

修士論文

鎖状高分子のレプテーションならびに
架橋に関する分子動力的研究

指導教員： 屋代 如月

谷口 誠典

2012年2月

神戸大学大学院 工学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

**Molecular Dynamics Study on
Reptation and Cross-Link of Chain Polymers**

Masanori TANIGUCHI

February 2012

**Department of Mechanical Engineering,
Graduate School of Engineering,
Kobe University, Kobe, Japan**

要約

本研究では、鎖状高分子における reptation ならびに架橋の効果について原子レベルから明らかにするために、分子動力学法を用いてポリエチレン (PE), ポリブタジエン (PB), ポリイソプレン (PI) を対象とした繰り返し変形シミュレーションを行った。まず周期セルで表現したアモルファス構造の PE について、 $1000\text{CH}_2 \times 10$, $2000\text{CH}_2 \times 5$, $5000\text{CH}_2 \times 2$, $10000\text{CH}_2 \times 1$ と総粒子数は同じで、分子鎖長および本数を変化させて引張ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ までの片振り繰り返し変形シミュレーションを行い、応力-ひずみ応答の変化を議論するとともに、各粒子の移動ベクトルを前後の粒子をつなぐベクトルとの内積をとって分子鎖方向の「reptation 量」として評価し、さらにひずみを与えた直後の構造変化によるものと定常状態での熱振動によるものに分けて調べた。その結果、構造変化による reptation は引張時にのみ生じること、1, 2 サイクルともに著しく応力上昇した $5000\text{CH}_2 \times 2$ では引張初期にのみその変化が生じ、引張後期は構造変化しなくなるのに対し、1 サイクル目の応力上昇がわずかで 2 サイクル目は流動変形する $1000\text{CH}_2 \times 10$ では引張後期でも生じていること、などを明らかにした。また、分子鎖構造の直接観察により、 1000CH_2 の分子鎖が端からすり抜けるような挙動を確認している。次に $1000\text{CH}_2 \times 10$ および $10000\text{CH}_2 \times 1$ に架橋を導入したシミュレーションでは、架橋によって応力上昇が急になること、未架橋では流動変形していた $1000\text{CH}_2 \times 10$ でも 5ヶ所架橋すると 2 サイクル目に応力上昇すること、などを明らかにした。特に $10000\text{CH}_2 \times 1$ に 5ヶ所架橋を導入すると引張時に延伸した結合長が元に戻らず、このためヒステリシス面積が減少することがわかった。分子鎖を直接観察した結果、架橋点の存在によって分子鎖の reptation が阻止され、もともと存在したからみ点との間で結合長が延伸されること、その部分では除荷しても結合長が安定位置に戻らないこと、等を明らかにした。最後に他の直線状分子鎖に対する検討として、10000 粒子の分子鎖 1 本に周期境界をかけたアモルファス PB と PI を対象にシミュレーションを行い、引張時の構造変化による reptation は PB では生じないこと、PE では繰り返し変形時常に 0 だった二面角の応力が、PB ではわずかに圧縮、PI ではわずかに引張応力を示すこと、架橋を 50ヶ所導入すれば変形後期の応力はたしかに上昇するが、reptation 等には架橋による変化はほとんど生じないこと、などを明らかにした。

Summary

In order to find atomistic insight on the cross-linking and reptation mechanisms in amorphous polymers, we have performed various molecular dynamics simulations on polyethylene (PE), polybutadiene (PB) and polyisoprene (PI) under cyclic deformation. First, we have performed cyclic tensile simulations up to the strain of $\varepsilon_{zz} = 1.0$ on amorphous PEs, composed of $1000\text{CH}_2 \times 10$, $2000\text{CH}_2 \times 5$, $5000\text{CH}_2 \times 2$ and $10000\text{CH}_2 \times 1$ in a cubic periodic cell, respectively. Not only the stress-strain responses but also “reptation distance”, i.e., the inner product of the migration vector of the focused CH_2 particle and the “chain direction” vector connecting the forward and backward particles, are discussed. Here, we have also separated the reptation into the contribution of the structural change and thermal fluctuation. It reveals that reptation by structural change can be found only in the loading process. The PE of $5000\text{CH}_2 \times 2$ shows drastic stress increase and hysteresis loops both in the 1st and 2nd cycle. The reptation by structural change in this PE occurs only in the early stage in the loading and it drastically decreases in the late stage of tension. On the other hand, the PE of $1000\text{CH}_2 \times 10$ shows little stress increase in the 1st cycle and deforms like a fluid in the 2nd cycle. The reptation in this PE always occurs whole in the loading process. We also directly observed an end of chain sneaks out and change its morphology in the 1st cycle loading in the PE of $1000\text{CH}_2 \times 10$. Then, we have performed similar simulations on $1000\text{CH}_2 \times 10$ and $10000\text{CH}_2 \times 1$, randomly cross-linking the chains by introducing harmonic potential as same as bond stretch potential. The cross-link enhances the stress increase in the loading process. By adding 5 cross-links in the PE of $1000\text{CH}_2 \times 10$, it shows stress increase even in the 2nd cycle although it deforms like a liquid without cross-link as previously mentioned. The PE of $10000\text{CH}_2 \times 1$ with 5 cross-links shows drastic stress increase, while the area of the hysteresis decreases. Detail observation of chain morphology of this chain reveals that the free reptation is prevented by the cross-link, so that chains are stretched between cross-link and chain entanglement during the 1st loading, and they can't be back to the original stable length even after the 1 cycle loading. This irreversible change causes the decrease of the hysteresis loop. Finally, we have also performed same simulations on amorphous PB and PI represented by one chain of length 10000 in a cubic periodic cell, considering the effect of the cross-link. It reveals that reptation by structural change never occur in the PB. There is also remarkable difference against PE, that is, PB shows a slight compressive stress and PI does tensile stress on dihedral angles, while it is always zero in the PEs.

目次

第1章 緒論	1
第2章 解析手法の基礎	4
2.1 分子動力学法	4
2.2 原子間ポテンシャル	6
2.3 架橋点のモデル化	25
2.4 高速化手法	26
第3章 架橋未導入ポリエチレンの繰り返し変形シミュレーション	28
3.1 シミュレーション条件	28
3.2 シミュレーション結果及び考察	30
3.2.1 応力 - ひずみ曲線	30
3.2.2 分子鎖の reptation	35
3.2.3 reptation 量に変化をもたらす内部構造変化	40
3.3 結言	45
第4章 架橋による応答変化	47
4.1 シミュレーション条件	47
4.2 シミュレーション結果及び考察	48
4.2.1 架橋による応答変化	48
4.2.2 架橋による reptation 量変化	55
4.2.3 架橋による構造変化メカニズム (10000CH ₂ x1)	59
4.2.4 変形途中で架橋の切断ならびに架橋を導入した場合の応答変化	66
4.3 結言	69
第5章 他の鎖状高分子での検討	71

5.1 シミュレーション条件	71
5.2 シミュレーション結果及び考察	72
5.2.1 応力 - ひずみ曲線	72
5.2.2 分子鎖の reptation	79
5.3 結言	82
第6章 結論	85
参考文献	89
関連学術講演	94
謝辞	101

第1章

緒論

我々の身の回りで様々な用途で利用されている高分子材料は，その加工性，軽量性を生かした構造部材だけでなく，ゴムのように，タイヤ，免震ゴム，スポーツシューズなど振動減衰材としても利用されている．

高分子は，構造単位に相当するモノマー（単量体）が多数に連なったひも状の形態をとり，それらが三次元的な網目構造を形成することで，硬化したり粘弾性等の形態・力学的特性が変化する．履歴現象を伴う Mullins 効果^[1] や Payne 効果^[2] といった高分子に特徴的な力学特性は，この網目構造に強く依存することが知られている^[3]．履歴現象（ヒステリシス）とは，変形負荷時の応力と除荷時の応力経路が異なる現象である．ヒステリシスはゴム製品の性能を決める特性の一つであり，ヒステリシスによる損失（ヒステリシスロス）を積極的に制御することで高性能な製品開発を行うことが期待される．しかしながら，材料内部に無秩序に存在する高分子鎖のからみ点数の変化や分子鎖セグメントの回転といった複雑な微視的内部挙動と力学特性の関係には未だ不明な部分が多く，高分子材の力学的特性を生かした製品の設計および製造のために，材料内部の微視的変形挙動を反映した精密なシミュレーションモデルの構築が求められている．

高分子の力学特性に大きな影響をもたらすものの一つに，架橋がある．1839年に Goodyear が硫黄を用いた天然ゴムの熱加硫を開発し，高分子材料に弾性という性質をもたらした．これ以来，高分子の架橋について盛んに研究が行われている^[4]．加硫ゴムの応力－ひずみ挙動に関する理論的考察は古くから行われており，Kuhn は固定架橋点モデル^[5] を提案し，ゴム弾性の応力伸延特性を説明した．その後このモデルは，Guth と James^[6]，Flory^{[7],[8]}，Edwards^{[9]–[11]} らによってより精密なモデルに修正され

てきた。また、ヒステリシスを表現するためにも様々なモデルが提案されており、内部の分子鎖構造変化を考慮した分子鎖網目理論^[12]において、非ガウス鎖理論^[13]に基づき非圧縮性を考慮したモデル、また、分子鎖の架橋点変化を考慮した非アフィン分子鎖網目モデル^[14]や、網目の各短鎖に管模型^[15]に基づく粘性抵抗^[16]を導入し粘弾性を考慮したモデル^[17]が提案され、実験結果を良好に再現できることが知られている。富田らは、分子鎖の架橋点変化を考慮した非アフィン分子鎖網目モデル、および高分子の遅延挙動を表現する reptation モデル(下記参照)などを導入した FEM モデルを構築し、実際のタイヤの設計開発に応用されている。

他にも、高分子の緩和挙動を取り扱うレオロジーの分野では、高分子のダイナミクスはエントロピーの寄与が重要であるという考えから、分子鎖を1本の紐として考えることで、高分子の複雑な多体間の問題を扱っている。この分野で、管模型を分子鎖に適用した reptation(爬行)理論^{[18],[19]}は現在も活発に拡張されており、鎖長の揺らぎ・鎖の伸縮・管の拘束の緩和など、様々な効果を考慮できるモデル^{[20]–[23]}や、異なる鎖に属する二つの絡み合い点のカップリングを考える sliplink 模型^{[24]–[26]}等が提案され、高分子のもつ膨大な分子量と長時間緩和の再現が可能となり、様々な高分子に関する解析が行われている。しかしながら、これらのモデルにおいてキーとなる「からみ点」や「セグメント」は、現象論的に導入されたものであり、それよりも「微視的な」メカニズムを追求することはできず、その物理的描像の解明には分子スケールのシミュレーションが必要である。

原子レベルの仮想的な現象観察手法として分子動力学法(MD)が注目され、高分子材料への適用も古くから試みられている。一本の分子鎖の応力-ひずみ挙動^{[27]–[30]}や、結晶化についての報告^[31]の他、ガラス転移温度についての研究^[32]など数多くなされている。また、数モノマーを1ユニットとした粗視化 MD では大規模な系を長時間シミュレーションでき、高分子の溶融、ガラス転位、ポリマー間の粘着についての研究^[33]のほか、架橋の効果^{[34],[35]}や、reptation についての研究^[36]も行われている。屋代ら^{[37],[38]}は、高分子のヒステリシスについて分子レベルからの知見を得るべく、CH₂やCH₂等の炭素基をそれぞれ1粒子とする、全原子 MD に近い United Atom によるポリエチレン(PE)/ポリブタジエン(PB)/ポリイソプレン(PI)を対象とした分子

動力学シミュレーションを行ってきた。これらの材料の繰り返し変形シミュレーションでは、系の応力への寄与を、結合長、結合角、二面角、結合角の和、そして非共有結合 (van der Waals) に分けて評価し、繰り返し変形後には「たるんだ」分子鎖が増加し、再引張り時には初回よりも低い応力を示すこと、等を明らかにしている。また、つかみ部がない周期境界条件下で、高分子が自らの絡まりあいのみで応力上昇ならびにヒステリシスを生じるかを reptation の観点から検討したシミュレーション^[39] では、分子鎖長が長いと応力上昇しヒステリシスを描くが、分子鎖長が短いと流動変形し分子鎖同士の絡まりあいのみでは応力上昇しないことを報告している。

本研究では、これまで検討がなされていなかった架橋に着目し、つかみ部がない周期境界条件下で、PE、PB、PIを対象に化学的架橋をモデル化した繰り返し変形シミュレーションを行い、鎖状高分子における架橋の効果について、内部構造変化や reptation の観点から検討する。

第2章では解析手法の基礎として、分子動力学法を簡単に説明し、分子動力学計算で最も重要となるポテンシャルエネルギーについて述べる。また、本研究で用いる高速化手法および応力の評価方法を示す。第3章では、架橋を導入せずに最も単純な分子構造であるPEを対象に、総粒子数は全て10000CH₂の条件で、分子鎖長および、分子鎖数が異なるアモルファス構造を作成し、ひずみを0.2毎増加/減少させては十分緩和させる準静的な方法で繰り返し変形シミュレーションを行い、力学応答および内部構造緩和を分子鎖の構造変化や reptation の観点から検討する。第4章では、前章のPEに対して、本研究でモデル化した架橋ポテンシャルを用いて架橋を導入し、その後、前章と同様の条件で繰り返し変形シミュレーションを行い、架橋による力学応答変化とそのメカニズムについて検討する。第5章では、アモルファス構造のPBとPIを対象に、第3章、第4章と同様のシミュレーションを行い、分子鎖構造の違いによる力学応答の変化を議論する。最後に、第6章で本研究の総括を述べる。

第2章

解析手法の基礎

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD 法) は, 系を構成する各粒子についてニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

を作成し, これを数値積分することにより粒子の軌跡を求める方法である. ここで, m_i, \mathbf{r}_i はそれぞれ粒子 i の質量および位置ベクトルである. 粒子 i に作用する力 \mathbf{F}_i は, 系のポテンシャルエネルギー E_{tot} の各位置における空間勾配として次式により求められる.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には, Verlet の方法, 予測子-修正子法等がよく用いられる^[46]. 本研究では, 以下に示す Verlet の方法を用いた.

時刻 $t + \Delta t$ と $t - \Delta t$ での粒子 i の位置ベクトル $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開すると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.4)$$

となる. ここで, \mathbf{v}_i を時刻 t における粒子 i の速度とすると,

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad (2.5)$$

であり, 式 (2.1) と式 (2.5) を式 (2.3) と式 (2.4) に代入すると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.7)$$

となる．両式の和と差をとると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^4) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) + 2 \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + O((\Delta t)^4) \quad (2.9)$$

が得られる．これより，時刻 $t + \Delta t$ での位置ベクトルと t での速度は

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O((\Delta t)^4) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} + O((\Delta t)^2) \quad (2.11)$$

と求められる． $t + \Delta t$ での座標を求めるには2つの時刻 t と $t - \Delta t$ での座標が必要である．初期の計算 ($t = 0$) では $t = \Delta t$ での座標 $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ は式 (2.6) と初速度から求められる． $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ と $\mathbf{r}_i(0)$ が既知であれば，式 (2.10) を繰り返し適用することにより各粒子の座標を求められる．

2.2 原子間ポテンシャル

粒子に作用する力は系のポテンシャルエネルギーにより決定される。したがって、系のポテンシャルエネルギーの評価が分子シミュレーションにおいて重要となる。Lennard-Jones ポテンシャル^[40] や Morse ポテンシャル^[41] などの経験的 2 体間ポテンシャルは取り扱いが簡単であるため、従来からよく用いられてきたが、共有結合で強く連結された高分子材料のシミュレーションには、通常 4 体の粒子間まで考慮する多体ポテンシャルを用いる。

本研究で解析対象とするポリエチレン (PE), ポリブタジエン (PB), ポリイソプレン (PI) は、メチル基 (-CH₃-), メチレン基 (-CH₂-), メチン基 (-CH-) および水素原子のない C で構成されるが、水素原子は陽に扱わず、水素原子の効果を繰り込んで CH₂ や CH₃ 等を一粒子として扱う以下の united atom model^[42] を用いて表現する。PE は Kuwajima らに^[43], PB は Gee^[44] らに, PI は Kikuchi^[45] らによって提案されたパラメータを用いた。

bond stretch ポテンシャル (2 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{BS}}(r) = \sum \frac{1}{2} \{k_r (r - r_0)^2\} \quad (2.12)$$

bending ポテンシャル (3 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{BE}}(\theta) = \sum \frac{1}{2} \{k_\theta (\theta - \theta_0)^2\} \quad (2.13)$$

torsion ポテンシャル (4 体間ポテンシャル)

PE, PI	$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum (V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi)$
PB	$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum \frac{1}{2} \{k_1(1 + \cos \phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) + k_3(1 + \cos 3\phi) + k_4(1 - \cos 3\phi)\}$

van der Waals ポテンシャル (2 体間ポテンシャル)

PE, PI	$\Phi_{VW}(\bar{r}) = \sum \{A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6}\}$
PB	$\Phi_{VW}(\bar{r}) = \sum 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{\bar{r}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\bar{r}}\right)^6 \right\}$

inversion ポテンシャル (4 体間ポテンシャル, PI のみ)

$$\Phi_{INV}(\Theta) = \sum \left\{ K_1(\Theta - \Theta_0) + K_2(\Theta - \Theta_0)^2 + K_8(\Theta - \Theta_0)^8 \right\} \quad (2.14)$$

各関数のパラメーターの値を表 2.1 ~ 2.15 に、ポテンシャル曲線を図 2.1 ~ 2.13 にそれぞれ示した。なお、式中の総和は対象とする高分子の全ノードについて行うが、van der Waals ポテンシャルの計算は異なる分子鎖の粒子間、4 原子団以上離れた粒子間に対して行う。

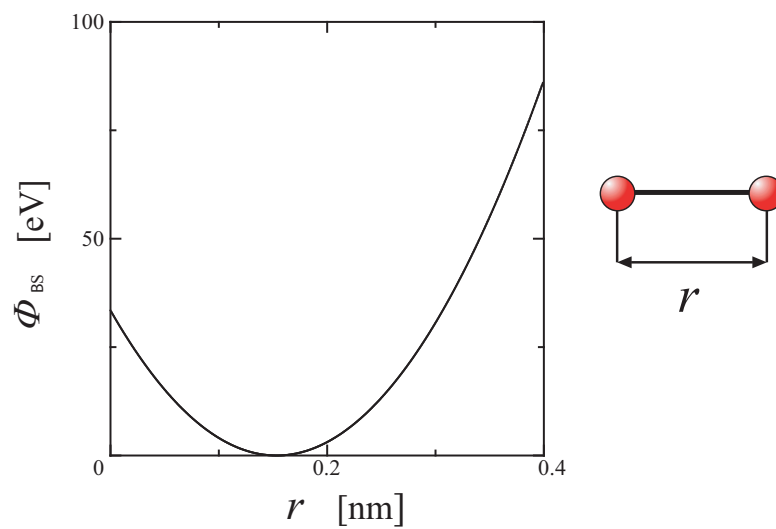
式(2.2)による力の評価において、2 体間相互作用の bond stretch および van der Waals は式(2.16) ~ (2.17)、3 体間の bending は式(2.18) ~ (2.20)、4 体間の torsion は式(2.21) ~ (2.24) を用いて評価される。式中の記号はそれぞれ図 2.14 ~ 2.16 に示した。

○ bond stretch ポテンシャル (PE)

$$\Phi_{\text{BS}}(r) = \sum \frac{1}{2} \{k_r (r - r_0)^2\}$$

Table 2.1 Potential Parameter for bond stretch.

	r_0 [nm]	k_r [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ – CH ₂	0.1533	1.373 × 10 ⁵

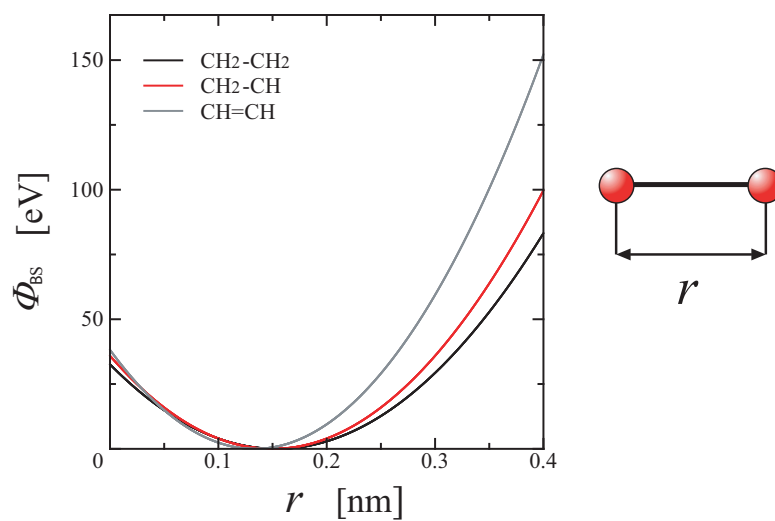
Fig.2.1 Relationship between bond stretch potential Φ_{BS} and bond length r .

○ bond stretch ポテンシャル (PB)

$$\Phi_{\text{BS}}(r) = \sum \frac{1}{2} \{k_r (r - r_0)^2\}$$

Table 2.2 Potential Parameter for bond stretch.

	r_0 [nm]	k_r [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ - CH ₂	0.154	2.650×10^3
CH ₂ - CH	0.150	3.075×10^3
CH = CH	0.133	4.130×10^3

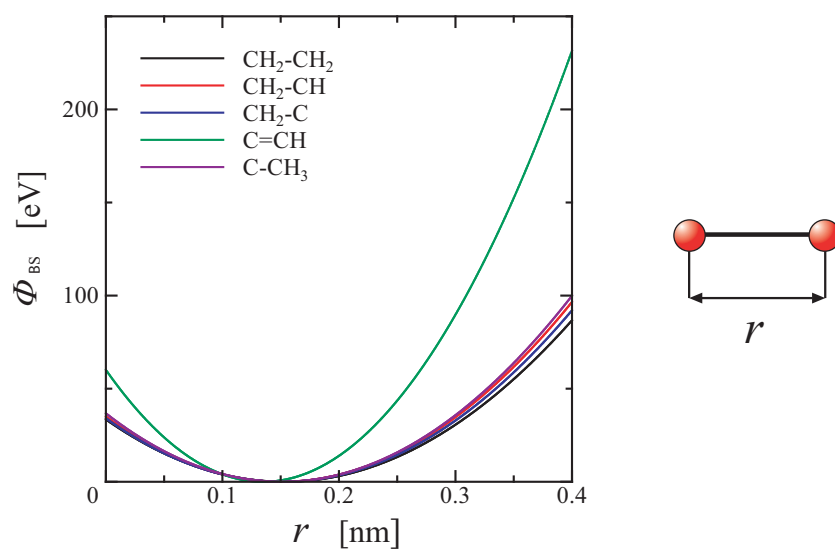
Fig.2.2 Relationship between bond stretch potential Φ_{BS} and bond length r .

○ bond stretch ポテンシャル (PI)

$$\Phi_{BS}(r) = \sum \{k_r (r - r_0)^2\}$$

Table 2.3 Potential parameters for bond stretch

	r_0 [nm]	k_r [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ – CH ₂	0.1533	1.373×10^5
CH ₂ – CH	0.1504	1.494×10^5
CH ₂ – C	0.1514	1.436×10^5
C = CH	0.1350	3.177×10^5
C – CH ₃	0.1510	1.553×10^5

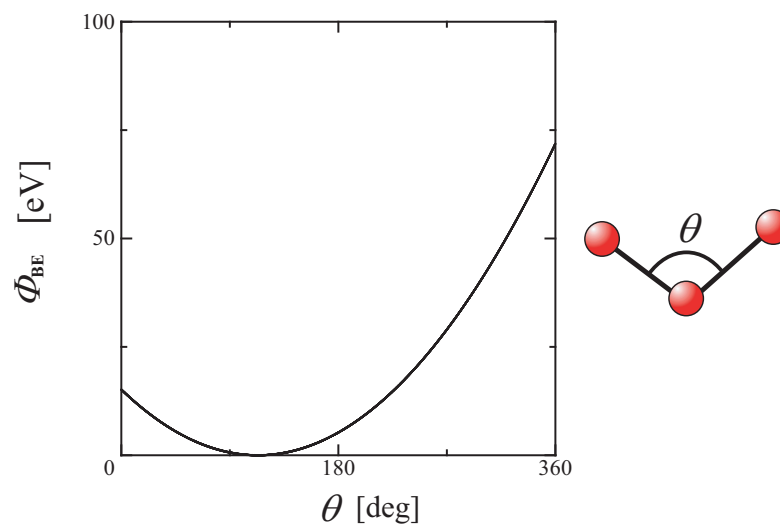
Fig.2.3 Relationship between bond stretch potential Φ_{BS} and bond length r

○ bending ポテンシャル (PE)

$$\Phi_{\text{BE}}(\theta) = \sum \frac{1}{2} \{k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2\}$$

Table 2.4 Potential Parameter for bending.

	θ_0 [deg.]	k_{θ} [kJ/(mol · rad ²)]
C - CH ₂ - C	113.3	374.7

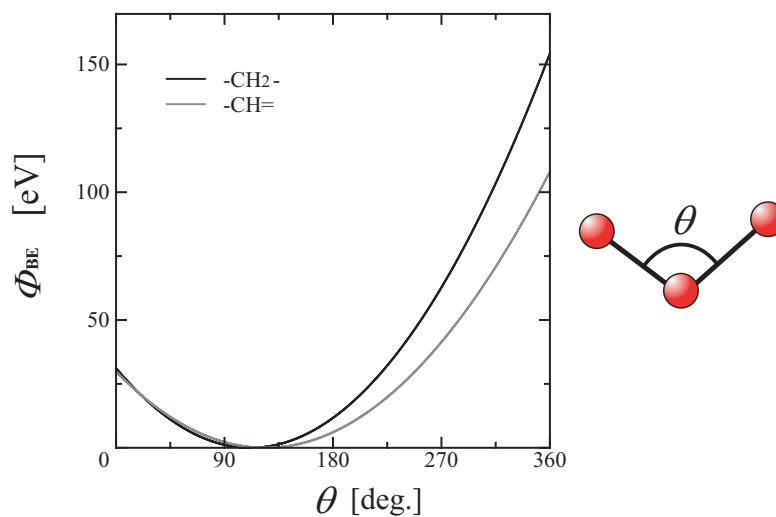
Fig.2.4 Relationship between bending potential Φ_{BE} and bending angle θ .

○ bending ポテンシャル (PB)

$$\Phi_{\text{BE}}(\theta) = \sum \frac{1}{2} \{k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2\}$$

Table 2.5 Potential Parameter for bending.

	θ_0 [deg.]	k_{θ} [kJ/(mol · rad ²)]
C - CH ₂ - C	111.6	482
C - CH = C	124.0	374

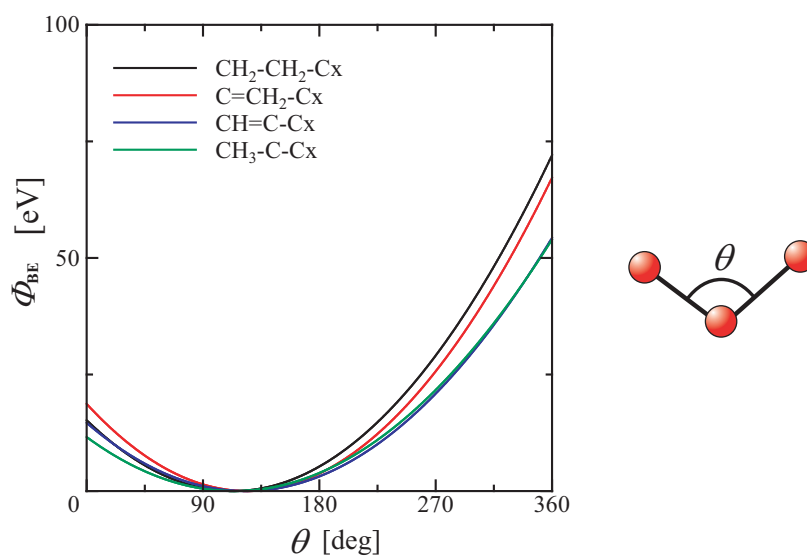
Fig.2.5 Relationship between bending potential Φ_{BE} and bending angle θ .

○ bending ポテンシャル (PI)

$$\Phi_{BE}(\theta) = \sum \{k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2\}$$

Table 2.6 Potential parameters for bending

	θ_0 [deg.]	k_{θ} [kJ/(mol · rad ²)]
CH ₂ - CH ₂ - C _x	113.3	374.5
C _x - CH = C	124.3	382.8
C _x - C = CH	123.0	305.9
CH ₃ - C - CH ₂	114.0	282.0

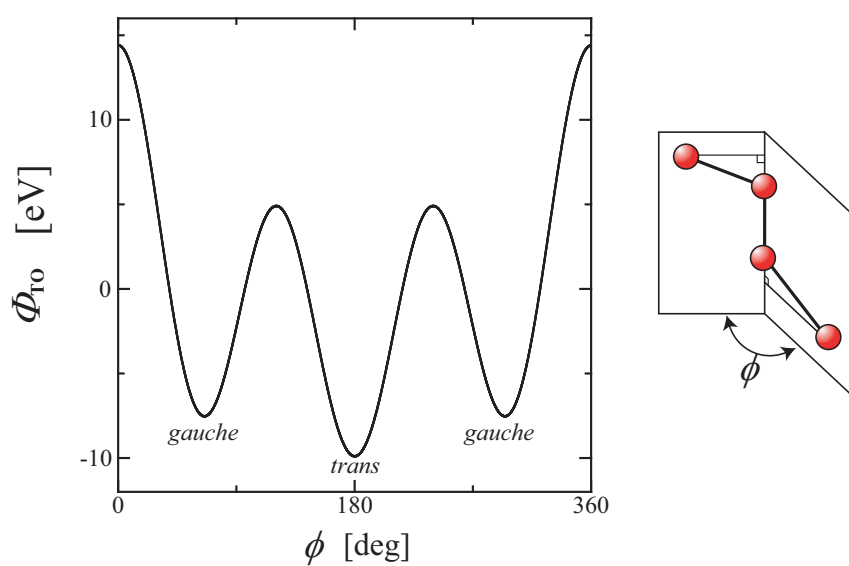
Fig.2.6 Relationship between bending potential Φ_{BE} and bending angle θ

○ torsion ポテンシャル (PE)

$$\Phi_{\text{T0}}(\phi) = \sum (V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi)$$

Table 2.7 Potential Parameter for torsion.

	V_1	V_2	V_3	V_6
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
C - CH ₂ - CH ₂ - C	3.935	2.177	7.786	0.0

Fig.2.7 Relationship between torsion potential Φ_{T0} and torsion angle ϕ .

○ torsion ポテンシャル (PB)

CH₂-CH₂

$$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum \frac{1}{2} \{k_1(1 + \cos \phi) + k_3(1 + \cos 3\phi)\}$$

CH=CH

$$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum \frac{1}{2} k_2(1 - \cos 2\phi)$$

CH₂-CH

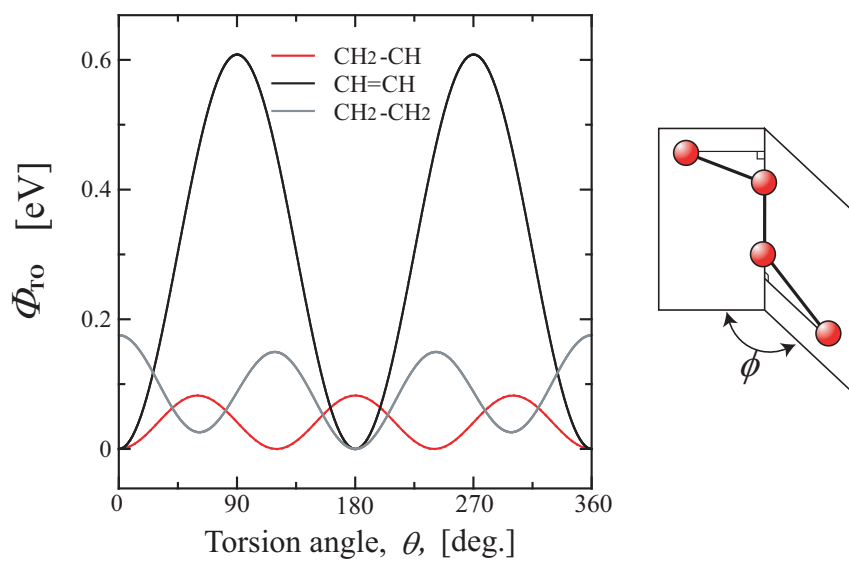
$$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum \frac{1}{2} k_4(1 - \cos 3\phi)$$

Table 2.8 Potential Parameter for torsion.

k_1	k_2	k_3	k_4
[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
3.35	58.6	13.4	7.95

Table 2.9 Stable and metastable torsion angles of CH=CH, CH-CH₂, CH₂-CH₂ center.

	Stable	Metastable
CH ₂ -CH ₂	180° (<i>trans</i>)	67.5° (<i>gauche</i>)
CH ₂ -CH	0° (<i>cis</i>)	120° (<i>anticlinal</i>)
CH=CH	0° (<i>cis</i>)	180° (<i>trans</i>)

Fig.2.8 Relationship between torsion potential Φ_{T0} and torsion angle ϕ .

○ torsion ポテンシャル (PI)

$$\Phi_{TO}(\phi) = \sum \{V_0 + V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_4 \cos 4\phi\}$$

Table 2.10 Potential parameters for torsion

	V_0 [kJ/mol]	V_1 [kJ/mol]	V_2 [kJ/mol]	V_3 [kJ/mol]	V_4 [kJ/mol]
CH - CH ₂ - CH ₂ - C	9.540	3.933	2.176	7.782	0.000
C - C = CH - C	42.97	0.000	-50.21	0.000	7.238
CH = C - CH ₂ - CH ₂	-4.268	-9.707	-0.628	2.259	-0.586
CH ₂ - CH ₂ - C - CH ₃	4.812	0.000	0.000	5.439	0.000
C = CH - CH ₂ - CH ₂	-1.297	-4.644	-2.427	-2.385	-0.418

Table 2.11 Stable torsion angle ϕ of each node

	Stable angle	Semistable angle
CH - CH ₂ - CH ₂ - C	180° (<i>trans</i>)	67.5° (<i>gauche</i>)
C - C = CH - C	0° (<i>cis</i>)	180° (<i>trans</i>)
CH = C - CH ₂ - CH ₂	0° (<i>cis</i>)	180° (<i>trans</i>)
CH ₂ - CH ₂ - C - CH ₃	180° (<i>trans</i>)	60° (<i>gauche</i>)
C = CH - CH ₂ - CH ₂	0° (<i>cis</i>)	120° (<i>anticlinal</i>)

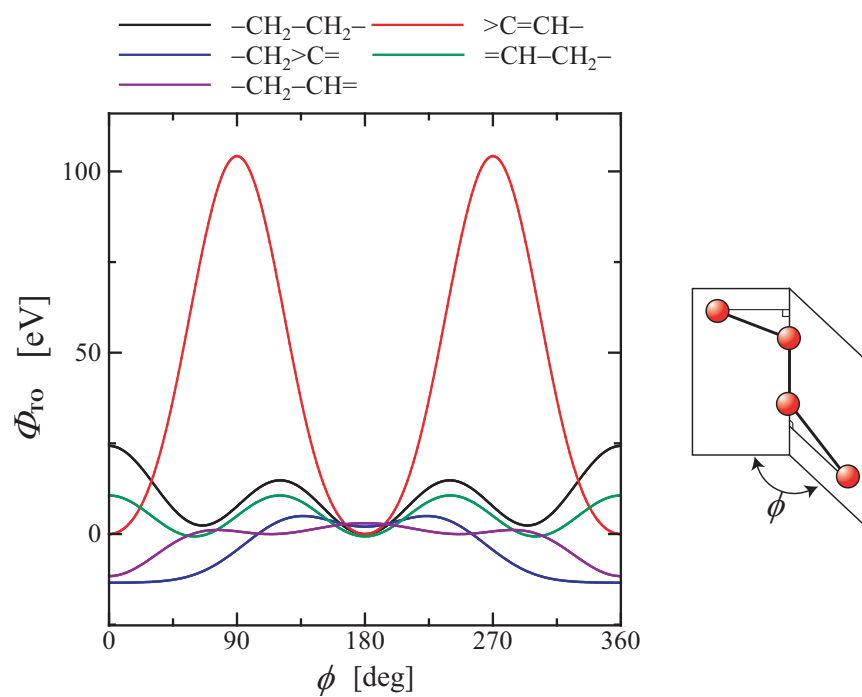


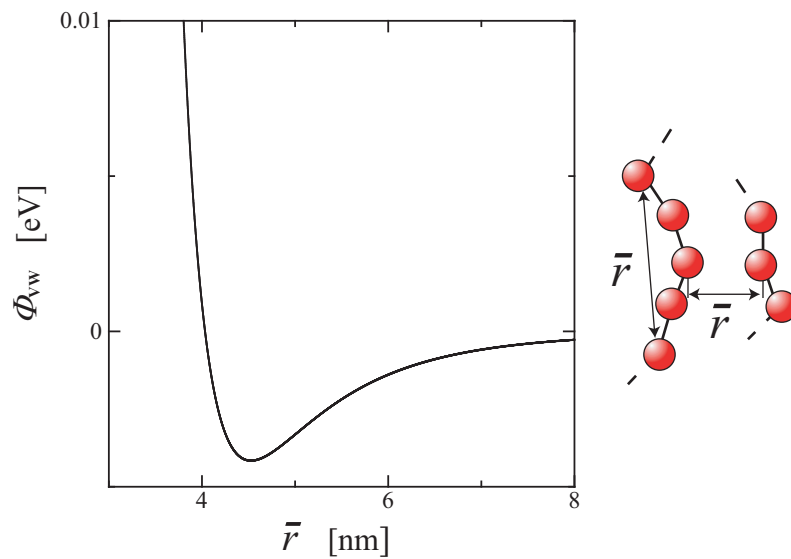
Fig.2.9 Relationship between torsion potential Φ_{T0} and torsion angle ϕ

○ van der Waals ポテンシャル (PE)

$$\Phi_{\text{VW}}(\bar{r}) = \sum 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^6 \right\}$$

Table 2.12 Potential Parameter for van der Waals.

	A [kJ/(mol · nm ¹²)]	V [kJ/(mol · nm ⁶)]
CH ₂ – CH ₂	2.972×10^{19}	6.907×10^9

Fig.2.10 Relationship between van der Waals potential Φ_{VW} and internuclear separation \bar{r} .

○ van der Waals ポテンシャル (PB)

$$\Phi_{\text{VW}}(\bar{r}) = \sum 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^6 \right\}$$

Table 2.13 Potential Parameter for van der Waals.

	ϵ [kJ/mol]	σ [nm]
CH ₂ - CH ₂	0.69	0.35
CH = CH	0.50	0.33

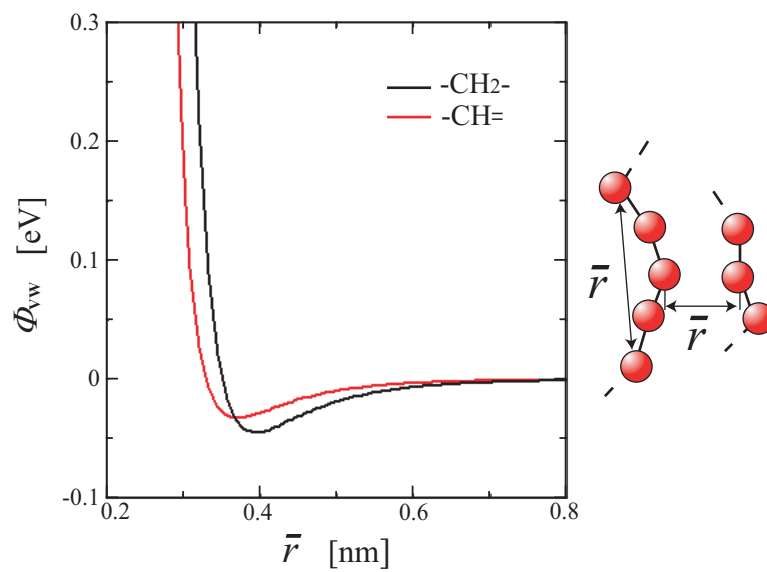


Fig.2.11 Relationship between van der Waals potential Φ_{VW} and internuclear separation \bar{r}

○ van der Waals ポテンシャル (PI)

$$\Phi_{VW}(\bar{r}) = \sum \{A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6}\}$$

Table 2.14 Potential parameters for van der Waals

	A [kJ/(mol · nm ¹²)]	C [kJ/(mol · nm ⁶)]
CH ₃ – CH ₃	2.971×10^{19}	10042×10^6
CH ₂ – CH ₂	2.971×10^{19}	6904×10^6
CH – CH	1.464×10^{19}	5021×10^6
C – C	1.213×10^{19}	2929×10^6

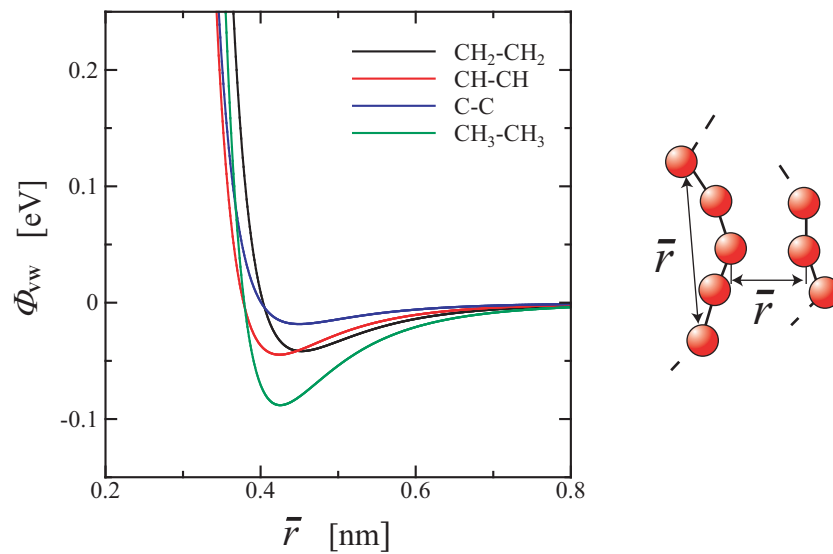


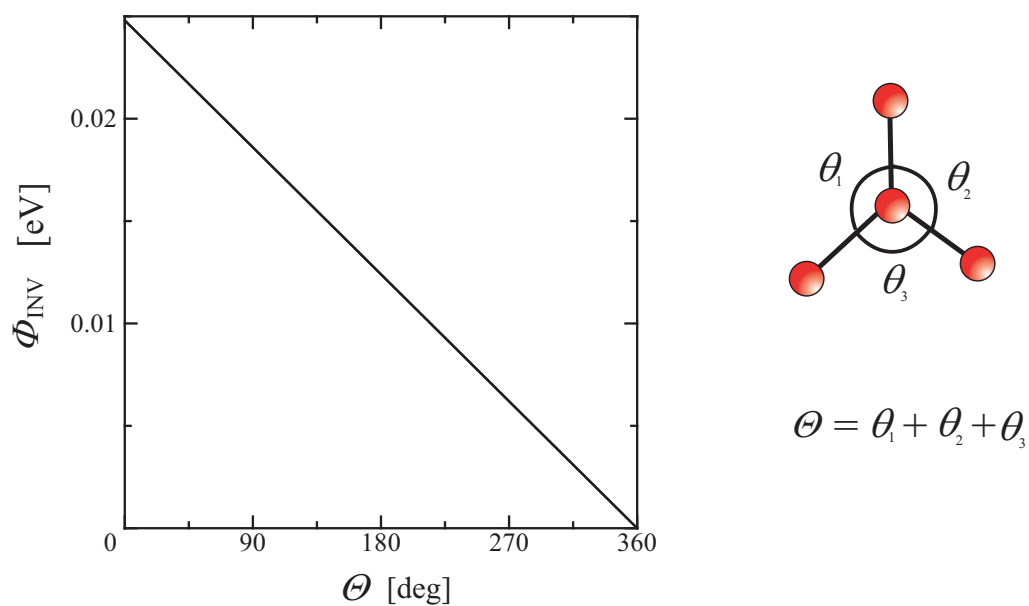
Fig.2.12 Relationship between ven der Waals potential Φ_{VW} and chain separation \bar{r}

○ inversion ポテンシャル

$$\Phi_{INV}(\Theta) = \sum \left\{ K_1 (\Theta - \Theta_0) + K_2 (\Theta - \Theta_0)^2 + K_8 (\Theta - \Theta_0)^8 \right\} \quad (2.15)$$

Table 2.15 Potential parameters for inversion

	K_1 [kJ/(mol · rad)]	K_2 [kJ/(mol · rad)]	K_8 [kJ/(mol · rad)]
C	-237.7	0.00	0.00

Fig.2.13 Relationship between bending potential Φ_{INV} and bending angle Θ

2 体間相互作用

$$r = |\mathbf{r}^{\alpha\beta}|$$

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\Phi'(r)}{r} \mathbf{r}^{\alpha\beta} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{F}^\beta = -\mathbf{F}^\alpha \quad (2.17)$$

3 体間相互作用

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|}$$

$$\mathbf{F}^\alpha = \frac{\Phi'(\theta)}{\sin \theta} \frac{1}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|} \left\{ \mathbf{r}^{\beta\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}|^2} \mathbf{r}^{\alpha\gamma} \right\} \quad (2.18)$$

$$\mathbf{F}^\beta = \frac{\Phi'(\theta)}{\sin \theta} \frac{1}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|} \left\{ \mathbf{r}^{\alpha\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\beta\gamma}|^2} \mathbf{r}^{\beta\gamma} \right\} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{F}^\gamma = -\mathbf{F}^\alpha - \mathbf{F}^\beta \quad (2.20)$$

4 体間相互作用

$$\mathbf{A}^\alpha = \mathbf{r}^{\alpha\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{r}^{\gamma\eta}$$

$$\mathbf{A}^\beta = \mathbf{r}^{\beta\eta} - \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{r}^{\gamma\eta}$$

$$\cos \phi = \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|}$$

$$\mathbf{F}^\alpha = \frac{\Phi'(\phi)}{\sin \phi} \frac{1}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|} \left\{ \mathbf{A}^\beta - \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\alpha|^2} \mathbf{A}^\alpha \right\} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{F}^\beta = \frac{\Phi'(\phi)}{\sin \phi} \frac{1}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|} \left\{ \mathbf{A}^\alpha - \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\beta|^2} \mathbf{A}^\beta \right\} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{F}^\gamma = -\mathbf{F}^\alpha - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\alpha - \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\beta \quad (2.23)$$

$$\mathbf{F}^\eta = -\mathbf{F}^\beta + \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\alpha + \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\beta \quad (2.24)$$

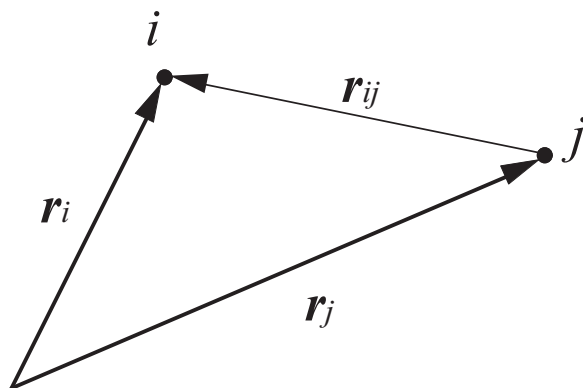


Fig.2.14 Two molecules i, j and intermolecule vector \mathbf{r}_{ij} .

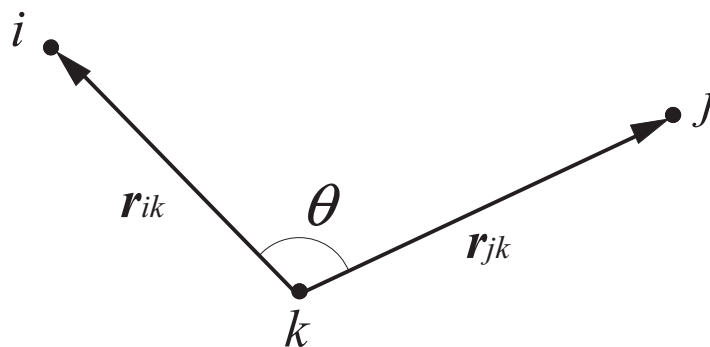


Fig.2.15 Three molecules i, j, k and bendig angle θ .

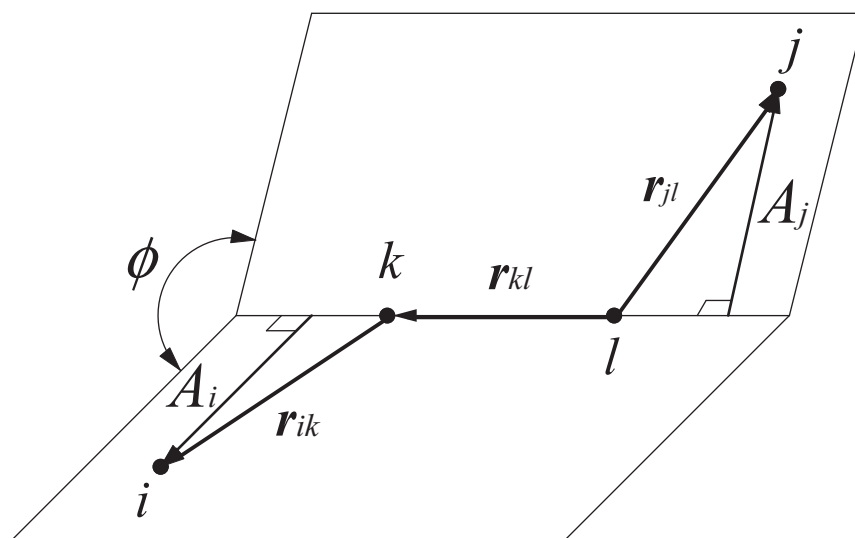


Fig.2.16 Four molecules i, j, k, l and torsion angle ϕ .

2.3 架橋点のモデル化

先に述べた分子鎖内の共有結合 (bond stretch, bending, torsion) および非共有結合 (van der Waals) ポテンシャルだけでなく, 異なる分子鎖間で近接した2粒子を無作為に選びだし, bond stretch と同様の2体間ポテンシャル

$$\Phi_{\text{CL}}(r') = \sum \frac{1}{2} \{k_{r'} (r' - r'_0)^2\} \quad (2.25)$$

で接続することで架橋点をモデル化する. ばね定数 $k_{r'}$ を弱く設定した場合, 引張時に架橋点間距離が開き他の分子鎖がすり抜けてしまうため, 変形途中に架橋点間が開かないように bond stretch の約4分の1とした. 安定長 r'_0 は van der Waals の LJ ポテンシャルにおける安定位置と同じ値とした. パラメーターの値を表 2.16 に, ポテンシャル曲線を図 2.17 に示す.

Table 2.16 Potential Parameter for crosslink.

	r'_0 [nm]	$k_{r'}$ [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ - CH ₂	0.45	3.474×10^4

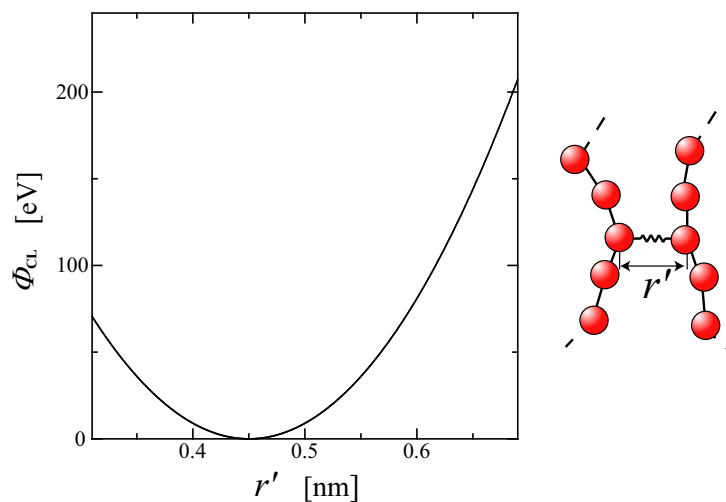


Fig.2.17 Relationship between crosslink potential Φ_{CL} and length r' .

2.4 高速化手法

粒子数 N の系において粒子間の全相互作用を評価すると、1step に $N \times (N - 1)$ 回の計算が必要となり、 N が大きくなると極めて膨大な計算量となる。実際には、一定距離以上離れた粒子は影響を及ぼさないので、作用を及ぼす範囲 (カットオフ半径 r_c) 内の粒子からの寄与を効率よく計算することにより高速化できる。従来よく用いられてきた高速化手法に粒子登録法^[46]がある。これは、図 2.18 に示したように、 r_c よりひとまわり大きい半径 r_{fc} 内の粒子をメモリーに記憶し、その中で r_c 内の相互作用を評価する方法であり、 $N \times (r_c$ 内粒子数 $\ll N - 1)$ に計算負荷が減少される。しかし、粒子登録法では r_{fc} 半径より外の粒子が r_c 内に達すると力の評価が適切でなくなるので、一定のステップ毎に登録粒子の更新 ($N \times (N - 1)$ 回の探査) を行わなければならない。このため、系がある程度の規模以上になると、粒子登録による高速化は登録更新の計算負荷により打ち消される。

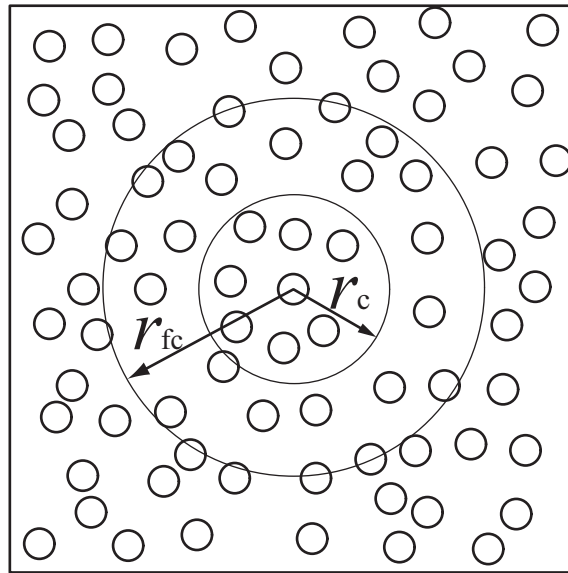


Fig.2.18 Schematic of bookkeeping method.

別の高速化手法としてブロック分割法がある．図 2.19(a) に示すように，シミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割し，各ブロックに属する粒子をメモリーに記憶する．着目している粒子に作用する力を評価する際には，その粒子が属するブロックおよび隣接するブロックから相互作用する粒子を探索して行う (図 2.19(b))．粒子が属するブロックは，粒子の位置座標をブロックの辺長 b_x , b_y で除した際の整数により判断できるので，ブロック登録時の計算負荷は粒子数 N のオーダーとなる．したがって，粒子登録法では登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系でも高速化が可能である．

ポリマーのポテンシャルでは，共有結合部の bond stretch, bending, torsion, inversion ポテンシャルは相互作用する粒子が同一分子鎖内で予め決まっているため，原子対を探索する必要はなく分子鎖単位での並列化による高速化も容易である．一方，van der Waals ポテンシャルは異分子鎖間，あるいは，同一分子鎖内の 4 粒子以上離れた全粒子に対して相互作用を評価する必要があるため，ブロック分割による高速化が有効となる．

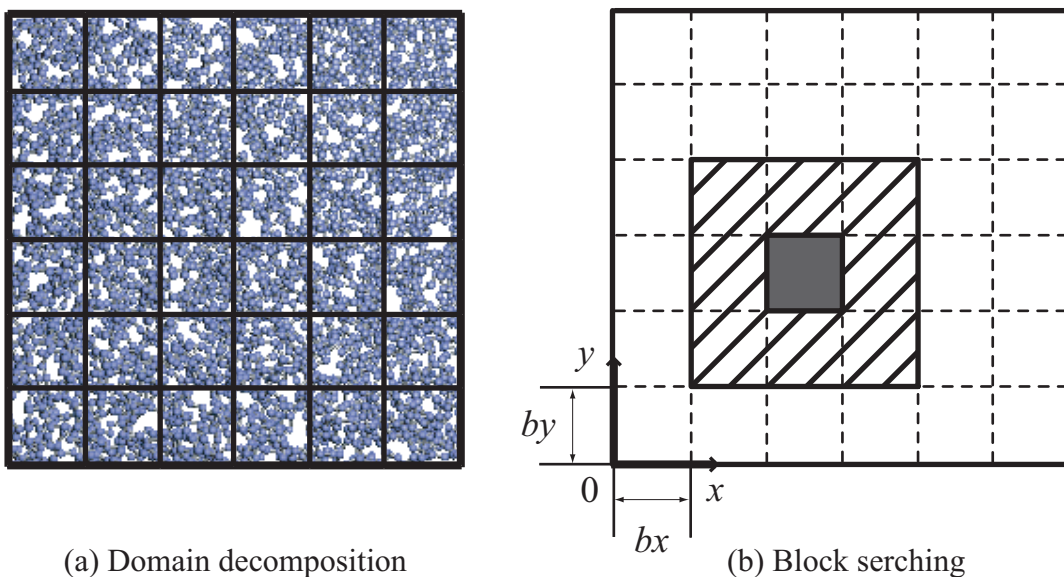


Fig.2.19 Schematic of domain decomposition method.

第3章

架橋未導入ポリエチレンの繰り返し変形シミュレーション

3.1 シミュレーション条件

図 3.1 に示すように， $6.5\text{nm} \times 6.5\text{nm} \times 6.5\text{nm}$ の立方体セル中に，全方向周期境界条件の下で乱数を用いて多数のランダムコイル状分子鎖を成長させ，ポリエチレンアモルファス構造を作成した．分子鎖成長時には，結合長 r および結合角 θ は最安定値 0.1533nm と 113.3° に固定した上で，図 3.2 に模式的に示すように，二面角は最安定な $\phi = 180^\circ$ (*trans* 点) または準安定な $\phi = \pm 67.5^\circ$ (*gauche* 点) のいずれかランダムに設定した．本章では架橋を導入せず分子鎖長の違いを比較するため，総粒子数を 10000 に固定し，分子鎖長，分子鎖数を表 3.1 の様に設定した．作成時の密度は $\rho=0.84\text{g}/\text{cm}^3$ となるように定めている．得られた初期構造に対し，全方向周期境界境界条件のもとで $50\text{ps}(=500000\text{fs})$ の分子動力学計算を行い内部構造緩和を行った．数値積分には Verlet 法を用い，積分の時間ステップは 0.1fs とした．温度は 300K とし，速度スケーリングにより制御した．

構造緩和終了後，それぞれのモデルに対して z 方向にひずみ増分 $\Delta\varepsilon_{zz} = 0.2$ を与えて周期セル辺長を延伸するとともに，セル内部の粒子についても z 座標に応じてスケーリング(アフィン変形)し， 100ps の MD 計算を行い，構造緩和させた．このセル伸長 - 緩和のステップを繰り返し，最大ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ まで引張りを行った．その後ひずみ増分を反転し，同様に $\Delta\varepsilon_{zz} = -0.2$ 毎に 100ps 緩和するステップを繰り返してひずみ 0.0 まで除荷した．この過程を 1 サイクルとし，2 サイクルの繰り返し変形シミュレー

シミュレーションを行った。なお，引張および除荷時には，横方向 (x, y 方向) の平均応力が0となるように制御している。

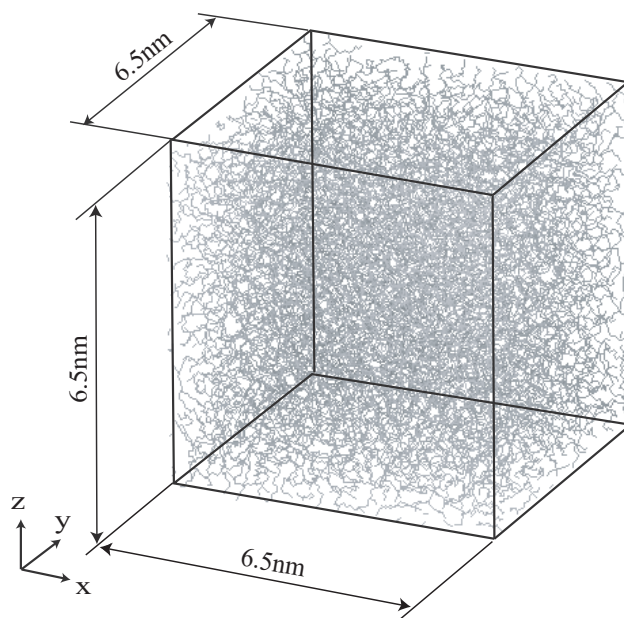


Fig.3.1 Dimension of simulation cell.

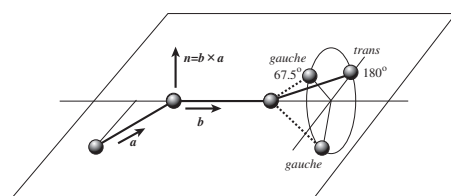


Fig.3.2 Conformation of dihedral angles.

Table 3.1 Creating conditions of PE amorphous.

Chain length	Number of chains
10000CH ₂	1
5000CH ₂	2
2000CH ₂	5
1000CH ₂	10

3.2 シミュレーション結果及び考察

3.2.1 応力 - ひずみ曲線

図 3.3 に各モデルの (a)1 サイクル目, (b)2 サイクル目の応力-ひずみ曲線を示す. 応力値は, 各ひずみにおける 100ps の緩和計算において, 最後の 50000steps (= 5000fs) の応力を平均して求めている. また各時刻の応力は, 図 3.4 に模式的に示すように, セル内の各原子位置において正方向に作用する力 (切断法による内力) を加算することによりセルに働く x, y, z 方向の軸力を求め, それをセルの体積で徐すことにより評価した. 1 サイクル目の図 (a) を見ると, 最も応力が上昇したのは $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系であり, 引張時に著しく応力が上昇し, 下に凸の曲線を示している. 除荷時には同じひずみでも引張時よりも低い応力を示し, ヒステリシスを生じている. $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系は $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系と比べると応力上昇は小さいが下に凸の曲線を示し, 除荷時には引張時よりも低い応力となりヒステリシスを生じている. $2000\text{CH}_2 \times 5$ の系も同様の応答を示している. 一方, $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では, 引張後期の著しい応力上昇は見られず, 応力上昇はわずかである. ひずみを反転させると, $\varepsilon_{zz} = 0.6$ においてすでに応力が 0 となっており, その後は応力がほぼ 0 のまま「圧縮」されている. 1 サイクルを通して, 全ての系でヒステリシスが確認された. 図 (b) に示す 2 サイクル目でも, 最も応力が上昇したのは $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系であるが, 最大ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ における応力は 1 サイクル目よりも低い応力の値を示している. このため, 各ひずみでの応力も 1 サイクル目より低応力側にシフトした形となった. 1 サイクル目では同様の応答をしていた $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系と $2000\text{CH}_2 \times 5$ の系を比べると, $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系では 1 サイクル目からの応力低下が小さいのに対し, $2000\text{CH}_2 \times 5$ の系では 1 サイクル目の $1/3$ 程度しか応力上昇していない. $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では引張時, 除荷時に応力は 0 であり, 抵抗なく流動変形しているものと推測される. ヒステリシスループは応力上昇した系で確認され, その大きさは 1 サイクル目よりも小さくなっている.

2 サイクルの繰り返し変形中の応力 - ひずみ応答の変化を, ポテンシャル毎に評価したものを図 3.5(a) ~ (d) に示す. 1 サイクル目の, 引張前の初期状態ではいずれの系

も bond stretch ポテンシャルが 200MPa 程度の引張応力を示し、逆に van der Waals ポテンシャルは-200MPa 程度の圧縮応力を示しているが、系全体の応力は相殺されて 0 である。10000CH₂x1, 5000CH₂x2, 2000CH₂x5 の系の応力上昇は、主として bond stretch, bending ポテンシャルの寄与による。一方、van der Waals ポテンシャルは引張後期に圧縮応力を示している。これは、横方向のポアソン収縮によって分子間の距離が縮められるが、100ps の緩和でもそれが解消されておらず変形後期の応力上昇はそのような動的な効果を含んでいることを示唆している。2000CH₂x5 の系では、除荷終了時に bond stretch と van der Waals の応力が 0 になっており、2 サイクル目の応力変化 (bond stretch, bending, van der Waals) が 1 サイクル目と比べて著しく小さくなる。1000CH₂x10 の系は他に比べると 1 サイクル目でも応力変化が小さく、bond stretch 以外は極めてわずかな変化を示している。2000CH₂x5 の系と同様に除荷終了時には bond stretch と van der Waals の応力が 0 となり、2 サイクル目ではいずれのポテンシャルにも変化がみられなくなる。

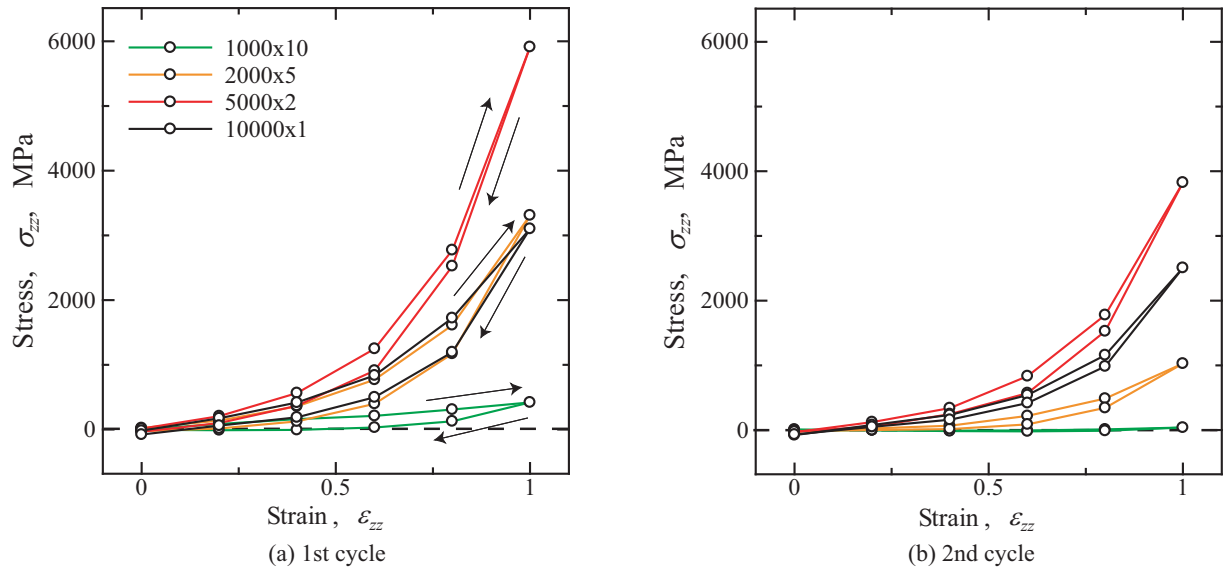


Fig.3.3 Change in the stress during cyclic deformation.

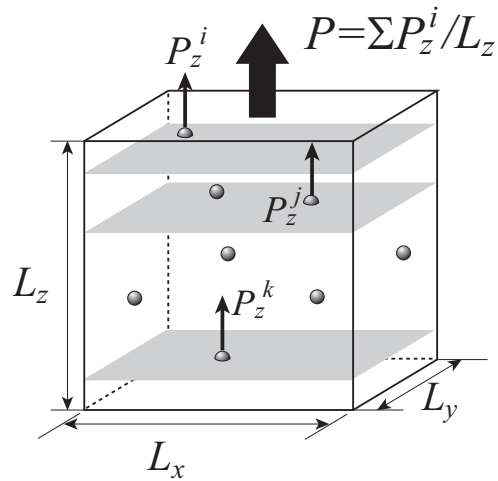


Fig.3.4 Evaluation of stress on simulation cell.

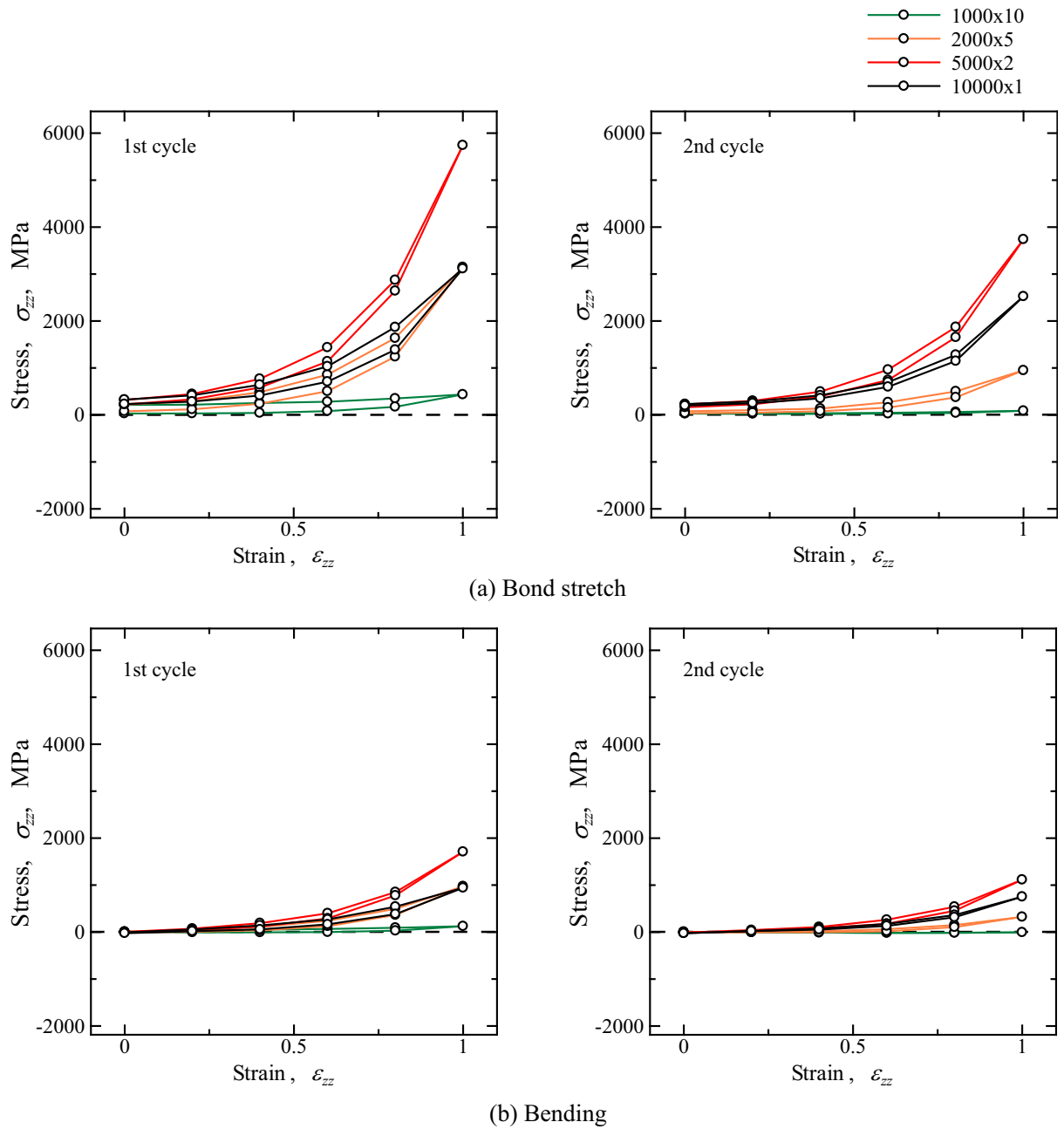


Fig.3.5 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation.

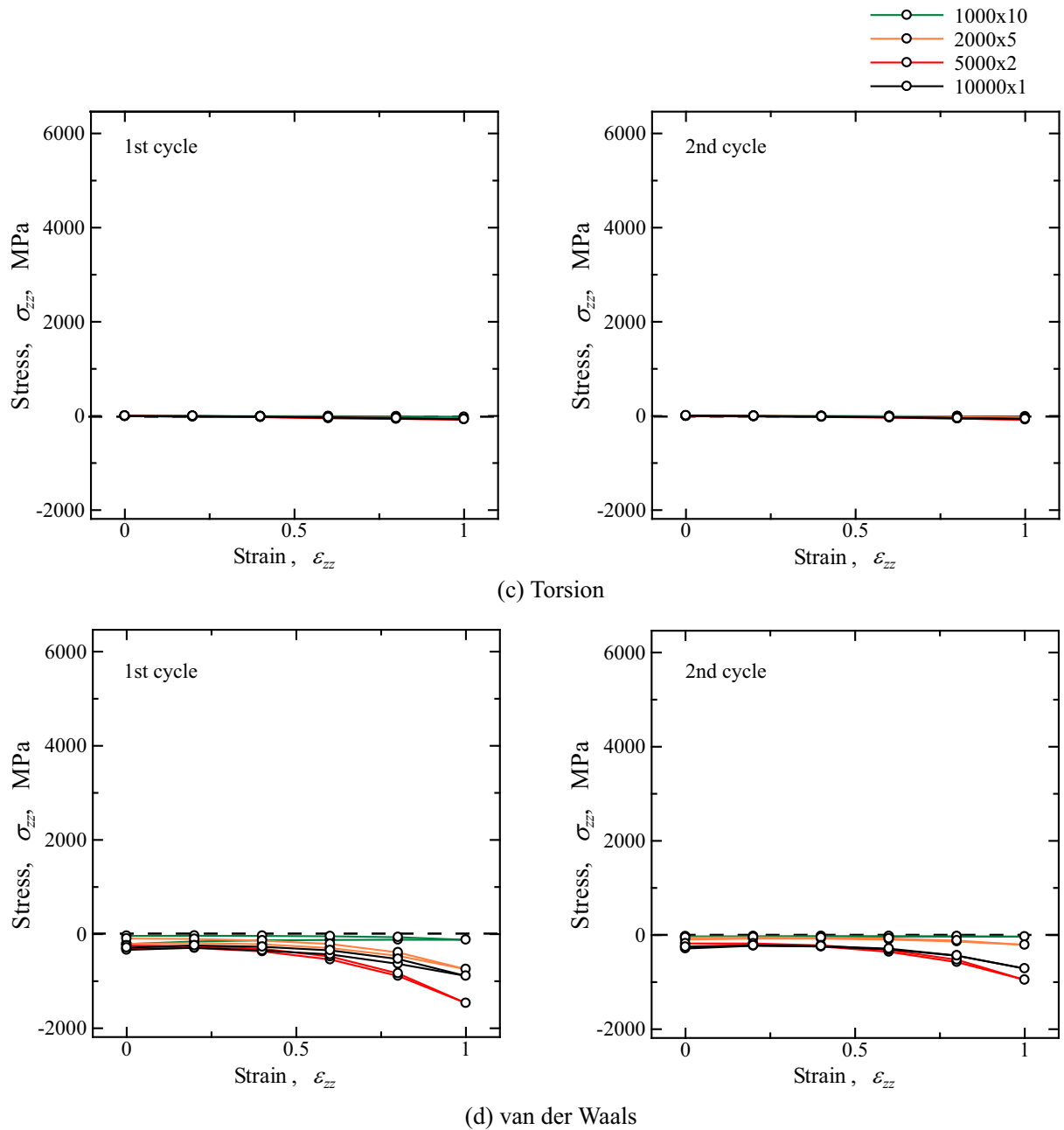


Fig.3.5 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation (continued).

3.2.2 分子鎖の reptation

高分子の特徴的な挙動として、reptation (這いずり運動) が挙げられる。これは、分子が分子鎖の接線方向には動きやすいが、分子鎖の法線方向には動きにくいとする概念である。本研究では、ある時刻 t 秒において着目している粒子の、前後の粒子を結ぶベクトルをその位置での分子鎖の接線ベクトルと考え (模式図 3.6)、 t から $t+\Delta t$ 間の粒子の移動ベクトルを用いて、その内積を分子が Δt 秒間に分子鎖の接線方向に移動した距離を reptation 量として定義する。

繰り返し変形中の分子の reptation 量の変化をサイクルごとに図 3.7 に示す。横軸はひずみ、縦軸は各ひずみでアフィン変形を与えてから 100ps の緩和計算中の全ての reptation 量を粒子数で割った平均値を示している。1 サイクル目のひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.0$ 、すなわち無負荷平衡状態における reptation 量を見ると、いずれの系も 100ps 間に 45Å 程度の量であり大きな違いは見られない。ひずみを増加させると、10000CH₂x1、5000CH₂x2、2000CH₂x5 の系では reptation 量が著しく減少し、特に最も高い応力を示した 5000CH₂x2 の系でその減少が顕著である。一方、応力上昇が小さい 1000CH₂x10 の系では reptation 量の減少はわずかである。最大ひずみで負荷を反転させると、いずれの系も reptation 量は引張時より大きな値を示し、応力-ひずみのヒステリシスとは逆に除荷時のグラフは上側の経路を通る。この理由については後で検討する。1 サイクル目の除荷終了時の reptation 量は、いずれも無負荷時のそれより大きくなっているが、特に 1000CH₂x10、2000CH₂x5 の系で顕著であり、reptation 量の変化のグラフは開いたループとなる。2 サイクル目の図 (b) において、引張時に応力上昇しない 1000CH₂x10 の系では reptation 量の減少はわずかで常に大きな値を示している、やはり除荷時に引張時よりも大きな値を示し、変形前後でひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.0$ での reptation 量が異なる。2000CH₂x5 の系は引張時には reptation 量は減少するが、除荷時には引張時よりも大きな値をとり、除荷終了時には引張前よりも大きな値になっている。一方、5000CH₂x2、10000CH₂x1 の系は 2 サイクル目もほぼ可逆的な挙動を示している。

図 3.7 の reptation 量の総和には、アフィン変形後構造変化時の運動と、構造緩和が終了した後の分子鎖の熱振動の両方が含まれている。そこで、構造変化による reptation

がメインと考えられるひずみを与えた直後の 3ps(3000fs) と、熱振動がメインと考えられる緩和終了直前 3ps(3000fs) の reptation 量を分けて評価し、前者から後者を引いたものを構造変化による reptation 量として再定義する。図 3.7 でグラフが開いたループとなった $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系と、閉じたループとなった $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系について、変形直後の reptation、緩和終了直前、そしてその差をとったものを図 3.8、図 3.9 に示す。さらに、reptation 方向を決めるのに用いた前後粒子の方向ベクトルと引張方向である z 軸となす角度を求め、その角度を $0 \sim 30^\circ$ 、 $30 \sim 60^\circ$ 、 $60 \sim 90^\circ$ の 3 つにわけ、それぞれの角度の粒子毎に平均して示している。ただし、3 次元的な方向ベクトルの z 軸への方向余弦をそのまま用いると、回転体の体積の割合の違いが支配的になるため、3 次元的に分布する方向ベクトルを 2 次元の xz 平面に投影し、その平面で z 軸となす角度で分類している。図 3.8(c) の引張過程 (上側の曲線) を見ると、青色の横方向に配向した分子鎖の reptation 量が、黒色の引張方向に配向した分子鎖のそれよりも大きく、その傾向は最大引張ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ まで大きく変わらない。これは各ひずみにおいて引張方向に分子鎖が配向されるため、横を向いた分子鎖が引き抜かれていることを示唆している。除荷時には分子鎖の方向に関係なくほとんど 0 となっている。すなわち $1000\text{CH}_2 \times 10$ は除荷過程では reptation による大きな構造緩和はなくそのまま折りたたまれるように圧縮されていることを示唆しており、2 サイクル目も同様の傾向を示す。図 (b) の緩和終了直前の reptation 量を見ると図 3.7 で示したような開いたループを示しており、この変化は構造変化ではなく構造変化した後の熱振動の差によるものだと結論づけられる。一方、図 3.9(c) を見ると、最初のひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.2$ では $1000\text{CH}_2 \times 10$ の時と同じように大きく上昇し、引張方向への配向を生じているものと推測される。しかしながら、引張後期になるとその量は減少し、分子鎖の方向による差もなくなる、ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.8 \rightarrow 1.0$ で分子鎖方向に差がないまま再び上昇しているが、図 (b) の後期で熱振動による reptation が低下 (からみによる自由振動の減少) したことに起因する。除荷時はやはり方向による差はなく、構造変化の reptation は引張時のみ現れる。

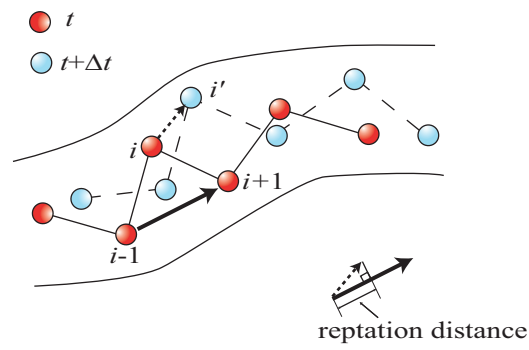


Fig.3.6 Evaluation of reptation.

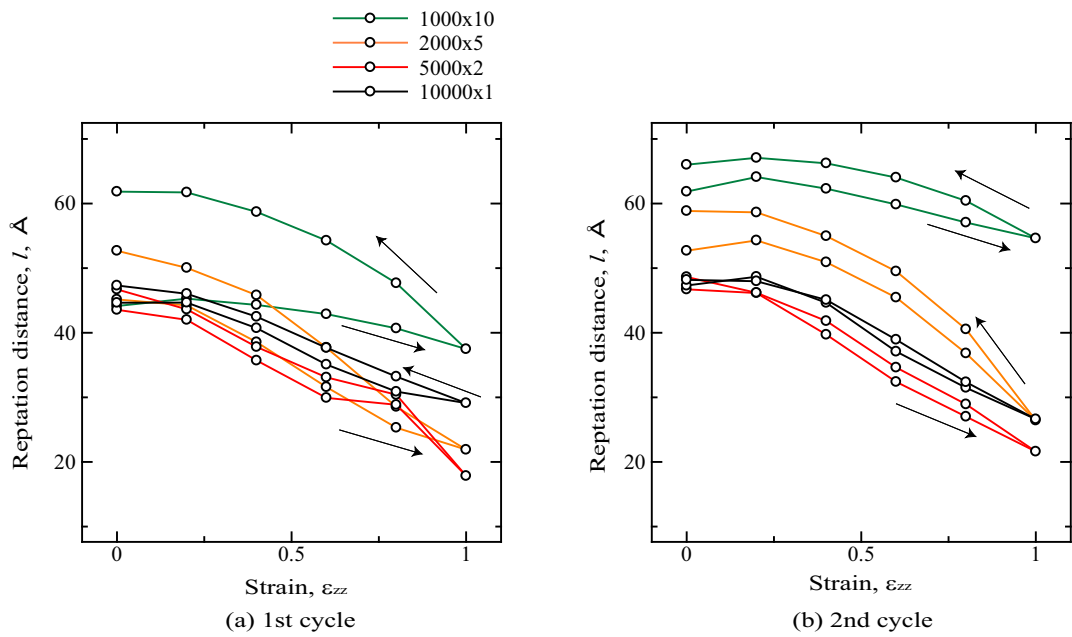
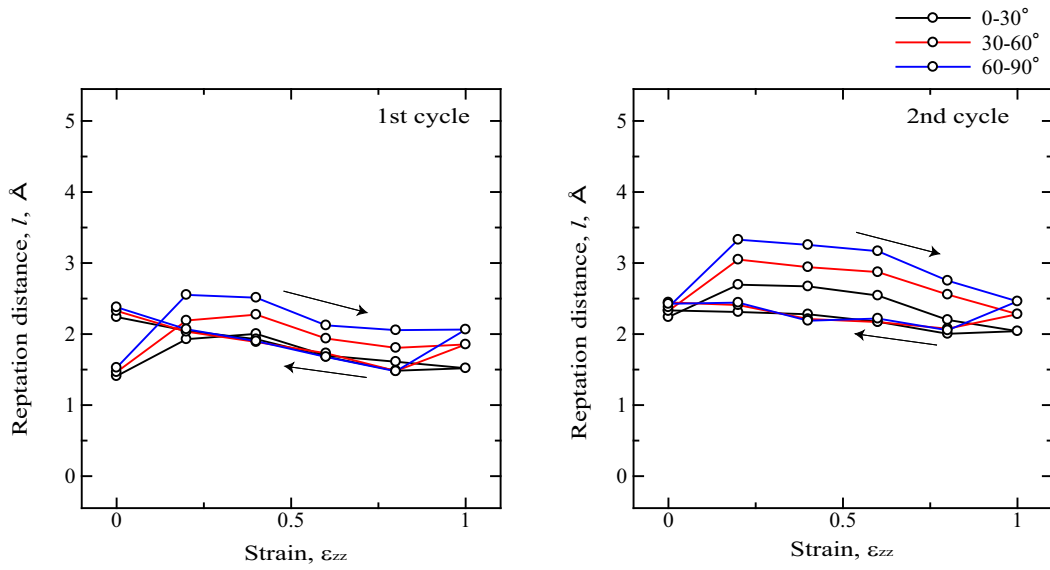
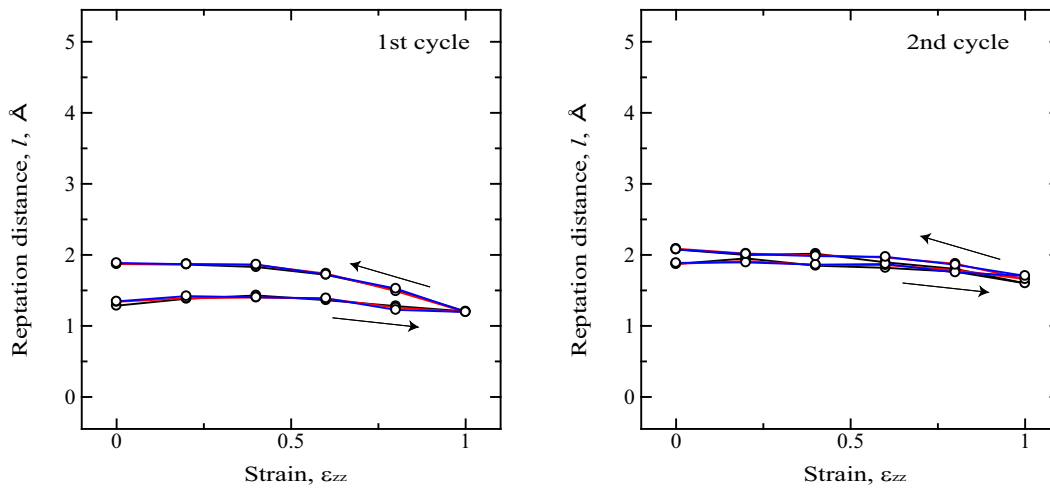


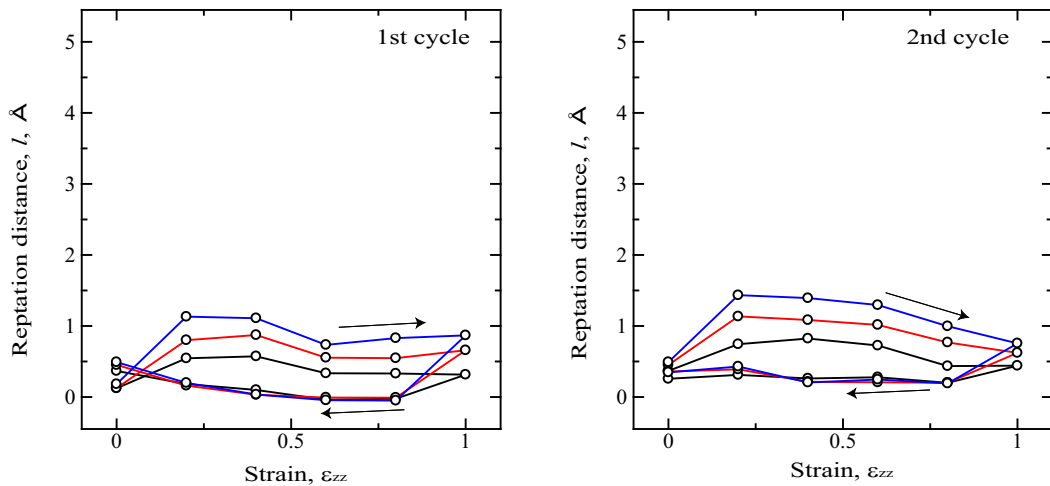
Fig.3.7 Change in the reptation distance.



(a) First 3000fs during relax (structural change)

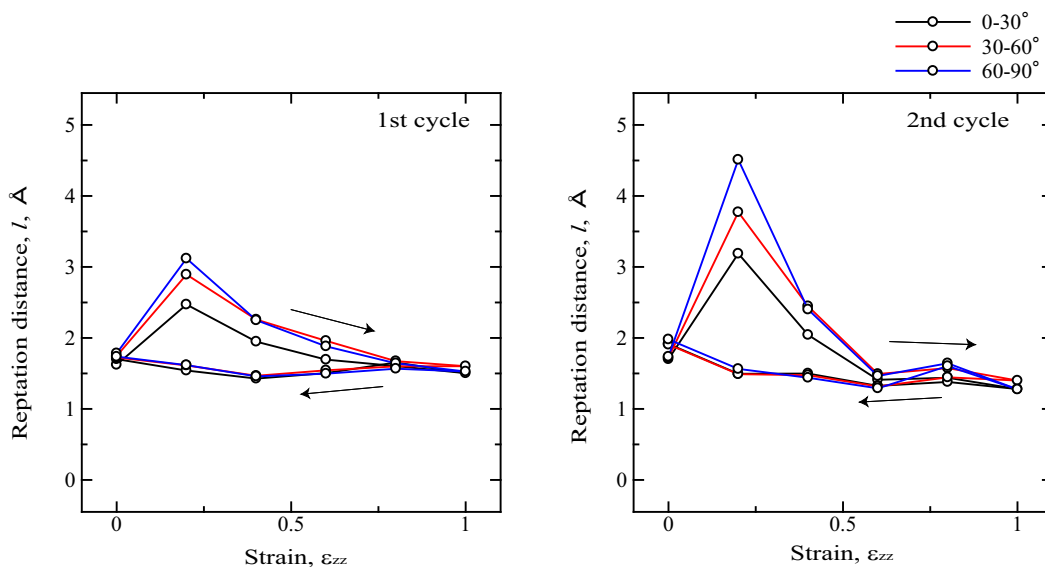


(b) Last 3000fs during relax (thermal fluctuation)

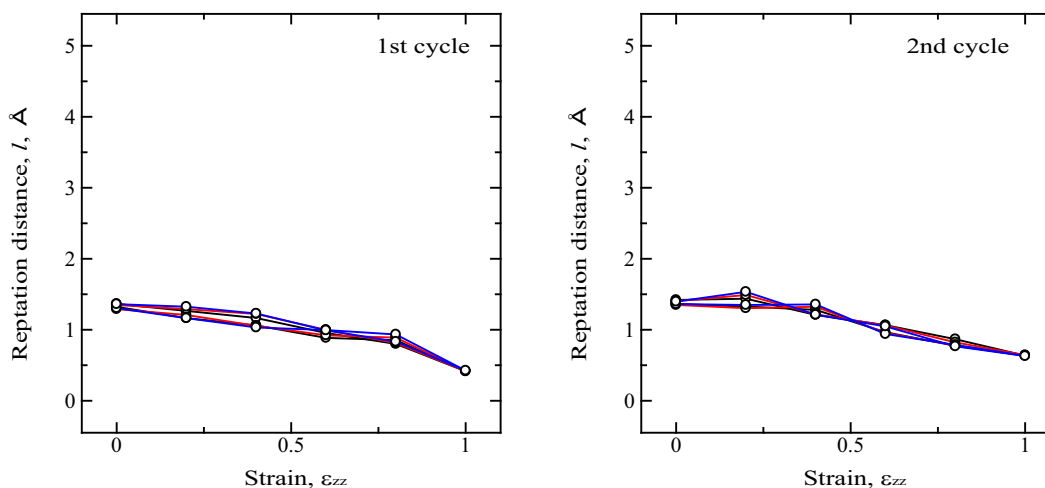


(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

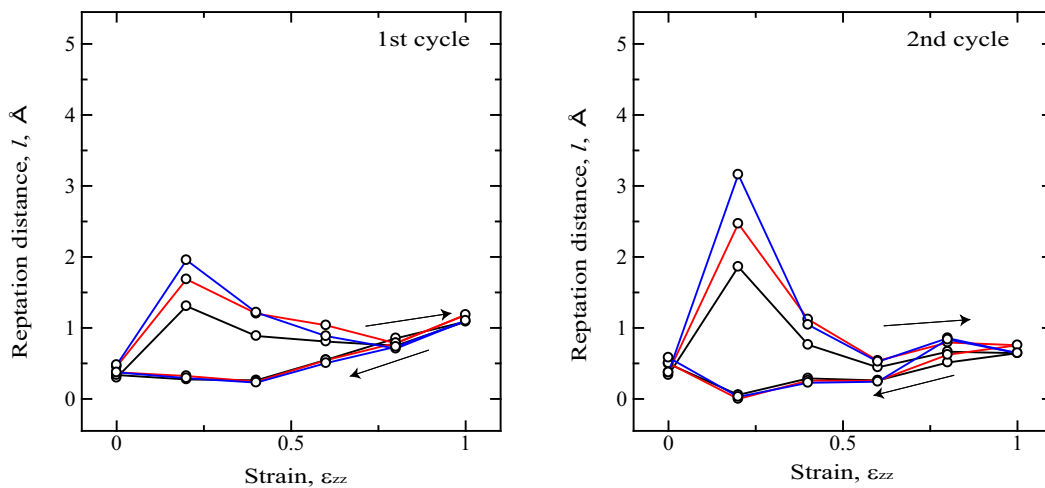
Fig.3.8 Change in the reptation distance of each orientation (1000CH₂x10).



(a) First 3000fs during relax (structural change)



(b) Last 3000fs during relax (thermal fluctuation)



(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

Fig.3.9 Change in the reptation distance of each orientation (5000CH₂x2).

3.2.3 reptation 量に変化をもたらす内部構造変化

1000CH₂x10, 5000CH₂x2 の系について1本の分子鎖のみ抽出し, 1サイクル目の変形前後 $\varepsilon_{zz} = 0.0$ と引張時と除荷時の $\varepsilon_{zz} = 0.6$, ならびに, 最大ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ での分子鎖構造を図3.10, 図3.11に示す. ここでは周期境界で立方体セル内に折りたたまれた分子鎖を展開して示し, 結合長が1%以上伸ばされたノードを緑色に, また1000CH₂の分子鎖では100粒子毎, 5000CH₂の分子鎖では250粒子毎に赤い粒子をマーカーとして示している. 図3.10の1000CH₂の分子鎖構造変化を見ると, 変形とともに分子鎖が分子鎖の形状に沿って移動し, 最大引張時でも結合長の伸ばされた緑色粒子はわずかである. 除荷時にも分子鎖は移動し, 除荷終了時には赤色破線で囲った部分の分子鎖がすり抜け, 引張前と構造が異なっている. このように分子鎖の短い1000CH₂x10の系では引張りによって分子鎖のすり抜けを生じてからみ点が解消し, 2サイクル目に応力が上昇しなかったと考えられる. 一方, 図3.11の5000CH₂の分子鎖では, 赤丸で囲っている両端から3ヶ所づつのマーカー粒子を見ると分子鎖の形状に沿って移動しているのが確認できるが, その相対的な位置関係は大きく変わらないまま最大引張時にはほとんどの結合長が緑色となっている. 1サイクルの変形前後を比較すると左側の端の分子鎖の形状がわずかに変わっているが, 全体的な形状は比較的保たれている.

それぞれの系の1サイクル目の局所密度の分布を図3.12に示す. 局所密度は, 各粒子を中心に van der Waals エネルギーのカットオフ距離 0.8nm を半径とする球内にある近接粒子を調べ, 粒子質量の合計を球体積で除すことにより評価している. 図(a)の1000CH₂x10の分布を見ると, 引張時はピークの位置はほとんど変化せず, ピークの高さが低くなりピークより左側の低密度側の粒子が増加している. 除荷時にはピークが左側に移動し, 除荷終了時には引張前の分布を低密度側にシフトした形状となっている. これは引張を駆動力とした構造緩和により「からんだ」高密度部分が解消され, 引張前とは別な構造となったことの明確な証拠である. 密度が疎になったことで分子の自由行程が増し, 図3.8(b)で熱振動による移動量が大きくなったものと考えられる. 一方, 図(b)の5000CH₂x2の分布を見ると, 引張によりピークは高密度側にシフトするが, 除荷時には可逆的に戻っており, 同一ひずみにおける分布は除荷時の方がわず

かに低密度側の粒子が増加しているが、ほぼ同じである。このことから、 $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系では大きな構造変化はなく変形していることが示唆される。

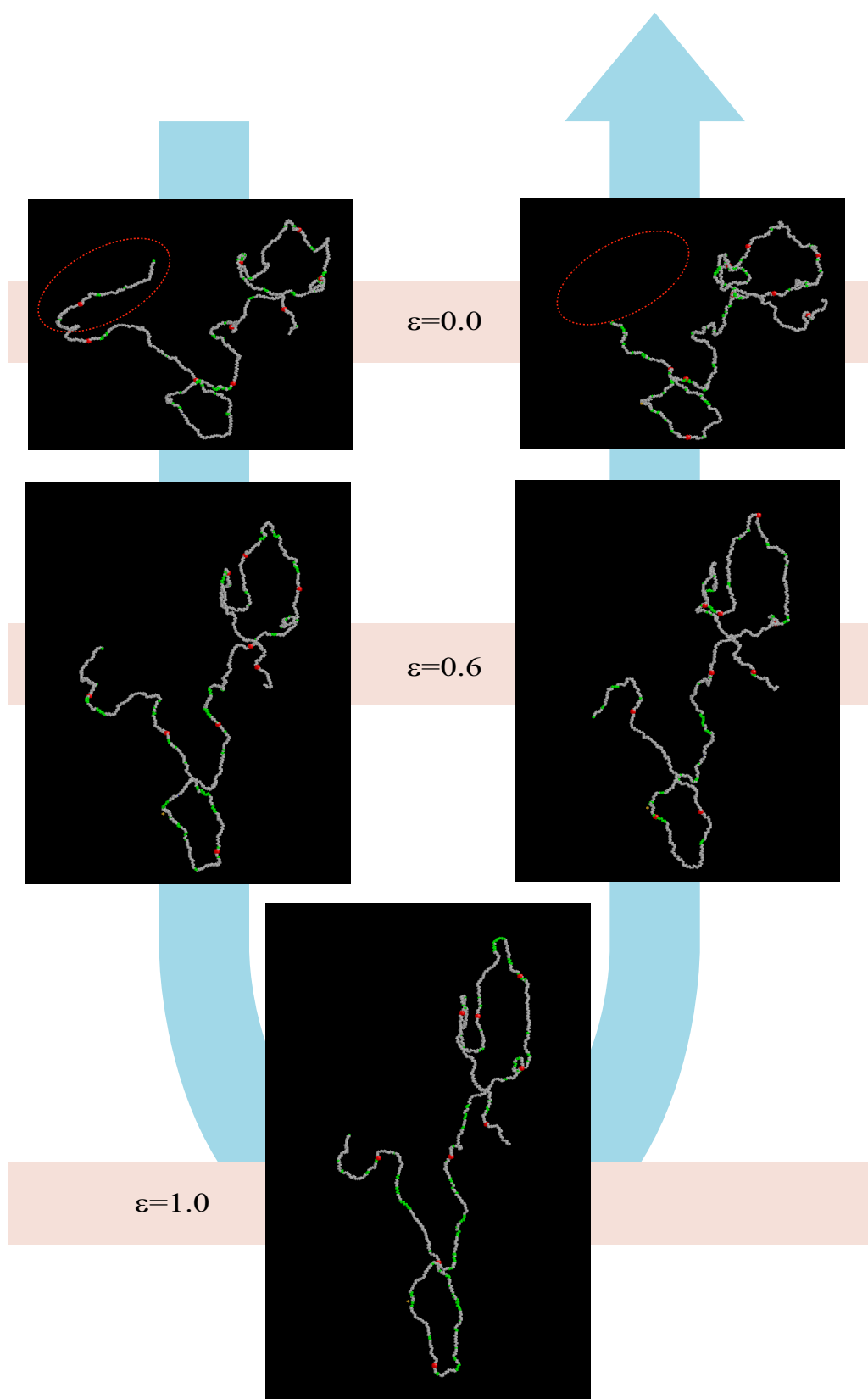


Fig.3.10 Snapshots of single molecular chain during the 1st cyclic deformation ($1000\text{CH}_2 \times 10$).

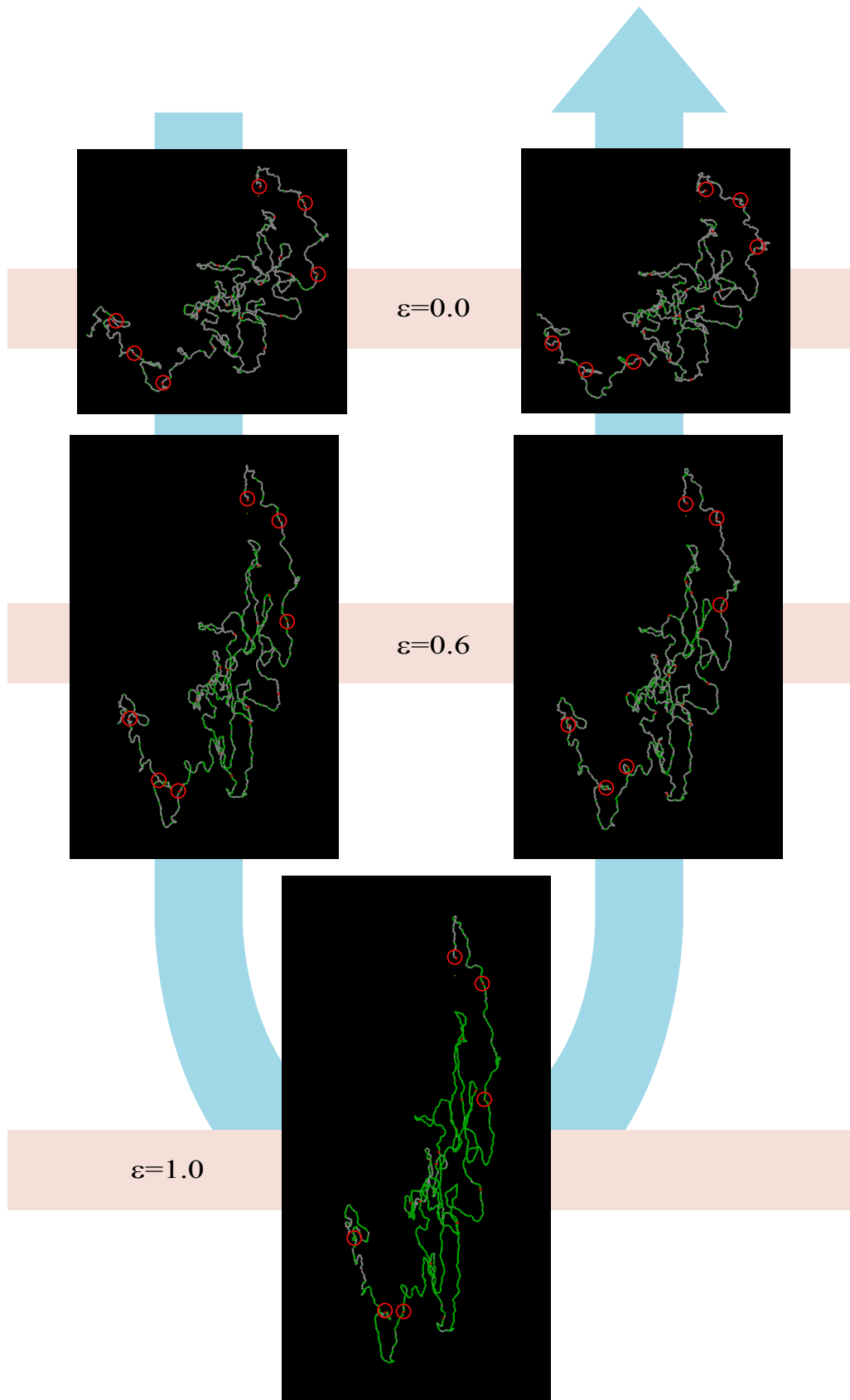


Fig.3.11 Snapshots of single molecular chain during the 1st cyclic deformation (5000CH₂x2).

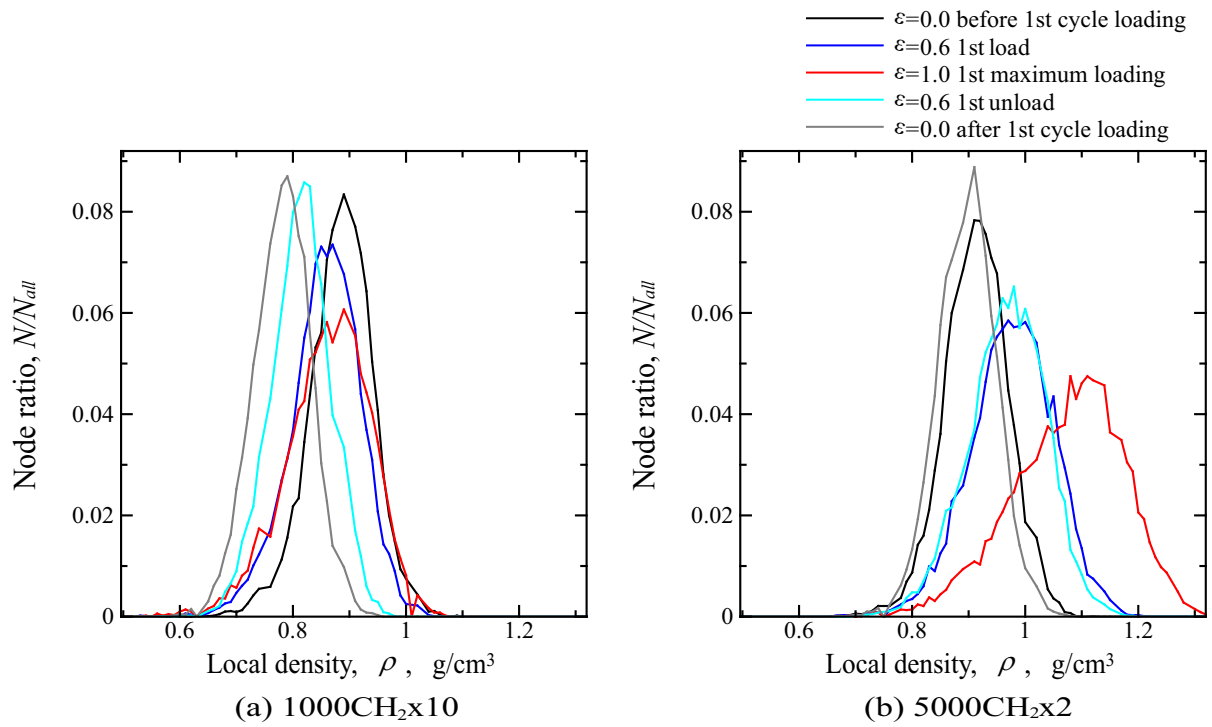


Fig.3.12 Change in the distribution of the local density.

3.3 結言

分子鎖長の違いがヒステリシスに与える影響を検討するため、立方体周期セルの中に (a)10000CH₂ ポリエチレン (PE) 分子鎖を 1 本, (b)5000CH₂ の PE 分子鎖を 2 本, (c)2000CH₂ の PE 分子鎖を 5 本, (d)1000CH₂ の PE 分子鎖を 10 本, それぞれ成長させた系に繰り返し変形を与える分子動力学シミュレーションを行った。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 1 サイクル目に最も応力が上昇したのは 5000CH₂x2 の系であり, 引張時に著しく応力が上昇し, 下に凸の曲線を示した。10000CH₂x1 の系では, 5000CH₂x2 の系と比べると応力上昇は小さいが下に凸の曲線を示し, 2000CH₂x5 の系も同様の応答を示した。一方, 1000CH₂x10 の系では, 引張後期の著しい応力上昇は見られず, 直線的に応力上昇した。
- (2) ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ で負荷を反転させたとき, 全ての系で同じひずみでも引張時より低い応力を示しヒステリシスを生じた。1000CH₂x10 の系ではひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.6$ で応力が 0 となり, その後は応力が 0 のまま圧縮された。
- (3) 2 サイクル目も最も応力が上昇したのは 5000CH₂x2 の系であるが, 応力は 1 サイクル目よりも低い値にシフトした形となった。1 サイクル目では同様の応答を示していた 10000CH₂x1 の系と 2000CH₂x5 の系を比べると, 10000CH₂x1 の系では 1 サイクル目からの応力低下が小さいのに対し, 2000CH₂x5 の系では 1 サイクル目の 1/3 程度しか応力上昇しなかった。1000CH₂x10 の系では引張時, 除荷時に応力は 0 であり, 流動変形していることが推測される。
- (4) 各粒子について, その前後の粒子をつなぐベクトルと, 緩和中の粒子の移動ベクトルの内積を分子鎖方向への移動「reptation 量」として評価したところ, 1 サイクル目では, 引張時にひずみが大きくなるにつれ reptation 量が減少し「動きにくく」なっており, 応力上昇が急であった系ほどその減少は顕著であった。

- (5) $10000\text{CH}_2 \times 1$, $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系では1サイクルの変形前後の reptation 量は同じになった。一方, $2000\text{CH}_2 \times 5$, $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では1サイクル目の変形によって引張前よりも除荷終了時の reptation 量が増え, 1サイクル目の変形を駆動力とした構造変化を生じていることが示唆された。
- (6) 前述の reptation 量を構造変化によるものと熱振動によるものとに分けて評価するため, アフィン変形を与えた直後と緩和終了直前の短時間で評価し, さらに分子鎖の方向を引張軸に対して $0 \sim 30^\circ$, $30 \sim 60^\circ$, $60 \sim 90^\circ$ と分けて検討した。構造変化による reptation は引張時にのみ生じ, 2サイクル目に応力上昇しない $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では引張後期でもその変化が生じていた。一方, 2サイクル目も応力上昇する $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系では引張初期にのみ構造変化の reptation が認められた。また, (5) で示した, 除荷時に reptation 量が大きく増加するのは, 構造変化後の熱振動の違いによるものであることがわかった。
- (7) $5000\text{CH}_2 \times 2$, $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系の内1本の分子鎖構造変化を直接観察した結果, 1000CH_2 の分子鎖は端からすり抜けるような挙動を示し, 最大引張ひずみ下でも結合長が1%以上伸ばされた部分はわずかであった。また, 除荷終了時は引張前と大きく構造が異なっていた。一方, 5000CH_2 の分子鎖では, 全体的な形状は変えないまま延伸し, 最大引張時には結合長が1%以上伸ばされた部分がほとんどとなった。また, 1サイクルの変形前後で分子鎖全体の形状に大きな変化は見られなかった。
- (8) $5000\text{CH}_2 \times 2$, $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系で局所密度分布を調べたところ, $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系では引張によってピークが高密度にシフトするが, 可逆的な変化を示し, 1サイクル終了後は同程度の密度分布を示した。一方, $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では引張過程では密度のピーク位置は引張前と変わらないまま, 低密度側の粒子が増加する。除荷時はピークが低密度側にシフトし, 1サイクル終了後は引張前より低密度側に分布がシフトした。これは, 引張を駆動力として高密度部分 = からみが解消され, 1サイクルの変形によって別の構造になったことを示している。

第4章

架橋による応答変化

4.1 シミュレーション条件

架橋による応答変化を検討するために、前章の $10000\text{CH}_2 \times 1$ および $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系の初期緩和終了後の構造において、第2章でモデル化した架橋ポテンシャルを用いて、それぞれ (i)1ヶ所、(ii)5ヶ所、近接した2粒子をランダムに選び出し架橋を導入した。その後、前章と同様の条件で繰り返し変形シミュレーションを行った。また、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では架橋を導入せずに1サイクルの変形シミュレーションを行った後に (ii) と同様の条件で架橋を導入したもの、架橋が変形途中で切断された場合を仮定し、ケース (ii) の1サイクル目引張途中 ($\varepsilon_{zz} = 0.6$ および $\varepsilon_{zz} = 1.0$ の緩和終了時) に架橋ポテンシャルを考慮しないようにしたものについても検討した。

4.2 シミュレーション結果及び考察

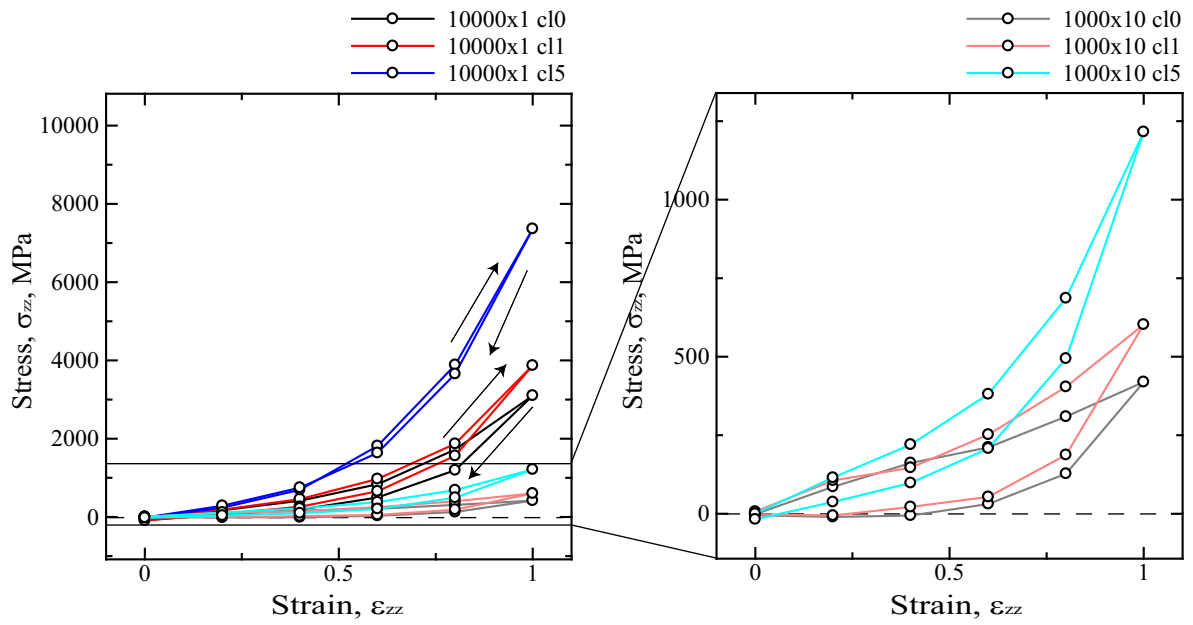
4.2.1 架橋による応答変化

図4.1に各モデルの(a)1サイクル目, (b)2サイクル目の応力-ひずみ曲線を示す. 黒線が架橋を導入していない $10000\text{CH}_2\text{x}1$ の系(c10), 赤線が $10000\text{CH}_2\text{x}1$ に架橋を1ヶ所導入した系(c11), 青線が架橋を5ヶ所導入した系(c15)の応答であり, それぞれの薄い色が, $1000\text{CH}_2\text{x}10$ の系における同じ条件で架橋を導入した応答である. $10000\text{CH}_2\text{x}1$ の系の応答を見ると, 架橋の導入によっていずれの系も応力上昇し下に凸の曲線を示している. 特に架橋を5ヶ所導入した系では他の系と比べ引張初期からの応力上昇が急であり, ヒステリシス面積が他の系と比べ小さい. 2サイクル目では, 前章で述べたように架橋を導入していない系の最大応力は1サイクル目よりもわずかに低くなるのに対し, 架橋を導入した系では逆に1サイクル目より大きくなり, 特に5ヶ所導入した系で顕著である. $1000\text{CH}_2\text{x}10$ の系の応答(右の拡大図)を見ると, 1サイクル目ではやはりいずれの系も架橋により応力上昇している. また, 除荷時には架橋を導入していない系ならびに, 1ヶ所導入した系では応力が急激に低下し, $\varepsilon_{zz} = 0.4$ 近傍で応力が0となり, その後は応力が0のまま圧縮されているのに対し, 架橋を5ヶ所導入した系では除荷終了時に応力が0となっている. 2サイクル目では架橋を導入していない系はほとんど応力上昇せず, また, 1ヶ所導入した系も応力上昇がわずかであるのに対し, 架橋を5ヶ所導入した系では, $10000\text{CH}_2\text{x}1$ の場合とは異なり, 最大応力は1サイクル目よりわずかに低くなるものの, 1サイクル目と同じようなヒステリシスを描いている.

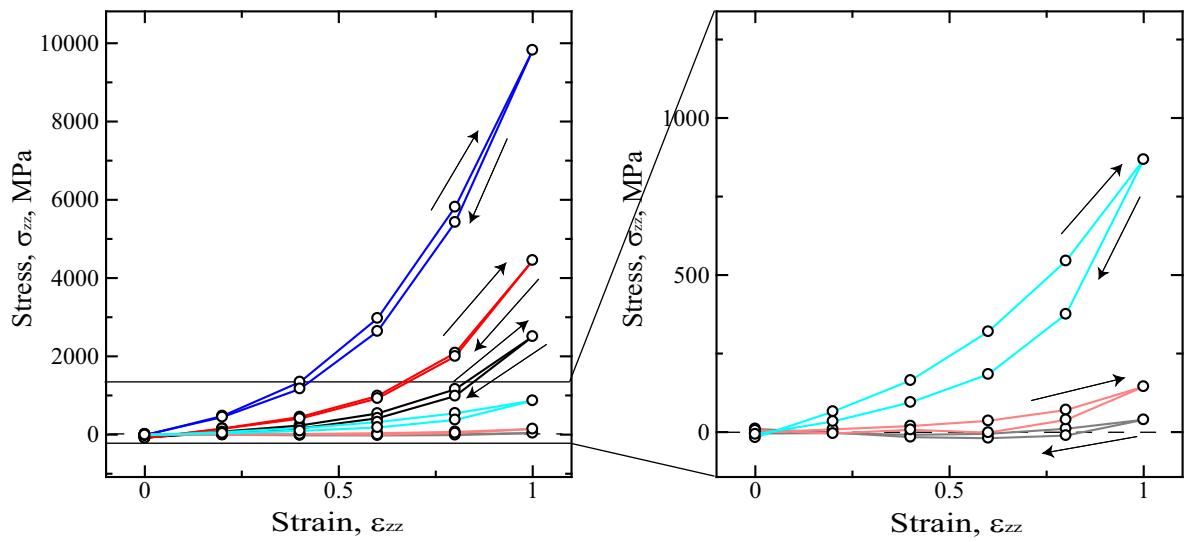
$10000\text{CH}_2\text{x}1$ の系の, 架橋を導入していない系, ならびに, 5ヶ所導入した系の応力-ひずみ応答の変化を, ポテンシャル毎に評価し図4.2(a)~(d)に示す. また, $1000\text{CH}_2\text{x}10$ の系のそれを図4.3(a)~(d)に示す. いずれも架橋を5ヶ所導入したことによって, bond stretch および bending ポテンシャルの応力上昇が大きくなり, van der Waalsの圧縮応力も引張後期に大きくなる. $10000\text{CH}_2\text{x}1$ の系では除荷後期にbond stretchの応力は引張時より高い値となり, van der Waalsの圧縮応力が引張時より大きくなることで系全体の応力が0となっている. 2サイクル目のbond stretchの応力上昇は1サイク

ル目よりも急であり，除荷終了時には1サイクル目終了時よりもさらに高応力となり，そのため，van der Waals の圧縮応力もさらに大きくなる．

1000CH₂x10 の系では，架橋を導入していない系では除荷時に bond stretch と van der Waals の応力がほぼ0になり，2サイクル目には応力が変化しなかったのに対し，架橋を5ヶ所導入した系では bond stretch と van der Waals の引張と圧縮応力は引張前よりもわずかに小さな値となるが残留し，2サイクル目も1サイクル目と同様の応力変化を示す．



(a) 1st cycle



(b) 2nd cycle

Fig.4.1 Change in the stress during cyclic deformation.

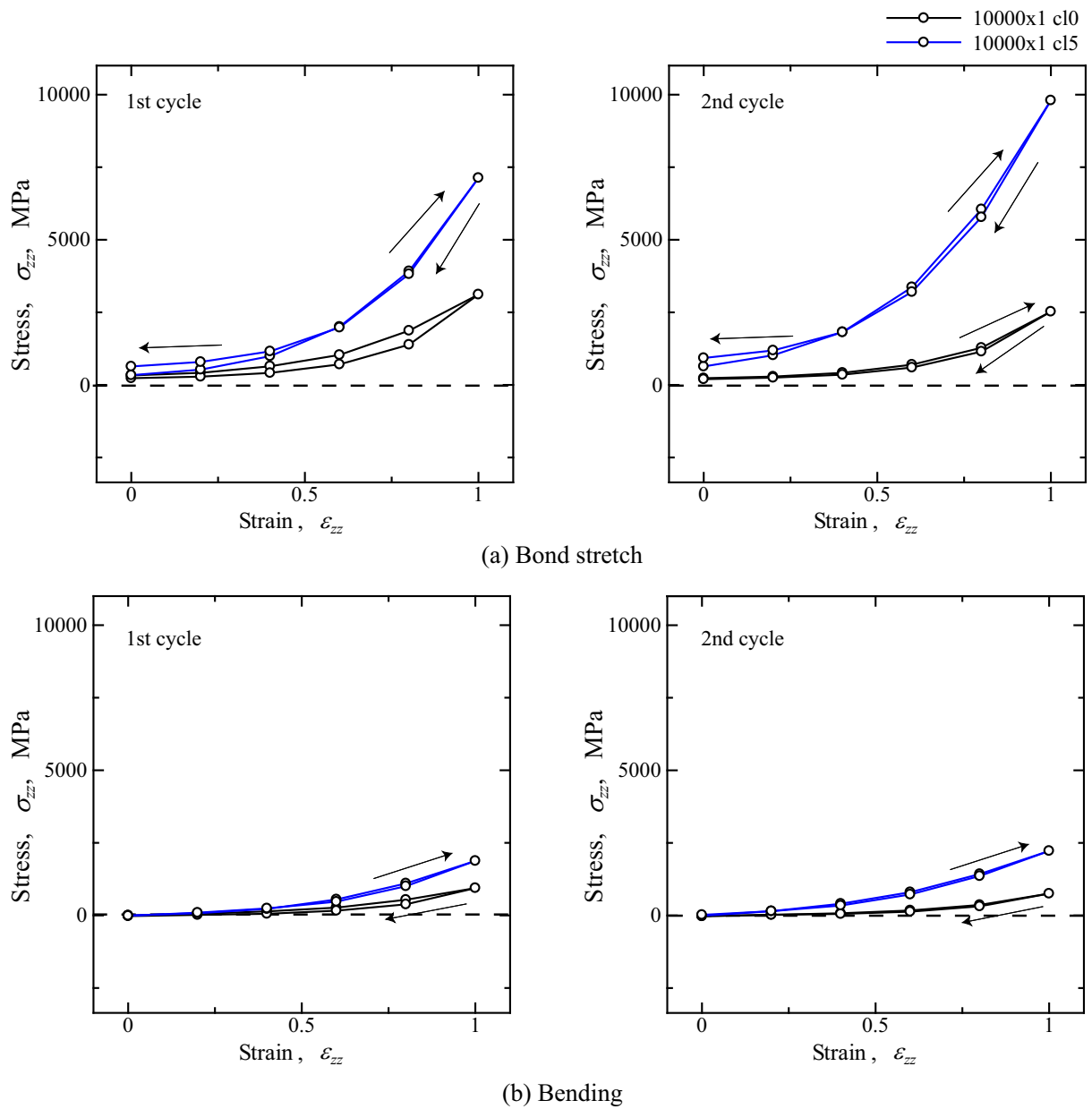


Fig.4.2 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation.

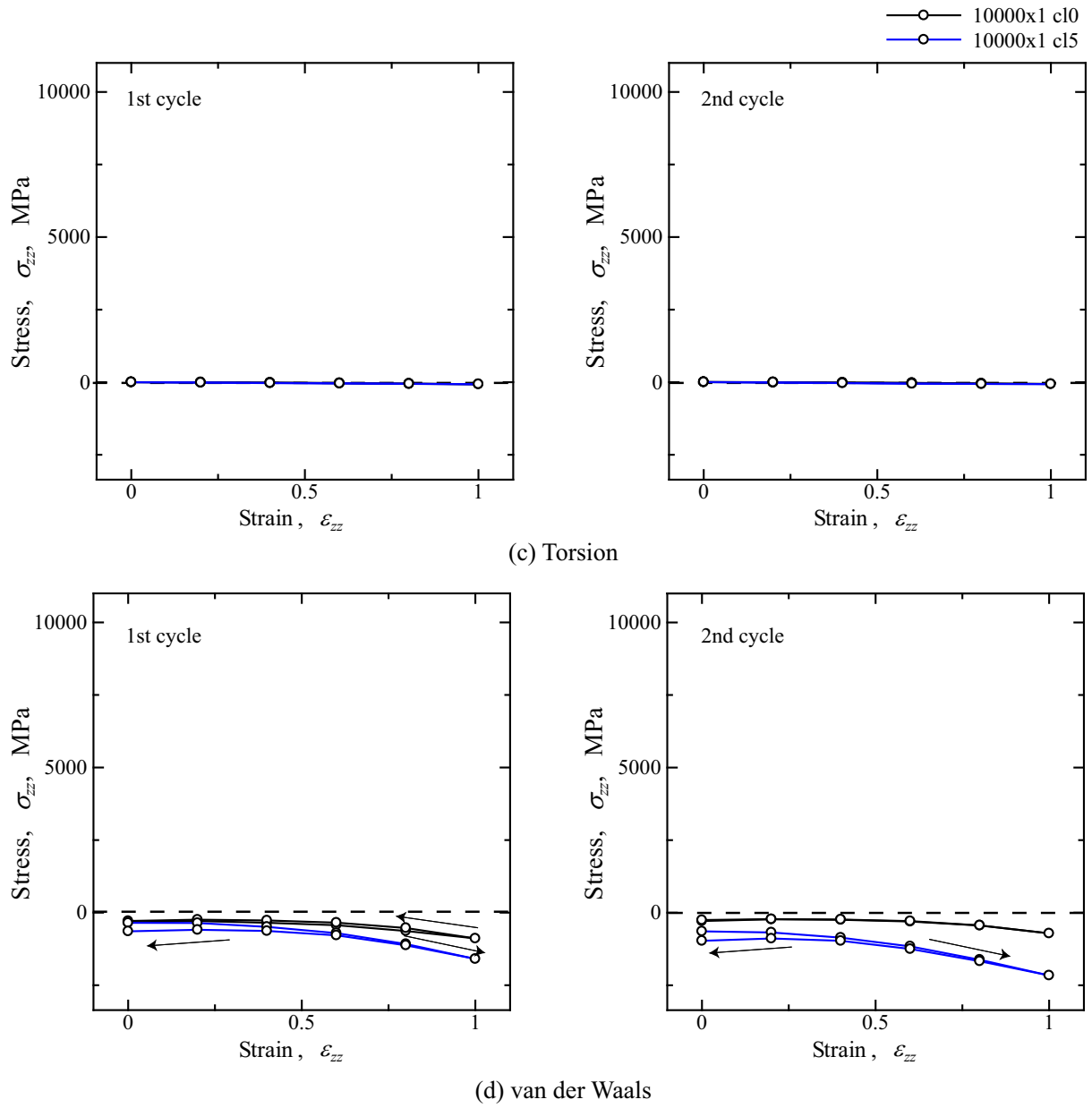


Fig.4.2 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation (continued).

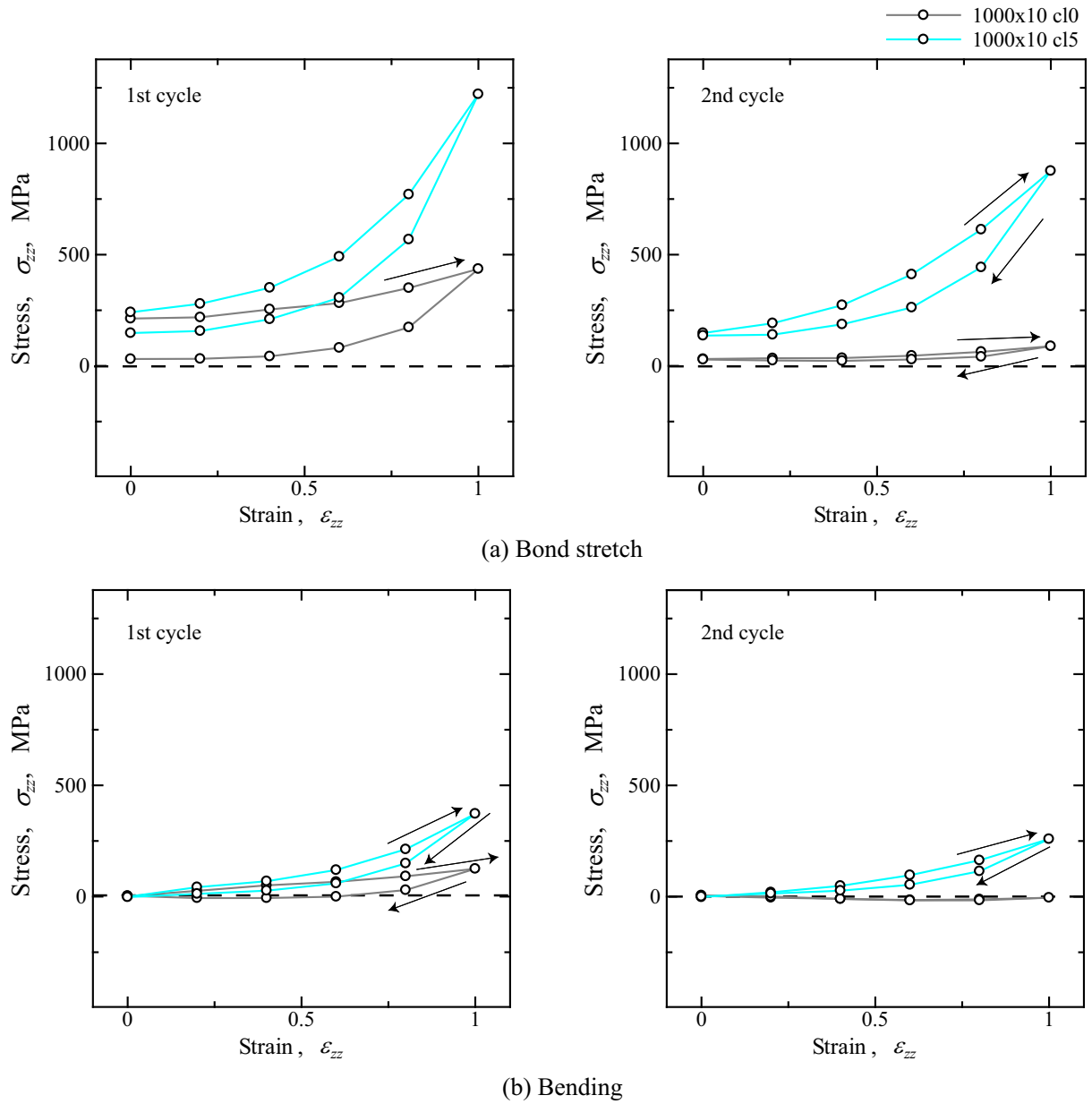
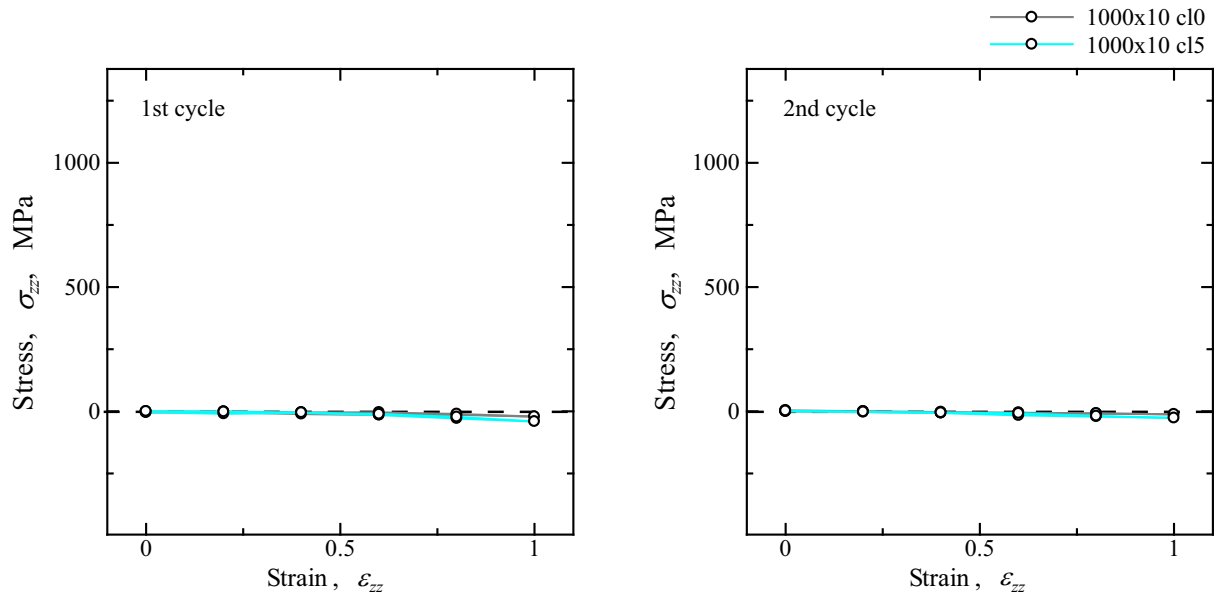
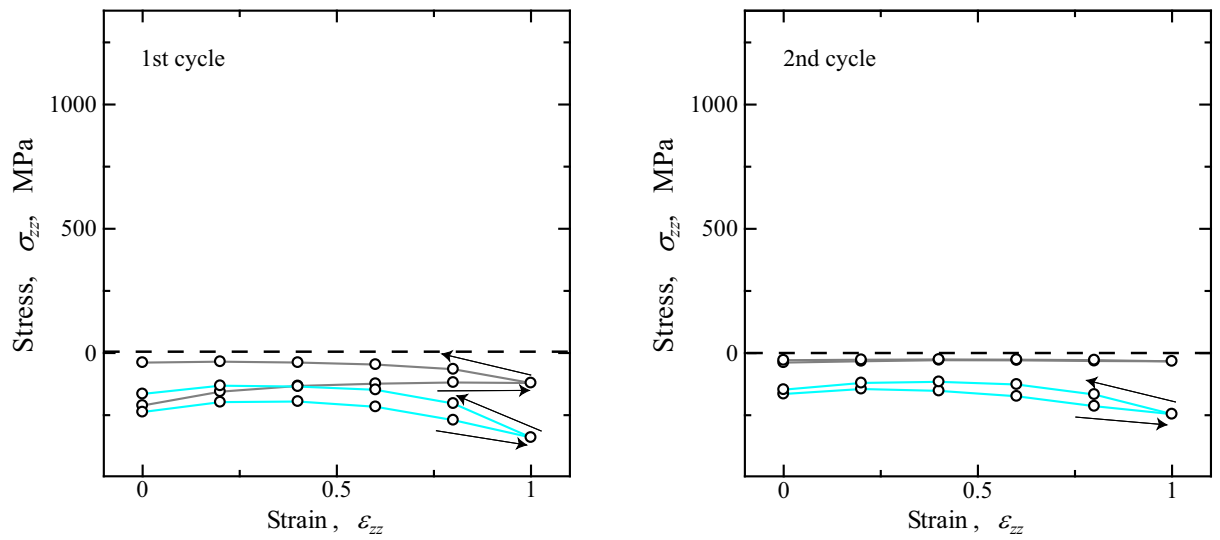


Fig.4.3 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation.



(c) Torsion



(d) van der Waals

Fig.4.3 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation (continued).

4.2.2 架橋による reptation 量変化

繰り返し変形中の $10000\text{CH}_2\text{x1}$ と $1000\text{CH}_2\text{x10}$ の系のそれぞれ (i) 架橋を導入していない, (ii) 架橋を5ヶ所導入した場合の reptation 量の変化をサイクルごとに図 4.4 に示す. $10000\text{CH}_2\text{x1}$ の系に架橋を5ヶ所導入した場合, 引張初期から reptation 量が著しく減少し, 架橋を導入していない場合よりも小さな値となる. また, 架橋を導入していない場合では, 除荷時には引張時よりも大きな値をとっていたのに対し, 架橋を5ヶ所導入すると除荷時の reptation 量は引張時よりも小さくグラフの下側を通る. 除荷終了時には引張前よりも小さな値となっている. そのため, 2 サイクル目の初期から分子鎖の移動は抑制され, また, 除荷時にはやはり引張時よりも小さな値をとっている. 2 サイクル目終了後はさらに分子鎖が動きにくくなっているものと推測される. $1000\text{CH}_2\text{x10}$ の系では, 前章で述べたように架橋を導入していない場合は1サイクルの変形前後で reptation 量が著しく異なり開いたループを示していたのに対し, 架橋を5ヶ所導入した場合, 架橋を導入していない $10000\text{CH}_2\text{x1}$ の系に近い挙動を示している. 引張時よりも除荷時の方が reptation 量が大きく, 除荷時にはグラフの上側を通るのも同じである. 2 サイクル目も1サイクル目と同様の挙動を示し, $10000\text{CH}_2\text{x1}$ の cl0 に比べて大きなループを示す.

前章と同様に, reptation 量を構造変化によるものと熱振動によるものとに分けて評価したものを, 図 4.5, 4.6 に示す. ただし, グラフが煩雑となるため今回は分子鎖の方向による区別はしていない. 図 4.5(c) の $10000\text{CH}_2\text{x1}$ の構造変化による reptation を見ると, 架橋を導入していない系ではひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.4$ で最も大きな reptation を示しているが, これは引張方向への配向に相当するものと考えられる. 架橋を導入した場合, $\varepsilon_{zz} = 0.2$ で reptation 量が最大値を示し, 引張応力を担う構造がすぐに形成されたものと推測される. $10000\text{CH}_2\text{x1}$ の系は前章の $5000\text{CH}_2\text{x2}$ の系と異なり, 除荷時の reptation 量変化は複雑で0となっていない. これは分子鎖が長いいため構造緩和により長い時間を要し, 本シミュレーション条件では「除荷」が「圧縮変形」となっているものと推測される. 2 サイクル目では, 架橋を導入していない系では, 引張初期に大きく reptation を生じており, 引張方向への配向を生じていることが示唆される. 一方,

架橋を導入した系では1サイクル目よりも reptation 量の増加は小さい。従って、引張方向の配向など生じずにアフィン変形に近い状態で応力上昇しているものと推測される。

図4.6(c)の $1000\text{CH}_2 \times 10$ の構造変化による reptation を見ると、構造変化による reptation は架橋の有無に関わらず同じような傾向を示している。大きな違いは図(b)の熱振動による reptation で、架橋を導入している系では1サイクルの変形前後で変化しない。これは架橋のために分子鎖がすり抜けることができず、平均自由行程が変わるような構造変化が抑えられていることがわかる。

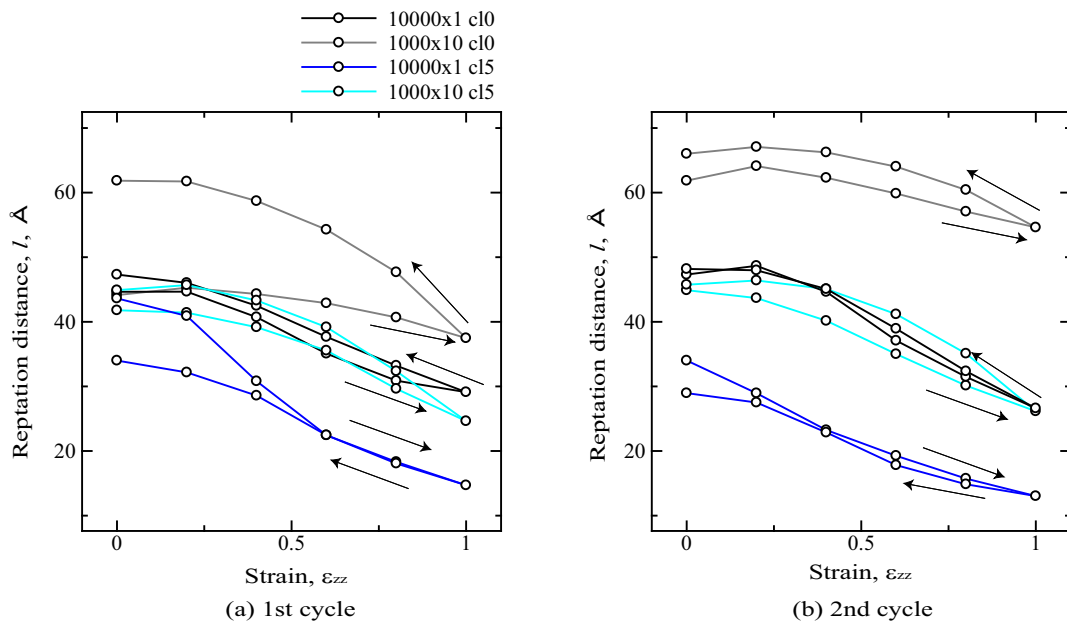
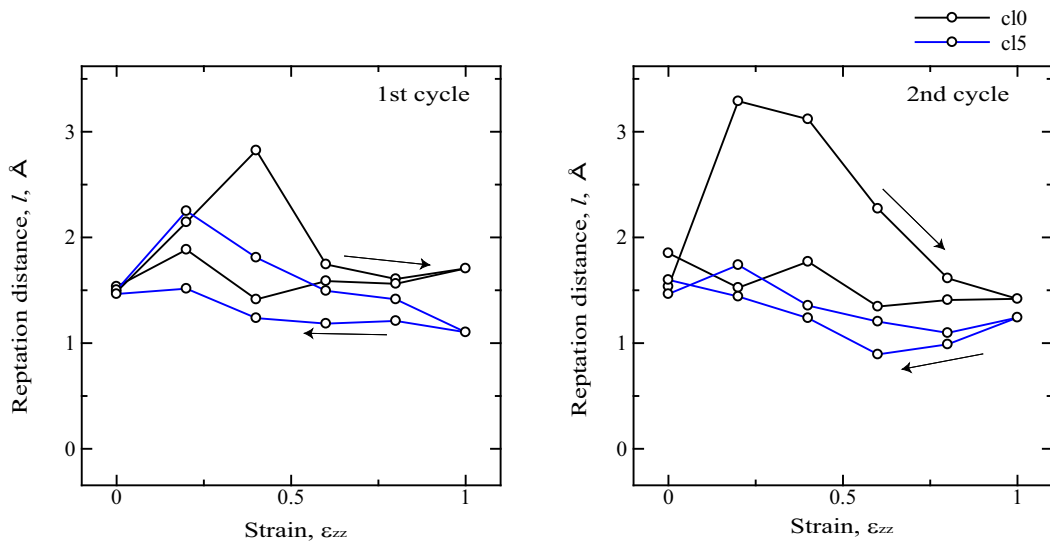
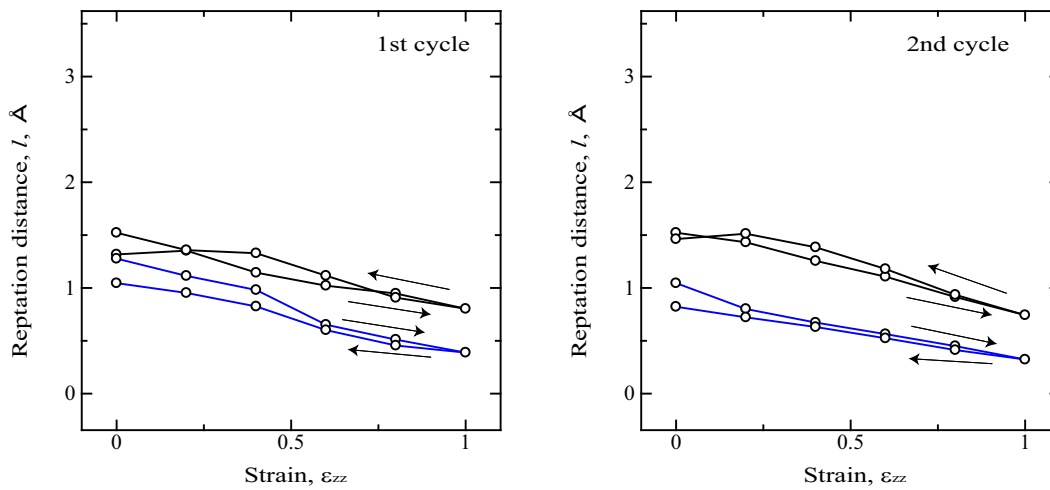


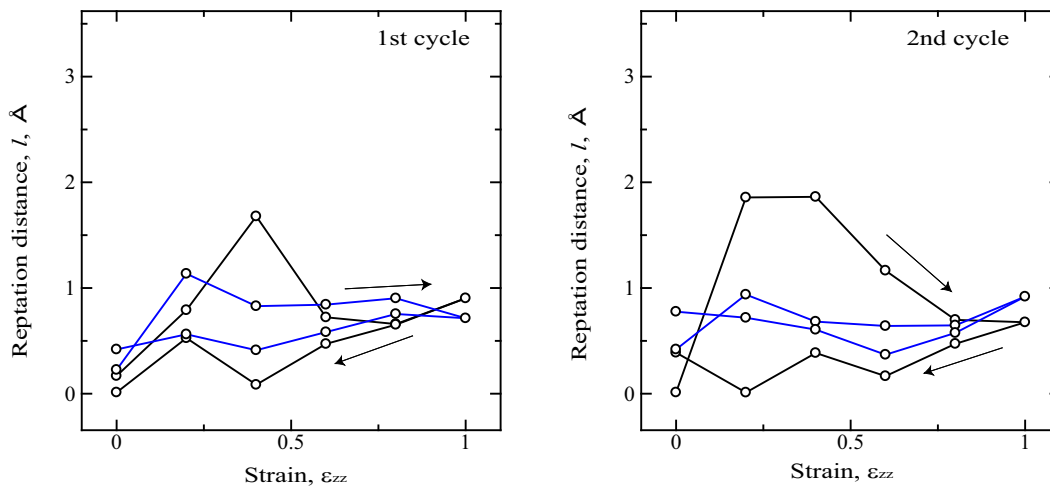
Fig.4.4 Change in the reptation distance.



(a) First 3000fs during relax (structural change)

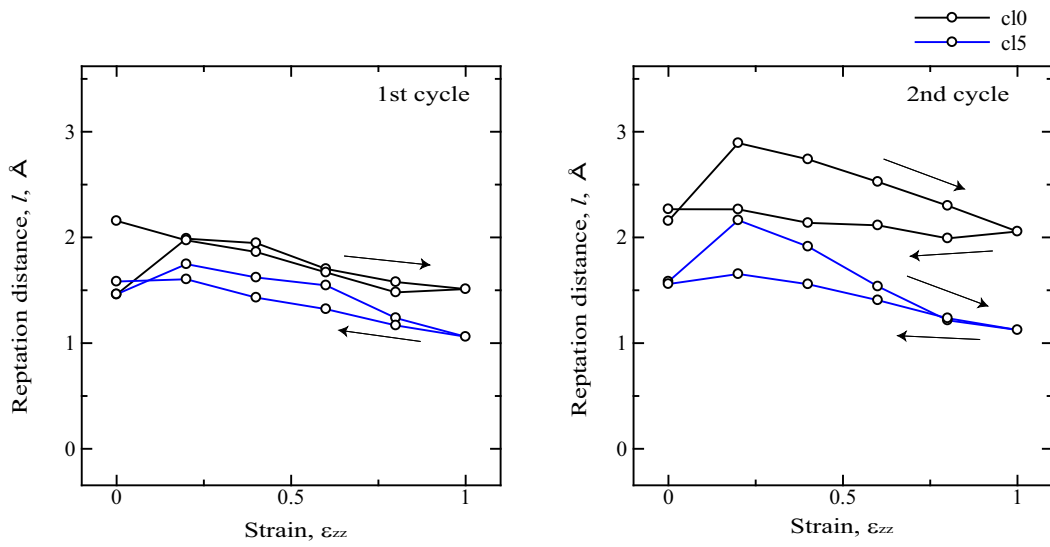


(b) Last 3000fs during relax (thermal fluctuation)

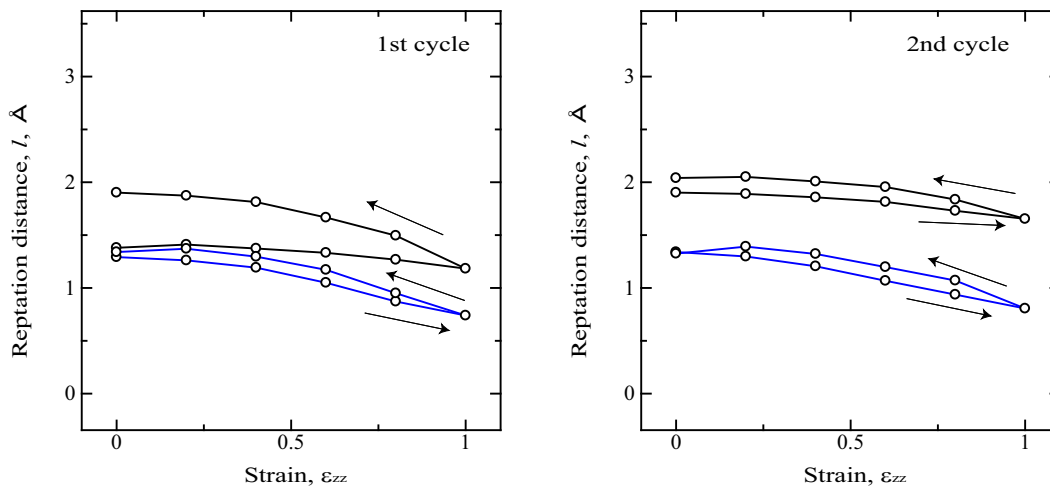


(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

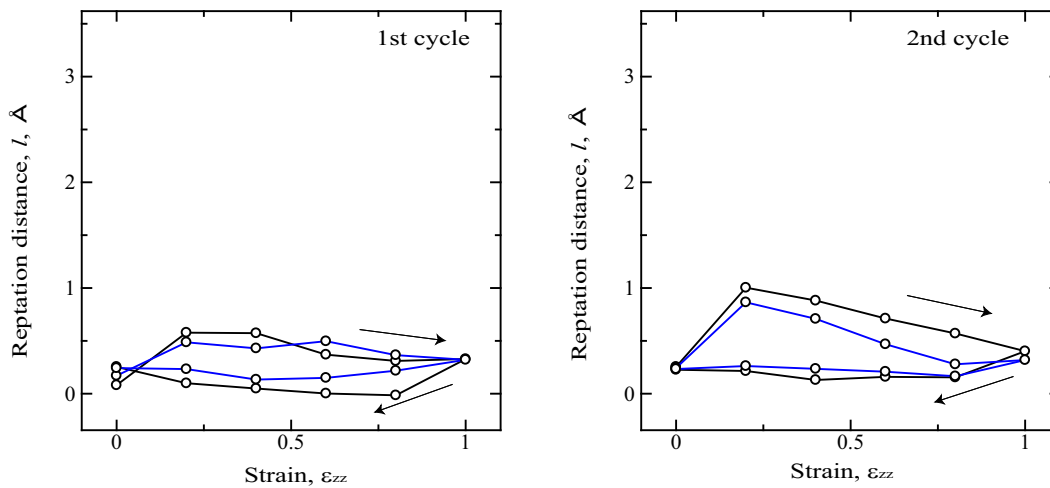
Fig.4.5 Change in the reptation distance due to structural change and thermal fluctuation (10000CH₂x1).



(a) First 3000fs during relax (structural change)



(b) Last 3000fs during relax (thermal fluctuation)



(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

Fig.4.6 Change in the reptation distance due to structural change and thermal fluctuation (1000CH₂x10).

4.2.3 架橋による構造変化メカニズム (10000CH₂x1)

架橋を5ヶ所導入した10000CH₂x1の系において,1つの架橋点を中心に前後500粒子の結合長と二面角を評価し,ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.0$ での分布(1サイクル目の変形前後と2サイクル目の変形後),ならびに,ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ での分布(1サイクル目,2サイクル目の最大ひずみ)を図4.7,4.8にそれぞれ示す.図4.7の結合長の分布を見ると,引張前の図(a)では架橋点の前後の分子鎖ともに灰色の垂直線で示す安定長(0.1533nm)を中心に分布している.図(b)の1サイクル目の最大引張時の分布を見ると,両者とも伸ばされた分子鎖が増加しているが,黒色で示す架橋点の「後半分」は赤色(「前半分」)に比べ強く伸ばされている.図(c)の1サイクルの変形終了時の分布を見ると,最大引張時に結合長の伸びが弱かった赤色の「前半分」は引張前のように安定長を中心とした分布に戻っているのに対し,「後半分」の黒色の分布は除荷終了後も安定長より伸ばされた位置にピークを有しており,再度引張った図(d)では,図(b)の1サイクル目の最大引張時に比べ,「前半分」の赤色のピークは安定長から変化せず,「後半分」の黒色の分布は1サイクル目よりもさらに伸ばされている.図(e)の2サイクル目終了時は1サイクル目終了時の図(c)とほぼ同じであるが,黒色の分布はわずかに右に移動している.図4.8の二面角の分布を見ると,引張前の図(a)では二面角の最安定角である *trans* 点($\phi = 180^\circ$),準安定角である *gauche* 点($\phi = 67.5^\circ$)の近傍に多く分布しピークを有する.ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ まで引張ると,図(b)のように,赤色,黒色の分布ともに *gauche* 点の分布が減少し,*trans* 点の分布が増加する.これは *gauche* \Rightarrow *trans* 遷移による分子鎖の直線化であるが,黒色の方がより顕著であり,*gauche* 点のピークが消滅している.図(c)の1サイクルの変形終了時では,「前半分」の赤色の分布は不安定である 120° から 150° の分布が減少し,逆に *gauche* 点近傍の分布が引張前より増加した,「折りたたまれた構造」となっていることが推測される.一方,架橋点から「後半分」の黒色は,*gauche* 点近傍への二面角の回転は生じず「伸ばされた」ままである.2サイクル目の変化も同様であり,赤色の「前半分」では *gauche* \rightleftharpoons *trans* 遷移が生じるのに対し,黒の「後半分」は1サイクル目の引張時に伸びきったまま,大きな構造変化をすることができず図4.7で述べたように結合長の変化で変形を吸収している.

図 4.7, 4.8 では 1 つの架橋点を中心に前後 500 粒子について議論してきたが, さらに前後 250 粒子分までを抜き出し, 1 サイクル変形下の構造変化を図 4.9 に示す. 図中水色の丸で囲った部分に架橋点 (青色の粒子) があり, それより下側 500 粒子が図 4.7, 4.8 の黒色の分布で示していた分子鎖, 上側 500 粒子が赤色の分布で示していた部分である. また, 図中下は架橋点を導入していない場合の同じ分子鎖で, 水色は架橋していないが同じ粒子位置を示す. 結合長が 1% 以上伸ばされたノードを緑色に着色し, また 100 粒子毎にマーカーとして赤い粒子で示している. 架橋を導入していない分子鎖でも, 矢印で示した折れ曲がり点の相対的な位置関係が保たれているので, これらは他の部分とからみあって解消しない部分と考えられる. このからみ点に着目して青の粒子位置を注意深く観察すると, 1 番上の折れ曲がり点に接近しており, 分子鎖の形状に沿って下側に reptation していることがわかる. また, 架橋を導入していない系ではひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.6$ でも緑色粒子がほとんど存在せず, 最大引張時に大きく伸ばされた緑色分子鎖が均等に点在している. 架橋した分子鎖では, 架橋点で他の分子鎖と接合され分子鎖の reptation が阻止されるため, 引張途中 ($\varepsilon_{zz} = 0.6$) の図を見ると, 下側の分子鎖に大きく伸ばされた緑色粒子が多く生じ, 最大引張時にはほとんどの分子鎖が緑色となっている. これは, 架橋点の下側に先の矢印のからみ点が存在したためと考えられる. 一方, 架橋点より上側の分子鎖は, 架橋を導入していない系と同じような変形を生じている. 最大引張時は (b) よりは緑色の部分が大きく認められるが, 除荷終了時には架橋を導入していない系よりも折りたたまれた構造となっている. また, 1 サイクルの変形後, 図 4.7 で示したように, 架橋点より下側の分子鎖には緑色粒子が存在する.

1 サイクルの変形における局所密度の分布の変化を図 4.10 に示す. 前章で示した $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系と同様に, 架橋を導入していない場合, 引張りとともにピークが高密度側にシフトする. 変形途中 ($\varepsilon_{zz} = 0.6$) では引張時と除荷時の応力が違うことから推測できるように, 引張時と除荷時のピーク位置は違うが, 1 サイクル終了時の分布は引張前と大きな差はない. 一方, 架橋を導入した場合は, 引張時にはピークがより高密度側に移動するとともに, 分布の幅が広がっている. 図 4.1 の応力-ひずみ曲線を見ると $\varepsilon_{zz} = 0.6$ の応力にはほとんど差がないが, $\varepsilon_{zz} = 0.6$ の局所密度分布からもそ

れが示される．図 4.9 で示したように，架橋点近傍で引張時に延伸され，除荷時にも解消しない部分が存在するため，その引張応力を相殺するためにより圧縮状態になったと考えられる．これは図 4.2 の bond stretch と van der Waals の考察と合致する．

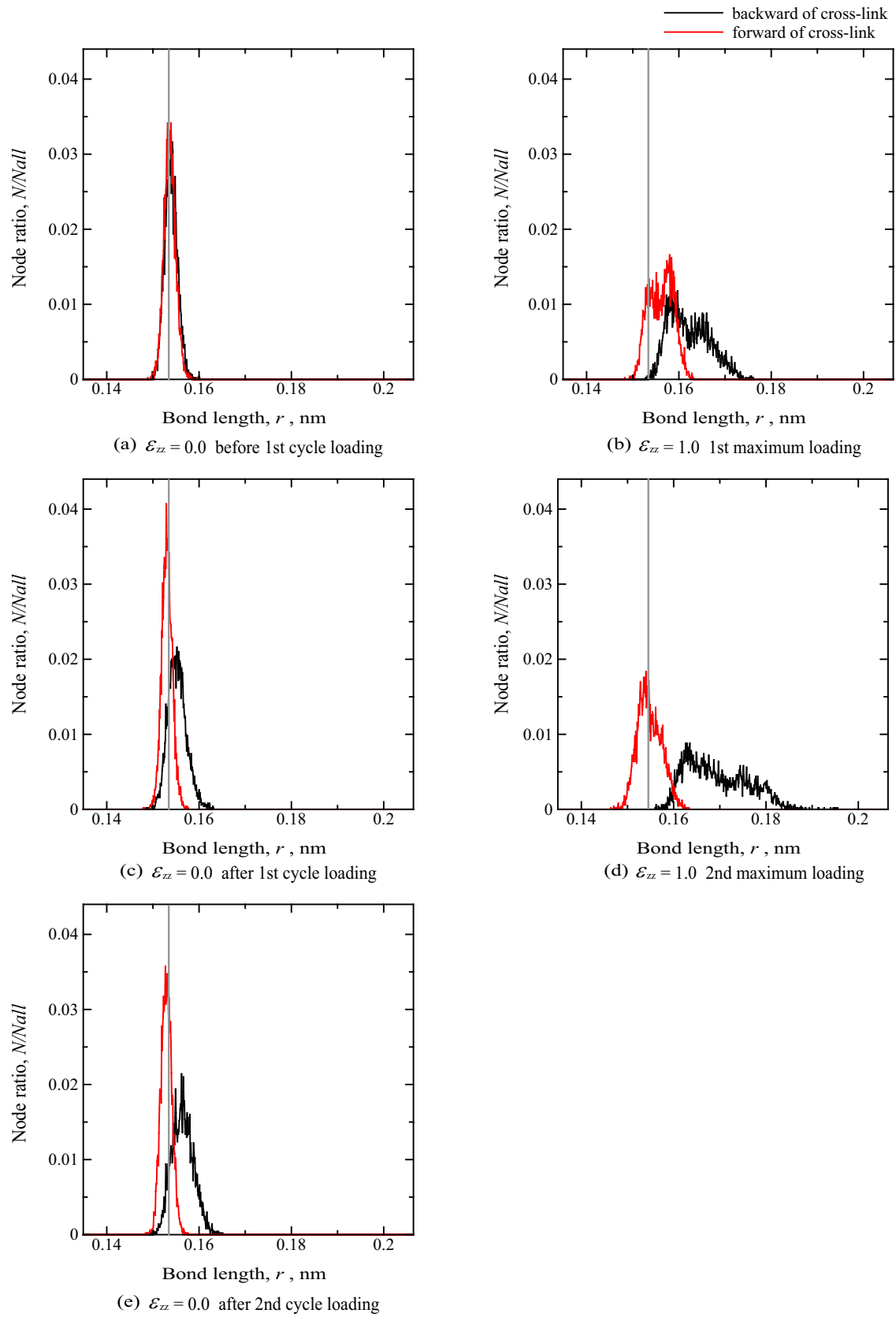


Fig.4.7 Change of bond length distribution.

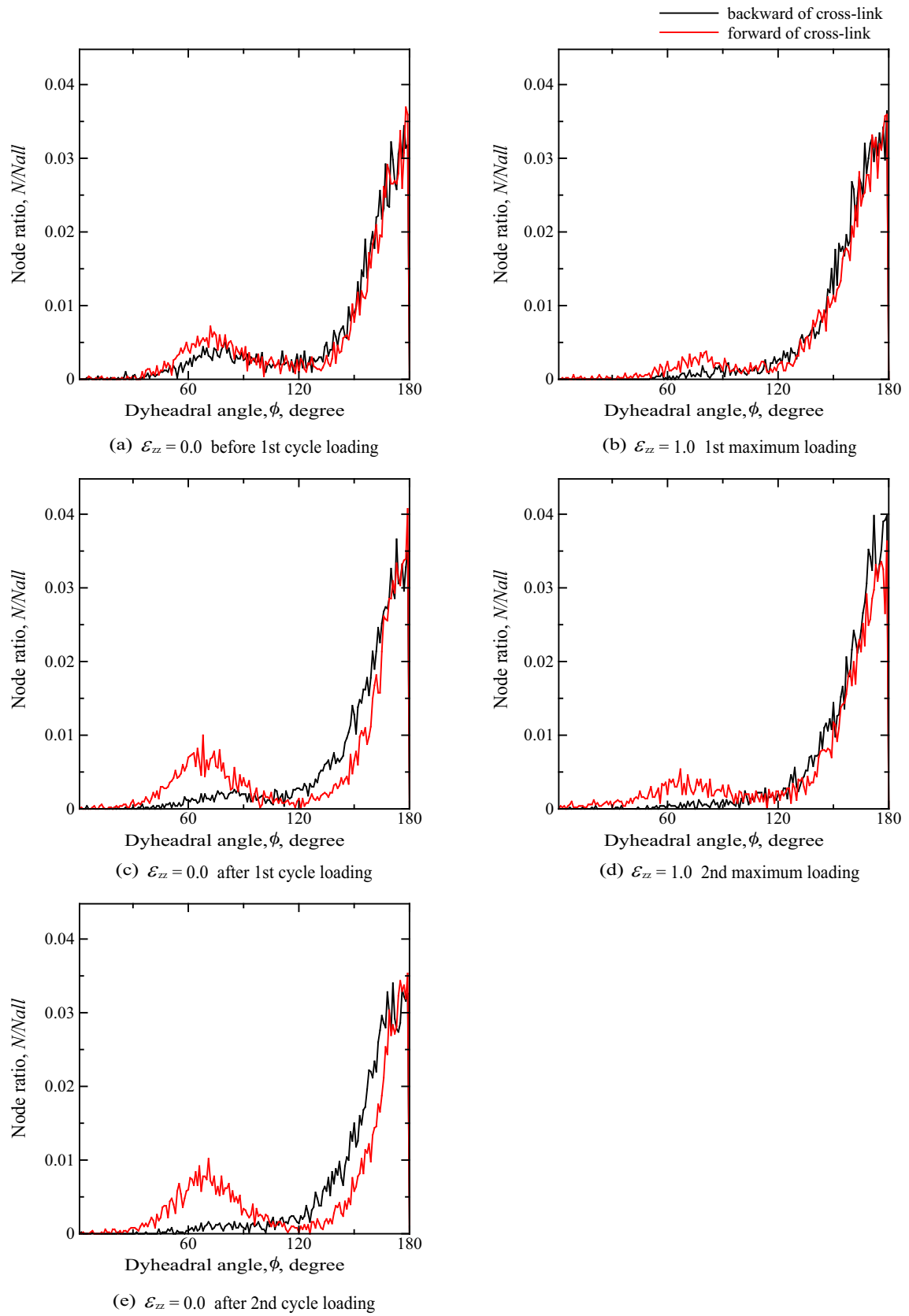


Fig.4.8 Change of dyheadral angle distribution.

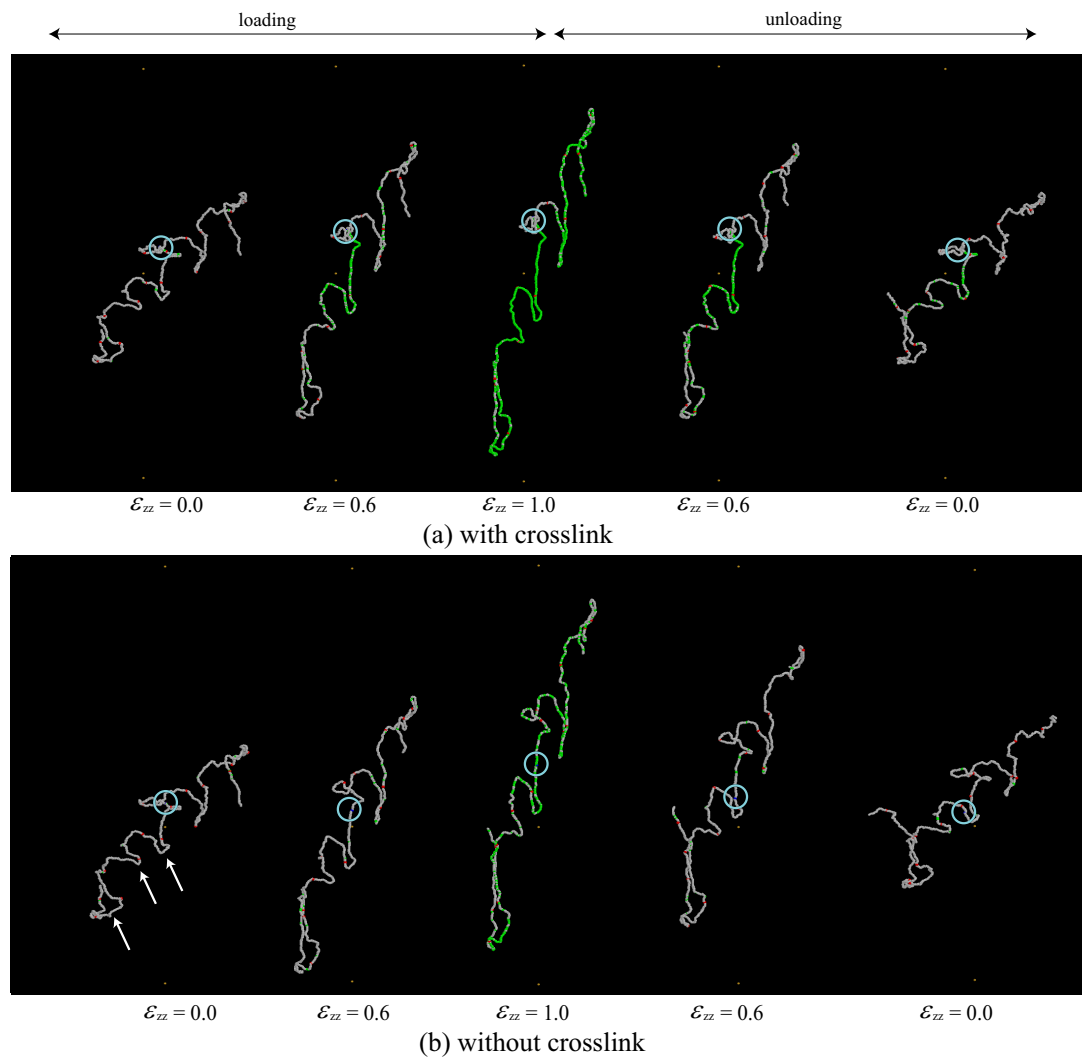


Fig.4.9 Snapshots of molecular chains during the 1st cyclic deformation.

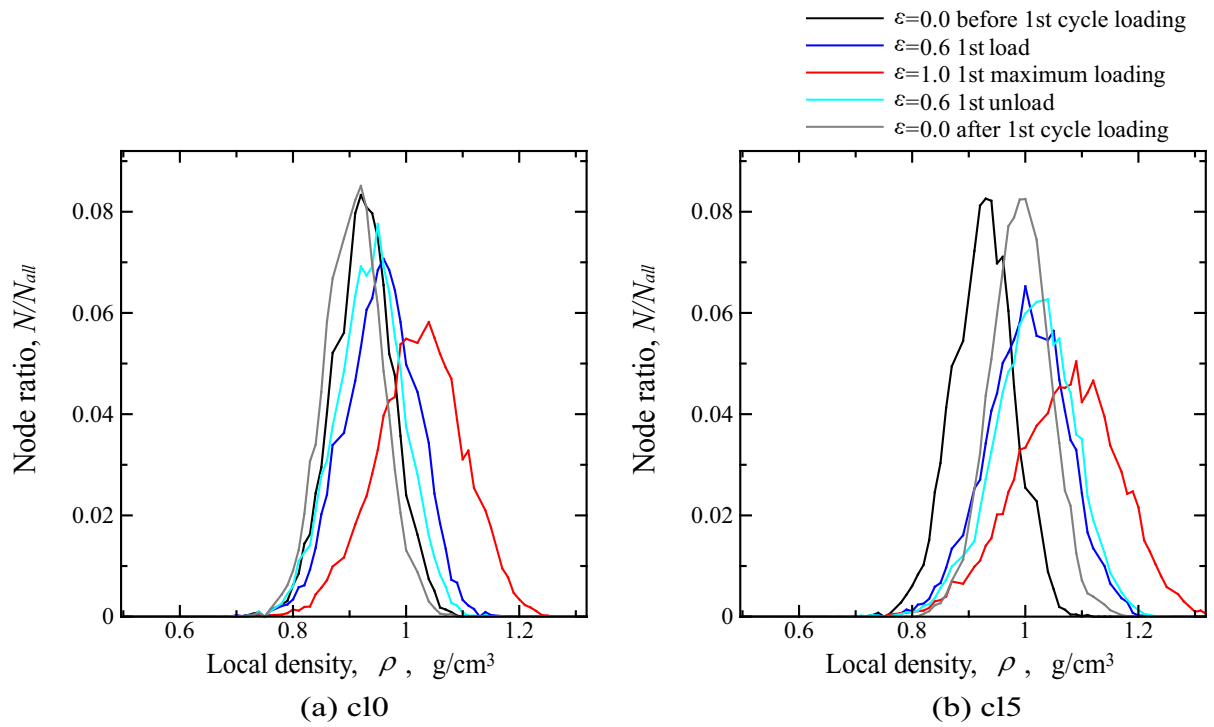


Fig.4.10 Change in the distribution of the local density.

4.2.4 変形途中に架橋の切断ならびに架橋を導入した場合の応答変化

図 4.11 に変形途中に架橋を切断した場合の応力-ひずみ曲線を、これまで示してきた架橋を導入しない場合と、架橋を導入した場合の結果とあわせて示す。引張途中のひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.6$ で架橋を切断した橙色の応答を見ると、切断後 $\varepsilon_{zz} = 0.6 \rightarrow 0.8$ ではほとんど応力上昇せずクリープ的な挙動を示すが、 $\varepsilon_{zz} = 0.8 \rightarrow 1.0$ で再び応力上昇している。除荷時には架橋未導入の系と同様に急激に応力が低下し、除荷途中で応力が 0 となっている。最大引張時に架橋を切断した緑色の応答も同様に、除荷時の応力低下が顕著となり、やはり除荷途中で応力が 0 となっている。2 サイクル目の応答を見ると、架橋を切断した系はいずれも応力上昇しない。また、2 サイクル目には架橋を導入せずに 1 サイクルの変形シミュレーションを行った後、架橋を導入した系の応答を茶色の線で示しているが、この場合も応力はほとんど上昇していない。

図 4.12 にこれらの系の reptation 量の変化を示す。架橋を切断した場合では切断とともに reptation 量は急激に増加し、架橋未導入の灰色の線よりわずかに低いがほぼ同じ値をとっている。2 サイクル目の図において、1 サイクルの変形シミュレーション後に架橋を導入した場合、灰色の線よりわずかに低下し分子鎖の移動が抑制されているが、reptation の全体的な変化は架橋しつづけた系以外は大きな違いは見られない。

図 4.13 に (a) 架橋を 5ヶ所導入しつづけた場合、(b) 架橋を引張途中 ($\varepsilon_{zz} = 0.6$ の緩和終了時) に切断した場合、(c) 架橋を導入していない場合 (図 3.10) の 1 本の分子鎖構造変化を示す。図 (c) の架橋を導入していない分子鎖では、前章で説明したように分子鎖全体の形状に沿って分子鎖が移動し、左側の赤色破線で困った分子鎖の端がすり抜け、引張においても結合長が伸ばされた緑色の粒子は少ない。一方 (a) の架橋を導入している分子鎖では、架橋点で他の分子鎖と接合されているため、分子鎖の形状に沿って移動できなくなり、引張時に結合長が伸ばされた緑色の粒子が増加している。また、1 サイクル終了時の形状は引張前と非常に似た形に戻っている。図 (b) の架橋を引張途中 ($\varepsilon_{zz} = 0.6$ の緩和終了時) に切断した場合では、切断後に架橋点が移動しており、除荷終了時には図 (c) のそれと非常に似た形となる。

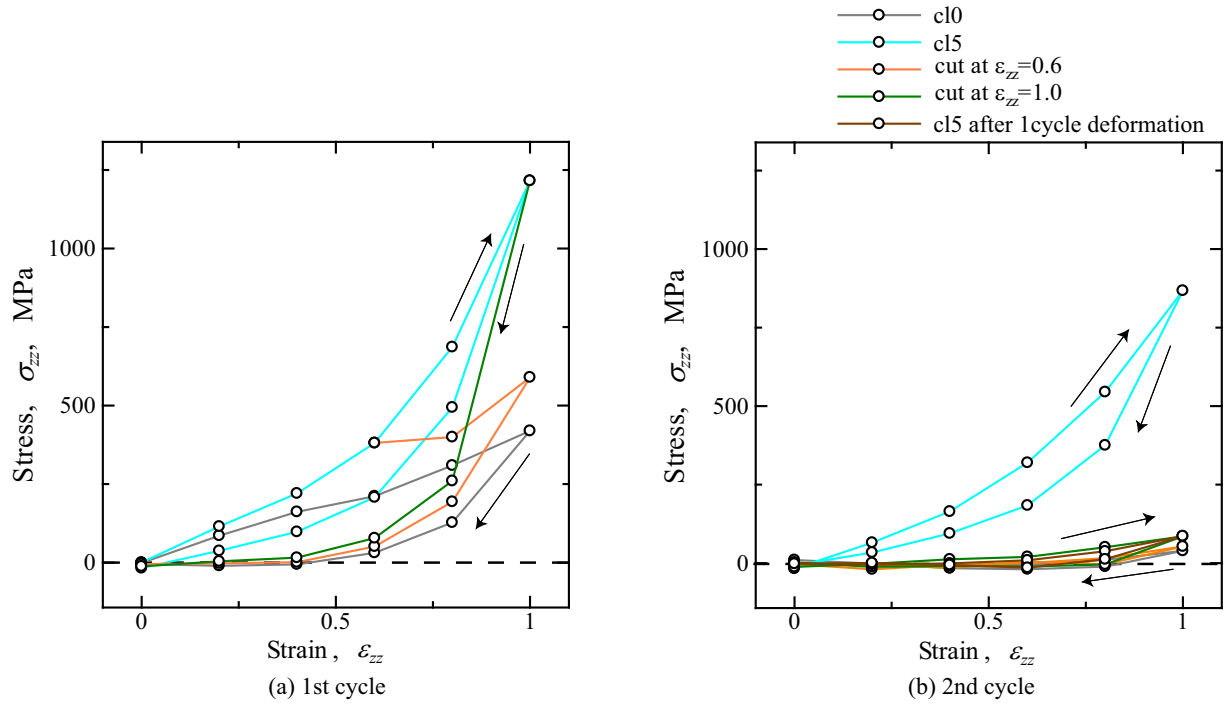


Fig.4.11 Change in the stress during cyclic deformation.

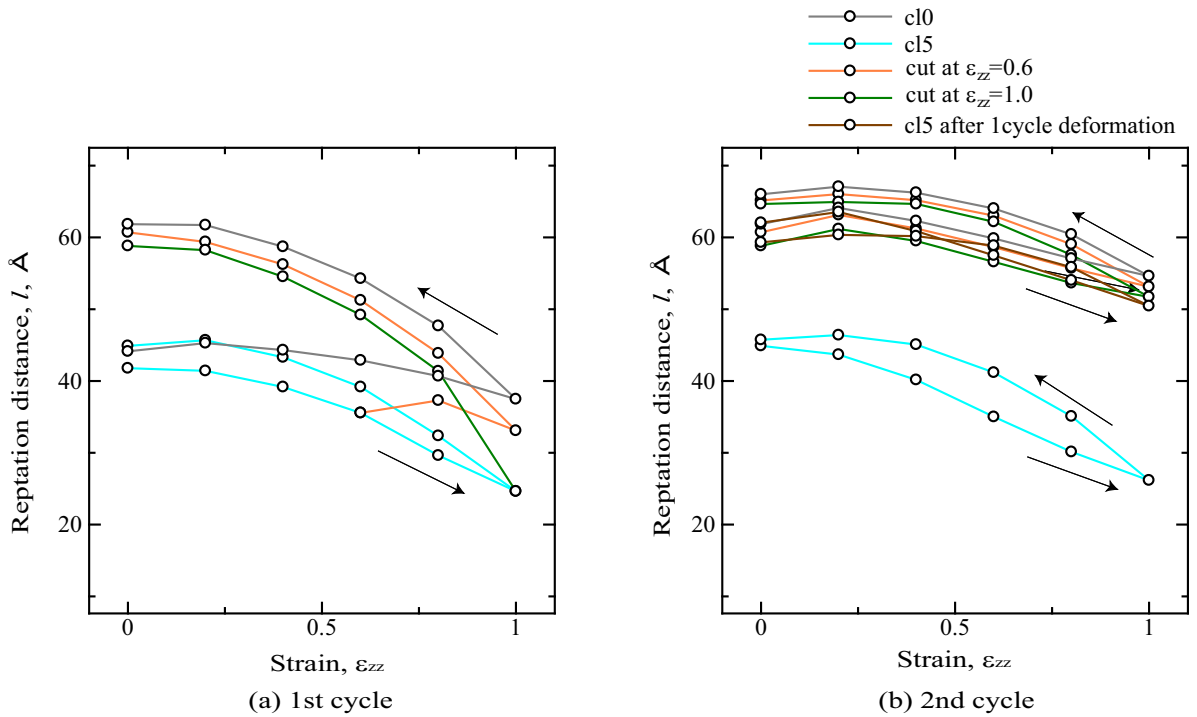


Fig.4.12 Change in the reptation distance.

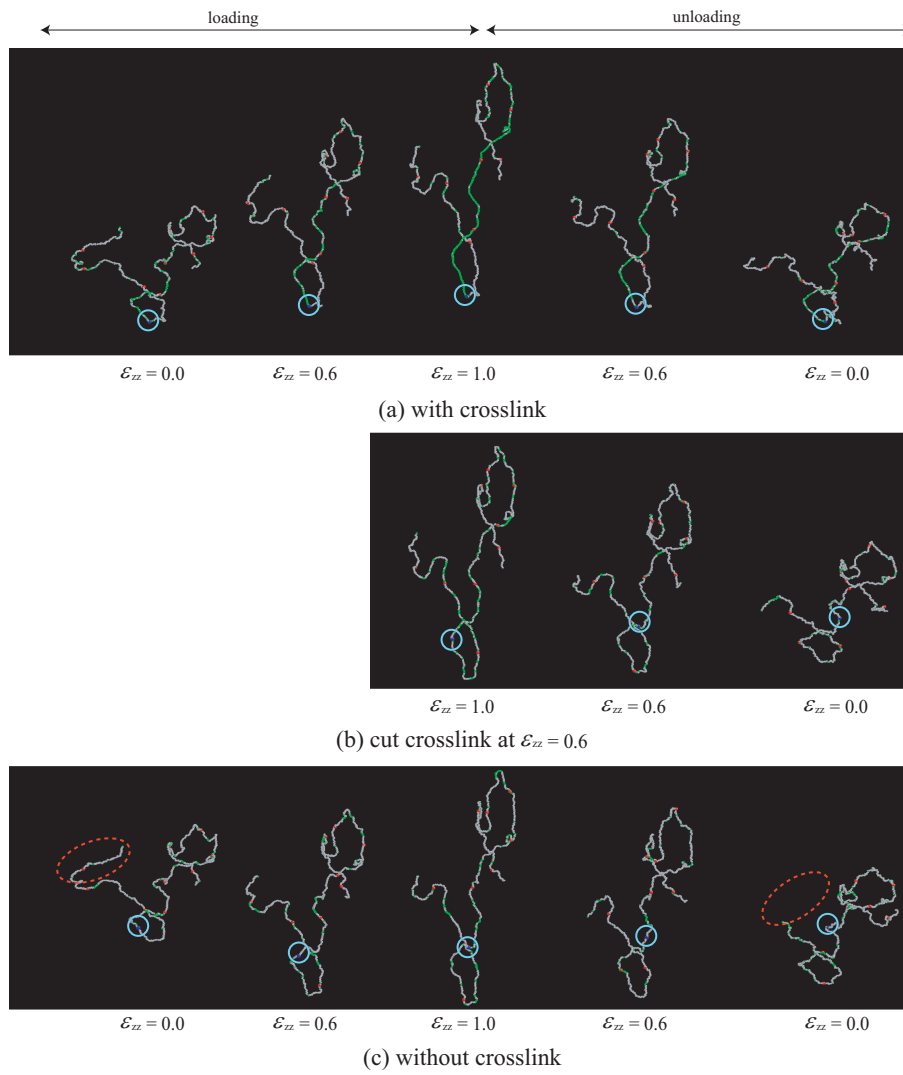


Fig.4.13 Snapshots of single molecular chain during the 1st cyclic deformation.

4.3 結言

架橋による応答変化について検討するため、前章の $10000\text{CH}_2 \times 1$ および $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系に対して、それぞれ (i)1ヶ所、(ii)5ヶ所架橋を導入し、前章と同様の条件で繰り返し変形シミュレーションを行った。また、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では架橋を導入せずに1サイクルの変形シミュレーションを行った後に (ii) と同様の条件で架橋を導入したものの、架橋が変形途中で切断された場合を仮定したものについても検討した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) $10000\text{CH}_2 \times 1$, $1000\text{CH}_2 \times 10$ いずれにおいても、架橋を導入することで、引張時の応力上昇が急になった。その変化は主に bond stretch と bending によりもたらされていた。
- (2) $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では架橋を導入しないと除荷時に応力が0となり、2サイクル目には応力が上昇しないが、架橋を5ヶ所導入した系では除荷終了時まで応力が0とならず、また2サイクル目も1サイクル目と同様のヒステリシスを描いた。
- (3) $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系に架橋を5ヶ所導入した場合、1サイクルの変形前後で bond stretch と van der Waals が引張と圧縮応力に分極し(合計は0)、2サイクル終了後はその分極が強められた。
- (4) 架橋を5ヶ所導入した系の reptation 量の変化を見ると、 $10000\text{CH}_2 \times 1$, $1000\text{CH}_2 \times 10$ いずれにおいても未架橋の時より低下した。特に $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では、未架橋の場合3章で述べたような「開いた」ループが、1サイクル変形前後での reptation 量が同程度となった。
- (5) 3章と同様に reptation 量を、構造変化によるものと熱振動によるものを分けて評価したが、 $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系は挙動が複雑で議論が困難であった。未架橋の系は1, 2サイクルともに引張初期に reptation 量が増加し引張方向への配向を生じていることが推測されるが、架橋を導入した系は2サイクル目にそれが見られず、

アフィン変形に近いことが示唆される．これは 100ps の緩和計算が 10000CH₂ の長さの分子鎖には不十分である可能性を示唆している．

- (6) 10000CH₂x1 に架橋を 5ヶ所導入した系において，架橋点前後の分子鎖の結合長および二面角の分布を調べた結果，一方は *gauche* \longleftrightarrow *trans* 遷移による分子鎖の直線化 \rightarrow 除荷時の折りたたみの可逆的な変化を生じていたのに対し，他方は 1 サイクル目の引張で直線化した後戻らないことがわかった．
- (7) (6) の分子鎖の変形を直接観察した結果，架橋点で分子鎖の reptation が阻止され，もともと存在したからみ点との間でそのように不可逆的に延伸された部分を生じることがわかった．局所密度分布の変化もそれに対応しており，これが (3) の分極の理由である．
- (8) 架橋を 5ヶ所導入した 1000CH₂x10 の系の引張途中で架橋を切断すると急激に応力が低下し，その後は，架橋を導入していない系と同様の応答を示した．また，架橋を導入せずに 1 サイクルの変形を与えた後に同じ条件の架橋を導入しても応力は上昇しなかった．

第5章

他の鎖状高分子での検討

5.1 シミュレーション条件

前章までは、メチレン基が単結合でつながった最も簡単な構造を持つポリエチレンを対象としてきた。本章では、同様の直鎖形状ながら、二重結合を持つポリブタジエン (PB)、二重結合と側鎖を持つポリイソプレン (PI) を対象としたシミュレーションを行う。第3章の $10000\text{CH}_2 \times 1$ と同様に、立方体セル中に全方向周期境界条件の下で作成した分子鎖長 10000 の 1 本のランダムコイル状分子鎖を解析対象とする。作成したモデルの密度は、PB は $\rho=0.87\text{g}/\text{cm}^3$ 、PI は $\rho=0.82\text{g}/\text{cm}^3$ である。得られた初期構造に対して、構造緩和計算を行い、それぞれ (i)5ヶ所、(ii)50ヶ所、近接した 2 粒子をランダムに選び出し、架橋を導入した。その後、架橋を導入していない系および導入した系に対し、最大ひずみ $\epsilon_{zz} = 2.0$ まで引張り、その後、除荷する 2 サイクルの繰り返し変形シミュレーションを行った。ただし、本章では積分の時間ステップは 0.01fs としており、各ひずみでの緩和時間は 10ps である。

5.2 シミュレーション結果及び考察

5.2.1 応力 - ひずみ曲線

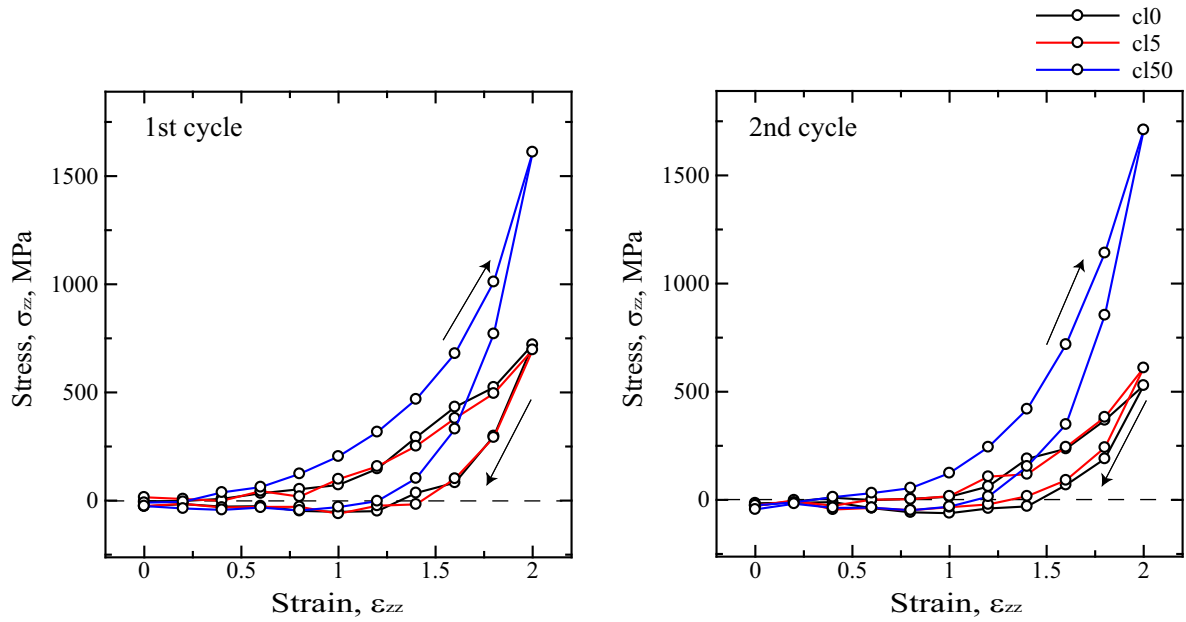
図 5.1 にサイクルごとの (a)PB, (b)PI の応力-ひずみ曲線を示す. 図 (a) 左側の PB の 1 サイクル目では, 架橋を導入していない系 (黒線) は引張初期にはほとんど上昇せず, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍から応力上昇が急になる. 除荷時には応力は急激に低下し, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.4$ で応力が 0 となり, その後はわずかな圧縮状態のまま圧縮されている. 2 サイクル目は 1 サイクル目よりも低応力側にシフトするが, 1 サイクル目と同様の傾向を示す. 架橋を導入した場合の応答 (赤, 青) をみると, 赤色で示す 5ヶ所導入した場合は架橋していない黒色とほとんど同じ応答を示している. 青色の架橋を 50ヶ所導入した場合, 引張時の応力上昇が急になり, 引張後期に著しく高い応力を示した. しかしながら, PE の場合とは異なり, 除荷時には応力は急激に低下し大きなヒステリシスを描く. ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.2$ で応力が 0 となると, その後は架橋を導入していない系と同様にわずかな圧縮状態のまま圧縮されている. 2 サイクル目は 1 サイクル目と同様の挙動を示すが, 最大応力は 1 サイクル目よりもわずかに高い.

図 (b) の PI の応答を見ると, 架橋を導入していない場合, 応力上昇は緩やかで直線的な挙動を示している. また PE や PB とは異なり, 除荷時には応力は急激に低下せず引張時よりもわずかに低い値を示しながら引張時と同程度の勾配で低下し, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.6$ で応力が 0 となる. 1 サイクル目終了時のひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.0$ ではわずかに圧縮状態である. 2 サイクル目も同様の応答を示す. 架橋を導入した場合の応答をみると, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.6$ までは未導入, 5ヶ所, 50ヶ所導入した場合でほとんど違いがない. 5ヶ所導入した系は 1 サイクル, 2 サイクルとも未導入の場合とほとんど変わらない. 架橋を 50ヶ所導入した場合は, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.8$ 近傍から応力上昇がやや急になり他と異なる挙動を示した. 除荷時には引張時よりも低い値を示しヒステリシスを描き, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍からは他の系と同様の経路をたどる. 2 サイクル目も最大応力はわずかに低い値となるが同様の傾向を示す.

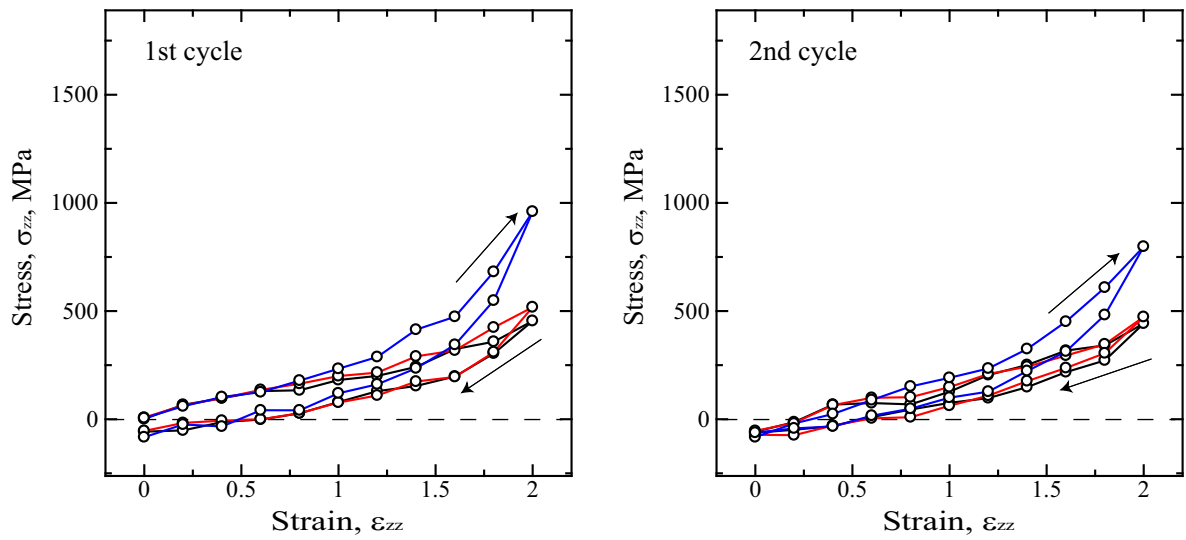
架橋を導入していない場合と 50ヶ所導入した場合について応力 - ひずみ応答を, ポ

テンシャル毎に分けて図5.2, 5.3(a) ~ (d) に示す. 図5.2(a) ~ (d) のPBの架橋を導入していない場合, PEと同様に応力上昇は主にbond stretchポテンシャルの寄与によるものであり引張後期には著しく上昇している. 除荷時には急激に低下し, ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 辺りから0となる. bendingポテンシャルは引張初期はほぼ0であるが, $\varepsilon_{zz} = 1.0$ を越えたあたりから上昇し, 引張後期の応力上昇に寄与している. ただし, 除荷時にはすぐに低下し, わずかではあるが圧縮状態になる. PEでは繰り返し変形中常に0であったtorsionは, PBでは引張後期にわずかではあるが圧縮応力を示す. この圧縮応力は除荷時に可逆的に解消する. van der Waals 応力も引張後期に圧縮応力を示している. 架橋を50ヶ所導入した場合, torsion 以外は上記の傾向が強められている.

図5.3(a) ~ (d) のPIでは, 引張前の初期状態ではPEと同様にbond stretchポテンシャルが200MPa程度の引張応力を, van der Waalsポテンシャルは-200MPa程度の圧縮応力を示して分極している. PE, PBと異なり, $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系にもかわらず van der Waals が繰り返し変形中にほとんど変化しないのが特徴である. もう一つの特徴はtorsionが引張後期に上昇し, 除荷時に可逆的に解消する点である. 架橋による変化もbond stretchとbendingのみに生じる.



(a) Polybutadiene



(b) Polyisoprene

Fig.5.1 Change in the stress during cyclic deformation.

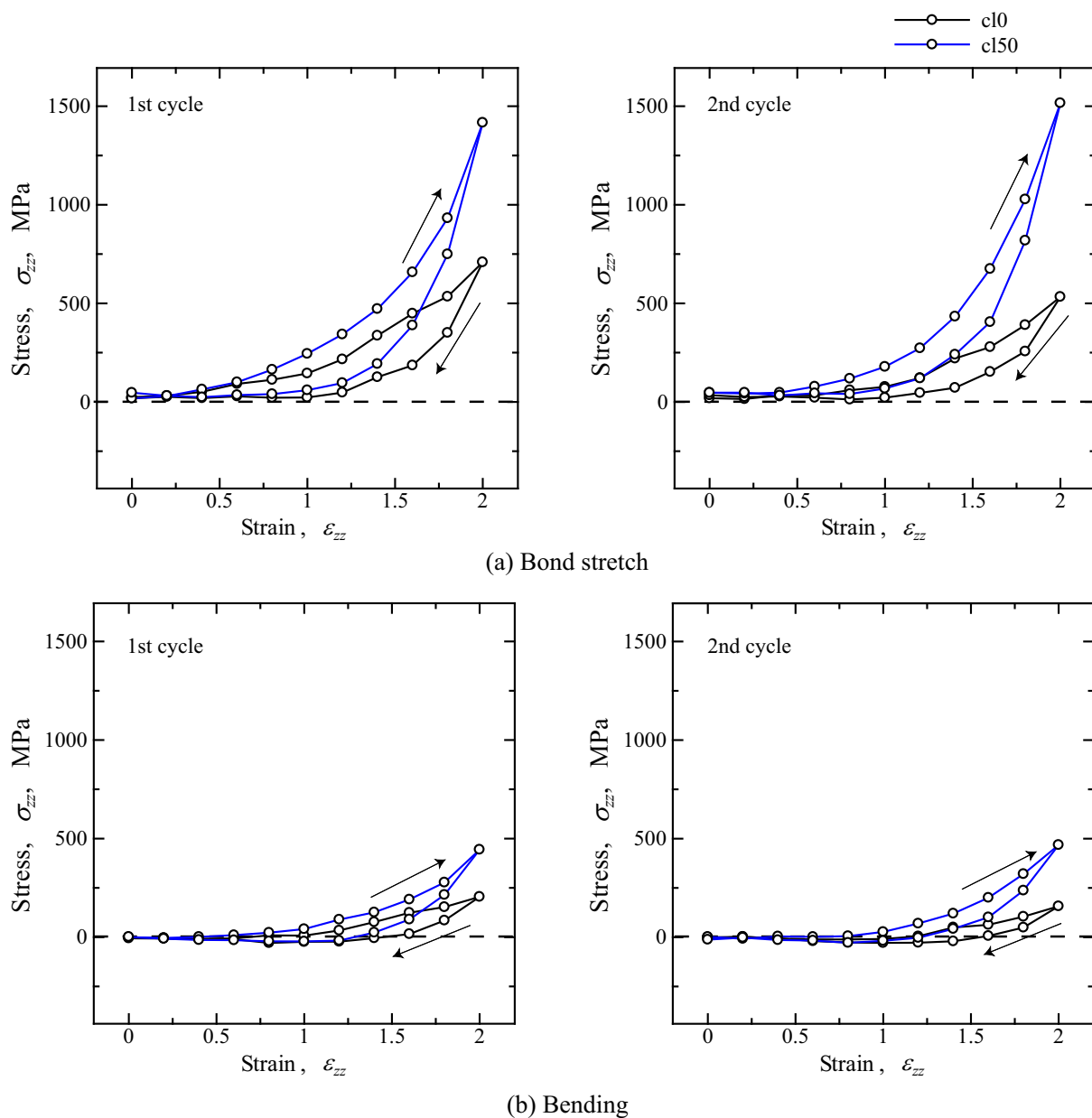


Fig.5.2 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation of Polybutadiene.

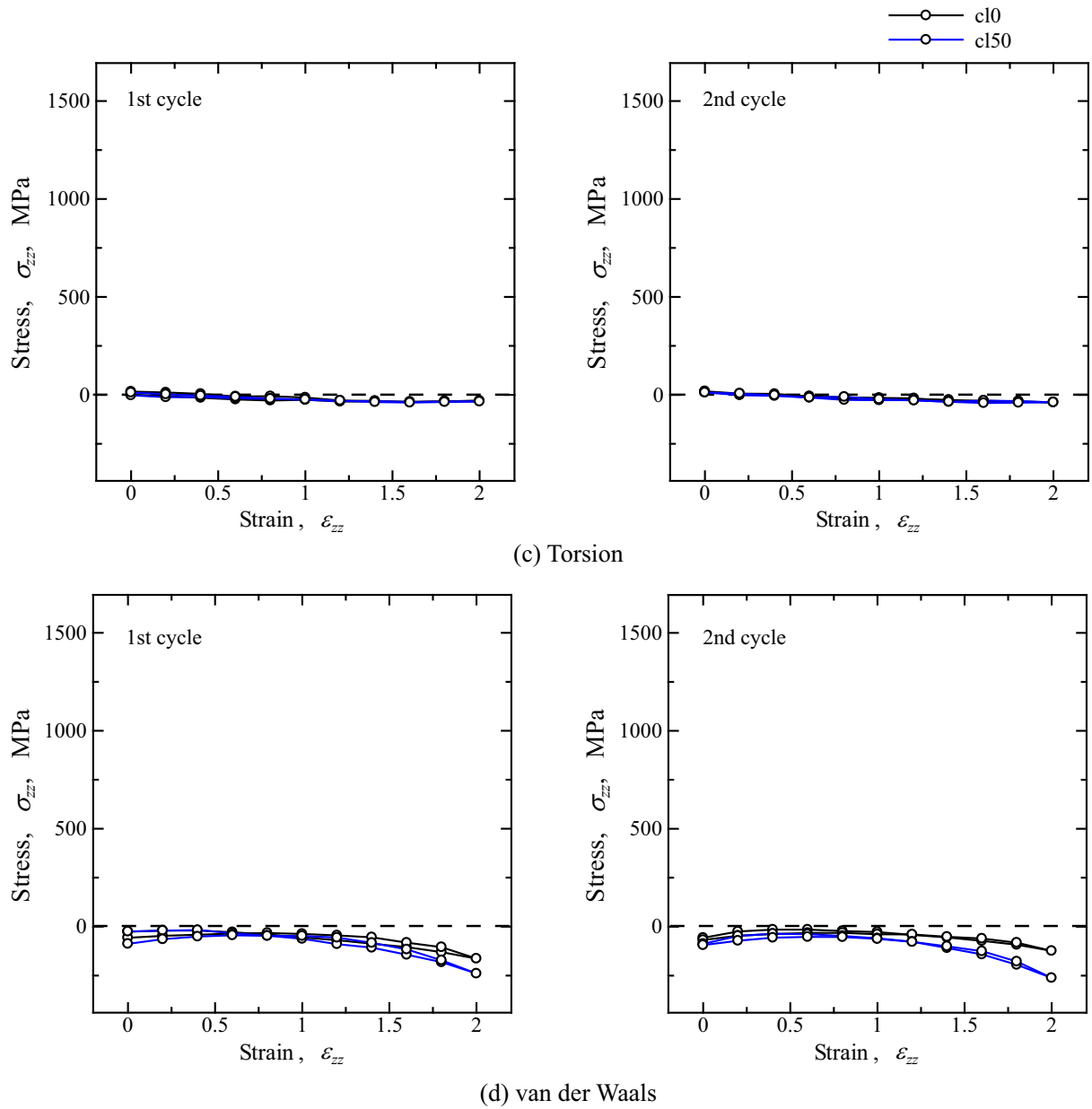


Fig.5.2 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation of Polybutadiene (continued).

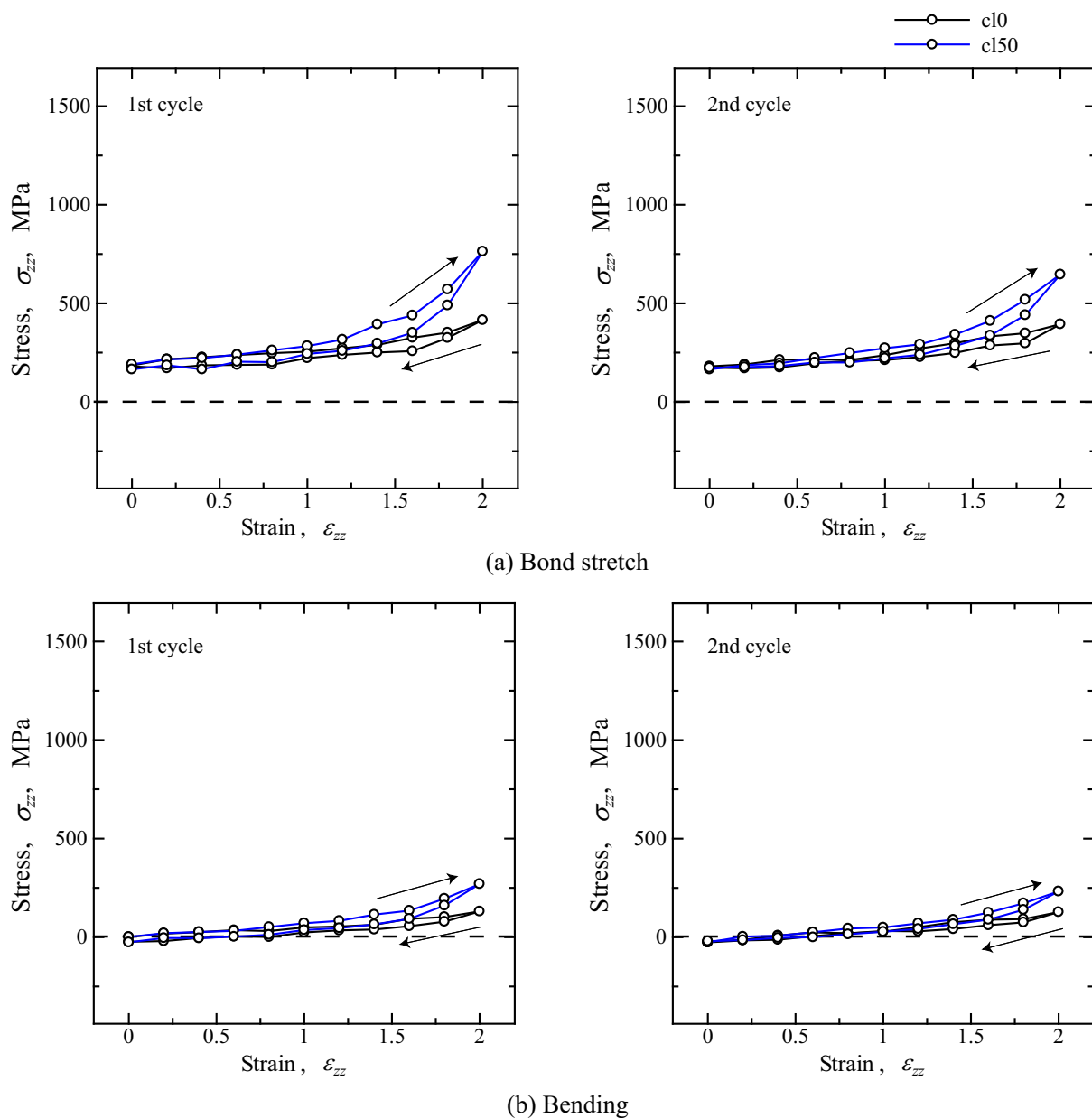


Fig.5.3 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation of Polyisoprene.

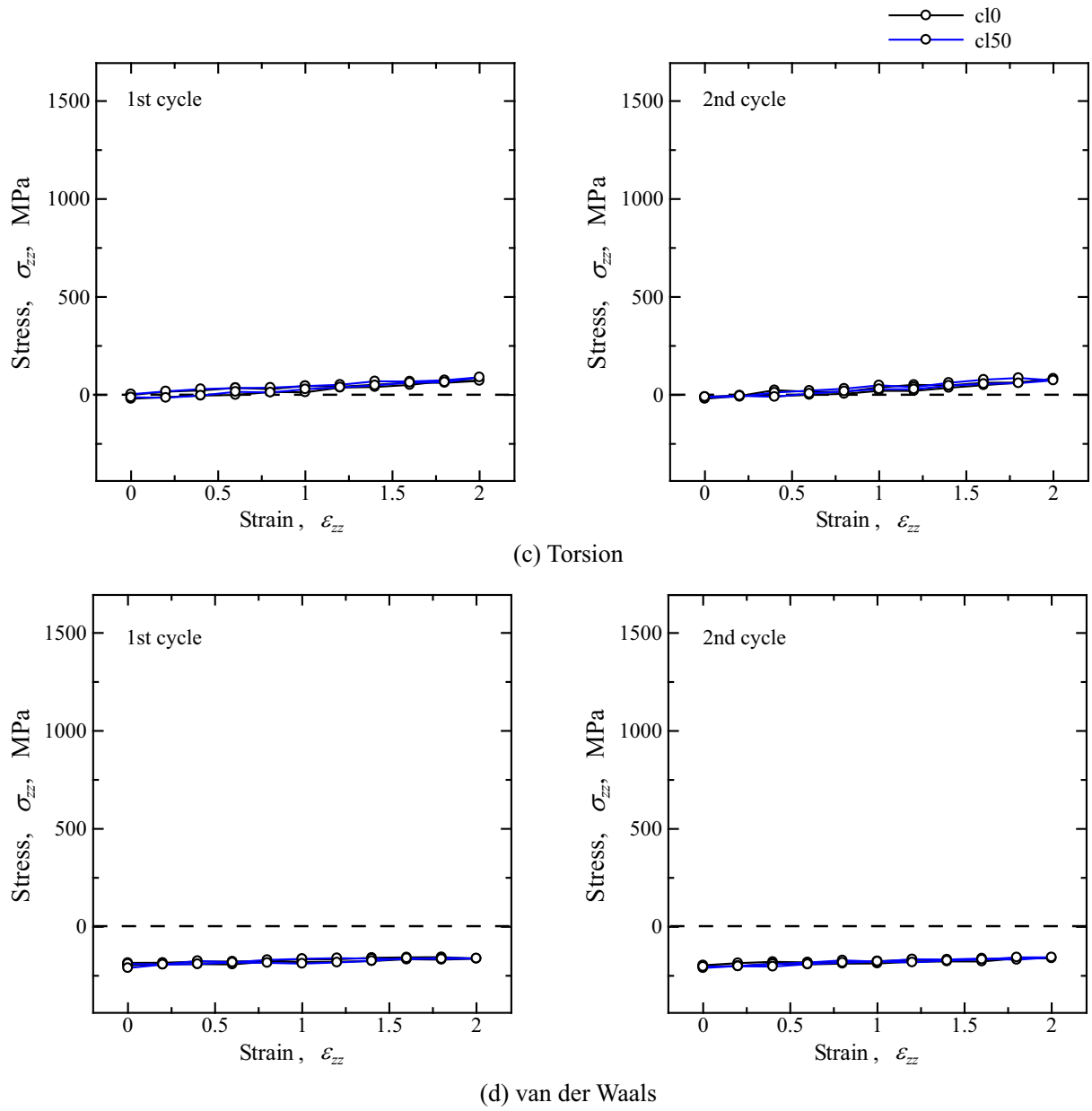
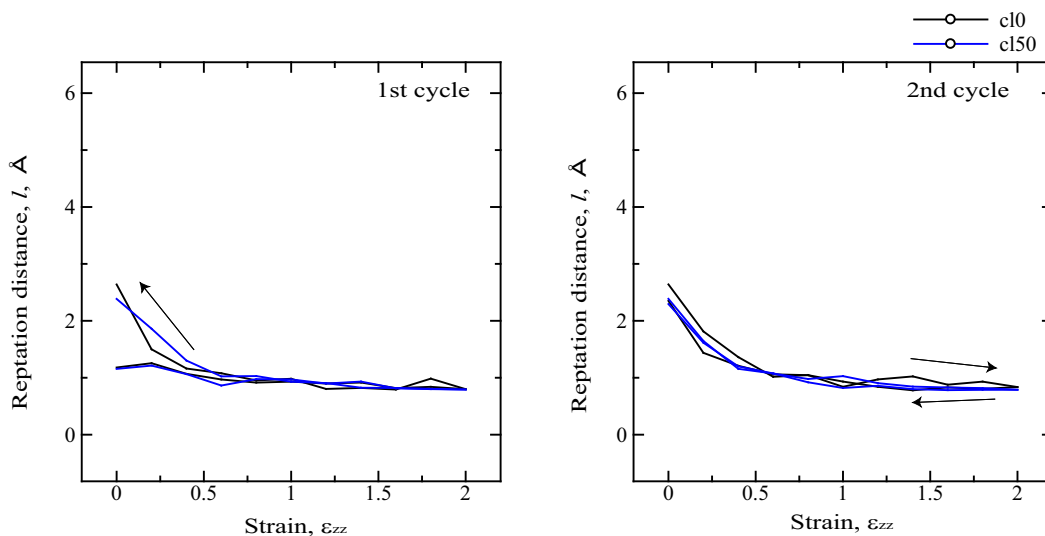


Fig.5.3 Change in the stresses generated on bond stretch, bending, torsion, and van der Waals during cyclic deformation of Polyisoprene (continued).

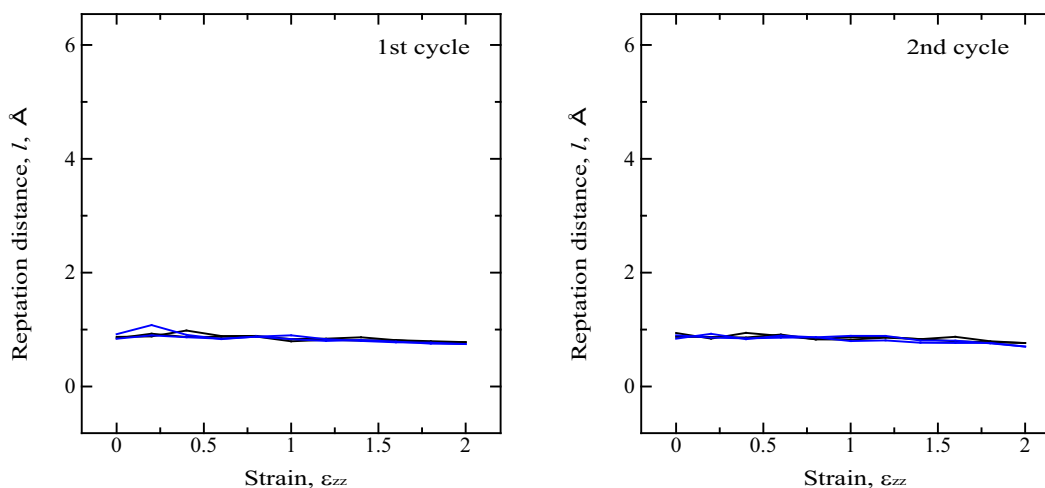
5.2.2 分子鎖の reptation

繰り返し変形中の PB, PI の架橋未導入の系と 50ヶ所導入した系の reptation 量を, 構造変化と熱振動によるものに分けて図 5.4, 5.5 に示す. 本章では 10ps(10000fs) の緩和時間の内, アフィン変形を与えた直後と緩和終了直前の 500fs で評価している. 図 (b) を見ると, PB, PI ともに熱振動による reptation が小さく, かつ繰り返し変形時にほとんど変わらず, 延伸・除荷時に平均自由行程が変化するような構造変化を生じないことが示唆される. 図 5.4(c) の PB の構造変化による reptation をみると架橋の有無による差は小さく, かつ 1 サイクル目の引張時にはほとんど 0 のままであり, 構造変化をほとんど生じていないと考えられる. 除荷時も引張時と同様ほぼ 0 のままひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.4$ まで戻るが, その後急激に増加する. これは圧縮によって分子鎖が横方向に配向するためと考えられる. 2 サイクル目は, 除荷時に増加した reptation 量が引張初期に急激に減少し, $\varepsilon_{zz} = 0.6$ 近傍から 1 サイクル目と同様ほぼ 0 となる. 2 サイクル目の除荷時は引張時の変化をトレースするような可逆的な変化を示す. この引張初期の応答は, 圧縮により横方向に配向した分子鎖が元に戻ることに由来するものと考えられる.

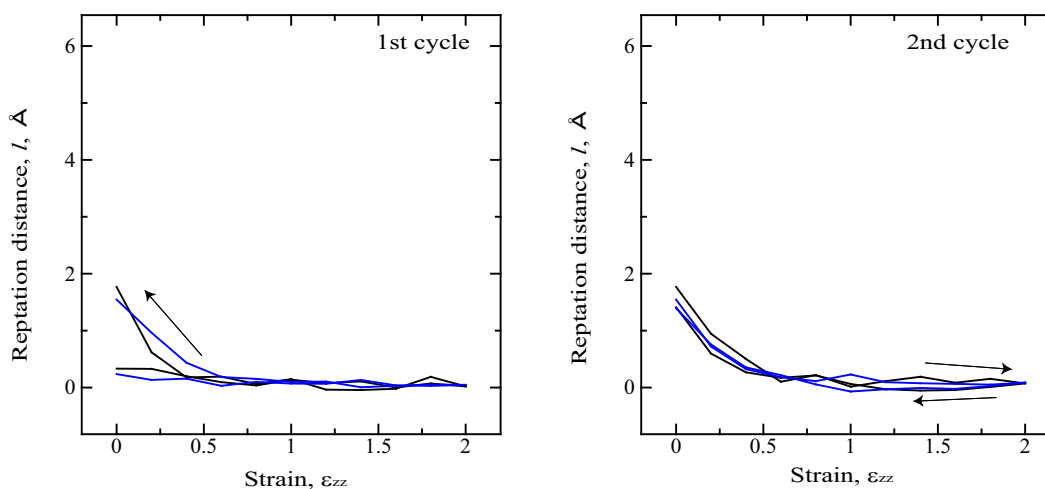
図 5.5(c) に示す PI の構造変化による reptation も, 架橋の有無による違いは明確でない. 注意深くみると, PE と同様に 1 サイクル目の最初にひずみを与えた $\varepsilon_{zz} = 0.2$ において reptation 量が急激に増加しており, 引張方向への配向を生じているものと考えられる. この初期応答の後は単調に減少しており, ひずみの増加とともに分子鎖が「動きにくく」なっているものと示唆される. 除荷時には引張時よりも低い値をとるのも PE と同様である. しかしながら, PB と同様に除荷後期 $\varepsilon_{zz} = 0.6 \rightarrow 0.0$ は圧縮変形となるため急激に増加している. 2 サイクル目も負荷を反転させた直後 ($\varepsilon_{zz} = 0.2$) に高い reptation を示しており, PB のような圧縮状態からの配向だけでなく, 引張による構造変化も生じているものと推測される. その後は 1 サイクル目と同じような挙動を示した.



(a) First 500fs during relax (structural change)

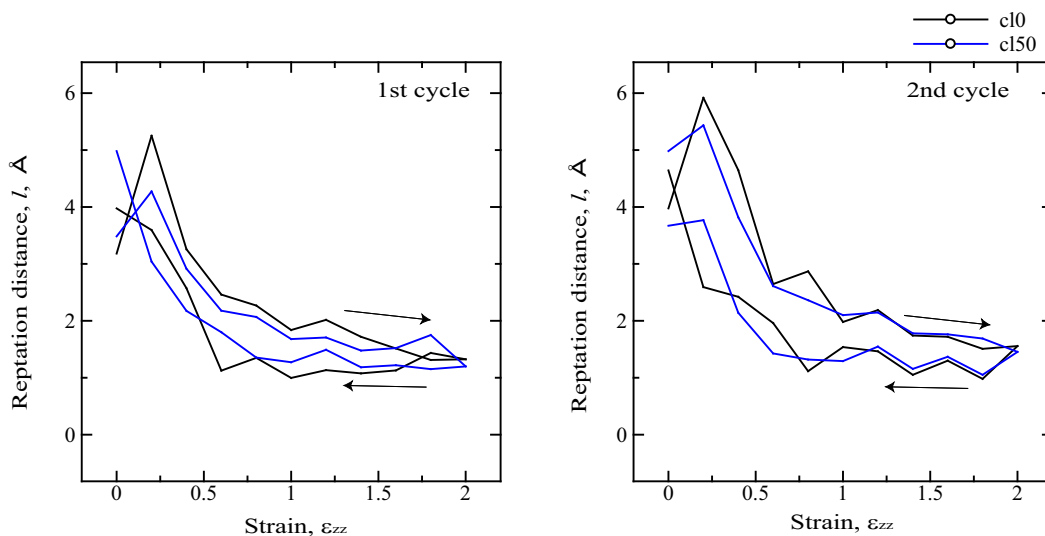


(b) Last 500fs during relax (thermal fluctuation)

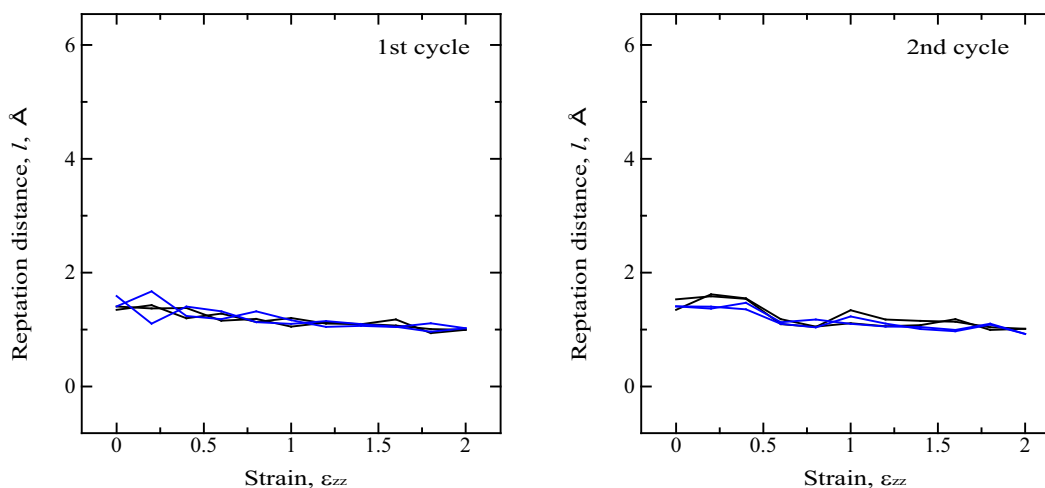


(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

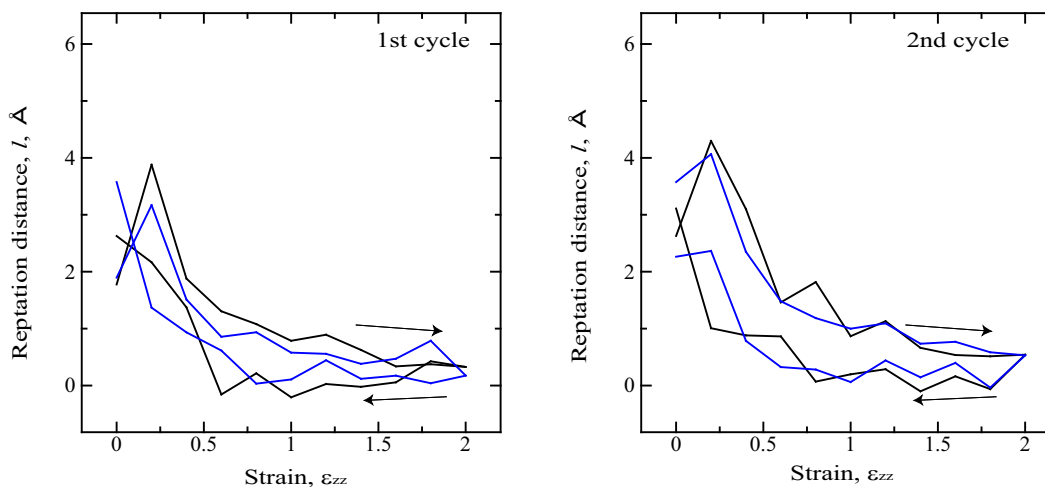
Fig.5.4 Change in the reptation distance due to structural change and thermal fluctuation (Polybutadiene).



(a) First 500fs during relax (structural change)



(b) Last 500fs during relax (thermal fluctuation)



(c) Reptation by structural change ((a)-(b))

Fig.5.5 Change in the reptation distance due to structural change and thermal fluctuation (Polyisoprene).

5.3 結言

他の鎖状高分子として、二重結合を持つポリブタジエン (PB)、二重結合と側鎖を持つポリイソプレン (PI) について、前章までの PE に対する検討と同様にランダムに成長させた分子鎖長 10000 粒子の分子鎖 1 本について (1) 未架橋、(2)5 点架橋、(3)50 点架橋、したケースについて引張ひずみ $\varepsilon_{zz} = 2.0$ (PE では $\varepsilon_{zz} = 1.0$) までの片振りの繰り返し変形を与える分子動力学シミュレーションを行った。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) 架橋未導入の PB は引張初期にはほとんど応力上昇せず、ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍から応力上昇した。負荷を反転すると急激に応力低下し、 $\varepsilon_{zz} = 1.4$ で応力が 0 となり、その後はわずかに圧縮状態で $\varepsilon_{zz} = 0.0$ に戻る。
- (2) 架橋未導入の PI は緩やかで直線的な応力上昇を示し、負荷を反転しても急激に応力が減少することなく、引張時よりもわずかに低い値を示しながら引張時と同程度の勾配で低下した。
- (3) 架橋を 5ヶ所導入しても、PB、PI とともに架橋未導入の系とほとんど変わらなかった。
- (4) 架橋を 50ヶ所導入した場合、PB では引張時の応力上昇が急になり、引張後期に著しく高い応力を示した。架橋した PE と異なり、負荷反転時の応力低下が大きく大きなヒステリシスを描いた。PI では $\varepsilon_{zz} = 0.8$ までは未架橋、5ヶ所架橋した系と変わらなかったが、その後応力上昇がやや増加した。負荷反転時の応力低下にも大きな変化はなく、 $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍からは架橋未導入の系とほぼ同じ経路をたどった。
- (5) ポテンシャル毎の寄与を見ると、架橋未導入の PB では、PE と同様に応力上昇は主に bond stretch 応力によるものであり、引張後期には著しく上昇している。負荷を反転すると bond stretch 応力は急激に低下し、ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 程度です

で0となる。bending 応力は引張初期はほぼ0であるが、 $\varepsilon_{zz} > 1.0$ の引張後期に応力上昇に寄与している。ただし、負荷反転時にはすぐに低下し、 $\varepsilon_{zz} < 1.2$ 以降の除荷過程ではわずかに圧縮応力を示している。PEと異なり torsion が引張後期にわずかに圧縮状態となるが、除荷時には可逆的に0に戻る。また、架橋を50ヶ所導入した場合、torsionの応力はほとんど変わらず、それ以外の成分は上述の傾向が強められていた。

- (6) PIでは、初期状態ではPEと同様に bond stretch ポテンシャルが200MPa程度の引張応力を、van der Waals ポテンシャルは-200MPa程度の圧縮応力を示して分極していた。変形時にはPE、PBと異なり、van der Waals がほとんど変化しない。また、torsion はPBと逆に引張後期にわずかに引張応力を示し、除荷時に可逆的に0に戻る挙動を示した。架橋による変化(応力変化割合が強められる)は bond stretch と bending のみに生じ、torsion と van der Waals はほとんど変化しない。
- (7) 構造変化による reptation は、PB、PIともに架橋の有無による差は小さい。PBでは1サイクル目の引張時には構造変化はほとんど生じず、除荷後期には圧縮状態となったため、横方向への配向による reptation 増加が見られた。2サイクル目は除荷時に増加した reptation 量が引張初期に急激に減少しており、圧縮により横方向に配向した分子鎖が元に戻っていると考えられる。2サイクル目の引張後期には1サイクル目と同様構造変化の reptation はほぼ0となり、除荷時は引張時の変化をトレースするような可逆的な変化を示した。
- (8) PIでは、PEと同様に引張を開始した時($\varepsilon_{zz} = 0.2$)の構造変化の reptation 量がパルス状に上昇しており、引張方向への配向を生じているものと示唆される。ただし、その後は単調に減少し、ひずみの増加とともに分子鎖が「動きにくく」なっているものと考えられる。除荷初期は reptation 量は最大ひずみ時の低い値のまま変わらないが、PBと同様に除荷後期は圧縮変形となるため、横方向への配向によって急激に増加する。

- (9) PB, PI とも繰り返し変形中の熱振動による reptation は架橋の有無にかかわらず不変であり, 分子鎖の平均自由行程が変化するような構造変化は生じていないものと推測される.

第6章

結論

本研究では、鎖状高分子における reptation ならびに架橋の効果について原子レベルから明らかにするために、メチレン基やメチン基を一粒子として扱う粗視化分子動力学法を用いて、ポリエチレン (PE) を中心に様々な繰り返し変形シミュレーションを行った。以下に、得られた結果を総括する。

第2章では、本研究で用いた解析手法の基礎について述べた。まず、分子動力学法の概要ならびに基礎方程式を示し、本研究で用いた数値積分法について説明した。次に、粒子間相互作用の評価に用いられるポテンシャルエネルギーについて述べ、PE、ポリブタジエン (PB)、ポリイソプレン (PI) のポテンシャル関数、および本研究で化学的架橋をモデル化した架橋ポテンシャルについて詳述した。さらに、計算の高速化手法について述べた。

第3章では、最も単純な分子構造である PE を対象に、分子鎖長の違いがヒステリシスに与える影響を検討するため、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ 、 $2000\text{CH}_2 \times 5$ 、 $5000\text{CH}_2 \times 2$ 、 $10000\text{CH}_2 \times 1$ と分子鎖長さ、本数は異なるが総粒子数が同じアモルファス構造を作成し、 $\varepsilon_{zz} = 1.0$ までの繰り返し変形を2サイクル与えるシミュレーションを行った。1サイクル目の繰り返し変形では $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系以外は応力上昇し、最も高い応力を示したのは $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系であった。 $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系は1サイクル目の応力上昇はわずかで、負荷を反転させると応力はすぐに0となった。2サイクル目では $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系は応力が常に0で流動変形していた。それ以外の系は2サイクル目も応力上昇したが、 $2000\text{CH}_2 \times 5$ の系は1サイクル目よりも著しく低下し、最大応力は $5000\text{CH}_2 \times 2 > 10000\text{CH}_2 \times 1 > 2000\text{CH}_2 \times 5$ の順となった。各粒子の移動ベクトルを、前後の粒子をつなぐベクトルとの内積をとって分子鎖方向の「reptation 量」として定義し、ひずみを与えた直後の構

造変化によるものと定常状態での熱振動によるものに分けて評価した。その結果、構造変化による reptation は引張時にのみ生じること、応力上昇した $5000\text{CH}_2 \times 2$ の系では引張初期にのみ構造変化の reptation が生じるのに対し、流動変形した $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系では引張後期でもその変化が生じていること、などを明らかにした。さらに分子鎖構造を直接観察し、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ 中の1本の分子鎖は端からすり抜けるような挙動を示し、除荷終了時は引張前と大きく形態が変わっていたのに対し、 $5000\text{CH}_2 \times 2$ 中の1本の分子鎖は、全体的な形状は変えないまま延伸しており、1サイクルの変形前後で構造に大きな変化を生じないことを明らかにした。

第4章では、架橋による応答変化について検討するため、前章の $10000\text{CH}_2 \times 1$ および $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系に対して、それぞれ架橋を1ヶ所または5ヶ所導入したシミュレーションを行った。 $10000\text{CH}_2 \times 1$ 、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ いずれにおいても、架橋を導入することで、引張時の応力上昇が急になった。架橋なしでは2サイクル目が流動変形していた $1000\text{CH}_2 \times 10$ の系は、架橋を5ヶ所導入した時に2サイクル目も1サイクル目と同様の応力上昇・ヒステリシスを生じた。ポテンシャル成分毎の応力変化を調べたところ、 $10000\text{CH}_2 \times 1$ の系に架橋を5ヶ所導入するという極めて「からみ点の多い」条件では、bond stretch が引張時に上昇した後、除荷時に元に戻らず引張時より高い値を示していることがわかった。このため $10000\text{CH}_2 \times 1$ に5ヶ所架橋を導入した系ではヒステリシスの面積が減少していた。架橋を5ヶ所導入した系の reptation 量は、 $10000\text{CH}_2 \times 1$ 、 $1000\text{CH}_2 \times 10$ いずれにおいても未架橋の時より低下していた。また、 $10000\text{CH}_2 \times 1$ に架橋を5ヶ所導入した系において、架橋点前後の分子鎖の結合長および二面角の分布を調べた結果、一方は *gauche* \rightleftharpoons *trans* 遷移による引張時の直線化 \rightarrow 除荷時の折りたたみの可逆的な変化を生じていたのに対し、他方は1サイクル目の引張で直線化した後戻らないことが示された。さらにこの分子鎖の変形を直接観察し、架橋点の存在によって分子鎖の reptation が阻止され、もともと存在したからみ点との間で引張時に bond stretch が延伸され、除荷時に元に戻らない部分を生じることを明らかにした。

第5章では他の鎖状高分子に関する検討として、二重結合を持つPB、二重結合と側鎖を持つPIについて10000粒子の分子鎖1本に周期境界をかけた条件で、(i)未架橋、(ii)5ヶ所架橋、(iii)50ヶ所架橋のそれぞれについて、 $\varepsilon_{zz} = 2.0$ までの片振り繰り返し変

形シミュレーションを行った。架橋未導入の場合、PBは引張初期にはほとんど応力上昇せず、ひずみ $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍から応力上昇が急になった。PEに比べ負荷反転時の応力低下が著しく、 $\varepsilon_{zz} = 1.4$ で0となり、以降は圧縮状態で $\varepsilon_{zz} = 0.0$ まで戻った。一方、PIは緩やかで直線的な応力上昇を示し、除荷時もPEやPBのような著しい応力低下はなく、引張時よりもわずかに低い値を示しながら $\varepsilon_{zz} = 0.0$ まで戻った。架橋を5ヶ所導入してもPB、PIともに未導入のそれとほとんど変わらなかった。架橋を50ヶ所導入した場合、PBはやはり引張時の応力上昇が急になったが、負荷反転時の応力低下は未架橋の場合とあまり変わらず大きなヒステリシスを描いた。PIでは $\varepsilon_{zz} > 1.0$ の引張後期から応力上昇がやや急になったが、除荷時に $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍から架橋未導入の系との差がなくなった。ポテンシャル成分毎の変化を見ると、PEとの大きな違いはPEでは常に0のtorsionが、PBでは引張時にわずかに圧縮、PIではわずかに引張応力を示すこと、この応力は除荷時に可逆的に0に戻ること、架橋による影響はこれらには生じないこと、などが挙げられる。構造変化による reptation はPB、PIともに架橋の有無による差は小さく、特にPBでは1サイクル目の引張時にはほぼ0で構造変化は生じていない。除荷後期には上述のように $\varepsilon_{zz} = 1.4$ 以降圧縮となったため横方向への配向による reptation の上昇が認められた。2サイクル目はこの増加した reptation 量が引張初期に急激に減少しており、これは圧縮により横方向に配向した分子鎖が元に戻ったことによるものと考えられる。 $\varepsilon_{zz} = 0.5$ 以降は1サイクル目と同様ほぼ0となり、除荷時はこの応答をトレースするような可逆的な変化を示した。PIでは、PEと同様に引張を開始した直後 ($\varepsilon_{zz} = 0.2$) において、構造変化による reptation 量がパルス状に増加しており、引張方向への配向を生じていることが示唆される。一方、この初期応答の後には単調に減少し、ひずみの増加とともに分子鎖が「動きにくく」なっているものと推測される。除荷時には引張時よりも低い値をとるのもPEと同様であるが、PBと同様に除荷後期は圧縮変形となるため急激に増加した。また、PB、PIともに熱振動による reptation 量は繰り返し変形中変わらず、PEと違って平均自由行程が変わるような構造変化は生じていないことがわかった。

高分子のダイナミクスはエントロピーの寄与が重要と考えられており、本研究で示した現象およびメカニズムは、時間スケールの大きな隔たりがあることは否めない。し

かしながら，本研究で行ってきたような検討をより長時間側で進めていくことで，エントロピーベースの挙動とエンタルピーベースの間のギャップを埋めることができるものと期待している．

参 考 文 献

- [1] Mullins, L., “Thixotropic Behavior of Carbon Black in Rubber” , *Rubber Chemistry and Technology* , **12**, (1987), 79-91.
- [2] Payne, A. R. and Whittaker, R. E., “Low strain dynamic properties of filled rubbers” *Rubber Chemistry and Technology*, **44**, (1971), 440-470.
- [3] Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, (1980), Wiley
- [4] Lapp, A., Daoud, M., Jannink, G. and Farago, B., “Dynamics of cross-linked polymers”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172**, (1994), 862-867.
- [5] Kuhn, W., *Colloid & Polymer Science*, **76**, (1936), 258-271.
- [6] Hubert, M. James. and Eugene Guth., “Theory of the Elastic Properties of Rubber”, *Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 455-481.
- [7] Paul, J. Flory. and John, Rehner., “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity”, *Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 512-520.
- [8] Paul, J. Flory. and John, Rehner., “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling”, *Journal of Chemical Physics*, **11**, (1943), 521-526.
- [9] Edwards, S. F. and Freed, K. F., “Cross linkage problems of polymers I. The method of second quantization applied to the cross linkage problem of polymers”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **3**, (1970), 739-749.
- [10] Edwards, S. F. and Freed, K. F., “Cross linkage problems of polymers II. Dilute cross linked systems of polymers”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **3**, (1970), 750-759.

- [11] Edwards, S. F. and Freed, K. F., “Cross linkage problem of polymers III. Dense cross linked system of polymers”, *Polymer*, **3**, (1970), 760-768.
- [12] 富田佳宏, “ガラス状ポリマーの分子鎖網目理論による構成式と変形挙動のシミュレーション”, *塑性と加工*, **37-424**, (2001), 485-491.
- [13] Kuhn, W. and Grun, F., *Kolloidzeitschrift*, **101**, (1942), 248-271
- [14] Tomita, Y., Adachi, T. and Tanaka, S., “Modelling and application of constitutive equation for glassy polymer based on nonaffine network theory”, *European journal of mechanics. A. Solids*, **16**, (1997), 745-755.
- [15] Gennes, P. G., “Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles”, *Journal of Chemical Physics*, **55**, (1971), 572-579.
- [16] Bergstrom, J. S. and Boyce, M. C., “Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **46-5**, (1998), 931-954.
- [17] 東圭佑, 内藤正登, 富田佳宏, “ゴムのひずみ速度依存性構成式とカーボンブラック充填ゴムの変形挙動シミュレーション”, *日本機械学会論文集*, **A73-729**, (2007), 558-566.
- [18] 土井正男, 小貴明, *高分子物理・相転移ダイナミクス*, (1992), 岩波
- [19] Doi, M. and Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics*, (1986), Oxford University Press
- [20] Cloizeaux, J. des, “Double Reptation vs. Simple Reptation in Polymer Melts”, *Europhysics Letter*, **5**, (1988), 437-442.
- [21] Marruchi, G., “Dynamics of entanglements: A nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **62**, (1996), 279-289.

- [22] Larson, R. G., “Combinatorial Rheology of Branched Polymer Melts”, *Macromolecules*, **34**, (2001), 4556-4571.
- [23] McLeish, T. C. B. and Larson, R. G., “Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer”, *Journal of Rheology*, **42**, (1998), 81-110.
- [24] Ball, R.C., Doi, M., Edwards, S. F. and Warnes, M., “Elasticity of entangled networks”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **22**, (1981), 1010-1018.
- [25] Hua, C. C. and Schieber, J., “Segment connectivity, chain-length breathing, segmental stretch, and constraint release in reptation models. I. Theory and single-step strain predictions”, *Journal of Chemical Physics*, **109**, (1998), 10018-10027.
- [26] Alexei, E. Likhtman., “Cross linkage problem of polymers III. Dense cross linked system of polymers”, *Macromolecules*, **14**, (2005), 6128-6139.
- [27] Gao, J. and Weiner, J. H., “Computer Simulation of Viscoelasticity in Polymer Melts”, *Macromolecules*, **25**, (1992), 1348-1356.
- [28] Gao, J. and Weiner, J. H., “Contribution of covalent bond force to pressure in polymer melts”, *Journal of Chemical Physics*, **91**, (1989), 3168-3173.
- [29] Mckechnie, J. I., Haward, R. N., Brown, D. and Clarke, J. H. R., “Effects of Chain Configurational Properties on the Stress-Strain Behavior of Glassy Linear Polymers”, *Macromolecules*, **26**, (1993), 198-202.
- [30] Clarke, J. H. R. and Brown, D., “Molecular Dynamics Modelling of Polymer Materials”, *Molecular Simulation*, **3**, (1989), 27-47.
- [31] Yamamoto, T., “Interphases and Mesophases in Polymer”, Crystallization III, (Allegra, G., ed.), *Advances in Polymer Science*, **191**, (2005), 37-85.

- [32] Takeuchi, H. and Roe, R. J., “Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. I. Dynamics above the glass transition ”, *Journal of Chemical Physics*, **94**, (1991), 7958.
- [33] Monica, Bulacu., *Molecular Dynamics Studies of Entangled Polymer Chains*, (2008), University Library of Groningen Press.
- [34] Ananyo, Bandyopadhyay, Pavan, K. Valavala, Thomas, C. Clancy, Kristopher, E. Wise. and Gregory M. Odegard., “Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties”, *Polymer*, **52**, (2011), 2445-2452.
- [35] Ying, Li, Martin, Kroger. and Wing, Kam, Liu., “Primitive chain network study on uncrosslinked and crosslinked cis-polyisoprene polymers”, *Polymer*, **52**, (2011), 5867-5878.
- [36] Hans Christian Öttinger., “Coarse-graining of wormlike polymer chains for substantiating reptation”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **120**, (2004), 207-213.
- [37] 屋代如月, 内藤正登, 皆川康久, 富田佳宏, “非晶性高分子材料のヒステリシスに関する分子動力学的研究”, *日本機械学会論文集*, **A72**, (2006), 277-284.
- [38] Yashiro, K., Naito, M., Minagawa, Y. and Tomita, Y., “On the Hysteresis of Polyethylene and Polybutadiene: A Molecular Dynamics Study”, *Proceeding of ICCES2005*, Advances in Computational and Experimental Engineering and Science, CDROM
- [39] 福田晃司, 神戸大学大学院工学研究科修士論文, (2011).
- [40] Lennard-Jones, J. E., *Proceedings of the Royal Society*, London, ser, **A106**, (1924), 463.

- [41] Morse, P. M., “Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels”, *Physical Review*, **34**, (1929), 57-64.
- [42] Rigby, D., Ree, R. J., “Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition”, *Journal of Chemical Physics*, **87**, (1987), 7285-7292.
- [43] 桑島聖, 野間裕之, 逢坂俊郎, 非晶高分子の MD 計算用力場パラメータについて II: ポリオレフィン, 第4回計算化学シンポジウム, 東京 (1994), 53-56.
- [44] Richard H. Gee, Richard H. Boyd, “Conformational dynamics in bulk polyethylene: A molecular dynamics simulation study”, *Journal of Chemical Physics*, **101**-1, (1994), 788-797.
- [45] Kikuchi, H., Kuwajima, S., Fukuda, M. and Okui, N., *JCPE.J*, Vol.12, (2000)
- [46] 上田顯, コンピューターシミュレーション, (1990), 朝倉書店.

関連学術講演

学術講演

- ▷ 谷口誠典，福田晃司，屋代如月，高分子材料の架橋による力学応答変化：分子動力学法による検討，第15回分子動力学シンポジウム，札幌コンベンションセンター，(2010.5)
- ▷ 谷口誠典，屋代如月，鎖状高分子の架橋による内部分子鎖構造変化：分子動力学法による検討，第1回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム(第16回分子動力学シンポジウム)，大阪大学コンベンションセンター，(2011.5)
- ▷ 谷口誠典，屋代如月，架橋条件の違いによる鎖状高分子のヒステリシス変化：分子動力学法による検討，日本機械学会第24回計算力学講演会(CMD2011)，岡山大学，(2011.10)

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

謝 辞

本研究を遂行するにあたり，直接御指導を頂いたのみならず，日頃の研究生活に対して幅広い視点から御助言・御協力頂きました屋代如月准教授に深甚な感謝の意を表します．また，研究報告会などにおいて様々な御助言を賜りました田中克志教授に心より感謝致します．研究を進める上で貴重な御助言を頂いた内藤正登氏（住友ゴム工業株式会社）をはじめ，住友ゴム工業株式会社の諸氏に厚く御礼申し上げます．同じ研究グループとして有益な討論と数々のご指摘を頂きました福田晃司氏（現三菱重工業株式会社）に深く感謝致します．日々の研究活動において，励まし合い，時には刺激し合った同期の小楠貴治氏，工藤修平氏，河内一宏氏，高柳哲平氏，田仲稔氏，永井和広氏，中谷峻氏，中山隆史氏，山口明宏氏に感謝致します．また，今日に至るまで数々のご支援とご協力を頂いた，表面・界面工学研究室諸氏ならびに固体力学研究室諸氏にも，ここに記すことで感謝の意を表します．最後に，六年間の大学生活において，精神的にも経済的にも多大なる援助と理解を頂いた父母に敬意と感謝の意を表します．

平成 24 年 2 月

谷口 誠典