

TSUBAME 共同利用 令和3年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 **ダイラタント系のシアシックニング機構の解明に向けた理論シミュレーション**
英文: A theoretical study on the mechanisms of shear thickening

利用課題責任者

山田達矢

所属

高度情報科学技術研究機構・計算科学技術部

邦文抄録(300 字程度): 我々の研究グループでは、分子シミュレーションの方法を使用して、高分子系や粒子分散溶液系のダイラタント性(あるいはシアシックニング)に関する理論的検討を行っている。本研究では、ポリエチレングリコール(PEG)/シリカ粒子分散水溶液系の散逸粒子動力学法(DPD)シミュレーションを行った。この系は典型的なダイラタント系で、その振る舞いは古くからよく知られているが、対応する分子レベルの現象はわかっていない。適当なモデルを用いて一連のシミュレーションを行い、構造や粘弾性に関する解析を行ってみた。

英文抄録(100 words 程度): Shear thickening/thinning behaviors of dilatant systems of polymer solutions and nano-particle-suspended solutions have been studied in our group with molecular simulations. We focused in this study on a dilatant system of polyethylene glycol solution with silica particle suspension. We analyzed molecular level structures and viscoelastic properties of this system through a series of dissipative particle dynamics (DPD) simulations.

Keywords(5つ程度): dissipative particle dynamics (DPD), ダイラタンシー, ポリエチレングリコール/シリカ粒子分散溶液, レオロジー

背景と目的

遅い剪断刺激に対しては液体として振る舞う物質が、速い剪断刺激に対して固体のような抵抗力を示す場合があることが知られている(ダイラタント現象)。この種の物質を衝撃緩衝材や制動装置などへ応用する研究が行われているが、剪断速度に応じて粘度の増加する(シアシックニング)物理的メカニズムが十分に理解されていないため、いまのところ材料設計の適当な指針が確立していない。我々は、分子動力学および粗視化動力学シミュレーションを研究方法として用い、シアシックニングの分子レベルの現象解明に取り組んでいる。本研究では、ポリエチレングリコール(PEG)/シリカ粒子分散水溶液系のダイラタント性に関する検討を行った。

概要

この系のダイラタント性は PEG とシリカのインタープレイによるものと考えられているが、構造に関する具体的なデータは報告されていない。本研究では、適当なモデルを用意して散逸粒子動力学法(DPD)シミュレーションによる解析を行ってみた。DPD 法は粗視化動力学計算法の一つで、通常の分子動力学計算に比較してタイム

ステップ間隔を大きく取れるため、ポリマーや生体分子などの大きな分子系の構造を調べるのにしばしば用いられる方法である。本研究でもこの理由で DPD 法を使用した。ポリマーダイラタント系への応用の前例は無く、ここでの調査は方法評価を兼ねる。

結果および考察

図1のように PEG 水溶液/シリカ粒子分散系を粗視化(DPD 粒子化)して、表1のような大小の構成のシミュレーションモデルを用意した。これらモデルの構成にはダイラタント現象の観測されている実験系の物質構成[1]を参考にしたが、実験系とは表1脚注のような相違があるので注意されたい。粒子間相互作用についてはあまり情報がないため、暫定的に表2の二種のソフトポテンシャルパラメータセットを用意した: 異種粒子が特に強い親和性や排他性を持たないもの(SP1)と、P 粒子と S 粒子が親和するもの(SP2)である。

A. 計算可能なシミュレーション時間に関する検討

はじめに DPD 法によるダイラタント現象の直接シミュレーションの可能性について検討した: ダイラタント現象

の時間スケールは 10^{-1} - 10^{-3} sec の程度で (10^{-1} - 10^3 /sec の剪断速度で観測される), これは分子シミュレーションの時間スケール (タイムステップが f sec や p sec オーダー) に比べるとずっと大きく, DPD 法でも実時間的に十分なシミュレーションができない懸念があったからである。

計算を実行したところ, 表 2 の大小のモデル系の計算速度は, スパコン 4 ノード使用でそれぞれ ~ 2 M と ~ 20 M ステップ/日であった。したがって, それぞれのモデルを使って実行できる計算総量は, 現実的には ~ 100 M と ~ 1 G ステップの程度で, シミュレーション実時間は ~ 1 M τ_0 (数十 μ sec) と ~ 10 M τ_0 (数百 μ sec) の程度までと試算される (1 ステップは $0.01 \tau_0$, $1 \tau_0 = 25$ psec, DPD 単位については図 1 脚注参照)。非平衡動力学計算では定常状態到達までにある程度大きな剪断変形を与える必要があるが, これを仮に $\gamma=1$ とすると, 定常状態を調べられるのは, 小さくてせいぜい $\sim 10^4$ /sec や $\sim 10^3$ /sec の剪断速度までということになる。斯くして, ダイラタント現象の剪断速度領域 (低粘度-高粘度の遷移の領域) を調べるのは困難であるということが分かった。

B. 相互作用モデル SP1 を用いた DPD 計算

次に, モデル系の不具合や DPD 法の計算手法に絡んだ問題などについて知見を得るため, $10^2/\tau_0$ から $10^6/\tau_0$ ($4 \cdot 10^8$ /sec から $4 \cdot 10^4$ /sec) の範囲の剪断速度のシミュレーションを行い, viscosity や構造に関する一連の解析を行ってみた。ここでは表 2 の SP1 の相互作用モデルを使用した。

大モデル系の viscosity 解析の結果を図 2 に示した (小モデル系の結果は大モデル系と同様なので割愛)。大きい揺らぎのために viscosity の数値をあまり正確に計算できない問題のあることが明確になった。この問題はそもそも応力計算値の揺らぎが大きいことに由来していて, 剪断速度が小さくなるに従って viscosity (= 応力 \div 剪断速度) の揺らぎが深刻になっているためである (応力計算値の揺らぎが剪断速度によらずにほぼ一定になっていることにも注意されたい)。剪断速度の小さい $10^6/\tau_0$ については, 100M 超のステップ数を費やしても大きなエラーバーが残っており, viscosity の統計

解析という側面でも (A の節で述べた事柄に加えて) 検討できる剪断速度領域が制約を受けることを象徴的に示している。この問題は MD 法の計算については指摘されていたが, DPD 法でも同様であることが分かった。

調べた剪断速度領域では shear thinning という結果になった。また viscosity の剪断速度ゼロの極限を平衡系の計算から Green-Kubo 法により求めたところ, $5.6 \eta_0$ の値が得られたので, $0.10^{-6} \tau_0^{-1}$ のどこかで shear thickening の剪断速度領域があることが示唆される。しかしながら計算で得られた viscosity の増減は実験系に比べると小さく (実験系では値が数桁変化する), ダイラタント現象に対応する変化かどうかは疑問である。

ここで得られている viscosity の数値の由来を検討するため, 2 成分や 1 成分系の計算を行ってみた。(表 3. 簡易な検討のために小モデルを使用した。また統計解析に要する計算ステップ数を少なく抑えるため, あまり小さくない剪断速度ということで $10^4/\tau_0$ の系を調べた)。計算モデルからシリカを取り去ると viscosity が若干上昇する, また PEG を取り去ると viscosity が極端に減少する (溶媒レベルの値まで) という結果が得られていて, これは系の viscosity の殆どが PEG 由来であることを意味している。また, viscosity は PEG を寸断すると極端に減少するため, PEG の紐状に長いという特徴と関係したものであることを示している。

各剪断速度での構造を図 3 に, PEG の構造パラメータを表 4 に示した。これらのデータを全体的に見ると, 剪断速度の遅い非平衡系 ($10^6/\tau_0$) と平衡系の構造には違いが殆ど無く, ある程度剪断速度が大きく (10^4 - $10^3/\tau_0$ の辺り) になると違いが明確になるようである。見た目の構造については (図 3), 剪断速度が $10^3/\tau_0$ 以上で PEG 鎖が剪断速度方向に並ぶという特徴 (平衡系では見られない) を持つことがわかる。PEG の広がり具合を表す両端距離や慣性半径 (表 4) は剪断速度に応じて比較的にはつきり変化する。慣性半径のデータを見ると, 剪断速度が大きくなるのに伴って PEG が剪断速度方向 (x 軸方向) に引き伸ばされ, これに垂直な方向 (y および z 軸方向) には広がりを失うことがわかる。PEG の結合長や結合角といった局所的な構造は, 基本的に剪断速度に応じて値を変えない (表 4) ので, 上記の変形は PEG の 2 面角振れを通じた折り畳みの具合によるも

のである。表 4 のデータを総合的に見ると、系の構造変化はどこかの剪断速度で急激に起こるというタイプのものではないようである。

以上、パラメータセット SP1 を用いた計算の結果を詳細に調べたが、次のように実験と相容れない部分がある。i) viscosity がほぼ PEG 由来でシリカとの interplay による寄与が無い、ii) 平衡系と非平衡系で構造があまり変わらず ($10^{-6}/\tau_0 \sim 4 \cdot 10^4/\text{sec}$ は実験的にはかなり大きな速度である)、iii) 違いがあっても剪断速度に応じて連続的に変化するものである(ダイラタント転移の前後では急激な構造変化が起こるとも考えられている)。以上の事柄はここで使用したモデルに問題があり修正の必要があることを意味している。

C. 相互作用モデル SP2 を用いた DPD 計算

上記の i) の点に関係したモデルの変更として、P 粒子-S 粒子間の親和性を強くしたモデル SP2(表 2)を用いた計算を行ってみた。ここでは前節のような大規模な検討はしないで、剪断変形に対する系の応答を簡易に検討するという事にして、 $1 \times 1 \times 1$ モデルを使用し $10^{-4}/\tau_0$ の剪断速度の非平衡系の計算だけを行った。

計算結果を図 4 と表 5 に示した(これに対応した SP1 による計算の結果を図 5 と表 6 に参考のために掲載した)。相互作用モデル SP2 を用いた計算では、SP1 の場合と対照的に、PEG のほとんどのセグメントがシリカ表面に張り付き(図 4 と 5 の initial structure 参照)、これに付随してシリカ球が PEG を介して会合するのが特徴である。また、PEG のセグメントの一部は、このシリカ球クラスターの間を架橋する。このために、ポリマー・シリカのネットワークが実効的に空間的に無限に広がった格好になっている。この構造は、PEG 水溶液シリカ分散系の高 viscosity 状態として ref.1 において想像されているものに近い。

この系に剪断変形を与えると、上記の架橋部が引っ張られる(架橋の上部と下部が異なる速度で横方向に動くため)ことにより、viscosity の大きい状態($\sim 20M$ ステップまで、 $\eta \sim 10-20 \eta_0$)が現れる。このタイムステップの間、平衡系に比べて PEG の結合角が大きい、結合偏角のエネルギーが大きい(表 5)などの特徴が認められ、剪断変形が与えられたことにより PEG が伸長の変形を

強いられていることがわかる。この間の viscosity の数値はシリカの無い場合の値($\sim 9.9 \eta_0$, 表 3 参照, シリカの無い系では SP1 と SP2 の区別はないことに注意)より有意に大きい。斯くして、速度の異なる剪断流を跨ぐような PEG-シリカネットワーク(図 4 でいえば縦方向の隣接ユニットセルに跨るもの)を持てば高 viscosity 状態を与えることが分かった。

一方で $\sim 20M$ ステップを過ぎると、viscosity が極端に低下するという結果になった。これは、上記の引っ張りのために、シリカに張り付いた PEG が徐々にはがれ、終には上述の剪断流を跨ぐ架橋が失われてしまったためである。一旦こうなると、剪断流を跨ぐ架橋が再生することはない(剪断流方向(横軸方向)の架橋は保持されるが)。この構造では PEG がシリカに緊密に張り付いて、またシリカ球が剪断流方向に整列するため、PEG の縦軸方向(剪断速度勾配方向)の空間的な広がりが 1 個のシリカ球程度しかない(図 4, 表 5 の r_{gy})。このために viscosity が溶媒並みに小さい値になるというわけである。斯くして、 $1-20M$ ステップの高 viscosity 構造は過渡的な短寿命のもので、むしろ $24M$ step 以降の低 viscosity 構造が定常状態である。

こうして考えると、図 4 の $1-20M$ ステップの構造が高 viscosity であるからと言って PEG 水溶液シリカ分散系のダイラタント状態に単純に対応するとは言えない。ここで行ったシミュレーションが実験に忠実なものではない(剪断速度($10^{-4}/\tau_0 \sim 4 \cdot 10^6/\text{sec}$)が実験系でダイラタンシーの観測される剪断速度($10^1-10^3/\text{sec}$)よりずっと大きいなどの違いがある)ことには注意する必要があるが、上述のような架橋には剪断速度の大小に関係なく寿命があるはずなので、高 viscosity が維持されるメカニズムが何か無くてはならない。この点で現状モデルには欠陥があることは明らかであり、今後の検討のためにはより適切なものを構築する必要がある。

まとめ、今後の課題

PEG/シリカ粒子分散水溶液系の DPD シミュレーションを行った。検討の結果、以下のような知見を得た。

i) DPD 法で定常化できる剪断速度系は小さくてもせいぜい $\sim 10^4/\text{sec}$ や $\sim 10^3/\text{sec}$ の剪断速度までで、ダイラタント性の現れる剪断速度領域のシミュレーションは困難

である. ii) DPD 法による計算でも, MD 法の計算の場合と同様で, 大きい揺らぎのために viscosity の数値を正確に計算できない問題が深刻である. iii) SP1 を SP2 の相互作用モデルを用い DPD 計算を行ってみたが, それぞれ, シリカの有無が viscosity にあまり寄与しない, 定常状態が溶媒並みの viscosity しか示さない, など実験と相容れない結果を与えるものであり, 今後の検討のためにはより適切なものを構築する必要がある.

参考文献:

- [1] M. Kamibayashi, H. Ogra, and Y. Otsubo, *Journal of Colloid and Interface Science*, **321**, 294–301, (2008). 表 2 のモデル構成は, シリカ 8 vol% (9 nm 径) / PEG 0.5w%(分子量 50 万)の実験系を参考にした.
- [2] R. D. Groot and K. L. Rabone, *Biophysical Journal*, **81**, 725-736 (2001). W 粒子の拡散係数を独自に計算し, この論文の方法に倣い τ_0 を算出した.
- [3] Z. Shen, H. Ye, M. Kroger, and Y. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**,13294 (2017). 実際には「シリカ粒子の ダイラタント特性に関する ソフトウェア OCTA を使った 粗視化シミュレーション」報告書の様に値を調整した.

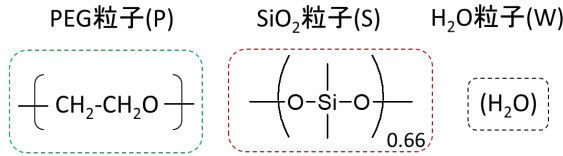


図 1. PEG 水溶液/シリカ粒子分散系の DPD 粒子(P, S, W)への粗視化. この粗視化により, エネルギー, 距離, 質量, 時間, viscosity の DPD 単位はそれぞれ $E_0 = k_B T$, $L_0 = 0.445 \text{ nm}$, $m_0 = 18 \text{ amu.}$, $\tau_0 = 24.7 \text{ psec}$ (1step = $10^{-2} \tau_0$), $\eta_0 = 1.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ になる[2].

表 1. シミュレーションモデルの構成

	(-P-)1140 ^a	(W)	(S1139) ^b
1x1x1	4	87,402	7
2x2x2	32	699,216	56

a) P 粒子 1140 個を直鎖状に結合して PEG 分子をモデル化した(先行研究[3]の結合伸縮と偏角のポテンシャルを適用). b) S 粒子の面心立方格子から球状(直径 $\sim 9 L_0$)に領域を切りだしシリカクラスタを作成した(S-S 結合に調和ポテンシャル $r_0 = 0.78 L_0$, $k = 16.5 E_0$ を適用). これらのモデルの構成にはダイラタント現象の観測されている実験系の物質構成[1]を参考にしたが, 次のような実験系との相違がある: i) PEG 分子1本の鎖長が実験系の 1/10; ii) シリカ球の径が実験系の 1/2; iii) PEG の濃度が 10 倍大きい. i)と ii)は計算系のサイズを限定的にするためのもので, iii)は, PEG 濃度が実験系のままだと, 性質の違いが顕著に観測できない(純溶媒系とあまり変わらない)ので, その対処である. DPD 単位については図 1 脚注参照.

表 2. ソフトポテンシャル反発パラメータ(所謂 a_{ij} , $E_0 = k_B T$ 単位)

	a(P-P)	a(P-W)	a(P-S)	a(W-W)	a(W-S)	a(S-S)
SP1	25 ^a	26.3 ^a	25 ^c	25 ^a	25 ^c	35 ^b
SP2	25 ^a	26.3 ^a	20 ^c	25 ^a	30 ^c	35 ^b

a) 先行研究モデルの値[3]を適用. b) シリカクラスタが会合しないよう大きめの値に設定. c) SP1 では異種 DPD 粒子が特に強い親和性や排他性を特に持たないよう設定; 一方 SP1 では P 粒子と S 粒子が親和的になるよう設定.

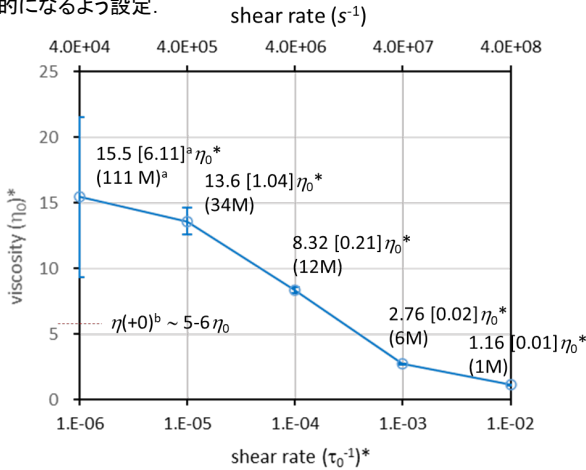


図 2. 2x2x2 モデル系の各剪断速度での viscosity 解析の結果: 記載の数値は平均値, 標準誤差(角括弧)と計算ステップ数(丸括弧). $\eta(+0)$ は Green-Kubo 法に基づき平衡系の計算データから解析. DPD 単位については図 1 脚注参照.

表 3. 構成の異なるモデル系の viscosity (η_0 単位)*

P+W+S	P+W	W+S	W	P'+W+S
7.70	9.94	0.88	0.55	0.98
[0.46]	[0.63]	[0.15]	[0.17]	[0.18]

*1x1x1 モデルを使用し剪断速度 $10^{-4}/\tau_0$ で計算. []は標準誤差.

P': ポリマ-結合を寸断し2粒子分子にした. $\eta_0 = 1.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

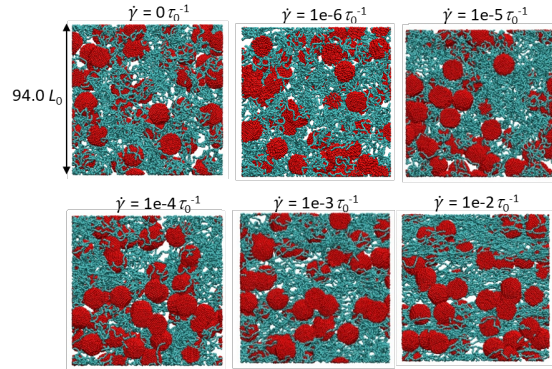


図 3. 2x2x2 モデルの各剪断速度での計算のスナップショット: P 粒子(シアン), S 粒子(赤), W 粒子は見やすさのためプロット省略. 剪断速度の方向は横軸(x 軸)方向で, 速度勾配の方向は縦軸(y 軸)方向である. DPD 単位については図 1 脚注参照.

表 4. 各剪断速度でのモデル系の構造パラメータ*

剪断速度	0/ τ_0	$10^{-6}/\tau_0$	$10^{-5}/\tau_0$	$10^{-4}/\tau_0$	$10^{-3}/\tau_0$	$10^{-2}/\tau_0$
$l(L_0)$	0.380 [0.016]	0.380 [0.016]	0.380 [0.016]	0.380 [0.016]	0.380 [0.016]	0.380 [0.016]
$\theta(\text{deg.})$	140.15 [0.009]	140.14 [0.070]	140.15 [0.066]	140.16 [0.066]	140.27 [0.010]	140.61 [0.072]
$d_{e-e}(L_0)$	34.6 [0.03]	34.8 [1.37]	37.2 [2.07]	59.5 [2.33]	123.8 [5.09]	154.2 [1.08]
$r_{gy}(L_0)$	15.3 [0.05]	15.3 [0.36]	16.0 [0.48]	23.3 [0.62]	45.7 [1.49]	59.7 [0.14]
$r_{gy-x}(L_0)$	7.78 [0.17]	8.03 [0.63]	9.10 [0.20]	19.99 [0.82]	44.92 [1.62]	60.52 [2.17]
$r_{gy-y}(L_0)$	8.81 [0.28]	8.74 [0.59]	8.38 [0.28]	7.43 [0.37]	5.07 [0.10]	3.14 [0.08]
$r_{gy-z}(L_0)$	8.61 [0.12]	8.42 [0.42]	8.94 [0.68]	7.78 [0.22]	6.72 [0.28]	4.18 [0.20]

*各エントリ: PEG 結合長と結合角 (l, θ), PEG 両端距離 (d_{e-e}), PEG 慣性半径とその x-z 成分 (r_{gy}, r_{gy-x} など). 剪断速度は x 軸方向, 速度勾配は y 軸方向. [] 内数値は標準誤差. 数値は DPD 単位で表現(DPD 単位については図 1 脚注参照).

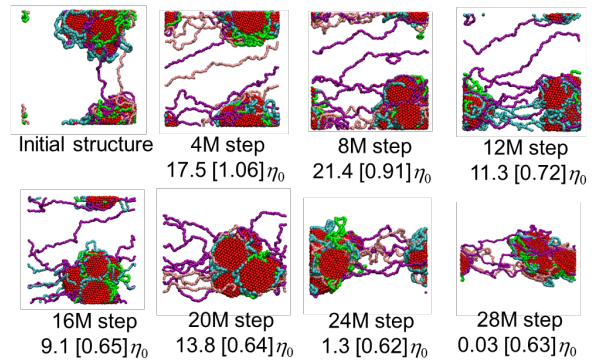


図 4. SP2 相互作用モデルを用いた計算における各ステップでの構造. P 粒子(シアン, 紫, 緑, ピンクで 4 個の PEG 分子を区別), S 粒子(赤), W 粒子は見やすさのためプロット省略. 剪断速度 ($10^{-4}/\tau_0$ で計算)の方向は横(x 軸)方向で, 速度勾配の方向は縦(y 軸)方向. 初期構造は平衡系のスナップショットから取った. 数値は viscosity の 4M ステップ区間平均と標準誤差(DPD 単位については図 1 脚注参照).

表 5. SP2 相互作用モデルによる計算結果 ($10^{-4}/\tau_0$ で計算)

step	$\eta(\eta_0)$	$l(L_0)$	$\theta(\text{deg.})$	$E_{\text{bond}}(E_0)$	$E_{\text{angle}}(E_0)$	$E_{\text{nb}}(E_0)$
ref.*	10.1	0.3800	140.18	15862.5	2322.29	468867
0-4M	17.5	0.3800	140.93	15856.1	2325.71	468885
4M-8M	21.4	0.3800	141.16	15855.8	2332.54	468911
8M-12M	11.3	0.3800	141.10	15853.8	2331.95	468886
12M-16M	9.11	0.3800	141.12	15854.2	2331.94	468852
16M-20M	13.8	0.3800	141.15	15853.5	2332.72	468852
20M-24M	1.31	0.3800	141.04	15855.0	2329.27	468830
24M-28M	-0.29	0.3800	141.03	15853.1	2328.92	468786

表 5. 前段の続き

step	$d_{e-e}(L_0)$	$r_{\text{gy}}(L_0)$	$r_{\text{gy } x}(L_0)$	$r_{\text{gy } y}(L_0)$	$r_{\text{gy } z}(L_0)$
ref.*	28.8	13.5	4.2	9.6	7.0
0-4M	52.3	21.4	16.0	8.7	7.6
4M-8M	97.1	34.0	30.5	7.4	6.8
8M-12M	90.6	31.5	28.5	5.8	6.3
12M-16M	88.8	31.0	27.4	5.4	6.9
16M-20M	88.3	30.5	27.3	5.4	6.3
20M-24M	68.7	25.9	22.7	3.9	6.7
24M-28M	51.9	22.2	18.9	4.1	6.8

*ref.: 平衡系(剪断速度 0)の結果. 各エントリ: viscosity(η), PEG 結合長と結合角(l, θ), ポテンシャルエネルギー成分(E_{xxx} , 結合伸縮・偏角と非結合相互作用), PEG 両端距離(d_{e-e}), PEG 慣性半径とその成分(r_{gy} , 剪断速度は x 軸方向, 速度勾配は y 軸方向). 数値は DPD 単位(図 1 脚注参照)で表現.

表 6. 前段の続き

step	$d_{e-e}(L_0)$	$r_{\text{gy}}(L_0)$	$r_{\text{gy } x}(L_0)$	$r_{\text{gy } y}(L_0)$	$r_{\text{gy } z}(L_0)$
ref.*	42.1	17.4	10.7	9.1	8.6
0-4M	61.5	23.2	17.0	12.5	6.9
4M-8M	83.9	30.6	27.4	9.9	6.6
8M-12M	89.4	31.5	28.7	7.9	8.6
12M-16M	66.6	25.1	22.2	7.1	8.3
16M-20M	74.5	28.1	25.1	8.3	7.9
20M-24M	80.8	28.9	25.5	8.3	8.5
24M-28M	58.5	22.5	19.8	6.6	6.7

*ref.: 平衡系(剪断速度 0)の結果. 各エントリ: viscosity(η), PEG 結合長と結合角(l, θ), ポテンシャルエネルギー成分(E_{xxx} , 結合伸縮・偏角と非結合相互作用), PEG 両端距離(d_{e-e}), PEG 慣性半径とその成分(r_{gy} , 剪断速度は x 軸方向, 速度勾配は y 軸方向). 数値は DPD 単位(図 1 脚注参照)で表現.

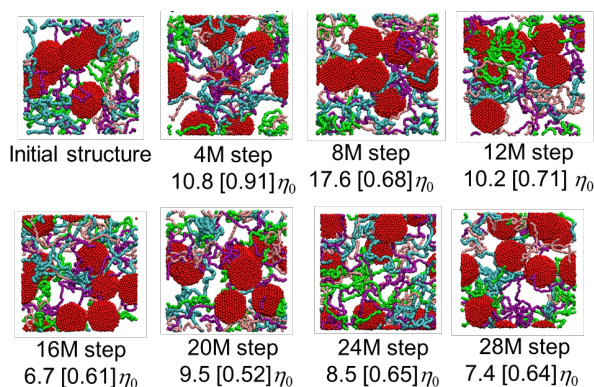


図 5. SP1 相互作用モデルを用いた計算における各ステップでの構造. P 粒子(シアン, 紫, 緑, ピンクで 4 個の PEG 分子を区別), S 粒子(赤), W 粒子は見やすさのためプロット省略. 剪断速度 ($10^{-4}/\tau_0$ で計算) の方向は横(x 軸)方向で, 速度勾配の方向は縦(y 軸)方向. 初期構造は平衡系のスナップショットから取った. 数値は viscosity の 4M ステップ区間平均と標準誤差 (DPD 単位については図 1 脚注参照).

表 6. SP1 相互作用モデルによる計算結果 ($10^{-4}/\tau_0$ で計算)

step	$\eta(\eta_0)$	$l(L_0)$	$\theta(\text{deg.})$	$E_{\text{bond}}(E_0)$	$E_{\text{angle}}(E_0)$	$E_{\text{nb}}(E_0)$
ref.*	~2	0.3800	140.12	16080.1	2318.38	469798
0-4M	10.8	0.3800	140.18	16079.1	2318.78	469797
4M-8M	17.6	0.3800	140.21	16080.0	2322.17	469785
8M-12M	10.2	0.3800	140.16	16079.4	2321.52	469793
12M-16M	6.7	0.3800	140.11	16082.0	2319.05	469802
16M-20M	9.5	0.3800	140.15	16080.2	2320.31	469798
20M-24M	8.5	0.3800	140.18	16079.9	2320.86	469794
24M-28M	7.4	0.3800	140.17	16080.6	2319.96	469796