMA-PtBuA-PMMA の末端 PMMA 鎖が会合体を形成し、橋架け鎖が生成することにより溶液中にネットワーク構造が形成されていることを示唆している。また、これら種々の異なる温度の G'、G"曲線は周波数軸に平行に移動することにより近似的に重ね合わせ可能である。その結果得られる広い周波数範囲に亘る G'、G"曲線は単一緩和時間モデル（マックスウエル模型）に従う。これは本系が熱可逆性ゲルの単純（結合点が結合の反応平衡にある）模型で表されていることを示している。

1－3　ジブロック共重合体の会合のダイナミックス

選択溶媒中でミセルを形成しているジブロック共重合体は、一般に組み替えを伴うダイナミックな会合を行っている。高分子系でも、共重合体ユニマーのミセルへの出入りが会合ダイナミックスの基本的な要素過程であることが示される。このミセル溶液中における共重合体ユニマーのミセルへの出入りの頻度 f を、NMR による共重合体のトレーサー拡散の測定から評価した。

試料のポリスチレン（PS）とポリジメチルシロキサン（PDMS）の共重合体について PS ブロックと PDMS ブロックをそれぞれコアとしてミセル形成する混合溶媒、n-オクタン（C8）／メチルシクロヘキサン（MCH）と 1、2ージクロロベンゼン（DCBz）／ベンジルアルコール（BzOH）を溶媒として用いた。磁場勾配 390G/cm をパルス幅（0.01ms-2.0ms）、パルス間隔（30ms-500ms）をともに変えて PDMS のトレーサー拡散によるエコーシグナルの減衰を測定した。

パルス間隔は観測の拡散時間 t に対応し、短時間 t< 1 ／f ではミセルとユニマーの

bimodal な拡散が、長時間 t ＞ 1 ／ f では平均拡散として unimodal な拡散が観測されることが期待される。このクロスオーバー挙動より頻度 f についての情報が得られるはずである。測定されたエコーシグナルは、PS をコアとする C8/MCH 溶液系では拡散に t 依存性のない bimodal 挙動を示すのに対し、PDMS がコアを形成する DCBz/BzOH 溶媒系では拡散に t —依存性をもつクロスオーバー挙動を示す。したがって、測定の時間スケールにおいて C8/MCH 溶液系ではユニマーのミセルへの出入りは無いのに対し、DCBz/BzOH 溶液系ではユニマーの出入りが起こっていることが分かる。詳しいデータ解析より、DCBz/BzOH 溶液系では、ユニマー、ミセルそれぞれの状態に滞在している時間は、それぞれ 3.5s、2.1s と推定された。さらに、統計的計算によりこのエコー信号減衰についての解析的な解を求めることができ、実験への回帰により、より信頼性の高い時定数が求められる可能性を示した。

1－4　グラフト共重合体の溶液中の会合挙動

一本の鎖に数多くの会合性部分鎖を持つような会合性高分子の会合は、高分子間での会合と共に、高分子鎖内での会合が起こることが期待される。またこの時、希薄溶液で見られるようなミセル化と共に、準希薄溶液中ではゲル化が起こる。準希薄溶液中ではゲル中で一本の鎖がどのように架橋点に組み込まれているかや、その高分子濃度依存性などが明確にされていない。そこで、我々はグラフト共重合体を合成することで、一本の鎖に数多くの会合性部分鎖を持つ高分子を作り、その溶液中での会合挙動を光散乱法と動的粘弾性測定法により調べた。

グラフト共重合体のポリジメチルアクリルアミド—graft—ポリメタクリル酸メチル(PDMA-g-PMMA)は末端をビニル化したポリメタクリル酸メチルとジメチルアクリルアミドをランダム共重合したものである。PDMA-g-PMMA は求める高分子濃度の倍の濃度になるように、メタノール(MeOH)に溶解した。MeOH 中で分子分散させた後に、側鎖の PMMA に対して非溶媒である水を加えることにより、溶媒能を側鎖に対して貧溶媒化することで会合を誘起した。そのため、形成される会合体は側鎖をコアとし、その周りを主鎖で覆った構造をとると考えられる。溶媒組成は MeOH と水が重量分率で 0.5/0.5 になるように調節した。

希薄溶液中では PDMA-g-PMMA は溶媒組成中の含水量が増加し、およそ 25%以上にな

ると会合体を形成する。更なる含水量の増加は会合数の変化よりも、会合した鎖の割合を増加させ、時間的にはほとんど変化しない安定な構造を形成する。希薄溶液中で形成される会合体はその溶媒組成の変化速度に依存して会合数が変化した。溶媒組成の変化(含水量の変化)が非常に速い場合には会合体は小さな会合数となり、遅い場合には会合数が大きなものとなる。形成された小さな会合体はその会合数が2～4程度の物であり、大きな会合体は50～100という値となった。

準希薄系では会合挙動は絡み合いの効果が入るために高分子濃度に大きく依存したものになると考えられる。つまり、絡み合いが起こることにより分子間での会合が起こる確率が上がる。分子内会合は弾性には寄与しないが、架橋点となるような分子間会合であれば弾性に影響を与える。したがって、弾性率の変化を調べることによって系内で形成された架橋点についての情報を得ることができると考えた。

高分子濃度が 0.5wt%の場合には、測定した全ての周波数(w)範囲で損失弾性率 G''(w)の方が貯蔵弾性率 G'(w)より大きく、溶液状態であるといえる。これに対して、高分子濃度が0.66wt%以上になると溶液は弾性を示し、G'の方が大きな値をとるようになる。この時、高分子濃度が高いほど、高い弾性率を示し、弾性に有効な架橋鎖が多く形成されたことが分かった。これらの結果にゴム弾性の理論を適用することで架橋点間分子量を見積もり、一本の鎖が架橋点間にどのように配置されているかを議論した。高分子濃度の増加は架橋点間分子量を減少させ、比較的希薄な領域では複数の鎖で一つの架橋点をつなぐのに対し、高分子濃度が増加すると一本の鎖が多数の架橋点を結んでいるということを見出した。
動的光散乱によって測定した電場の相関関数の減衰比分布には三つの緩和モードが存在し、これらの緩和モードはそれぞれ、ゲルモード、会合体ゾル分の並進拡散、そして網目の緩和と同定された。

これらの結果を総合しさらに試料調製履歴依存性を調べた結果、分子内と分子間会合の競合により、高分子濃度・試料調製履歴に依存して種々の会合網目を形成することが分かった。

(2) 重合反応誘起相分離

シミュレーター「SUSI」の重合反応誘起相分離への適用検証の一つとして、AポリマーとBポリマーのジブロック共重合体化を伴うA／Bポリマー混合系の相分離のダイナミッ

に PA/PB/BlockAB(0.1)の PA の構造因子 S(k,τ)の時間発展を示す。1 つのピークが時間とともに成長し、τ=170 くらいから低波数側からピークがショルダーとして観測され、τ=190 では 2 つのピークとして観測される。時間の経過とともに低波数側のピークが成長し、高波数側のピークが観測されなくなる。強度の大きい方のピークの波数を時間に対しプロットした図が Fig.3.4.2-6 である。Blend と PA/PB/BlockAB(0.1)において k_{max} は τ>90 の時間から減少し、Reactive Blend と PA/PB/BlockAB(0.01)では τ>130 から減少する様子が観測された。また、Blend では k_{max} は連続的に減少しているが、BlockAB を含む系ではある波数 k_{max} 以上になると、低波数から現れるピークの強度の方が、はじめに現れるピークよりも大きくなり、k_{max} が不連続となった。はじめに現れるピーク波数の時間発展のみを考えると、k_{max} の減少の指数は BlockAB を含む系では Blend よりも小さい。

反応を伴う系においても、反応を伴わない場合と構造の成長にほとんど変化は観測されなかった。

BlockAB を含む系では系の自由エネルギーを下げるために BlockAB

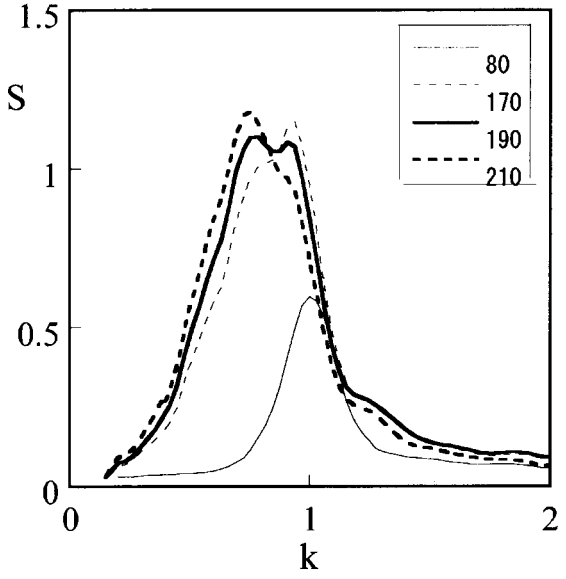


Fig.3.4.2-5　構造因子 S(k,τ)の時間発展。(PA/PB/BlockAB=0.27/0.63/0.1)

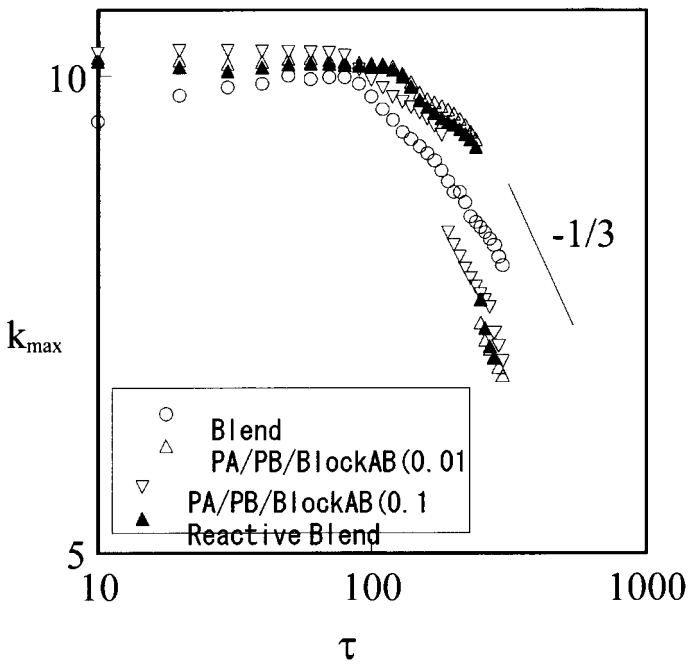


Fig.3.4.2-6　ピーク波数 k_{max} の時間発展 (PA と PB の比は 3：7 である。)

は PA-rich 相と PB-rich 相の界面に局在化することが Fig.3.4.2-3、Fig.3.4.2-4 から分かる。Fig.3.4.2-5 で２つピークが観測された原因は次のように説明する。PA-rich 相と PB-rich 相とで相分離が進行することによって１つのピークが成長する。蒸発・凝集機構によって構造が粗大化する場合に、蒸発によって小さくなる構造が界面に局在化した BlockAB のために、BlockAB のスケールを保つ。そのために、すべての構造が連続的に小さくなるのではなく、一部のドメインのみが小さくなり、一部のドメインのみが大きくなる。この機構により２つのピークが観測される。Fig.3.4.2-6 の BlockAB を含む系で k_{max} が不連続になっている値は BlockAB がミクロ相分離した場合の構造の大きさに対応すると考えられる。反応を伴う系が反応を伴わない場合の系と変化が観測されなかったのは、計算を一相混合系から計算しているために、BlockAB は境界面に飽和して存在しているためであろう。

(4)　高分子／高分子界面の界面張力に及ぼす添加剤の効果

非相溶で界面をもつ高分子／高分子に添加剤を加えたときに予想される界面張力への効果を定量的に知ることを目的とする。先の実験で次の２つの場合について実験的研究を行った。（１）可塑剤のように低分子溶媒を添加したときと、（２）ジブロック共重合体を界面活性剤として添加したときである。

これまで行ってきたこの課題に対する実験と自乗勾配理論の結果とシミュレーションの結果との比較をさらに進めた。すなわち、動的平均場（DMF）計算と自乗勾配理論（SGT）の両者を用いてその理論予測と実験との比較、および両理論の比較を行った。その結果、DMF 計算、SGT とも満足出来る程度に界面張力の実験結果を再現し、SGT は、DMF 計算シミュレーションの高速化のための補助ツールとして役立つ可能性が確認された。

3.4.3 結論

高機能材料設計プラットフォームの有用性を検証することを目指し、ポリマーアロイに関わるいくつかの現象について、シミュレーション計算と比較のための実験を行い、また研究目的のシミュレーション計算の実行を行った。その結果、

（１）「高分子会合ミセル」では、前年度からの膨潤ミセルの研究に加え、a)より濃厚な系についての会合構造とレオロジー的性質とを互いに関係づけながら明らかにし、また b)ミセルの動的な側面を詳しく調べ、さらに c)より複雑なアーキテクチャをもったグラフト共

重合体の会合現象を明らかにした。（2）「重合反応誘起相分離」では、AポリマーとBポリマーのジブロック共重合体化を伴うA／Bポリマー混合系の相分離のダイナミックスを2次元系でシミュレーション計算で調べ、ジブロック共重合体の存在の効果を明らかにした。さらに、（3）「高分子系の界面・表面」では、自乗勾配理論は、動的平均場計算シミュレーションの高速化のための補助ツールとして役立つ可能性が確認された。

3.4.4 今後の計画と課題

それぞれの課題について以下のような今後の課題が考えられる。

(1) 高分子ミセル

より進んだ検証の方向として以下のものが挙げられる。すなわち、a)球状のみならずひも状ミセルを含む形状変化を伴うミセル形成、そしてb)準希薄系での会合ゲル構造とレオロジー的性質とを互いに関係づけながら明らかにする。c)種々の高分子界面活性剤どうしあるいは他の高分子物質などとのブレンド系やより複雑なアーキテクチャをもった共重合体の会合現象を明らかにする。特に、水溶性高分子を想定した系を扱う。

(2) 重合反応誘起相分離

重合反応誘起相分離は複数の主要支配因子をもつので、形成される相分離構造は条件の簡単な変化に対しても予想困難な大きな変化を示すことはある。したがって、単純な系の挙動のシミュレータの適用検証がまず必要である。そのうえで、高分子反応を含むより現実的な系に対する実験とシミュレーションとの比較検証を行う。一方で直接的な精度よい予測が困難なこの課題では、材料設計でどのようにシミュレーターを活かしていくかの指針づくりも大切な課題であろう。

(3) 高分子系の界面・表面

高分子界面活性剤（グラフト高分子、その他の共重合体など）の高分子／高分子ブレンドの界面張力および界面構造への効果についての実験検証を行う。また、その界面構造と力学的性質との関係を明らかにしていく。同様のことを高分子系表面の課題へ拡張していく。

3.5 京都大学大学院工学研究科の研究成果

京都大学大学院工学研究科　橋本竹治

3.5.1 はじめに

高分子材料に要求される性能はその幅広い用途のゆえに多彩である。そこで、複数の物性を有する異なる複数の高分子を組み合わせることによって、高性能化を図ることが行われてきた。この多成分高分子混合系の性能は、ポリマーアロイの形成する相分離構造に強く依存している。そのため、高分子材料に要求される性能の高度化・多様化に伴い、ポリマーアロイの相分離構造のより精密な制御が要求されてきている。ポリマーアロイの相分離構造は、ミクロンスケールの特性長を有するマクロ相分離や、ナノスケールの周期を有するミクロ相分離などの様々な相転移による自己秩序化過程によりもたらされる。本研究では多成分高分子混合系として、共重合組成および分子量が異なる2種のA-B型のブロック共重合体の混合系、($(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系）に関して、(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる系、(2)α,β共にほぼ同一の分子量を有し、比較的低分子量(1万程度）であるが、両者の共重合組成が相補的に大きく異なる系、の2種類の混合系を用いて、ミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移及びその自己秩序化過程を明らかにすることが目的である。

3.5.2　研究の内容および成果

(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

ポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)ジブロック共重合体(PS-PI)で、共重合組成がほぼ対称、即ちPS（またはPI）の体積分率が約0.5で等しく、分子量の異なるものの2種類を混合する場合、両者の分子量が5倍以上異なれば、両者は巨視的に相分離することがこれまでの実験および理論の結果から明らかにされている。本研究ではこのことをふまえて、共重合組成がほぼ対称で分子量が約6倍異なる2種類のPS-PIを混合し、温度変化によって混合した2種類のPS-PIが混ざり合った状態から、巨視的に相分離した状態へ相転移する過程を観察した。またその際、光散乱や中性子散乱で散乱コントラストが得られるように混合に用いた一方のPS-PIのPSブロックを重水素化することによりラベルした。

試料に用いたPS-PIの特性をTable 3.5.2-1に示す。SI-60Kは室温においてPSブロッ

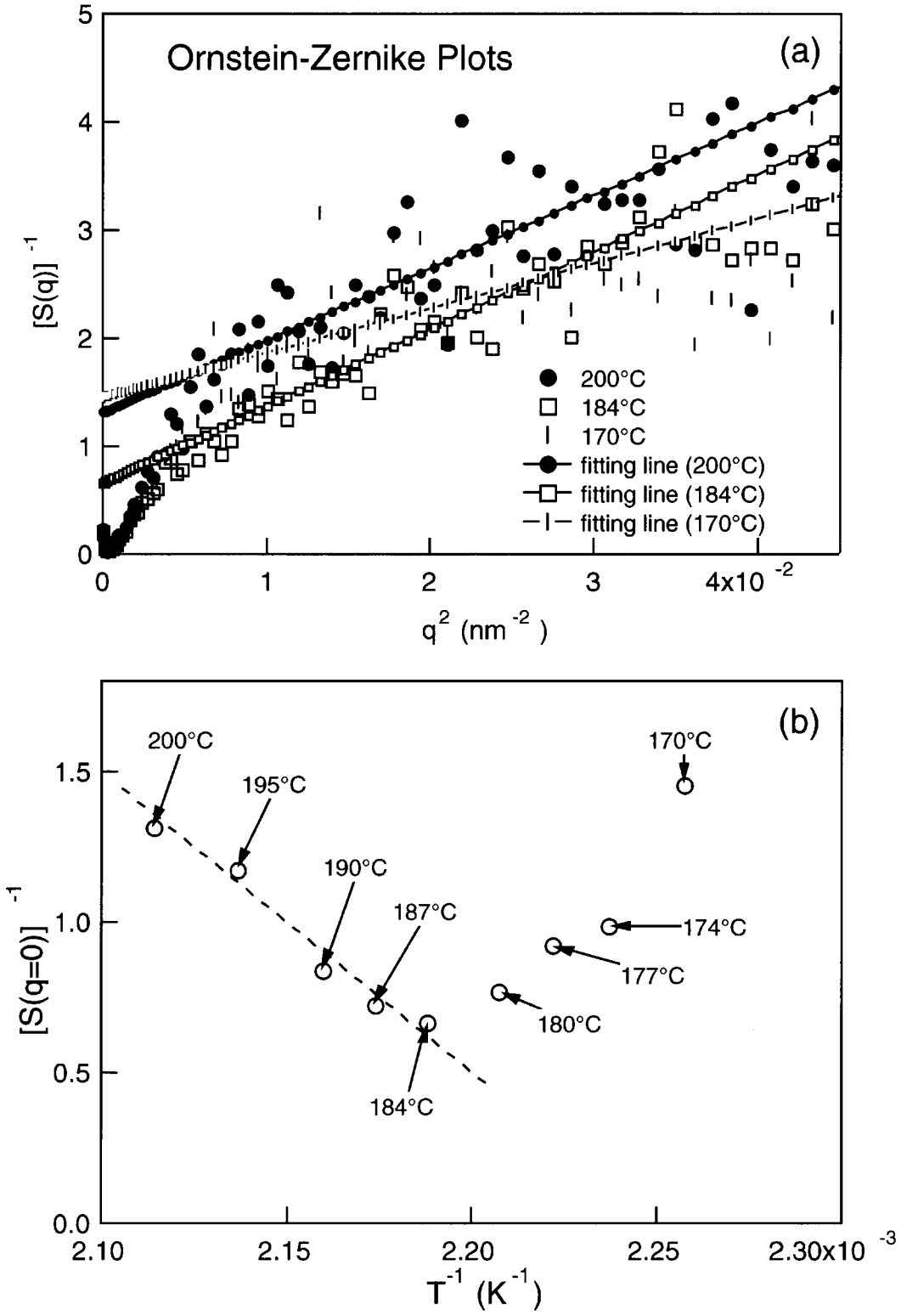


Figure 3.5.2-3 SANS analysis of SI-60K/DSI-1=20/80 blend

クと PI ブロックがラメラ状にミクロ相分離した構造を取っているが、重水素化ポリスチレンブロックを含む DSI-1 は分子量が小さいために、室温でも PS ブロックと PI ブロックがランダムに混ざり合った無秩序状態である。この SI-60K と DSI-1 を 20:80 の重量比で混合し、これをトルエン中に溶解し 5wt%溶液とした後、常温常圧下約一週間かけてキャストした。こうして得た試料（以下 SI-60K/DSI-1=20/80 と記す。）の各温度での相分離状態を、(a)小角 X 線散乱(SAXS)測定、(b)小角中性子散乱(SANS)測定、(c)光散乱測定、(d)透過電子顕微鏡(TEM)観察、の 4 つの手法を用いて調べた。

実験(a), (b): 200℃からの降温過程において、各温度での構造を SAXS および SANS 測定により調べた(Fig.3.5.2-1、Fig.3.5.2-2)。

実験(c), (d): SI-60K/DSI-1=20/80 を 10 分間 220℃に保って、SI-60K と DSI-1 が混ざり合った状態をつくり出し、それを 190℃から 160℃までの様々な温度にクエンチし、クエンチ後各温度において構造の経時変化を光散乱により追跡し、SI-60K と DSI-1 の相分離が起こるか否かを調べた(Fig.3.5.2-5)。試料の熱履歴をまとめたものを Fig.3.5.2-4 に示す。さらに各温度にクエンチしてから 1000 分後に試料を氷水で急冷することにより、構造を凍結し透過電子顕微鏡(TEM)で観察した(Fig.3.5.2-6)。

Fig.3.5.2-1 の SAXS プロフィールより以下のことが観察される。180℃以上の散乱プロフィールと 170℃以下の散乱プロフィールとでは、ピークの強度や幅が大きく異なることから、この間で、系内に秩序-無秩序転移(ODT)が起こっていることが分かる(Fig.3.5.2-1(a), (c))。ただし、SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離に関しては、DSI-1 に固有なピークが現れる 130℃以下では、SI-60K と DSI-1 が巨視的に相分離していることが示唆されるが、それ以上の温度に関しては詳細は分からない。

SANS 測定では、装置のカメラ長を変えることにより、広い波数領域における散乱挙動を調べることができる。また、重水素化されたポリマーに対して強い散乱コントラストが得られるので、DSI-1 に対する散乱が強く現れると共に、SI-60K と DSI-1 の間にも散乱コントラストが生じる。これらのことから、Fig.3.5.2-2 の SANS プロフィールより以下のことが観察される。カメラ長 2m の散乱(Fig.3.5.2-2(b))においては 170℃以下で SI-60K リッチ相と DSI-1 リッチ相の存在を示唆する 2 つの散乱ピーク（図中矢印）が見られることから、少なくとも 170℃以下の温度では SI-60K と DSI-1 が巨視的に相分離していることが示唆される。一方、カメラ長 12m の散乱(Fig.3.5.2-2(a))からは 160℃以下の温度において SI-60K リッチ相に固有な散乱ピーク（図中矢印）が見られるのと共に、より小角側の

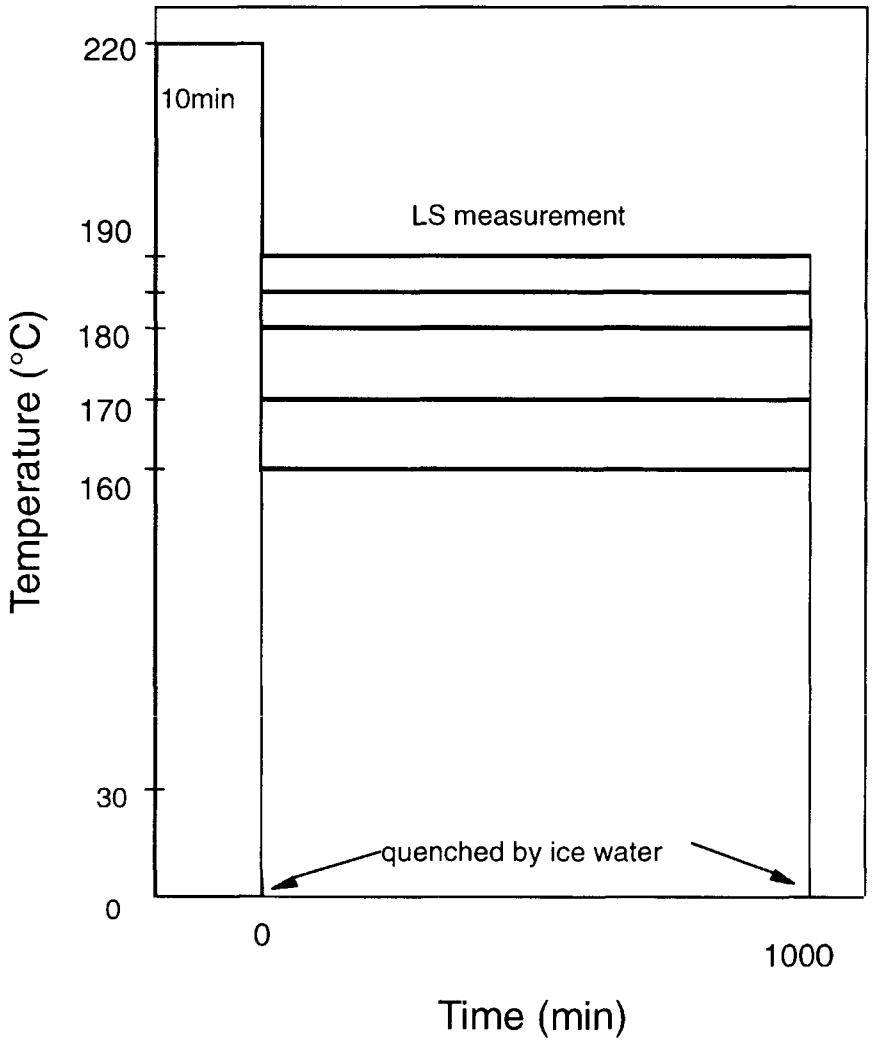


Figure 3.5.2-4 Thermal history for Light Scattering and TEM of SI-60K/DSI-1=20/80 blend

波数領域(0.07 $nm^{-1} \leq q \leq 0.16\ nm^{-1}$)の散乱強度の温度依存性から、200℃から 184℃までの温度領域では温度の低下に伴って長波長の濃度揺らぎが増大し、逆に 180℃以下の温度領域では温度の低下に伴って長波長の濃度揺らぎが減少していることが分かる。このことをより明確に示すために、散乱強度の逆数 $S(q)^{-1}$ を q^2 に対してプロットしたもの(Fig.3.5.2-3(a) Ornstein-Zernike plot)を $5\times10^{-3}\ (nm^{-2}) \leq q^2 \leq 2.5\times10^{-2}\ (nm^{-2})$の範囲で直線 fitting し、それによって得られた $S(q)^{-1}$ の q=0 における切片を絶対温度の逆数に対してプロットした(Fig.3.5.2-3(b))。200℃から 184℃までとそれ以下の温度での$[S(q=0)]^{-1}$ の温度

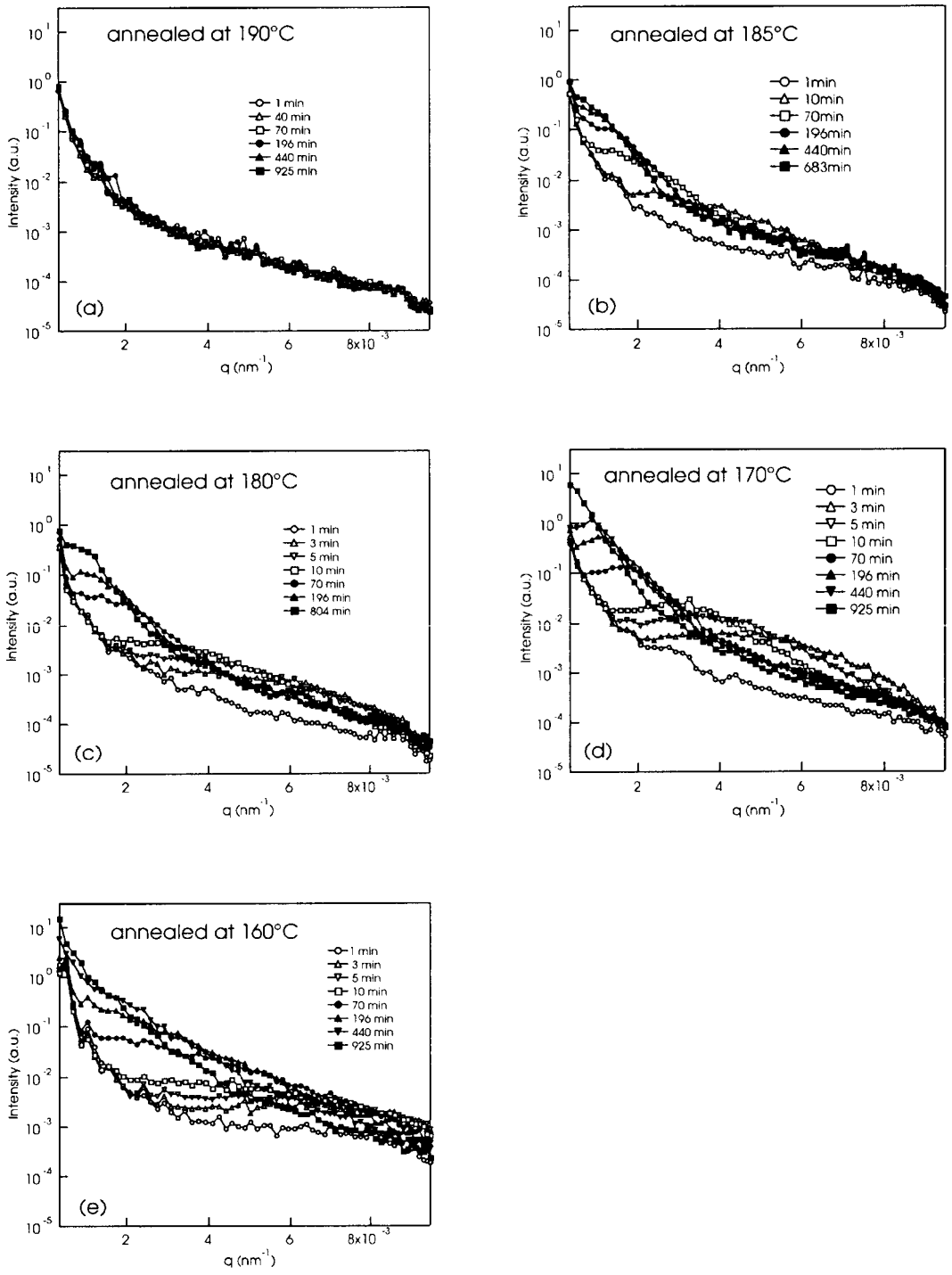


Figure 3.5.2-5 Light scattering profile of SI-60K/DSI-1=20/80 blend

依存性が明らかに異なっていることから、184℃付近で、SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離が起こっている可能性があると考えられる。

SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離に関しては、光散乱実験により明確な結果が得られた。SI-60K/DSI-1=20/80 を 220℃から各温度に温度クエンチした場合、Fig.3.5.2-5(a)-(e)に示すように 190℃に温度クエンチした場合のみ散乱強度の経時変化はみられず、185℃以下の温度においてはすべて時間の経過と共に散乱強度が増大し、散乱ピークの位置が小角側へ移動する様子が観察された。このような散乱挙動は通常の高分子混合系においてみられるスピノーダル分解の挙動と酷似しており、SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離がスピノーダル分解によって進行していることを示唆するものと思われる。また、相分離温度が 185℃と 190℃の間にあることは SANS 測定の結果（Fig.3.5.2-3(b)から 184℃付近に SI-60K と DSI-1 の相分離点があることが示唆される）ともほぼ一致する。

以上に示した散乱実験の結果を確認するために、TEM による実空間観察を行った。Fig.3.5.2-6(a)-(f)に得られた TEM 写真は散乱結果を良く説明するものであった。なお、試料はすべて四酸化オスミウムで染色したため以下の TEM 写真では PS 相が明るく PI 相が暗く見える。220℃で 10 分間アニールした後に氷水で急冷した試料からは、SI-60K を示唆すると思われる比較的サイズの大きい濃度ゆらぎが視野全体に渡ってほぼ一様に分散しており、SI-60K と DSI-1 がともに無秩序状態でランダムに混ざり合っている様子を示している(Fig.3.5.2-6(a))。また 220℃から 190℃に温度クエンチして 1000 分経過した後に氷水で急冷した試料からは、Fig.3.5.2-6(a)にくらべて、SI-60K を示唆すると思われる比較的サイズの大きい濃度ゆらぎがやや局在して存在しているように思われるが、全体的な傾向は Fig.3.5.2-6(a)と良く似ており、190℃においても SI-60K と DSI-1 はランダムに混ざり合っているという光散乱の結果と一致する(Fig.3.5.2-6(b))。ところが、220℃から 185℃に温度クエンチして 1000 分経過した後に氷水で急冷した試料からは、ミクロンスケールにおよぶ巨視的な相分離構造が観察され、SI-60K と DSI-1 が相分離するという光散乱の結果と一致する。さらに SI-60K リッチな相において、PS 相と PI 相は明確な長距離秩序を有しておらず、SI-60K リッチ相と DSI-1 リッチ相がともに無秩序状態でありながら、巨視的に相分離した構造を取っている。このことは SAXS や SANS 測定において、180℃以上の散乱曲線には秩序状態を示唆するような鋭い散乱ピークが現れないことと一致している(Fig.3.5.2-6(c), (d))。そして、SAXS 測定によって求められた ODT 以下の温度である 170℃や 160℃で 1000 分熱処理した後に氷水で急冷した試料からは、SI-60K と DSI-1 が

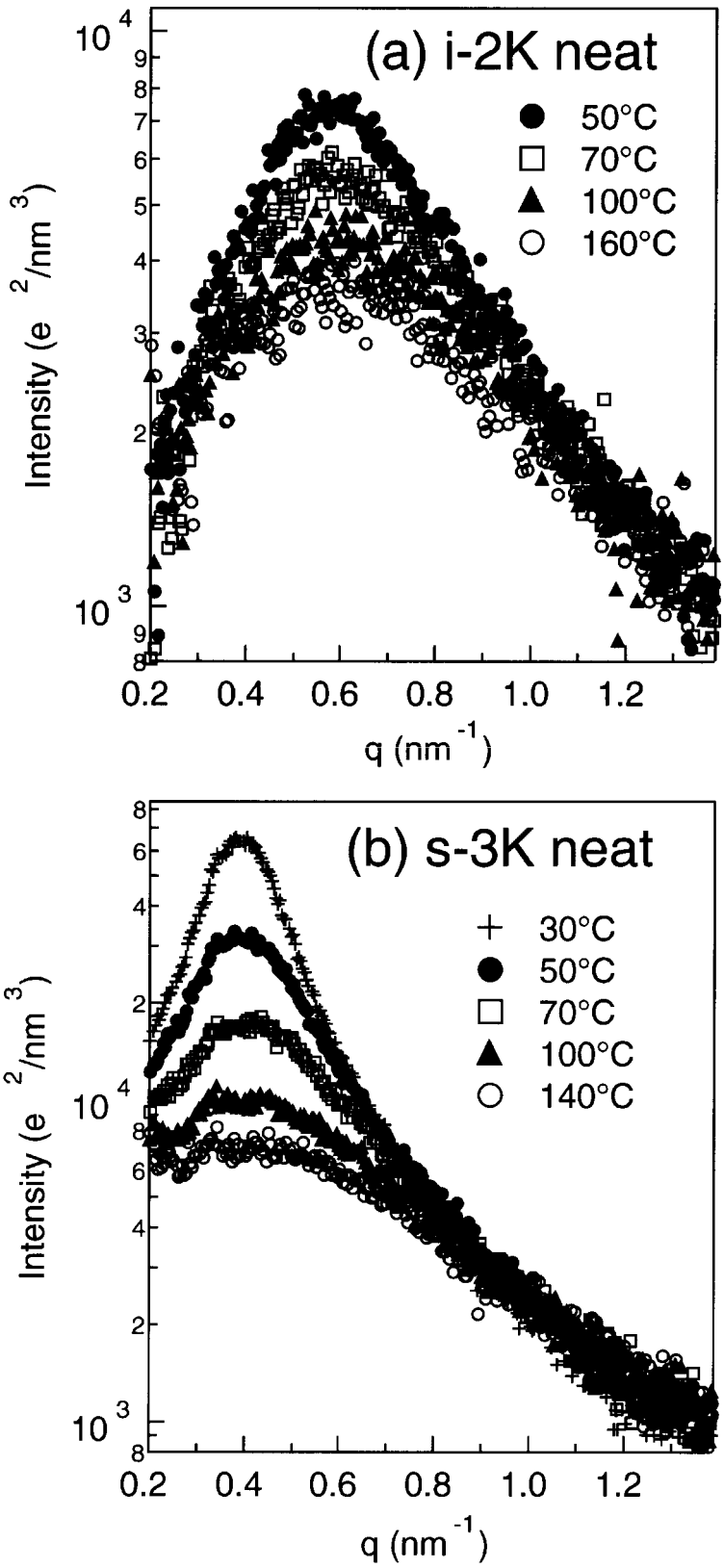


Figure 3.5.2-7 SAXS profiles of i-2K and s-3K

(2)α,β共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

A-B ジブロック共重合体の構造を特徴づける重要なパラメーターとして分子量と共重合組 A-B ジブロック共重合体の構造を特徴づける重要なパラメーターとして分子量と共重合組成が挙げられる。$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$系においてミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移が起こる場合にも、αとβのマクロ相分離が起こる要因としては、αβ間の分子量の相違による場合とαβ間の共重合組成の相違による場合とに大別できる。本研究の(1)では、αβ間の分子量の相違に起因するミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移現象を追跡した。ここでは、αとβにおいて分子量をほぼ同一に揃え、共重合組成を大きく変化させた場合のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移現象に注目し、その自己秩序化過程に関して検討を行った。

試料に用いた PS-PI の特性を Table 3.5.2-2 に示す。i-2k、s-3k はともに全体の分子量が 1.2×10^4、1.3×10^4 と比較的低分子量であるため、室温でも無秩序状態を取っている。この i-2k と s-3k を 50:50 の重量比で混合し、これをトルエン中に溶解し 5wt%溶液とした後常温常圧下約一週間かけてキャストした。こうして得た試料（以下 i-2k/s-3k=50/50 と記す）の室温から 150℃までの各温度での相分離状態を 150℃からの降温過程において SAXS 測定により調べた。また常温および高温における系の構造を調べるために、(i)150℃から 5℃/hour の速度で徐冷したサンプル、および、(ii) 150℃で 1 時間アニールした後 0℃の氷水中へ投じて急冷したサンプルからそれぞれ超薄切片を作製し、四酸化オスミウムにより染色後、TEM で観察を行った。

Fig.3.5.2-7(a)に i-2k、Fig.3.5.2-7(b)に s-3k の各温度における SAXS プロフィールを示す。どの散乱曲線においてもブロードな 1 つのピークしか存在しないことから、i-2k と s-3k は共にこれらの温度においてピーク位置に対応した波長の濃度ゆらぎを有する無秩序状態であることが分かる。次に i-2k/s-3k=50/50 の結果について述べる。Fig.3.5.2-8(a)に示されるように 150℃から 130℃の温度範囲では、SAXS プロフィールは散乱角の増加と共に単調に減少し、散乱ピークが存在しない。これは、この温度領域では、系内に SAXS で測定できるスケールよりも大きな相分離構造が存在し、その散乱が小角側に現れることによって、系内に存在する i-2k および s-3k からの散乱ピークがみかけ上隠されてしまったためと考えられる。一方、Fig.3.5.2-8(b)に示されるように低温側（とくに 80℃以下）では、散乱曲線には明確な散乱ピークが現れ、系はピーク位置に対応した大きさを有するミクロ

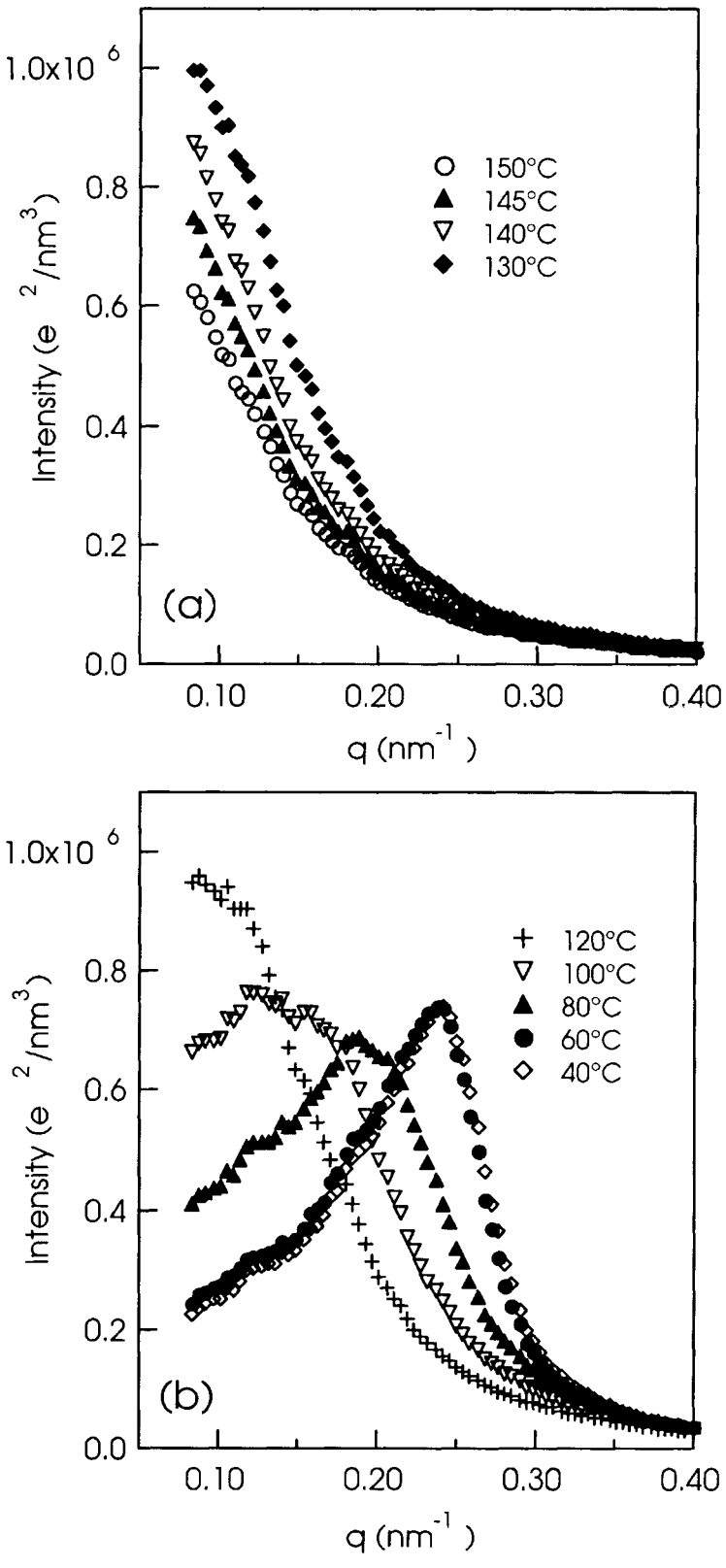


Figure 3.5.2-8 SAXS profiles of i-2k/s-3k=50/50 blend

斥力が増大すると共に、i-2k と s-3k の間に起こっていた巨視的な相分離は解消され、両者が混ざる方向に向かうという現象が起こっていると考えられる。

3.5.3 結論

(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

ポリスチレン(PS)-ポリイソプレン(PI)ジブロック共重合体(PS-PI)で、共重合組成がほぼ対称、即ち PS（または PI）の体積分率が約 0.5、で分子量が各々約 6 万（以下 SI-60K と記す）と約 1 万（以下 DSI-1 と記す）の 2 種類を 20:80 の重量比で混合した試料について実験を行い、以下のことを見い出した。

(a)SI-60K と DSI-1 は 190℃以上の温度域では互いに混ざり合った無秩序状態を取り、170℃以下の温度域では巨視的に相分離し、SI-60K リッチな相は PS と PI がミクロ相分離した秩序状態、DSI-1 リッチな相は PS と PI がランダムに混ざり合った無秩序状態を取っている。

(b) SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離はスピノーダル分解過程により進行し、また、両者の巨視的な相分離が起こる前に長波長のゆらぎが観察される。

(2)α,β共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

PS-PI で分子量が共に約 1 万であり、PS の体積分率が 0.81（以下 i-2K と記す）と 0.21（以下 s-3K と記す）の 2 種類を 50:50 の重量比で混合した試料について実験を行い、以下のことを見い出した。

i-2K と s-3K は 130℃以上の温度域では、i-2K リッチな相、s-3K リッチな相に分離し、各相は、PS と PI が共にランダムに混ざり合った無秩序状態を取っている。一方、120℃以下の温度域では巨視的には i-2K と s-3K は互いに混ざり合い、ナノスケールにおいては PS と PI がミクロ相分離した状態を取っている。

3.5.4 今後の計画と課題

(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

今回調べた$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系（SI-60K/DSI-1 混合系）に関しては、小角 X 線散乱、小角中性子散乱、光散乱、透過電子顕微鏡など用いられるほとんど全ての測定方法を駆使して、この系において起こるミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移の機構をほぼ明らかにすることができたと思われる。また相分離のダイナミクスに関しても、光散乱測定により、SI-60K と DSI-1 の巨視的な相分離がスピノーダル分解過程により進行することが明らかにされた。ただ、この系では低分子量の PS-PI である DSI-1 が室温においても無秩序状態であるという特殊性を有するため、今後はα,βが共に秩序-無秩序転移(ODT)を有するような系の複合相転移の機構も明らかにする必要があると思われる。

(2)α,β共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる$(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$系のミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移

今回調べた i-2K/s-3K 混合系では i-2K と s-3K の巨視的な相分離と PS と PI のミクロ相分離はお互いに競合し合っており、(1)で調べた SI-60K/DSI-1 混合系とは複合相転移の機構が全く異なることが分かった。しかしながら、i-2K/s-3K 混合系の相転移のダイナミクスに関しては、まだ未知であり、この点を明らかにすることが今後の課題である。

3.6 京都大学化学研究所の研究成果

京都大学化学研究所　渡辺　宏

3.6.1 はじめに

絡み合い鎖の運動・緩和の記述にしばしば用いられる管模型では、絡み合い点間分子量 M_e に対応した直径 a を持つ管状領域に鎖が拘束されていると考える。固定管中の鎖運動を考えた古典的管模型は直鎖および星型鎖の単分散系の粘弾性緩和の特徴を定性的に記述するが、定量的には無視できない不一致が多く残されてきた。この問題を解決するため、現在の精密化管模型においては、管自体の運動も考慮されている。

この管の運動は、管中の鎖の運動に対して、ふたつの効果を与える。第一の効果は、管軸と直角方向の大規模運動を許す束縛解放(constraint release; CR)である。また、第二の効果は、観測時間の単位スケールを増加(粗視化)した場合に管径が増加する動的管膨張(dynamic tube dilation; DTD)である。DTD 過程では、分子量 M_e の絡み合いセグメントがその CR 運動によって観測時間スケールに応じた個数 β だけ相互平衡化し、その結果、応力が因子 $1/\beta$ だけ緩和する。この DTD 機構を重要な緩和機構として取り込んだ現在の精密化管模型は、直鎖や分岐鎖の粘弾性挙動をかなりの精度で記述する。しかしながら、DTD 過程における鎖の運動そのものの検証、即ち、粗視化時間スケールにおいて絡み合い鎖が本当に膨張管中でCR平衡化しているかどうかの検証は、長らく不明のまま残されてきた。

この問題に対し、昨年度の研究では、主鎖骨格に平行な双極子を持つA型鎖に着目し、その大規模運動を異なる形で平均化した誘電量と粘弾性量の比較を行った。単分散直鎖の規格化粘弾性緩和関数 $\mu(t)$ と誘電緩和関数 $\Phi(t)$ の分子論的表式の解析から、膨張管中のCR平衡化が起こる時間スケールでは $\mu(t)$ と$\Phi(t)$ が常に

$$\mu(t) = [\Phi(t)]^{1+d} \quad (d \cong 1) \qquad (3.6.1\text{-}1)$$

という関係を満たすことを見いだした。単分散星形分岐鎖についても、分岐点の揺らぎ振幅が膨張管径より小さいという仮定の下で、DTD 関係式 (3.6.1-1) を導出した。さらに、粘弾性測定と誘電測定から、単分散直鎖については、終端緩和域で式 (3.6.1-1) が成立し(即ち、膨張管中の CR 平衡化が起こり)管膨張の描像が妥当であることを見いだした。一方、単分散6分岐星形鎖については、終端緩和域で式 (3.6.1-1) が成立しないことを見いだした。

この星形鎖についての結果は、星形鎖の終端緩和に対して管膨張の描像が成立しないこ

とを示唆する。しかし、星型鎖に対して DTD 関係式 (3.6.1-1) を導出する際に用いた仮定が破れて式 (3.6.1-1) そのものが意味を失い、そのため、6 分岐星形鎖に対して式(3.6.1-1) が成立しなかった可能性も残されている。この問題に対して、本年度の研究では、枝分子量 M_a は同一であるが枝数 q が異なる一連の星形 PI 鎖の $\mu(t)$ と $\Phi(t)$ を比較する。

分岐点揺らぎに対するエントロピー障壁は q と共に増加するので、q が大きければ、分岐点の短距離揺らぎの仮定は妥当なものとなる。従って、昨年度に見いだした q=6 の星型鎖に対する式 (3.6.1-1)の破綻がこの仮定の破れに由来するのであれば、大きな q の星形鎖についてはこの式が成立するようになるはずである。この観点から星形鎖に対して式 (3.6.1-1) を検証した結果、および、管膨張描像が直鎖では成立するが星形鎖では成立しない理由についての考察を以下にまとめる。

3.6.2 研究の内容および成果

(1) 枝数 q が異なる星形 PI 鎖の誘電緩和と力学緩和の特徴

本研究では、典型的 A 型鎖であるシス-ポリイソプレン (PI) の星形鎖を試料として用いた。枝分子量 M_a は同一であるが枝数 q が異なる一連の星形 PI の合成のため、まず、s-ブチルリチウムを開始剤として、ヘプタン中で単分散枝アニオン (M_a=3.55 万) をリビング重合した。この枝アニオンを 3 個の真空フラスコに分配し、q = 4, 6, 9, 15 の星形 PI 鎖を合成した。q = 4, 6 の星形 PI は、枝アニオンを 4 官能性および 6 官能性試薬（ビス(ジクロロメチルシリル)エタンおよびビス(トリクロロメチルシリル)エタン）でカップリングして得た粗生成物をベンゼン/メタノール系から分別することにより単離・精製した。また、q=9,15 の星形 PI の合成では、枝アニオンを 2 官能性クロスリンカー（ジビニルベンゼン）で末端架橋し、さらに、ビス(トリクロロメチルシリル)エタンでカップリングした。得られた粗生成物は q=9,15 の星形鎖を主成分とするものであったが、これをベンゼン/メタノール系から十分に分別することにより、これらの星形鎖を単離・精製した。光散乱–GPC を用いた分子特性決定から、以上の合成経路で得た q = 4, 6, 9, 15 の星形 PI が十分に分子量分布の狭いもの（$M_w/M_n \leq 1.05$）であることを確認した。スパン分子量 $2M_a=14M_e$ を持つこれらの星形 PI は、かなり良く絡み合った状態にある。

上記の星形 PI について誘電測定および線形粘弾性測定を行った。40°C における動的誘電率 ε' と動的誘電損失 ε" を図 3.6.2-1 に、また、貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G"を図 3.6.2-2 に示す。これらの量の直接比較のため、誘電データは静的誘電率 ε_0 および誘電

緩和強度 Δεで規格化し、また、粘弾性データは絡み合い平坦部剛性率 G_N で規格化して角周波数 ω に対してプロットした。

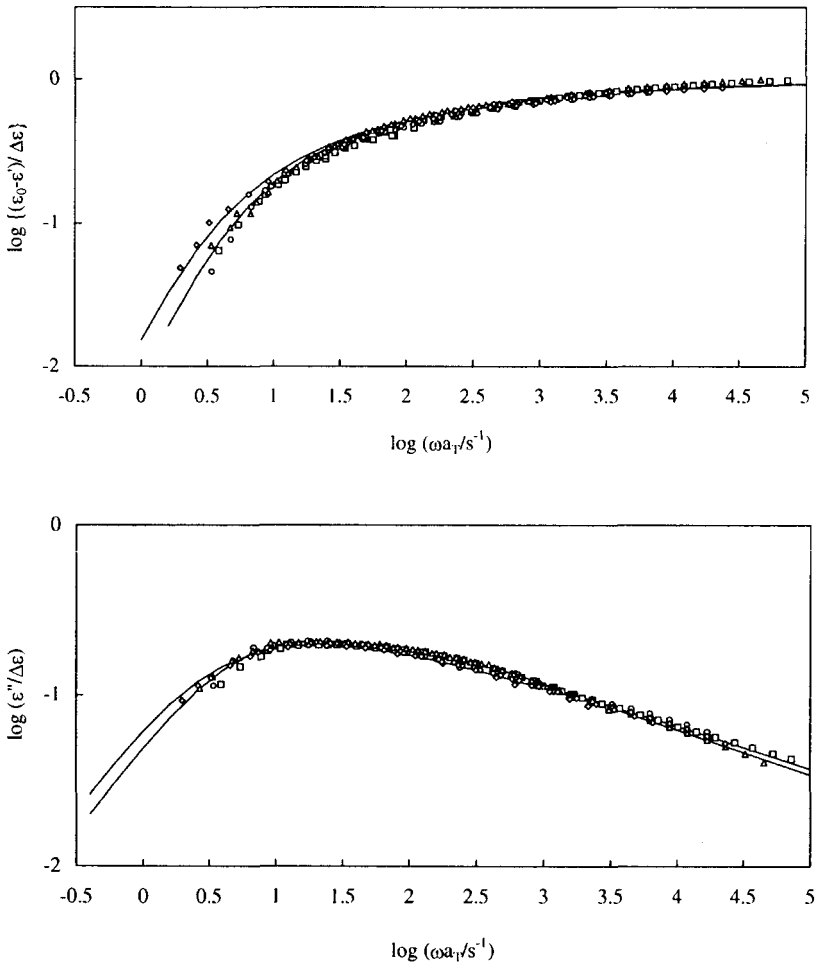


図 3.6.2-1 Normalized dielectric constant (top panel) and dielectric loss (bottom panel) of star PI chains of various arm number q at 40°C. q = 4 (□), 6 (△), 9 (○), and 15 (◇).

図 3.6.2-1 で観察される誘電緩和は星型 PI の大規模運動を反映する。(局所的セグメント運動は、より高周波数域で観察される。) 規格化動的誘電率 $\{\varepsilon_0-\varepsilon'\}/\Delta\varepsilon$ と規格化誘電損失 $\varepsilon''/\Delta\varepsilon$ の ω 依存性は枝数 q に殆ど依存せず、特に q=4,6 の 星型 PI についてはほぼ完全に一致する。この ω 依存性に反映される星型 PI の誘電モード分布は、直鎖 PI より広い。

星型 PI の規格化貯蔵剛性率 G'/G_N および規格化損失剛性率 G''/G_N の粘弾性モード分布（図 3.6.2-2）は、直鎖 PI のモード分布より広い。この点は、上記の誘電緩和挙動と良く対応する。しかし、星型 PI の粘弾性モード分布は q=4,6 ではほぼ一致するが；q が 9 以上になるとはっきり検出できる程度にブロードになる。この粘弾性モードのブロードニングは、誘電モードのブロードニングより顕著である。ブロードニングそのものは、q の増加と共に星型鎖の分岐点の揺らぎが抑えられることを反映する。そして、粘弾性モードと誘電モードのブロードニングの程度の差は、粘弾性量と誘電量の差、即ち、粘弾性量が各時刻における鎖の配向異方性を平均化するのに対して誘電量は異なる 2 時刻の配向相関を平均化するために生じた差であろうと推察される。

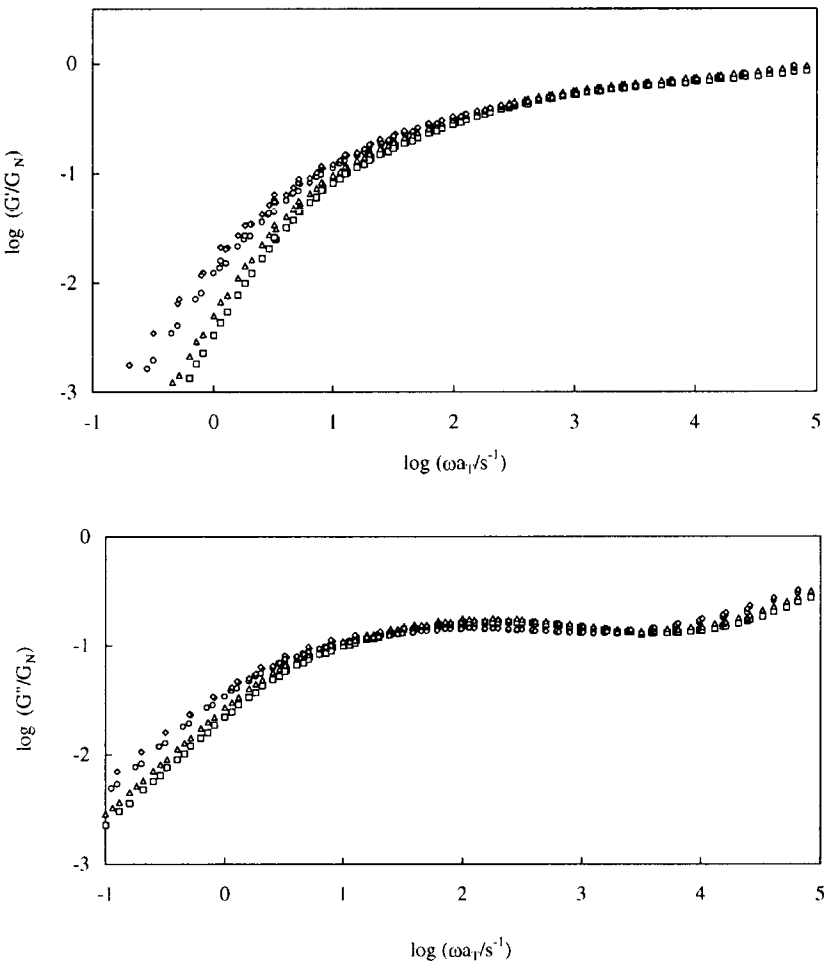


図 3.6.2-2　Normalized storage modulus (top panel) and loss modulus (bottom panel) of star PI chains of various arm number q at 40°C. q = 4 (□), 6 (△), 9 (○), and 15 (◇).

(2) DTD 関係式の検証

膨張管中の星形 PI 鎖について、分岐点揺らぎの振幅が膨張管径を超えないとの仮定の下で導出された粘弾性量と誘電量の DTD 関係式 (3.6.1-1) は、図 3.6.2-1, 2 のデータを用いて以下のように検証される。規格化誘電緩和関数 $\Phi(t)$ の Fourier 変換で与えられる $\{\varepsilon_0-\varepsilon'\}/\Delta\varepsilon$, $\varepsilon''/\Delta\varepsilon$ は誘電緩和スペクトル $\{g_p,\tau_p\}$ を用いて

$$\{\varepsilon_0-\varepsilon'(\omega)\}/\Delta\varepsilon = \Sigma_{p\geq 1}\, g_p\, \omega^2\tau_p^2/(1+\omega^2\tau_p^2) \qquad (3.6.2\text{-}1a)$$

$$\varepsilon''(\omega)\}/\Delta\varepsilon = \Sigma_{p\geq 1}\, g_p\, \omega\tau_p/(1+\omega^2\tau_p^2) \qquad (3.6.2\text{-}1b)$$

のように表される。もし DTD 関係式が成立するのであれば、この誘電スペクトルに対応する貯蔵および損失弾性率が g_p および $\tau_{pk} = [\tau_p^{-1} + \tau_k^{-1}]^{-1}$ を用いて

$$G'(\omega)/G_N = \Sigma_{p,k\geq 1}\, g_p g_k\, \omega^2\tau_{pk}^2/(1+\omega^2\tau_{pk}^2) \qquad (3.6.2\text{-}2a)$$

$$G''(\omega)/G_N = \Sigma_{p,k\geq 1}\, g_p g_k\, \omega\tau_{pk}/(1+\omega^2\tau_{pk}^2) \qquad (3.6.2\text{-}2b)$$

のように表される。この剛性率は d=1 の場合の DTD 関係式から得たもので、管が動的に膨張する場合に誘電緩和スペクトルから予想される最遅の粘弾性緩和を与えるものである。

式 (3.6.2-2) の検証のため、図 3.6.2-2 の誘電データから誘電緩和スペクトル $\{g_p,\tau_p\}$ を決定し、G'/G_N および G''/G_N を計算した。q=4,6,9,15 の星型 PI について、この計算値と粘弾性データを比較した結果を図 3.6.2-3 ~ 6 に示す。管膨張過程において誘電スペクトルから予想される最遅粘弾性緩和（実線および破線）に比べて実際の緩和（○, □）はさらに遅いことがわかる。この予想値と実測値の差、即ち、DTD 関係式 (3.6.2-2) の破綻の程度は、星型 PI の枝数 q に依存しない（あるいは、q の増加と共にやや顕著になる）。この関係式を導出する際に用いた分岐点揺らぎの振幅についての仮定は大きな q については充分に満足されているであろうから、図 3.6.2-3 ~ 6 で観察された DTD 予想値と実測値の差は、星型鎖の終端緩和域では管膨張の描像が本質的に破綻することを示す。

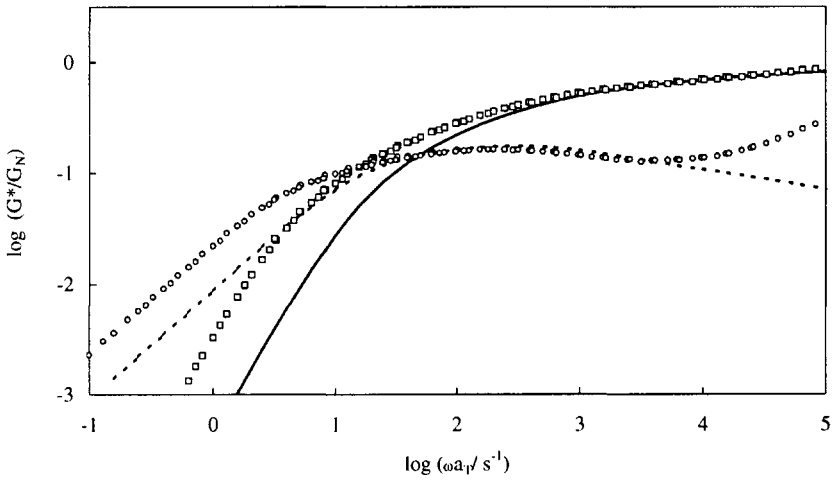


図 3.6.2-3 Comparison of storage and loss moduli data (□ and ○) of the 4-arm star PI (q = 4) with those expected for the DTD process (solid and dashed curves).

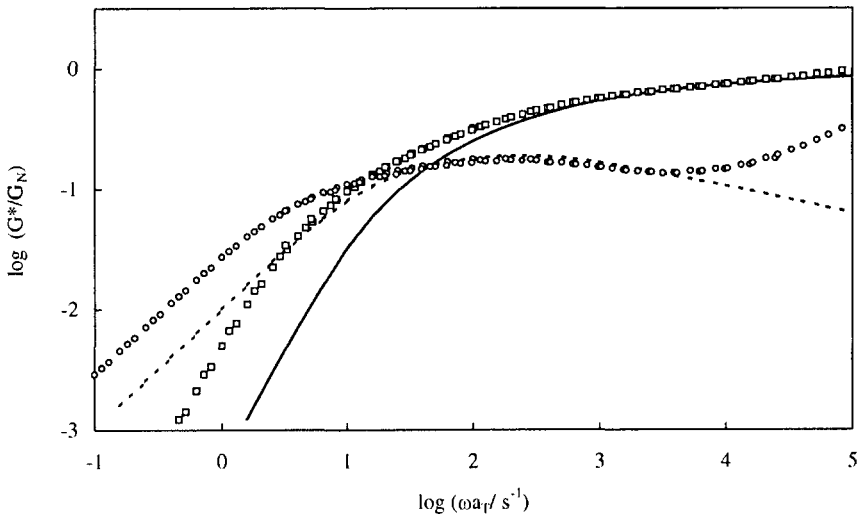


図 3.6.2-4 Comparison of storage and loss moduli data (□ and ○) of the 6-arm star PI (q = 6) with those expected for the DTD process (solid and dashed curves).

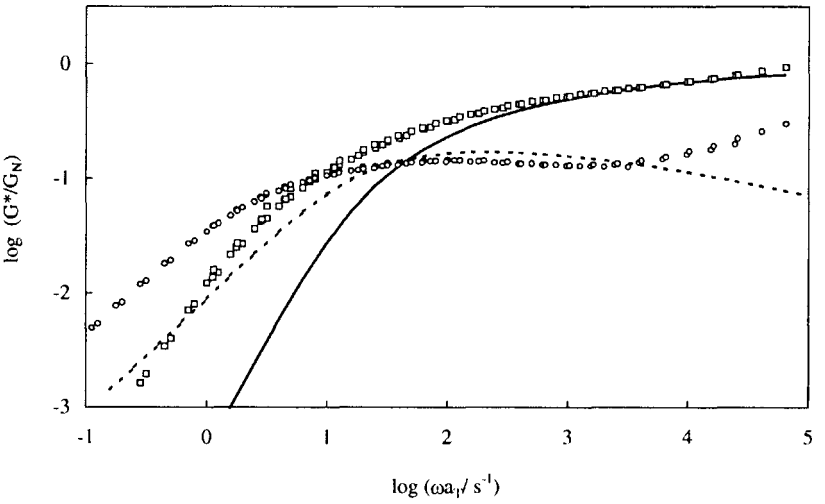


図 3.6.2-5 Comparison of storage and loss moduli data (□ and ○) of the 9-arm star PI (q = 9) with those expected for the DTD process (solid and dashed curves).

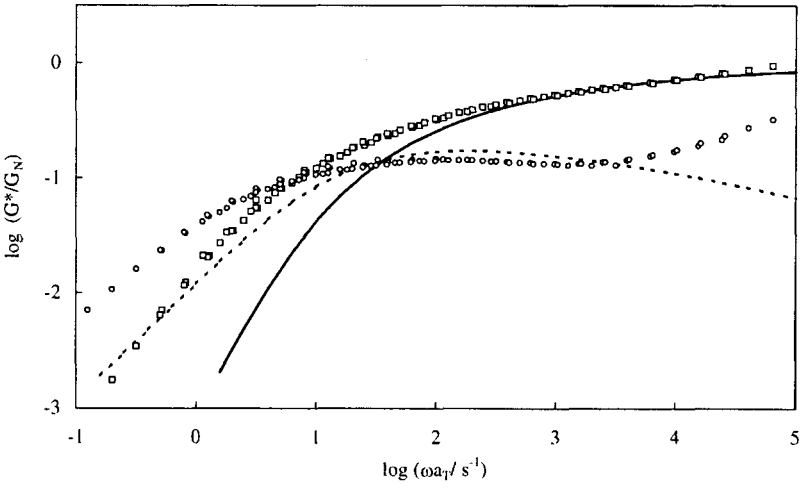


図 3.6.2-6 Comparison of storage and loss moduli data (□ and ○) of the 15-arm star PI (15 = 9) with those expected for the DTD process (solid and dashed curves).

(3) 管膨張描像の成立条件

鎖骨格上で隣接した $(a'/a)^2$ 個の絡み合いセグメントが、それらの束縛解放 (CR) 運動の結果として相互平衡化すれば、これらのセグメントは全体として1個の応力発生単位となり、管径は個々の絡み合いセグメント径 a から a' まで膨張する。このことから明らかなように、この CR 平衡化の特性時間 $\tau^{**} = f(a'/a)^4 t_w$ より長時間域でのみ管膨張の描像が成立する。ここで、t_w は1個の絡み合い点の寿命を表し、f は1に近い数係数である。また、膨張管径が鎖の拡がり R と同程度以上になると「鎖を拘束する管」という概念自体が意味をなさなくなるので、$a' \leq R$ であることが管膨張描像の成立のための付加的条件となる。

従って、N_a 個の絡み合いセグメントより成る星型分枝および N 個の絡み合いセグメントより成る直鎖について管膨張描像が成立する時間域は $t \geq f[a'(t)/a]^4 t_w$ $(\geq t_w)$, $[a'(t)/a]^2 \leq N$, N_a という不等式で規定される。さらに、この描像が成立すれば、誘電緩和関数 $\Phi(t)$ は膨張管の生存確率 $\varphi'(t)$ に等しくなるので、膨張管径を $a'(t) = a[\Phi(t)]^{-1/2}$ と表すことができる。従って、管膨張描像が成立する時間域は

$$\Phi(t) \geq [f t_w/t]^{1/2} \quad \text{かつ} \quad \Phi(t) \geq 1/N_a \text{ (星型鎖)}, \ 1/N \text{ (直鎖)} \qquad (3.6.2\text{-}3)$$

という条件で規定される。この式は、$\Phi(t)$ データのみを用いても（即ち、誘電量と粘弾性量の対比を行わなくても）管膨張描像の妥当性の検討が可能となることを意味する。

この検討のためには、式 (3.6.2-3) に含まれる数係数 f と絡み合い寿命 t_w を決定する必要がある。直鎖については、CR 緩和の特性時間を良く記述することが実験的に確認されている Graessley モデルを用いて f を決定できる。即ち、鎖全体（N 個の絡み合いセグメント）にわたる CR 誘電緩和の特性時間の表式 $\tau_{CR,\varepsilon} = (4/\pi^2)N^2 t_w$ に含まれる因子 $(4/\pi^2)$ が f となる。また、直鎖 PI/直鎖 PI ブレンド系のデータにこのモデルを適用した結果、単分散直鎖 PI 系の t_w が $t_w \cong (\pi^2/12)^4 \tau_\varepsilon/4 = 0.11\tau_\varepsilon$ と表されることが見いだされた。ここで、τ_ε は単分散 PI の終端誘電緩和時間である。

N = 28 の良く絡み合った単分散直鎖 PI について、上記のように決定した $[f t_w/t]^{1/2} = [0.44\tau_\varepsilon/\pi^2 t]^{1/2}$ および 1/N を $\Phi(t)$ データと比較した結果を図 3.6.2-7 に示す。終端緩和域の主要部 $(t \geq \tau_\varepsilon/8)$ で因子 $[f t_w/t]^{1/2}$(実線) と 1/N(点線) は $\Phi(t)$ データ (○) より小さく、式 (3.6.2-3) が成立していること、即ち、管膨張の描像が妥当であることがわかる。なお、この PI の力学量と誘電量については DTD 関係式 (3.6.2-1)、(3.6.2-2)が低周波数域で成立し（図

3.6.2-8)、この結果からも管膨張描像の妥当性が支持される。

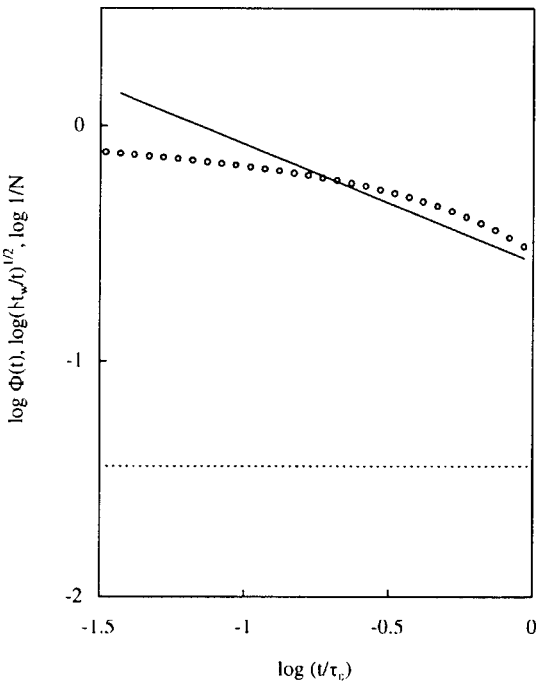


図 3.6.2-7 Plots of dielectric relaxation function Φ(t) of monodisperse linear PI (N = 28; ○), $\{f t_w/t\}^{1/2}$ (solid line), and 1/N (dashed line) against reduced time t/τ_ε (τ_ε = terminal dielectric relaxation time). The DTD picture is valid when $\Phi(t) \geq \{f t_w/t\}^{1/2}$, 1/N.

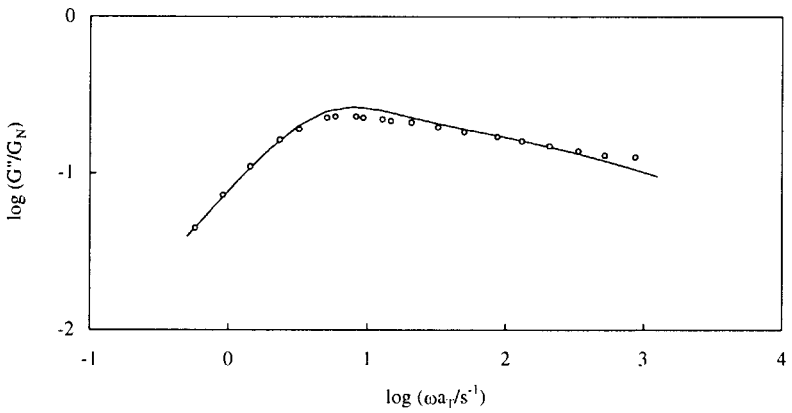


図 3.6.2-8 Comparison of loss modulus data (○) of monodisperse linear PI (N = 28; ○) with that expected for the DTD process (solid curve).

一方、単分散星型 PI については、τ_ε を用いた t_w の表式が未確立であり、式 (3.6.2-3) の数係数 f も不明であるので、直鎖と完全に同一のやり方では式 (3.6.2-3) を検証することができない。しかし、N_a が 6 程度の星型鎖については、その終端緩和が CR 機構に支配されていることが実験的に示されているので、その終端誘電緩和時間を $\tau_\varepsilon = f t_w N_a^2$ と表すことができる。従って、τ_ε データから、因子 $[f t_w/t]^{1/2}$ を $[\tau_\varepsilon/ N_a^2 t]^{1/2}$ として推定できる。$N_a = 8$ の 6 分岐星型 PI について、この因子 $[f t_w/t]^{1/2} \cong [\tau_\varepsilon/ N_a^2 t]^{1/2}$ と $1/N_a$ を $\Phi(t)$ データと比較した結果を図 3.6.2-9 に示す。低周波数域ではこの星型 PI の力学量と誘電量の間に DTD 関係式 (3.6.2-1)、(3.6.2-2)が成立しないことが見いだされているが、この結果と対応する挙動が図 3.6.2-9 で観察される。即ち、終端緩和の主要部において、因子 $[f t_w/t]^{1/2}$ (実線) は $\Phi(t)$ データ (○) より大きく、管膨張描像の成立条件 (式 (3.6.2-3)) が満たされない。

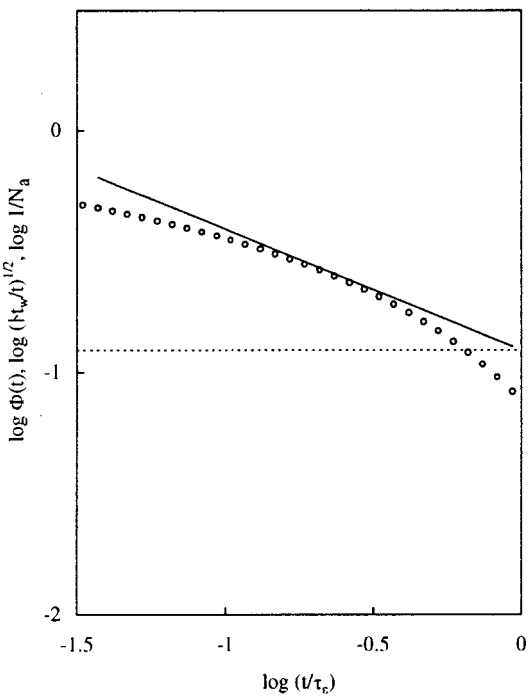


図 3.6.2-9 Plots of dielectric relaxation function $\Phi(t)$ of monodisperse 6-arm star PI ($N_a = 8$; ○), $\{f t_w/t\}^{1/2}$ (solid line), and $1/N_a$ (dashed line) against reduced time t/τ_ε (τ_ε = terminal dielectric relaxation time). The DTD picture is valid when $\Phi(t) \geq \{f t_w/t\}^{1/2}$, $1/N_a$.

以上の結果は、なぜ直鎖では管膨張描像が成立し、星型鎖では成立しないのかを明確に説明する。直鎖の運動モード分布は狭いので、対応する誘電モード分布も狭くなり、$t \leq \tau_\varepsilon$ の時間域で $\Phi(t)$ があまり大きく減衰しない。このため、この時間域で予想される最大膨張管径 $a'(\tau_\varepsilon) = a[\Phi(\tau_\varepsilon)]^{-1/2}$ は a よりあまり大きくならない（図 3.6.2-7, 8 の直鎖については $a'(\tau_\varepsilon) = 1.9a$）。このような膨張管内の CR 平衡化はかなり速やかに実現されるので、管が実際に膨張するのである。

一方、星型鎖の運動モード分布は広い。そのため、誘電モード分布も広くなり、$t \leq \tau_\varepsilon$ の時間域で $\Phi(t)$ が大きく減衰する。この場合に予想される最大膨張管径 $a'(\tau_\varepsilon)$ は a より相当大きい（図 3.6.2-9 の星型鎖については $a'(\tau_\varepsilon) = 3.6a$）。この膨張管内の CR 平衡化は長時間を要するので、終端緩和の時間スケール $t \leq \tau_\varepsilon$ では、管が有効に膨張できないのである。

この議論から明らかなように、星型鎖についての管膨張描像の破綻は、鎖が広い運動・緩和モード分布を持つことから必然的に帰結される破綻である。この広いモード分布は、星型分枝の各部分の運動・緩和の特性時間が大きく異なることに由来する。即ち、分岐点付近の緩和は自由端付近の緩和に比べてはるかに遅いため、広いモード分布が発現する。この点と関連して、分岐点付近の枝部分が、それより遥かに早く緩和する自由端付近の枝部分とのみ絡み合っていることは注目に値する。この意味で、分岐点付近の枝部分は、短い直鎖マトリックス中の希薄長鎖成分と同様の緩和を示すものと考えられる。この希薄長鎖成分は CR 機構で運動緩和することが実験的に確認されている。同様に、星型鎖の分岐点付近の枝部分も、自由端付近の部分の運動で誘起される CR 緩和を示すと考えて良い。この結果は、分岐点付近の緩和、即ち、星型鎖の終端緩和について管膨張描像が破綻すること（図 3.6.2-3~6、図 3.6.2-9）、また、終端緩和時間が CR 緩和時間に近いことと良く対応する。

参考文献

Y. Matsumiya, H. Watanabe, and K. Osaki, *Macromolecules, 33(2),* 499 (2000).

H. Watanabe, Y. Matsumiya, and K. Osaki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 38(8),* 1024-1036 (2000).

Y. Matsumiya and H. Watanabe, "Further Test of Tube Dilation Process in Star-Branched cis-Polyisoprene: Role of Branching-Point Fluctuation", *Macromolecules,* submitted.

3.6.3 結論

(1) 枝数 q が異なる星形 PI 鎖をアニオン重合法で合成し、その誘電緩和と力学緩和の特徴を調べた。枝分子量 $M_a = 7M_e$ が共通で、かなり良く絡み合ったこれらの星形 PI の誘電緩和挙動は直鎖 PI より広いモード分布を示し、q に殆ど依存しないことが見いだされた。粘弾性緩和挙動についても、星型 PI は直鎖 PI より広いモード分布を示したが、この星型鎖のモード分布は q の増加 (≥ 9) と共にはっきり検出できる程度にブロードになる。この粘弾性モードのブロードニングは、誘電モードのブロードニングより顕著である。このブロードニングの程度の差は、粘弾性量が各時刻における鎖の配向異方性を平均化するのに対して誘電量は異なる 2 時刻の配向相関を平均化するために生じた差であろうと推察される。

(2) 膨張管中の星形 PI 鎖について、分岐点揺らぎの振幅が膨張管径を超えないとの仮定の下で導出された粘弾性量と誘電量の DTD 関係式 $\mu(t) = [\Phi(t)]^{1+d}$ ($d \cong 1$) を、枝数 q のみが異なる上記の星形 PI 鎖について検証した。q が大きければこの仮定は十分に成立するにもかかわらず、DTD 関係式は全ての q (= 4, 6, 9, 15) について同程度に破綻した。この結果から、星型鎖の終端緩和域における管膨張描像の本質的破綻が結論された。

(3) 隣接絡み合いセグメントが、それらの束縛解放 (CR) 運動の結果として相互平衡化すれば、管膨張の描像が成立する。この点をふまえて、CR 平衡化の特性時間 $\tau^{**} = f[a'(t)/a]^4 t_w = f[\Phi(t)]^{-2} t_w$ (t_w は 1 個の絡み合い点の寿命、f は 1 に近い数係数) を誘電緩和関数 $\Phi(t)$ から評価し、各時間スケール t での管膨張描像の妥当性を検討した。その結果、単分散直鎖 PI については、終端緩和域の主要部で $t \geq \tau^{**}$ となり、この描像の妥当性が支持された。一方、単分散星型 PI については、終端緩和域の主要部で $t < \tau^{**}$ となり、管膨張描像が成立し得ないことが見いだされた。

この直鎖と星型鎖の差は、各鎖の運動・緩和モード分布の差を反映する。即ち、直鎖の運動モード分布は狭いので、$t \leq \tau_\varepsilon$ の時間域で $\Phi(t)$ があまり大きく減衰せず、この時間域で予想される最大膨張管径 $a'(\tau_\varepsilon) = a[\Phi(\tau_\varepsilon)]^{-1/2}$ は a よりあまり大きくならない。このような膨張管内の CR 平衡化はかなり速やかに実現されるので、管が実際に膨張する。一方、星型鎖の運動モード分布は広いので、$t \leq \tau_\varepsilon$ の時間域で $\Phi(t)$ が大きく減衰する。この場合に予想される最大膨張管径 $a'(\tau_\varepsilon)$ は a より相当大きくなり、この膨張管内の CR 平衡化は長時間を要するので、終端緩和の時間スケール $t \leq \tau_\varepsilon$ では、管が有効に膨張できない。このことから明らかなように、星型鎖についての管膨張描像の破綻は、鎖が広い運動・緩和モード分布を持つことから必然的に帰結される破綻である。

3.6.4 今後の計画と課題

本年度の研究では、星型鎖に対する精密化管模型に組み込まれている管膨張描像が、長時間域で本質的に破綻することを示した。次年度は、pom-pom 鎖や櫛型鎖などのより一般的な分岐鎖について、管膨張描像の妥当性を検証する予定である。また、その結果をふまえて、管膨張描像が内包する空間スケールと時間スケールの同時粗視化の条件を定量化し、分岐鎖に対するより精密な分子モデルの構築のための一助としたい。

（２）目的に照らした達成状況

第1章 総合調査研究の達成状況

（財）化学技術戦略推進機構　五十嵐　孝司

平成 12 年度は、総合調査研究委員会においては、参加企業、再委託先あるいは有識者に率直な本研究開発に対する要望、意見を戴き、方針の決定に生かすことができた。また、実施部隊である各ワーキンググループの活動が円滑に行くように設置した５つの部会及び実際の高分子材料開発研究者による材料開発の現状・課題等に関する「高分子設計セミナー」ともに所期の目的通りに運営することができた。特に、昨年度の成果をまとめた「プラットフォーム　プロトタイプ」の参加企業向けリリース及びその“試用報告会”においては、実用化への期待が高いことを知ることができた。更に、国内技術調査によって、参加企業の研究開発現場における問題点、本プロジェクトへの期待・要望を把握することができた。また、海外技術調査においても本研究開発の分野が世界的にも注目され、研究が進行していることを把握でき有意義であった。

今後もこれらの点を生かして研究開発の成果を挙げていきたい。

第2章 ワーキンググループの達成状況

2.1 WG1（粗視化 MD）の達成状況

(財)化学技術戦略推進機構　青柳　岳司

(1)汎用粗視化 MD エンジン COGNAC 開発

今年度目標として設定した、ズーミング関連機能と解析機能に関して、前者に関しては動的平均場エンジン SUSI との連携による多相構造作成のための方法論を開発し、COGNAC に実装を行った。後者に関しては、パイソンスクリプトによる解析ツールを整備したが、今年度中のプラットフォームのアーキテクチャー変更に伴い、若干作業に遅れを生じた。その他、化学反応の取り込み、静電相互作用計算アルゴリズムの拡張など COGNAC の機能拡張、ユーザー拡張のためのインターフェース整備、パイソンスクリプトによるポリマービルダー等の作成を行い、COGNAC の適用範囲の拡大が実現された。

(2)COGNAC 適用研究

適用研究に関しては、液晶、高分子結晶化、高分子電解質、多相構造シミュレーションなどのテーマにおいて進捗が見られ、対外発表、論文等において成果を公表し、COGNAC

の有用性の実証に寄与した。また今年度よりプロジェクト参加企業にプログラムの配布を開始し、企業における適用研究も数件進捗が報告された。

(3)粗視化ポテンシャル作成手法の開発

今年度の目標として、粗視化レベル、温度、時間等の適用範囲の検討があげられたが、広い温度範囲における分子構造とバルク密度の再現などの成果が達成された。また粗視化レベル、置換基の効果などに関しても、検討を継続中である。

(4)レオロジー予測シミュレーション

今年度の目標として、星形分岐高分子のレオロジー予測をあげていたが、星形分岐高分子のシミュレーションの行う、新たな方法論を開発し、計算時間を極端に大きく取らずに星形高分子のシミュレーションを行えるようになった。シミュレーション結果は、ずり粘度において実測結果と良好な一致をみた。また多分散高分子の伸長粘度に関しても実測結果と良好な一致を得ることが出来、レオロジーシミュレーションの適用範囲を広げた。

2.2 WG2（動的平均場）の達成状況

(財)化学技術戦略推進機構　本田　隆

(1) シミュレータ・システム開発

本年度目標として、

(a) 汎用シミュレータの機能拡張

(b) 汎用シミュレータを基礎とする界面構造シミュレータの開発

(c) 高分子粘弾性シミュレータの完成

の課題を設定した。これらの結果として、(a) SUSI へ種々の機能を追加できた。(b)ミセルシミュレータを開発した。(c)プロトタイプとなるプログラムを開発した。加えるに、高分子に被覆された粒子間の相互作用を計算するシミュレータも開発した。よって本年度目標は全て達成された

(2) 適用研究

本年度目標として、

(a) 高分子多成分混合系のモルフォロジーの推算とモデルパラメタの正当性の検証

(b) 高分子薄膜における溶媒蒸発過程の解析

(c) ブロック共重合体の薄膜の解析

(d) 反応誘起相分離系の解析と実験との比較

(e) 再委託研究の継続

の課題を設定した。これらの結果として、(a)高分子3成分混合系に対するシミュレーション結果をEuler標数により解析した。(b)溶媒蒸発効果を取り入れたシミュレーションで実験と比較しうる結果を得た。(c)担当研究員の交代により未達。(d)HIPS（高耐衝撃性ポリスチレン）のサラミ構造をシミュレーションした。(e) ブロックポリマー溶液のミセルサイズ分布とブロックコポリマー混合系のモルフォロジーに関する実験結果をシミュレーションにより解析した。加えるに、高分子結晶間非晶鎖の構造を計算した。よって本年度目標は概ね達成された。

(3) ズーミング関連

本年度目標として、

(a) 同一の系に対する動的平均場計算と他のシミュレーション手法との比較による相互関係の明確化

(b) 粗視化分子動力学法との間のズーミング手法の確立

(c) 分散構造シミュレータへの動的平均場シミュレータの埋め込みのテスト

の課題を設定した。(a)(b)(c)の全ての課題に関する結果として、本年度はWG4プロジェクトAMUSEにおいてWG1、WG3のエンジンと協調してシミュレーションを行った。よって基本的なズーミングモデルの構築を達成できた。しかし、汎用性のあるシステムの開発には達していない。今後さらなる研究開発が必要である。

2.3 WG3（分散構造）の達成状況

(財)化学技術戦略推進機構　山上　達也

本WGでの今年度の目標は、大きく以下の6つに分けられる。各々の項目で設定した小目標の各々について達成状況を説明する。

(1) 多相流体系シミュレータ(MUFFIN MFPD)の開発と適用研究

今年度の目標として、

1) 3D 構造格子と有限差分法(FDM)による流体シミュレータの安定化と機能拡張。
2) 3D 非構造格子と有限要素法(FEM)による流体シミュレータの新規構築と関連する問題（移流項の処理など）の解決。
3) 多成分流体の流動・拡散の基本機能の開発と自由な組合せの実現。
4) 自由界面問題の検討とコーティングシミュレーションへの適用研究。

の課題を設定した。これらの課題のうち 1)2)3)についてはほぼ基本的な開発は完了し、二成分混合系のせん断流動下・電場下での構造形成過程シミュレーションで有効な結果が得られた。4)については「フィルムコーティングシミュレーション」と「薄膜製膜過程のシミュレーション」の 2 つの自由界面での溶媒蒸発に関する適用研究が進んでおり、その中でFDM シミュレータで粘度比が大きい場合のSOR ソルバーの不安定化が問題となっている。自由界面問題は来年度に継続し検討していく。

(2) 多相固体シミュレータ(MUFFIN MSPD)の開発と適用研究

今年度の目標として、

1) 3D 非構造格子を用いた固体シミュレータの 3 次元化。
2) 高分子弾性変形、多成分溶媒流動拡散の基本解析機能と自由な組合せの実現。
3) 温度刺激、任意の外力印加、電解質(イオン)、電場印加、混合溶媒などの機能追加。
4) 統一的に扱える陰的スキームの構築と各々の機能の取り込み。
5) ソフトアクチュエータへの適用研究。

の課題を設定した。これらの課題のうち 1)2)についてはほぼ研究開発を完了し、3 次元の線形および非線形弾性（ゲル）大変形シミュレータの静的および動力学シミュレータより有効な結果を得ている。3)については、今年度、温度刺激、外力印可の組み込みを行った。現在、電解質ゲルの電場応答やゲル-混合溶媒系の Stress-Diffusion Coupling モデルによる定式化を行っている。来年度、4)の陰的スキームでシミュレータを構築し、5)の適用研究や薬剤放出制御(DDS)への適用研究を進める方針である。

(3) 多相シミュレータに共通のソフトウエア機能および手法の開発

今年度の目標として、

1) 3D 非構造格子の開発。

2) 機能拡張性のしくみを検討。

3) 任意の形状における自由度の高い境界条件の表現とその取り込み。

4) 高速化・並列化の検討。

5) プリ・ポスト接続として I-DEAS 有限要素データと UDF の変換プログラム開発。

の課題を設定した。これらの課題のうち 1)2)3)の開発を行い成果を得ている。特に 3)については場とメッシュと境界条件の共通 UDF の策定により、MUFFIN のシミュレータ間や SUSI との連携が容易になった。4)は来年度課題とする。5)はプラットフォームの固定フォーマット-UDF コンバータの納期遅れのためこちらでの開発が進まない状況である。

(4) 光透過性シミュレータの開発

今年度の目標として、

1) ポリエチレン材料内部の球晶成長による領域分割を行うアブラミ・エンジンの開発。

2) ポリエチレンの光透過性を予測するための電磁波散乱の理論による濁り度の定式化。

3) 濁り度を求めるために誘電率テンソルのフーリエ変換の空間積分プログラムの開発。

の課題を設定した。これらの課題は、ほぼすべて定式化およぼ実装が出来ている。来年度はポリエチレンへの適用研究を実施し、シミュレータの有効性を検証する方針である。

(5) 新規シミュレーション法の研究

今年度の目標として、

1) Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)など Meshless の Lagrange 描像による流体シミュレーションの研究

2) Meshless 描像と FEM Mesh 描像の境界のモデル化と連成計算機能の設計

3) 破壊のシミュレーションの研究（基本的に Meshless 描像による）

の課題を設定した。これらの課題のうち 1)は谷口先生と土井研究室の榎本氏により研究が進み MUFFIN 上では無いがテストプログラムが作成された。2)は来年度課題であるが、類似した研究として FDM の MUFFIN と粒子シミュレーションを連携した繊維強化樹脂

(FRP) のシミュレーションが谷口先生と土井研究室の牧野氏によりなされた。3)は FEM で応力歪み計算機能と J 積分による亀裂先端へのエネルギー流入計算機能の実装を行った。更に、来年度、亀裂進展計算機能を開発し破壊進展シミュレーションを目指す。

(6) 他のシミュレータとのズーミングを用いた適用研究

今年度の目標として、

1) 他のシミュレータの結果データを境界条件として入力。
2) 他のシミュレータの結果データのモルフォロジーを入力。
3) 流体シミュレータにレオロジー予測シミュレータ PASTA による応力計算を埋め込んだ非ニュートン流体の解析 (CONNFFE-X)。
4) 流体シミュレータに動的平均場シミュレータ SUSI による化学ポテンシャルの計算を埋め込んだブロックポリマー系の流動や電場応答などの解析。

の課題を設定した。これらの課題のうち 2)に対応するズーミング研究として SUSI や MFPD で求めたモルフォロジーを MSPD に入力し多相での線形弾性体の変形解析を行い、弾性率の異なる成分のラメラ構造、Droplet 構造など相分離構造と全体での弾性率の関係について有効な結果を得た。1)は今年度開発した共通 UDF を用いて行うべき来年度課題である。3)4)の埋め込み型のズーミングシミュレーションは今年度は進展していないが、最新の SUSI や PASTA の機能とインターフェースを調査し MUFFIN に埋め込むことが来年度の重要な課題である。

2.4 WG4 (検証研究) の達成状況

(財) 化学技術戦略推進機構　田﨑　弘恭

開発計画に則り、「弾性率」「融点」については COGNAC を用いて、「ずり粘度・伸長粘度」については ReX を用いて検証をおこなった。「光透過性」については、当初球晶サイズやその分布と光透過性との関係を、実験を介して経験的に関連付けることを想定し検討を進めていたが、MUFFIN の枠組みで新たなエンジンを構築し、球晶サイズやその分布から直接的に光透過性を予測する方向に方針を変更したため、現時点で具体的な検証をおこなう段階に到っていない。今後の検討課題とする。また複数のエンジンをズーミングによって連結し物性を予測する試みについては、AMUSE project を発足させ、ポリエチ

レンと並ぶ汎用的なポリオレフィンである、ポリプロピレン系材料を検証材料として検討に着手した(特別会計成果報告書参照)。

2.5 WG5（プラットフォーム）の達成状況

名古屋大学　大学院工学研究科　土井正男
日本総合研究所　芝野　真次

昨年リリースした機能検証版プラットフォームで明らかになった速度上の問題とメモリー上の問題を解決するため、新しい構成に作り変え、高速でメモリー使用量の少ない新プラットフォームを作成した。

次に新たな以下の機能を新プラットフォームに追加した。

（1）簡易なエンジンとのプログラムインターフェース

（2）新旧プログラムインターフェースの自動生成機能

（3）グラフ機能を汎用性の高い GnuPlot を組み込むことで実現

（4）3次元グラッフィックスの大幅な高速化

（5）UDF 構文の機能拡張

（6）編集機能の強化

（7）Python ライブラリの機能強化

再委託先の達成状況

3.1 山形大学工学部の達成状況

山形大学工学部　小山清人

平成１０年度の装置開発、平成１１年度の測定をふまえ、本年度はさらに詳細な計測およびそのための新たな装置開発を目的としてきた。この目的は、せん断流動下での結晶化発熱/粘度同時測定、高圧下での結晶化挙動測定、またレオロジー測定のいずれも、達成度は高いと考えている。これらの成功の要因は以下であると考えている。すなわち1）これまで我々のグループが蓄積してきた実験的上・装置作成上の経験とノウハウ、2）プロジェクトからの十分な研究費の補助、3）プロジェクトとの密接な連携による研究打ち合わせ、である。

3.2 東京大学大学院新領域創成科学研究科の達成状況

東京大学大学院新領域創成科学研究科　伊藤　耕三

本研究の最終的な目標は、高分子材料のナノスケールでの構造と物性を調べ、シミュレーションにより予想される値との比較を行うことにある。その中で本年度の目的は、分子ナノチューブを用いた超分子システムについて、新たな研究を展開することであった。本研究報告で述べたポリロタキサンゲルは、従来の物理ゲルや化学ゲルとは異なるゲルとして画期的な材料であり、従来のゲルに比べ桁違いに強力な点、きわめて透明な点、弾性が大きい点など数々の優れた特徴を備えている。また、物理的なモデル化に適しており、シミュレーションの対象としても優れている。このような新規な超分子システムを新たに創出したことから、本年度の研究目標は100％達成されたと判断される。

3.3 東京大学生産技術研究所の達成状況

東京大学生産技術研究所　田中　肇

本研究の最終的な目標は粘弾性相分離現象の全容を明らかにすることである。本年度の目的のひとつは、クエンチ深さに対する相挙動・相分離過程の変化を分子量に対して測定することである。本年度の研究により、粘弾性相分離現象が発生する温度領域よりもさらに深く温度クエンチを行った場合には、分離した高分子リッチ相が弾性ゲル状の振る舞いを見せる温度領域が存在することが新たに明らかとなった。さらに、この新たな温度領域への遷移温度を定量的に測定し、分子量依存性を解明できたことは意義深いことであると考えられる。本年度は新たに、粘弾性相分離現象の濃度依存性を解明することを目的とした研究に着手した。この研究によって、流体的相分離から粘弾性相分離への遷移温度(T_t)と、粘弾性相分離から弾性ゲル状の収縮への遷移温度(T_{gel})というふたつの遷移温度の濃度依存性を明らかにすることができた。特に、高分子の重なり度合が、相分離過程に強く影響を与えていると考えられる結果を得ることができ、この現象の解明にあたり重要な知見をもたらすことができると考えられる。今後はさらに、ダイナミクスの濃度依存性についてさらに詳細に研究していき、同時に濃厚な安定領域での溶液の力学特性の測定することで、高分子溶液系における相分離現象の相変化のメカニズムについてさらに詳細に解明していく。

3.4 東京工業大学大学院理工学研究科の達成状況

東京工業大学大学院理工学研究科　野瀬卓平

昨年度の研究・討論により明らかになってきた検証実験のあり方・方向にしたがって、実験検証に使えるデータを出すこと、また開発されたシミュレーターを研究への適用試行をすることができた。高分子ミセルではほぼ計画通り進んだが、反応誘起相分離と高分子界面での新たな実験的展開においては十分な成果を挙げることが出来なかった。

3.5 京都大学大学院工学研究科の達成状況

京都大学大学院工学研究科　橋本竹治

本年度では共重合組成および分子量が異なる2種のA-B型のブロック共重合体の混合系、($(A\text{-}B)_\alpha/(A\text{-}B)_\beta$混合系) に関して、(1)α,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる系、(2)α,β共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる系、の2種類の混合系を用いて、ミクロ相分離とマクロ相分離の複合相転移及びその自己秩序化過程のダイナミクスを明らかにすることが目的である。(1)のα,β共に共重合組成がほぼ対称で両者の分子量が大きく異なる系に関してはその相転移現象および自己秩序化過程のダイナミクス共に、ほぼ明らかにすることができ、目標はほぼ達成できたといえる。しかしながら、(2)のα,β共に比較的低分子量で両者の共重合組成が相補的に大きく異なる系に関しては相転移の機構はかなり理解が深まったものの、自己秩序化過程のダイナミクスに関しては、明らかに出来なかった。従って、今後は時分割の光散乱や小角X線散乱を用いて、相分離の時間発展の追跡を試みる必要があると思われる。

3.6 京都大学化学研究所の達成状況

京都大学化学研究所　渡辺　宏

星型鎖に対する精密化管模型に組み込まれている管膨張描像が長時間域で本質的に破綻することを示し、この描像の成立条件を実験量を用いて表現した本年度の研究成果は、分岐鎖の絡み合いダイナミクスを管模型の枠内で精密記述する指針を与える。この観点からは、本年度の研究目的は達成されたと考える。ただ、本年度の研究に用いた枝数のみが異なる星型鎖試料の合成ルートの確立と単離・精製に予想外の時間がかかり、pom-pom 鎖や櫛型鎖などの一般的な分岐鎖についての管膨張描像の検証が次年度送りとなってしまった点が問題であった。

２．研究発表・講演、文献、特許等の状況

(1) 研究発表・講演等

高機能材料設計プラットフォーム(研究体)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
DYNAMIC DENSITY FUCTIONAL STUDY OF PHASE SEPARATED STRUCTURES OF THIN POLYMER BLEND FILMS.	Hiroshi Morita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	Multiscale Modeling of Organic Materials, Spring 2000 Materials Research Society Meeting, April24-28,San Francisco, CA, USA	4月24日－28日
Platform for Multiscale Modeling for Polymeric Materials	Masao Doi	Multiscale Modeling of Organic Materials, Spring 2000 Materials Research Society Meeting, April24-28,San Francisco, CA, USA	4月24日－28日
Collaborative Operation of Molecular Dynamics Simulation and Mean Field Calculation	Takeshi Aoyagi Tatsuya Shoji, Fumio Sawa, Hiroo Fukunaga, Jun-ichi Takimoto Masao Doi	Multiscale Modeling of Organic Materials, Spring 2000 Materials Research Society Meeting, April24-28,San Francisco, CA, USA	4月24日－28日
高分子レオロジーのシミュレーションによる予測	滝本　淳一 田﨑　弘恭 土井　正男	日本レオロジー学会(東京)	5月18日
分子動力学シミュレーションを用いたPEO/Li塩のダイナミクスの検討	澤　史雄 青柳　岳司 庄司　達也 福永　宏雄 滝本　淳一 土井　正男	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋　国際会議場)	5月29日—31日
高分子薄膜の構造と物性	森田裕史	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋　国際会議場)	5月29日—31日
分子動力学を用いた高分子の結晶化シミュレーション(2)—分岐アルカンの分子数と結晶化阻害—	庄司　達也 青柳　岳司 福永　宏雄 澤　史雄 滝本　淳一 土井　正男	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋　国際会議場)	5月29日—31日
ミクロドメイン構造を有する高分子集合体の分子動力学シミュレーション　—平均場理論からの初期構造作成—	青柳　岳司 滝本　淳一 土井　正男	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋　国際会議場)	5月29日—31日
コーティング表面平滑化における溶媒蒸発の効果　—シミュレーションによるアプローチ—	小林　直樹 谷口　貴志 土井　正男	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋　国際会議場)	5月29日—31日
Platform for Multi-Scale Modeling	Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日

発表·講演題目	発表者	発表先	発表期日
Collaborative Operation of Molecular Dynamics Simulation and Mean Field Calculation. - A Small Challenge to "Zooming"-	Takeshi Aoyagi Jun-ich Takimoto Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月2日
Prediction of rheological properties of polymers	Hiroyasu Tasaki Jun-ichi Takimoto Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月2日
Dynamics of the volume transition process of gels	Takashi Taniguchi Tatsuya Yamaue Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月2日
Self-Consistent Field Calculations of Grafted Layers in Polymer Solutions	Takashi Honda Hiroya Kodama Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月2日
A Molecular Dyanamics Study of Poly(ethylene oxide)melt with Li Salt	Fumio Sawa Takeshi Aoyagi Tatsuya Shoji Hiroo Fukunaga Jun-ichi Takimoto Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Molecular Dynamics Simulation of alkane Crystallization: Effect of Short-Chain Branching	Tatsuya Shoji Takeshi Aoyagi Hiroo Fukunaga Fumio Sawa Jun-ichi Takimoto Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Derivation of Coarse-Grained Potential for Polyethylene and Application of Molecular Dynamics Simulation	Hiroo Fukunaga Jun-ichi Takimoto Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Density Profile of Block Copolymer Micelles: SCF vs SANS	Jiunn-Ren Roan Hiroya Kodama Takashi Honda Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Dynamic Density Functional Study of Phase Separated Structures of Thin Polymer Blend Films	Hiroshi Morita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Simulation Study on Phase Separated Strucutres of Binary Mixtures of Block Copolymers — competition between micro- and macro-phase separations—	Hiroshi Morita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi Daisuke Yamaguchi Mikihito Takenaka Takeji Hashimoto	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Phase Inversion Phenomena of Immiscible Blends Including Surfactants	Hiroya Kodama Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Domain Morphology of Ternary Polymer Blends	Shinzi Urashita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Elastic Stress Distribution for Multi-Component Polymeric System	Akiyoshi Kuroda Takashi Taniguchi Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
Effect of the solvent evaporation on leveling dynamics of coating films	Naoki Kobayashi Takashi Taniguchi Masao Doi	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS, June 1&2, 2000,Nagoya	6月1日-2日
分子・材料設計の現状	吉田　元二	化学工学会産業部門委員会技術委員会講演(茗荷谷)	6月6日
高分子薄膜の界面構造シミュレーション	森田　裕史	第38回高分子材料自由討論会　(熱海)	6月26日—29日
ポリエチレンの物性予測に向けた取り組み	田﨑　弘恭	第38回高分子材料自由討論会　(熱海)	6月26日—29日
粗視化分子動力学の応用と平均場との連携	青柳　岳司	第38回高分子材料自由討論会　(熱海)	6月26日—29日
高機能材料設計プラットフォーム	土井　正男	第38回高分子材料自由討論会　(熱海)	6月26日—29日
シミュレーションによるレオロジー予測	滝本　淳一 田﨑　弘恭 土井　正男	第38回高分子材料自由討論会　(熱海)	6月26日—29日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
粗視化ポテンシャルの作成 —液晶分子およびポリエチレンへの応用—	福永　宏雄	新化学発展協会 コンピュータケミストリ分科会 講演会(東京)	6月30日
PARAMETRIZATION OF THE GAY-BERNE POTENTIAL FOR nCB AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF 5CB	H. Fukunaga, J. Takimoto, T. Aoyagi, Tatsuya Shoji, Fumio Sawa, and Masao Doi	The 18th International Liquid Crystal Conference July 24-28, (Sendai, JAPAN)	7月24-28日
Simulation Engines for Interfacial Phenomena	Masao Doi	The 18th International Liquid Crystal Conference July 24-28, (Sendai, JAPAN)	7月26日
Dynamics of the volume phase transition process of gels	Tatsuya Yamaue	Gordon Research Conference on Complex Fluids, Salve Regina University, Newport, RI, USA	8月13-18日
APPLICATION OF BINARY INTERACTION THEORY TO GENERAL EXTENSIONAL FLOWS: POLYDISPERSE POLYMERS	S. D. Mishler, H. K. Lyon, D. W. Mead, R. G. Larson M. Doi	13th International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月20—24日
APPLICATION OF BINARY INTERACTION THEORY TO MONODISPERSE STAR POLYMERS IN NONLINEAR FLOWS	H. W. Chen, M. K. Lyon, D. W. Mead, R. G. Larson,	13th International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月20—24日
PREDICTIONS OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER MELTS BY STOCHASTIC SIMULATION	J. Takimoto H. Tasaki M. Doi	13th International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月20—24日
分散構造シミュレーション法の考え方と適用事例	山上　達也	近畿化学協会　コンピュータ化学部会　第49回例会 (大阪)	9月4日
高分子材料設計の最前線　—土井プロの概要—	吉田　元二	近畿化学協会　コンピュータ化学部会　第49回例会 (大阪)	9月4日
動的平均場法の考え方と適用事例	樹神　弘也	近畿化学協会　コンピュータ化学部会　第49回例会 (大阪)	9月4日
高分子メソスケールシミュレータの開発 --- 液滴分散構造を中心にして ---	谷口貴志	第19回)粉体工学会「計算粉体力学グループ会」 (同志社大学:今出川キャンパス)	9月7日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Polymer Modeling Engines	Masao Doi	International Symposium on Polymer Physics (PP'2000 Huangshan), Huangshan, China	9月13—17日
Mesoscopic Simulations in Complex Fluids	Masao Doi	The Nagoya COE-RCMS Conference on Materials Science and Nanotechnology - Trends toward the 21st Century-, Nagoya Univ., Sept.21-22,JAPAN	9月21—22日
高分子レオロジーのシミュレーションによる予測 II	滝本 淳一 田﨑 弘恭 土井 正男	第48回レオロジー討論会 (高知大学 高知)	9月25—27日
直鎖高分子溶融体のダイナミクスの計算機シミュレーション	滝本 淳一 田﨑 弘恭 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
コーティング表面平滑化における溶媒蒸発の効果 —シミュレーションによるアプローチ—	小林 直樹 谷口 貴志 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
分子動力学法を用いた高分子の結晶化シミュレーション(3) —分岐の位置と長さ—	庄司 達也 青柳 岳司 福永 宏雄 澤 史雄 滝本 淳一 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
MD計算による、PEO/Li塩中における陰イオンの効果の検討	澤 史雄 青柳 岳司 庄司 達也 福永 宏雄 滝本 淳一 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
シミュレーションによる高分子のレオロジー予測	田﨑 弘恭 滝本 淳一 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
ミクロドメイン構造を有する高分子集合体の分子動力学シミュレーション(2)	青柳 岳司 滝本 淳一 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
高分子ブレンド薄膜の相分離構造シミュレーション	森田 裕史 川勝 年洋 土井 正男	第49回高分子討論会 (東北大学 仙台)	9月27—29日
高分子物理の未解決問題	土井 正男	国際高分子基礎センター講演会(東工大:東京)	10月23日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Gay-Berne/Lennard-Jonesハイブリッドモデルを用いた5CBのMD計算	福永 宏雄 滝本 淳一 土井 正男	2000年日本液晶学会 （島根）	10月23—27日
高分子メソスケールシミュレータ:多相液体系分散構造シミュレータの開発 ---土井プロジェクトでの展開---	谷口 貴志	MS&T「粒子分散系薄膜のマイクロ構造形成」研究(財)ファインセラミックスセンター 主催 研究会 (名古屋)	12月1日
高分子液体のダイナミクス	土井 正男	第20回レオロジー講座（京都リサーチパーク:京都）	12月1日
Prediction of the rheological properties of polymers using a stochastic simulation	Hiroyasu Tasaki Jun-ichi Takimoto Masao Doi	Conference on computational Physics (CCP2000), Dec. 3-8, in Gold Coast, Australia	12月5日
Derivation of Coarse-Grained Potential for Polyethylene	Hiroo Fukunaga Jun-ichi Takimoto Masao Doi	Conference on computational Physics (CCP2000), Dec. 3-8, in Gold Coast, Australia	12月7日
ゲルの基本方程式	土井 正男	第12回日本MRS学術シンポジウム —先進材料研究・21世紀へ向けて— （神奈川サイエンスパーク:川崎）H12.12.7-8	12月7日
温度ジャンプによるゲルの収縮相転移のシミュレーション (The simulation of the shrinking phase transition of gels on step-like temperature change)	山上 達也 谷口 貴志 土井 正男	第12回日本MRS学術シンポジウム —先進材料研究・21世紀へ向けて— （神奈川サイエンスパーク:川崎）H12.12.7-8	12月8日
電場下における高分子ブレンド/ ブロック共重合体メルトの構造形成ダイナミクス	谷口貴志	第94回東海高分子研究会講演会 名古屋工業大学	12月9日
高機能材料設計プラットフォーム開発プロジェクトの現状	土井 正男	新化学発展協会 コンピュータケミストリ分科会講演会(東京)	12月22日
計算機シミュレーションによる物性の予測 —結晶性高分子の例—	土井 正男	科学研究費特定領域研究B 高分子の結晶化機構 第1回公開シンポジウム(東工大:東京)	1月11日
PEの祖視化ポテンシャルの作成法とMD結果	福永 宏雄 滝本 淳一 土井 正男	分子シミュレーション討論会 H13.1.16-18 (名古屋大学シンポジオン)	1月17日
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	分子シミュレーション討論会 H13.1.16-18 (名古屋大学シンポジオン)	1月17日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Staggered reflective boundary conditionを用いた高分子ブレンド界面の分子動力学シミュレーション	青柳　岳司 滝本　淳一 土井　正男	分子シミュレーション討論会 H13.1.16-18（名古屋大学シンポジオン）	1月17日
高分子結晶化における短鎖分岐の影響—分子動力学シミュレーション—	庄司　達也 青柳　岳司 福永　宏雄 澤　　史雄 滝本　淳一 土井　正男	分子シミュレーション討論会 H13.1.16-18（名古屋大学シンポジオン）	1月16日
イオン導電性高分子アクチュエータの変形シミュレーション	山上　達也 谷口　貴志 土井　正男	第12回高分子ゲル研究討論会(H13.1.18-19)(東京大学山上会館)	1月18日
液晶及び高分子のコンピュータシミュレーション	土井　正男	情報科学用有機材料　第142委員会(液晶部会)（山口東京理科大:宇部）	2月2日
動的平均場法による反応誘起相分離シミュレーション	本田　隆 川勝　年洋 土井　正男	第6回高分子計算機科学討論会(東工大　百年記念館)	3月2日
Modeling of Polymer Entanglement - Dual Slip Link Model-	Masao Doi	American Physical Society March Meeting 2001, March 12-16, Seattle, WA, USA	3月13日
Numerical Study of Amorphous Layers in Semicrystalline Polymers	Hiroya Kodama Takashi Honda Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	American Physical Society March Meeting 2001, March 12-16, Seattle, WA, USA	3月14日

山形大学　工学部(再委託)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
PBO/PPA 溶液のせん断流動	海野　雄士 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人 寺本　喜彦	日本レオロジー学会第27年会(東京)	5月18日
ウレタン液体におけるEHD対流とER効果の分析	岩月　弘樹 郷古　直仁 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	日本レオロジー学会第27年会(東京)	5月18日
磁性流体エマルジョンのドメイン構造とMR効果	小川　力 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	日本レオロジー学会第27年会(東京)	5月18日
せん断流動下における液滴分散相サイズの時間発展観察	岡本　健三 小山　清人 岩月　弘樹	日本レオロジー学会第27年会(東京)	5月18日
高分子剛直性とからに合い点間分子量の伸長粘度への影響	新田　晃弘 西岡　昭博 高橋　辰宏 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子学会年次大会(名古屋:国際会議場)	5月30日
ウレタンとシリコーンを用いた三成分混合系流体のER効果	高木　英尚 南川　慶二 増田　精造 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子学会年次大会(名古屋:国際会議場)	5月30日
高せん断流動におけるスリップ現象の分子シミュレーション	久胡　剛志 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子学会年次大会(名古屋:国際会議場)	5月30日
積層フイルム界面のTSC測定	渡辺　潤 平山　泰生 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子学会年次大会(名古屋:国際会議場)	5月31日
高分子溶融体の超音波流動	田村　将司 川上　滋貴 新沢　俊 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第11回プラスチック成形加工学会年次大会(東京)	6月6日
高溶張力PPのレオロジー特性とブローアップ評価	川上　滋貴 浅野　仁司 杉本　昌隆 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第11回プラスチック成形加工学会年次大会(東京)	6月7日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
ガソリンタンクブロー成形プロ節の一貫FEMシミュレーション	谷藤 眞一郎 菊地 強 小山 清人 滝本 淳一	第11回プラスチック成形加工学会年次大会(東京)	6月7日
繊維を用いたER素子のER発現機構	加藤 介重 増渕 雄一 滝本 淳一 小山 清人	平成12年度繊維学会年次学会(京都)	6月8日
分子シミュレーションによる分子伸長の検討	増渕 雄一 滝本 淳一 小山 清人	平成12年度繊維学会年次学会(京都)	6月8日
高圧下でのせん断流動が結晶化に及ぼす影響	鈴木 俊彦 増渕 雄一 滝本 淳一 小山 清人	平成12年度繊維学会年次学会(京都)	6月8日
せん断流動直後の結晶成長の可視化	渡辺 香織 増渕 雄一 滝本 淳一 小山 清人	平成12年度繊維学会年次学会(京都)	6月8日
Relations Between Mold Geometry and Thickness in Blow Molding	C. Suri K. Koyama	The Polymer Processing Society (PPS16) in Shanghai, CHINA	6月20日
Effect of Unneutralized Acids on Rheological Properties for Ethylene -co-Methacrylic Ionomers	A. Nishioka, T. Takahashi, Y.Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama	The Polymer Processing Society (PPS16) in Shanghai, CHINA	6月21日
Rhological Properties of Polytetrafluoroethylene -co-hexafluoropropylene and Perfluoropropylvinylether	T. Kurose, A. Nishioka, Y.Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama	The Polymer Processing Society (PPS16) in Shanghai, CHINA	6月21日
Elongational Rheology for Linear/Branched PS Blends	T. Matsuda, A. Minegishi, Y.Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama	The Polymer Processing Society (PPS16) in Shanghai, CHINA	6月21日
Overall Numeerical Simulatoin of Extrusion Blow Molding Process	S. Tanifuji, T. Kikuchi, J. Takimoto K. Koyama	Polymer Engineering and Science, August 2000	8月
Uniaxial Elongational Flow Behavior of Bimodal Molecular Weight Polystyrene Melts	A. Minegishi T.Takahashi Y. Masubuchi J.Takimoto K. Koyama	the XIII International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月21日
Evolution of Induced Structure and Rheology of Electro-Rheological Immiscible Polymeric Blends	P. Riha, J. Takimoto, Y.Masubuchi, P. Vlasak, K. Koyama	the XIII International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月21日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Rheological Properties and Its Processability of High-Melt-Strength Polypropylene	K. Koyama, M. Sugimoto	the XIII International Congress on Rheology, Cambridge, UK	8月24日
Uniaxial Elongational Flow Behaviour of Bimodal Molecular Weight Polystyrene Melts	A. Minegishi Y. Masubuchi J.Takimoto K. Koyama	第48回レオロジー討論会(高知)	9月25日
ウレタン系ER流体にEHD対流がおよぼす影響	岩月　弘樹 郷古　直仁 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月26日
磁性流体エマルジョンの粘度比がMR特性に与える影響	小川　力 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月26日
相溶化材を添加した非相溶ER流体	山本　修平 郷古　直仁 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月26日
アイオノマーのレオロジー特性に及ぼす微量水分の影響	西岡　昭博 高橋　辰宏 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月27日
高分子量成分がPPのせん断、一軸流動特性に与える影響	杉本　昌隆 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月27日
からみあいでの力学バランスを取り入れたレプテーション編目シミュレーション	増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第48回レオロジー討論会(高知)	9月27日
同一の緩和時間分布を持つ直鎖及び分岐PSの一軸伸長流動	松田　猛 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子討論会(東北大:仙台)	9月27日
ポリプロピレン／ガラスファイバー混合物のせん断誘起結晶成長	渡辺　香織 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子討論会(東北大:仙台)	9月27日
相溶化材を用いた非相溶ブレンド界面のTSC(熱刺激電流)測定	渡辺　潤 平山　泰生 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子討論会(東北大:仙台)	9月28日
高圧・定常せん断下でのポリプロピレンの等温結晶化	鈴木　俊彦 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第49回高分子討論会(東北大:仙台)	9月28日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Presumption of Adsorption States of Surfactant and Vinyl Emulsion to Agar Molecules	S. Higuchi, Y.Masubuchi, T.Mitsumata, J. Takimoto, K. Koyama, A. Suzuki	Japan Oil Chemist's Society American Oil Chemist's Society World Congress 2000 (JAWC34) in Kyoto	10月22日
ポリベンズビスオキサゾール／ポリ燐酸(PBO／PPA)溶液のせん断及び一軸伸長流動特性	海野　雄士 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人 寺本　喜彦	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
セラミックス前駆体ポリマーのレオロジー	神谷　秀男 西岡　昭博 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
新しい回収ペットボトル再生品(NeoPET)のレオロジー特性評価	角田　正樹 宮田　剣 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
フッ素樹脂の一軸伸長流動挙動	黒瀬　隆 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
新しい回収ペットボトル再生品(NeoPET)のレオロジー構造評価	宮田　剣 角田　正樹 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
高溶融張力PPのブロー成形性におよぼすLDPE添加の影響	川上　滋貴 杉本　昌隆 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
超音波照射が高分子溶融体に及ぼす影響	田村　将司 川上　滋貴 新沢　俊 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第8回プラスチック成形加工学会秋季大会(広島)	11月9日
高分子鎖の高速流動における壁面スリップ挙動の解析	久胡　剛志 増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第14回分子シミュレーション討論会(名古屋)	1月17日
レプテーションネットワークシミュレーション	増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第14回分子シミュレーション討論会(名古屋)	1月17日
分子シミュレーションによるアイオノマーのレオロジー評価	増渕　雄一 滝本　淳一 小山　清人	第50回理論応用力学講演会	1月25日

東京大学　新領域創成科学研究科(再委託)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
分子ナノチューブと線状高分子の包接挙動	斉藤誠 下村武史 奥村泰志 伊藤耕三 早川禮之助 新井宗仁 桑島邦博	日本物理学会2000年春の分科会(関西大学千里山キャンパス)	3月24日
流動場下におけるミセル系の誘電緩和	榛葉陽一 井上俊一 下村武史 木村康之 伊藤耕三 早川禮之助	日本物理学会2000年春の分科会(関西大学千里山キャンパス)	3月24日
カウンターイオンに誘起された荷電性高分子の形態変化	深川暁宏 西川祐子 下村武史 古澤　浩 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場)	5月30日
導電性高分子を分子ナノチューブによる分子被覆導線の物性	赤井智紀 橘　純二 松岡輝樹 下村武史 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場)	5月30日
分子ナノチューブと界面活性剤における包接解離挙動	船木竜也 奥村泰志 下村武史 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場)	5月31日
分子ナノチューブからなる超分子構造体のSTM観察	奥村泰志 伊藤耕三 早川禮之助 西敏夫	第49回高分子学会年次大会H12.5.29-31(名古屋　国際会議場)	5月29日
分子ナノチューブと線状高分子の包接過程	斉藤　誠 奥村泰志 下村武史 伊藤耕三 早川禮之助 新井宗仁 桑島邦博	第49回高分子学会年次大会H12.5.29-31(名古屋　国際会議場)	5月31日
Inclusion complex of molecular nanotubes and linear polymer chains	伊藤耕三	International Symposium on Platform for Designing High Functional Materials, Nagoya, Japan	6月1日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
STM/AFMを用いた高分子の観察とその物性測定	下村武史	2001高分子基礎物性研究会(東京工業大学大岡山キャンパス)	6月23日
高分子とナノチューブを用いた超分子システム	伊藤耕三	超精密加工専門委員会第41回研究会(メルパルク大阪)	7月25日
Insulated Molecular Wire: Inclusion Complex of Molecular Nanotube and Conducting Polymer	赤井智紀 橘 純二 松岡輝樹 下村武史 伊藤耕三	11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC 11) (ACROS Fukuoke, Fukuoka)	8月2 日
Inclusion Dynamics of Linear Polymer Chain into Molecular Nanotube	下村武史 斉藤 誠 奥村泰志 伊藤耕三 新井宗仁 桑島邦博	11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC 11) (ACROS Fukuoke, Fukuoka)	8月2 日
Design and Syntheses of Polyrotaxane Gels	奥村泰志 伊藤耕三	11th International Symposium on Supramolecular Chemistry (ISSC 11) (ACROS Fukuoke, Fukuoka)	8月2 日
分子ナノチューブによる線状高分子の包接のダイナミクス	橘 純二 下村武史 伊藤耕三 新井宗仁 桑島邦博	日本物理学会第55回年次大会(新潟大学五十嵐キャンパス)	9月23日
分子ナノチューブと両親媒性分子の包接解離挙動	船木竜也 下村武史 伊藤耕三	日本物理学会第55回年次大会(新潟大学五十嵐キャンパス)	9月23日
広帯域誘電緩和法を用いた過冷却液体におけるダイナミックス	藤間卓也 古澤 浩 伊藤耕三 早川禮之助	日本物理学会第55回年次大会(新潟大学五十嵐キャンパス)	9月23日
ポリロタキサンゲルの合成と物性	奥村泰志 伊藤耕三	日本物理学会第55回年次大会(新潟大学五十嵐キャンパス)	9月25日
ポリロタキサンゲルの合成と物性	奥村泰志 伊藤耕三	第18回シクロデキストリンシンポジウム(厚木市文化会館)	9月26日
分子ナノチューブと線状高分子の包接過程のダイナミクス	橘 純二 下村武史 伊藤耕三 新井宗仁 桑島邦博 早川禮之助	第49回高分子討論会(東北大学川内北キャンパス)	9月27日

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
疎水部を持った線状高分子と分子ナノチューブの包接挙動	船木竜也 下村武史 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子討論会(東北大学川内北キャンパス)	9月28日
ポリロタキサンゲルの合成と物性	奥村泰志 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子討論会(東北大学川内北キャンパス)	9月28日
ポリロタキサンゲルの体積相転移	奥村泰志 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子討論会(東北大学川内北キャンパス)	9月28日
分子被覆導線の構造と物性	赤井智紀 阿部 巧 下村武史 伊藤耕三 早川禮之助	第49回高分子討論会(東北大学川内北キャンパス)	9月29日
Frequency-Domain Electric Birefringence Relaxation Spectroscopy	伊藤耕三 下村武史 細川幸三 早川禮之助	9th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics (ELECTROOPTO 2000) Pamporovo, Bulgaria	10月8日
Drastic Conformational Change of Linear Polyelectrolytes Induced by Divalent Counterion	深川暁宏 西川祐子 古澤 浩 伊藤耕三 早川禮之助	9th International Symposium on Colloidal and Molecular Electrooptics (ELECTROOPTO 2000) Pamporovo, Bulgaria	10月9日
ポリロタキサンゲルの合成と物性	奥村泰志 伊藤耕三 早川禮之助	ロタキサン・カテナン研究会第2回シンポジウム(大阪ガス奥池ロッジ)	11月14日
分子ナノチューブを用いた超分子の構造と機能	伊藤耕三	ロタキサン・カテナン研究会第2回シンポジウム(大阪ガス奥池ロッジ)	11月15日
Insulated Molecular Wire Formed by Molecular Nanotube and Conducting Polymer	下村武史 赤井智紀 阿部 巧 伊藤耕三	Material Research Society, 2000 Fall Meeting (Hynes Convention Center, Boston, USA)	11月29日
8の字架橋点を用いたトポロジカルゲル:ポリロタキサンゲルの合成と物性	奥村泰志 伊藤耕三	第12回高分子ゲル研究討論会(東京大学山上会館)	1月18日

東京大学 生産技術研究所(再委託)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
液体の2秩序変数モデルからみたガラス転移	田中 肇	高分子基礎物性研究会,「高分子ガラスと粘弾性」	2000.3.9
Transient-gel formation during viscoelastic phase separation in polymer solutions	Takehito Koyama Hajime Tanaka	the American Physical Society 2000 March Meeting (Bulletin: pp.442)	2000.3.21
3D Numerical Simulation of Viscoelastic Phase Separation	Takeaki Araki Hajime Tanaka	the American Physical Society 2000 March Meeting (Bulletin: pp.616)	2000.3.22
Viscoelastic phase separation of colloidal suspensions	Hajime Tanaka Takeaki Araki	the American Physical Society 2000 March Meeting (Bulletin: pp.862)	2000.3.23
液晶等方相の動的光散乱のモード選択測定	高木 晋作 田中 肇	第55回日本物理学会	2000.3.24
粘弾性相分離現象における過渡的ゲル化形成	小山 岳人 田中 肇	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋 国際会議場): 高分子学会予稿集 Vol.49, No.3, pp.508	2000.5.30
Brownian dynamics シミュレーションによる粘弾性相分離現象のパターン形成	荒木 武昭 田中 肇	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋 国際会議場): 高分子学会予稿集 Vol.49, No.3, pp.509	2000.5.30
レーザトラッピング法による複雑流体の局所力学測定	岩下 靖孝 田中 肇	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋 国際会議場): 高分子学会予稿集 Vol.49, No.3, pp.575	2000.5.30
相分離ダイナミクスに対する外場効果	日下 雄介 田中 肇	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋 国際会議場): 高分子学会予稿集 Vol.49, No.3, pp.578	2000.5.30
二分子膜の温度誘起型トポロジカル相転移に対する流動場効果	礒部 衛 田中 肇	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31 (名古屋 国際会議場): 高分子学会予稿集 Vol.49, No.3, pp.579	2000.5.30
Numerical simulation of pattern formation in viscoelastic phase separation using a spring model	Takeaki Araki Hajime Tanaka	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS (Abs.t pp.33)	2000.6.1
Observation of transient-gel formation during viscoelastic phase separation in mixtures of polystyrene and diethyl malonate	Takehito Koyama Hajime Tanaka	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS (Abst. pp.35)	2000.6.1

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
Viscoelastic phase separation in complex fluids	Hajime Tanaka	International Symposium on PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS (Abst. pp.11)	2000.6.2
Viscoelastic phase separation in soft matter	Hajime Tanaka	MULTI-SCALES DYNAMICS IN SOFT MATTER AND BIOPHYSICS	2000. July
Critical Dynamics and Phase-Separation Behavior in Aqueous Surfactant Solutions with Smectic Order	Hajime Tanaka Yukimasa Fukuda Takeaki Araki	The 18th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2000)	2000.7.24
Phase-Coherent Light Scattering Method	Shinsaku Takagi Hajime Tanaka	The 18th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2000)	2000.7.25
Partitioning of Latex Particles into Cellar Structures Induced by Symmetry-Breaking Structural Transformation in a Membrane System	Hajime Tanaka Jun Yamamoto Mamoru Isobe	The 18th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2000)	2000.7.27
A Simple Phenomelogical Model of Shear Banding in a Polymeric Fluid ith a Non-monotonic Constitutive Law	Hajime Tanaka	XIIIth International Congress on Rheology (Rheology 2000) Cambridge, UK	2000.8.21
Shear Effects on Fluctuation Kinetics and Topological Transition of Fluid Membranes	Hajime Tanaka Jun Yamamoto Mamoru Isobe	XIIIth International Congress on Rheology (Rheology 2000) Cambridge, UK	2000.8.22
位相コヒーレント光散乱法による液晶等方相の偏光解消散乱	高木 晋作 田中 肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.279）	2000.9.22
Triphenyl phosphiteの過冷却状態に関する研究	又木 裕司 田中 肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.285）	2000.9.22
高分子溶液の粘弾性相分離現象における構造形成ダイナミクス	小山 岳人 田中 肇,	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.294)	2000.9.23
高分子溶液の動的臨界現象に対する粘弾性効果	田久保 直子 田中 肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.294)	2000.9.23
ぬれ層界面の外場誘起不安定性	日下 雄介 田中 肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.294)	2000.9.23

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
バネモデルを用いた粘弾性相分離のパターン形成の数値シミュレーション	荒木　武昭 田中　肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.297)	2000.9.24
セッケン二分子膜系に対する外場効果	礒部　衛 田中　肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.302)	2000.9.25
コロイド分散系の粘弾性相分離現象：液体粒子ダイナミクス法	田中　肇 荒木　武昭	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.302)	2000.9.25
セッケン膜系の局所力学物性測定	岩下　靖孝 田中　肇	第55回日本物理学会年次大会（日本物理学会講演概要集 Vol.55, No. 2, pp.302)	2000.9.25
New method of orientational relaxation spectroscopy of liquid crystals using optical excitation of molecular rotation	Shinsaku Takagi Hajime Tanaka	2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000) (No. Phys-1327,)	2000.12.14
Viscoelastic phase separation in complex fluids: Transient gel formation	Hajime Tanaka	2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000) 、Honolulu、Hawai (No. Macr-428)	2000.12.17
Numerical study of phase separation under temperature gradient	Takeaki Araki Hajime Tanaka	2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000) 、Honolulu、Hawai (No. Macr-513)	2000.12.17
Shear effects on temperature induced sponge-to-lamellar transition in membrane systems	Mamoru Isobe Hajime Tanaka	2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000) 、Honolulu、Hawai (No. Macr-688)	2000.12.18
コロイド分散系のシミュレーション：液体粒子ダイナミックス法	田中　肇	第14回 分子シミュレーション討論会(名古屋大学) (講演要旨集, pp.125-126)	2001.1.17

東京工業大学　工学部(再委託)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
高分子ミセルの多様な構造と複雑な挙動	野瀬　卓平	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31（名古屋　国際会議場）	5月29日―31日
磁場勾配スピンエコーNMRによる選択溶媒中におけるジブロック共重合体ミセルのダイナミックスの研究	高橋　薫 沼沢　直子 猪俣　克弘 野瀬　卓平	第49回高分子学会年次大会 H12.5.29-31（名古屋　国際会議場）	5月29日―31日
KINETIC BEHAVIOR OF DIBLOCK-COPOLYMER MICELLIZATION IN SOLUTION	T. Nose N. Numasawa	World Polymer Congress, 38th Macromolecular IUPAC Symposium, July 7-14, 2000, Warsaw, POLAND	7月7-14日
選択溶媒中でのグラフト共重合体の会合挙動	板倉　正尚 猪股　克弘 野瀬　卓平	第49回高分子討論会（東北大学　仙台）	9月27日―29日
Anomalous Micellization Behavior of Diblock Copolymer Solution near the Critical Micelle Temperature	T. Nose N. Numasawa	The 6-th Polymer Physics Conference, 7-11 Sept., 2000, CHINA	9月7-11日

京都大学　化学研究所(再委託)

発表・講演題目	発表者	発表先	発表期日
管膨張模型の実験的検証　―誘電緩和と粘弾性緩和の比較―	松宮　由実 渡辺　宏 尾崎　邦宏	レオロジー学会　第27年会（於：東京大学）	5月18日
Dielectric Test of Entanglement Dynamics: constraint Release and Tube Dilation	Y. Matsumiya, H. Watanabe, K. Osaki	レオロジー学会　第47討論会（於：高知大学）	9月25日

(2) 文献

高機能材料設計プラットフォーム(研究体)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Dynamic Density Functional Approach to Phase Separation Dynamics of Polymer Systems	T. Kawakatsu M. Doi R. Hasegawa	Int. J. Mod. Phys. C	Vol.10 (No.8) pp.1531-1540 (1999)
Molecular dynamics dimulation of dntangled polymers in shear flow	Takeshi Aoyagi Masao Doi	Computational and Theoretical Polymer Science (Elsevier Sci.)	Vol. 10 (2000) pp.317-321
A National Project on mesoscipic simulation in Japan	Mototsugu Yoshida	Computer Phys. Comm.	Vol. 127 (2000) pp.100-104
Parametrization of the Gay-Berne Potential for nCB	Hiroo Fukunaga Jun-ichi Takimoto Takeshi Aoyagi Tatsuya Yamaue Fumio Sawa Masao Doi	Progress of Theoretical Physics "Computational Physics and Related Topics"	Supplement No. 138 pp.396-397 (2000)
Molecular Dynamics Study of Poly(ethylene oxide) Containing LiI Salt	Fumio Sawa Jun-ichi Takimoto Takeshi Aoyagi Hiroo Fukunaga Tatsuya Shoji Masao Doi	Progress of Theoretical Physics "Computational Physics and Related Topics"	Supplement No. 138 pp.408-409 (2000)
Morphologies of Multiphase Blend Systems	Shinzi Urashita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	Progress of Theoretical Physics "Computational Physics and Related Topics"	Supplement No. 138 pp.412-413 (2000)
Shrinking Process of Gels by Stress-Diffusion Coupled Dynamics	Tatsuya Yamaue Takashi Taniguchi Masao Doi	Progress of Theoretical Physics "Computational Physics and Related Topics"	Supplement No. 138 pp.416-417 (2000)
The Outline of Platform for Designing High Functional Materials Project.	Mototsugu Yoshida	Now & Future	Vol. 15,No. 45 (2000) pp.2-4
Micelle formation in triblock copolymer solutions.	M. Monzen, T. Kawakatsu, M. Doi R. Hasegawa	Comput. Theoret. Polym. Sci.	Vol.10 pp.275-280 (2000)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Shrinking dynamics and patterns of gels.	T. YAMAUE T. TANIGUCHI M. DOI	AIP Conference Proceesings, Statistical Physics, ed. by M. Tokuyama and H.E.Stanley	Vol. 519, pp.584-586 (2000)
Simulation of Fracture of Polymeric Material	A. KURODA T. YAMAUE T. TANIGUCHI M. DOI	AIP Conference Proceesings, Statistical Physics, ed. by M. Tokuyama and H.E.Stanley	Vol. 519, pp.262-264 (2000)
Mean-Field Studies of Block Copolymer/Homopolymers Blends	H. KODAMA S. KOMURA	AIP Conference Proceesings, Statistical Physics, ed. by M. Tokuyama and H.E.Stanley	Vol. 519, pp. 247-249 (2000)
The Simulation of Large Deformation of Gels by Stress-Diffusion Coupled Model.	T. Yamaue T. Taniguchi M. Doi	Trans. Materials Research Society, Jpn.	Vol. 25 (3), pp.767-770 (2000)
APPLICATION OF BINARY INTERACTION THEORY TO GENERAL EXTENSIONAL FLOWS: POLYDISPERSE POLYMERS	S. D. Mishler, H. K. Lyon, D. W. Mead, R. G. Larson M. Doi	Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology	Vol. 1, pp154-156 (2000)
APPLICATION OF BINARY INTERACTION THEORY TO MONODISPERSE STAR POLYMERS IN NONLINEAR FLOWS	H. W. Chen, M. K. Lyon, D. W. Mead, R. G. Larson, M. Doi	Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology	Vol. 2, pp.47-49 (2000)
PREDICTION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER MELTS BY STOCHASTIC SIMULATION	J. Takimoto H. Tasaki M. Doi	Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology	Vol. 2, pp.97-99 (2000)
モレキュラーダイナミクスとシミュレーション	川勝 年洋 土井 正男	ポリマーABCハンドブック 基礎編 第5章 ABCの研究開発におけるコンピュータ支援 第2節 西敏夫他編 (エヌ・ティー・エス)	印刷中(2000)
Deformation of a Tethered Polymer in Uniform Flow	R. Rzehk W. Kromen T. Kawakatsu W. Zimmermann	Euro. Phys. J. E2	P.3-30 (2000)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Morphological Image Analysis	K. Michielsenl, H.De Raedt, T. Kawakatsu	Springer Proceedings of Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XIII	in press
Mean-field approach to polymer microemulsions	Hiroya Kodama Shigeyuki Komura, Keizou Tamura	Europhysics Lett.	Vol. 53 (No.1), pp.46-52 (2001)
Attraction between nanoparticles induced by end-grafted homopolymers in good solvent	Jiunn-Ren Roan, T. Kawakatsu	Phys. Rev. Lett.	Feb. 2001, p-1027
Model for phase transitions in the solid phases Langmuir monolayers	J.-R. Roan, T. Kawakatsu	J. Phys. Soc. Jpn.	appeared in Vol.70 (No.3) (2001)
Self-consistent-field Theory for Interacting Polymeric Assemblies: Formation, Implementation, Benchmark Tests, and Steric Stabilization of Colloidal Particles.	J.-R. Roan, T. Kawakatsu	J. Chem. Phys.	submitted
動的平均場法を用いた高分子混合系薄膜の相分離シミュレーション	森田 裕史 川勝 年洋 土井 正男	ISRテクニカルレビュー	in press
Dynamic Density Functional Study on the Structure of Thin Polymer Blend Films with a Free Surface	Hiroshi Morita Toshihiro Kawakatsu Masao Doi	Macromolecules	submitted
Molecular Dynamics Study of Polymer Melt Confined between Walls	Takeshi Aoyagi Jun-ichi Takimoto Masao Doi	J. Chem. Phys.	submitted

山形大学 工学部(再委託)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Uniaxial Elongational Viscosity of Various Molten Polymer Composites	T. Takahashi, J. Takimoto, K. Koyama	Polymer Composites	Vol.20 (3) pp.357-366 (2000)
Description of uniaxial, biaxial, and planar elongational viscosities of polystyrene melt by the K-BKZ model	A. Nishioka T. Takahashi Y. Masubuchi J. Takimoto K. Koyama	J. Non-Newtonian Fluid Mech.	Vol.89, pp.287-301 (2000)
Homogeneous and Blended ER Fluids with Polyether Derivatives	K. Miganawa, S. Masuda, N. Gohko, K. Koyama, M. Tanaka	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.95-102
The Mechanism of ER Effect Induced by Attaching Flocked Fabrics on Electrodes	Y. Kato Y. Masubuchi J. Takimoto K. Koyama	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.224-230
Domain Structure and MR Effect of Ferrofluid Emulsion	C. Ogawa, Y.Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.224-230
Domain Structure Control by Electric Field	K. Koyama	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.344-357
Molecular Orientation and Electrohydrodynamic Flow in Homogeneous ER Fluids	H. Iwatsuki, N. Gohko, H. Kimura, Y.Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.479-485

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Electrically Induced Viscosity Change in Immiscible Liquid Blend	H. Kimura K. Aikawa Y. Masubuchi J. Takimoto K. Koyama	Proc. of the 7th Int'l Conference on Electro-Rheological Fluids Macneto-Rheological Suspensions	July (2000), pp.587-594

東京大学　新領域創成科学研究科(再委託)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Dielectric study on the Johari-Goldstein mode of glass-forming sorbitol	Takuya Fujima, Hiroshi Frusawa, Kohzo Ito Reinosuke Hayakawa	Japanese Journal of Applied Physics, Part 2	Vol.39, pp.744-746(2000).
Theory on inclusion behavior between cyclodextrin molecules and linear polymer chains in solutions	Yasushi Okumura, Kohzo Ito Reinosuke Hayakawa	Polymers for Advanced Materials	Vol.11,pp. 815-819(2000
Insulation effect of an inclusion complex formed by polyaniline and ?-cyclodextrin in solution	Takeshi Shimomura, Ken-ichi Yoshida, Kohzo Ito Reinosuke Hayakawa	Polymers for Advanced Materials	Vol.11, pp.837-839(2000)
How to extract the counterion valency effect on polyelectrolyte conformations	Yuko Nishikawa, Akihiro Fukagawa, Hiroshi Frusawa, Kohzo Ito Reinosuke	Journal of the Physical Society of Japan	Vol.69, pp. 4116-4117(2000)
Self-assembling dendritic supramolecule of molecular nanotubes and starpolymers	Yasushi Okumura, Kohzo Ito, Reinosuke Hayakawa Toshio Nishi	Langmuir	Vol.26, pp.10278-10280(2000)
Temperature dependence of inclusion-dissociation behavior between molecular nanotubes and linear polymers"	Makoto Saito, Takeshi Shimomura, Yasushi Okumura, Kohzo Ito Reinosuke	Journal of Chemical Physics	Vol., pp.114, 1-3(2001)
導電性高分子とシクロデキストリンを用いた分子被覆導線	下村武史 伊藤耕三	高分子加工	Vol.49, pp.361-365(2000)

東京大学 生産技術研究所(再委託)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Simple physical model of liquid water	Hajime Tanaka	J. Chem. Phys.	Vol.112, pp.799-809 (2000).
Inhomogeneous Flow in a One-Component Polymeric Fluid with a Nonmonotonic Constitutive Law	Hajime Tanaka	J. Phys. Soc. Jpn.	Vol.69, pp.299-302 (2000)
Viscoelastic phase separation	Hajime Tanaka	J. Phys.: Condens. Matter	Vol.12, pp.R207-R264 (2000)
Thermodynamic anomaly and polyamorphism of water	Hajime Tanaka	Europhys. Lett	Vol.50,No.3, pp.340-346 (2000)
Surface effects on spinodal decomposition of incompressible binary fluid mixtures	Hajime Tanaka Takeaki Araki	Europhys. Lett	Vol.51,No.2, pp.154-160 (2000)
Simulation Method of Colloidal Suspensions with Hydrodynamic Interactions: Fluid Particle Dynamics	Hajime Tanaka Takeaki Araki	Phys. Rev. Lett.	Vol.85, No.6, pp.1338-1341 (2000)
General view of a liquid-liquid phase transition	Hajime Tanaka	Phys. Rev. E	Vol.62, No.5, pp.6968-6976 (2000)
A Simple Phenomenological Model of Shear Banding in A Polymeric Fluid with A Non-Monotonic Constitutive Law	Hajime Tanaka	Proceedings of the XIIIth INTERNATIONAL CONGRESS ON RHEOLOGY	Vol.3, pp.182-184 (2000)
Shear Effects on Fluctuation Kinetics and Topological Transition of Fluid Membranes	Hajime Tanaka, Jun Yamamoto Mamoru Isobe	Proceedings of the XIIIth INTERNATIONAL CONGRESS ON RHEOLOGY	1. Vol.3, pp.291-293 (2000).
Transparent nematic phase in a liquid-crystal-based microemulsion	Jun Yamamoto Hajime Tanaka	Nature	Vol.409, pp.321-325 (2001)
Three-Dimensional Numerical Simulations of Viscoelastic Phase Separation: Morphological Characteristics	Takeaki Araki Hajime Tanaka	Macromolecules	(印刷中)
Phase-coherent light scattering spectroscopy. Ⅰ. General principle and polarized dynamic light scattering	Hajime Tanaka Shinsaku Takagi	J. Chem. Phys.	(印刷中)
Phase-coherent light scattering spectroscopy. Ⅱ. Deporlarized dynamic light scattering	Shinsaku Takagi Hajime Tanaka	J. Chem. Phys.	(印刷中)

東京工業大学　工学部(再委託)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Micellization hebavior of diblock copolymers in solution near the critical micelle temperature	Y. Fukumine K. Inomata A. Takano T. Nose	Polymer	Vol. 41, pp.5367-5374 (2000)
Micellization and relaxation kinetics of diblock copolymers in dilute solution based on A-W theory I. Description of a model for core-corona type micelles	T. Nose K. Iyama	Computational and Theoretical Polymer Sci.	Vol. 10, pp.249-257 (2000)
Phase Equilibrium Studies on Rod/Solvent and Rod/Coil/Solvent Systemes Containing Poly(α, L-glutamate) Having Oligo(ethylene glycol) Side Chains	K. Inomata H. Shimizu T. Nose	J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.	Vol. 38, pp.1331-1340 (2000)
Thermal-History Dependence of Polymerization-Induced Phase Separation	M. Okada H. Masunaga H. Furukawa	Macromolecules	Vol. 33, pp.7238-7240 (2000)
A Theory of Swollen Hollow Micelles of Diblock Copolymers in Selective Solvents	T. Nose N. Numasawa	Computational and Theoretical Polymer Sci.	Vol. 11, pp.167-174 (2001)
Effects of low-molecular-weight additives on interfacial tension of polymer blends: experiments for poly(dimethylsiloxane)/poly(tetramethyldisiloxane)+oligo(dimethylsiloxane), and comparison with mean-field calculations	Y. Sakane K. Inomata H. Morita T. Kawakatsu M. Doi T. Nose	Polymer	in press (2001)
Effects of A-B Block copolymer additives on interfacial tension of A/B polymer blends near the ciritical temperature; comparison of mean-field calculations with experiments	T. Nose K. Inomata H. Morita T. Kawakatsu M. Doi	Macromolecular Chemistry and Physics	in press (2001)

京都大学 化学研究所(再委託)

投稿論文名	執筆者名	投稿先 (雑誌名)	発表期日、 号、Vol.等
Further Test of Tube Dilation Process in Star-Branched cis-Polyisoprene: Role of Branching-Point Fluctuation	Y. Matsumiya, H. Watanabe	Macromolecules	submitted
Dielectric Relaxation of Type-A Polymers in Melts and Solution	H. Watanabe	Macromol. Chem. Phys.	in press
分岐高分子のからみ合い緩和:束縛解放過程と管膨張過程	松宮 由実 渡辺 宏	高分子論文集	57巻(10号) 618-628頁 (2000)
Thermoreversible Physical Gelatin of Block Copolymers in a Selective Solvent	T. Sato, H. Watanabe, K. Osaki	Macromolecules	Vol. 33 (5), pp.1686-1691 (2000)
Concentration Dependence of Loop Fraction in Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer Solutions and Corresponding Changes in Equuilibrium Elasticity	H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki	Macromolecules	Vol.33 (7), pp.2545-2550 (2000)
A Scaling Model for Osmotic Energy of Polymer Brushes	H. Watanabe, S.M. Kilbey, M. Tirrell	Macromolecules	Vol. 33 (24), pp.9146-9151 (2000)
Linear Viscoelastic Behavior of perfluorooctyl Sulfonate Mecelles: Effects of Counter-Ion	H. Watanabe, T. Sato, K. Osaki, M. Matsumiya, D.P. Bossev, C.E. McNamee, M. Nakahara	Rheol. Acta.	Vol.39 (2), pp.110-121 (2000)
Dielectric Behavior of PVC Gels and Sols in Dioctyl Phthalate	M. Kakiuchi, Y. Aoki, H. Watanabe, K. Osaki	J. Soc. Rheol. Japan	Vol. 28 (4), pp.197-198 (2000)
Dynamic Interfacial Properties of Polymer Blends under Large Step Strains: Shape Recovery of a Single Droplet	R. Hayashi, M. Takahasi, H. Yamane, H. Jinnnai, H. Watanabe	Polymer	Vol. 42 (2) pp.757-764 (2000)

（3） その他の公表(プレス発表等)

高機能材料設計プラットフォーム(研究体)

年月日	紙上見出し	掲載新聞等の名称
H12.11.29	高機能材料設計プラットフォーム開発 いよいよ佳境 プロトタイプ完成ソフト活用研究へ 「土井プロジェクトレポート」④	化学工業日報

東京大学　大学院工学系研究科(再委託先)

年月日	紙上見出し	掲載新聞等の名称
H12.10.23	極細電線　道開く	日本経済新聞

(4) その他の公表((3)を除く)

高機能材料設計プラットフォーム(研究体)

年月日	発表物	詳細	備考
H12.5.12	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	PLATFORM(CD)	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定
H12.5.15	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	汎用粗視化分子動力学プログラム COGNAC/SILK マニュアル	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定
H12.5.15	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	レオロジーシミュレーションプログラム VRLab 機能／操作マニュアル	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定
H12.5.15	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	SUSI 機能／操作マニュアル	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定
H12.5.15	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	Multi-Phase Dynamics Simulator MUFFINE 機能／操作マニュアル	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定
H12.5.15	Copyright c 2000 RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE PLATFORM FOR DESIGNING HIGH FUNCTIONAL MATERIALS	適用研究事例集	プロジェクト参加企業及び再委託先大学限定

3．共通基盤技術の形成

共通基盤技術の形成

高分子材料に関わる共通基盤技術の形成に資する技術は以下のとおり。

①基本理論・原理・構想 、その実現手法の確立、体系的整理

・粗視化分子動力学法プログラムにおける汎用エンジンの拡張

Ｐ１１３－１１６，Ｐ１２６－１３５，

・動的平均場法プログラムにおける計算プログラムの改良と新しい機能の追加

Ｐ１３９－１４５，Ｐ１５１－１５４

・分散構造シミュレーション法プログラムにおける異なる階層のシミュレータが有機的に結合するシミュレータの開発

Ｐ１７１－２０３

・三つのシミュレーションプログラムの成果に基づき高分子材料の物性を予測する手法の検討

Ｐ１１６－１２５，Ｐ１３１－１３４，Ｐ２０４－２２５，Ｐ２３０－２６３

・シームレスズーミング対象課題のシミュレーションによる解決手法を検討

Ｐ１２２－１２５，Ｐ２３０－２６２

・ミクローメソーマクロ領域間の"シームレスズーミング"シミュレーションを可能とする統合環境「材料設計プラットフォーム」の開発

Ｐ２６３－２９７

②新たな特性データ取得・整備

・　データベースの構築、ネットワーク化の検討

Ｐ２６４－２６９

・ポリエチレン等の既存材料の実験値との比較検討

Ｐ２３０－２６２

③試験・評価手法、ツールの提供

・メソ領域の状態変化をシミュレーションする三つの基幹プログラムの開発及び検証研究について研究開発

Ｐ１１３－１３４，Ｐ１７１－２２５，

Ｐ２３０－２６２

・シームレスズーミング対象課題のシミュレーションの検討

Ｐ１２２－１２５，Ｐ２３０－２６２

・プラットフォームプロトタイプの拡張について検討

Ｐ２７０－２９６

・汎用粗視化分子動力学プログラムの拡張によるレオロジー予測エンジンの改良

Ｐ１３０－１３１

・動的平均場法プログラムの適用による多成分高分子系のモルフォロジー予測や物性推算方法の開発

Ｐ１４６－１５０，Ｐ１５５－１６６

・三つの基幹シミュレーションプログラムによる高分子材料の物性の予測手法

Ｐ１１６－１２５，Ｐ１３１－１３４，Ｐ２０４－２２５，Ｐ２３０－２６２

④標準（デファクトスタンダードを含む）への提案、取得

・ミクローメソーマクロ領域間の"シームレスズーミング"シミュレーションを可能とする統合環境「材料設計プラットフォーム」の開発

Ｐ２６３－２９７

・データベースの構築、ネットワーク化の検討

Ｐ２６４－２６９

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ
新エネルギー・産業技術総合開発機構
基盤技術研究開発室の許可を受けて下さい。

電話　　０３－３９８７－９３８９
FAX　　０３－３９８７－９３９４