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*

屋代 如月^{*1}, 内藤 正登^{*2}
皆川 康久^{*3}, 富田 佳宏^{*4}

A Molecular Dynamics Study on Hysteresis of Amorphous Polymers

Kisaragi YASHIRO^{*5}, Masato NAITO,
Yasuhisa MINAGAWA and Yoshihiro TOMITA^{*5} Faculty of Engineering, Kobe University,
1-1 Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo, 657-8501 Japan

For a new insight on the mechanism of hysteresis of polymers, several molecular dynamics simulations are conducted on an amorphous polyethylene under cyclic deformation. Each role of the bond stretch, bending, torsion and van der Waals is investigated in detail, revealing that the bond stretch and van der Waals dominate the hysteresis in the cyclic deformation. In the 1st cycle, or the “pre-stretching”, the *trans* nodes increase to orient the molecular chains in loading direction. However, the *trans* $\Rightarrow$ *gauche* transition takes place during the unloading, resulting in the “curled” chain structure which has more *gauche* nodes than the initial configuration. In the 2nd cycle up to the maximum strain of the 1st cycle, the *gauche* $\Leftrightarrow$ *trans* change occurs in the “pseudo reversible” manner among the *gauche* nodes introduced in the 1st cycle. When the polyethylene is elongated in the 2nd cycle beyond the maximum strain, the dihedral nodes with high torsional energy, which are not in the *trans* nor *gauche* angles, decrease to lead the increase of *trans* nodes. This suggests that the overloading orients the entangled chains in loading axis, resulting in the dissociation of the chain entanglements.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Polymer, Rubber, Hysteresis, Mullins Effect

1. 緒 言

ゴムに特徴的な機械的性質として“Mullins 効果⁽¹⁾”がある。ゴムを伸び $\alpha_m = L/L_0$ (L_0, L はそれぞれ引張前と引張後のゴム長さ) まで引っ張った後、除荷する(予備伸張するという)。予備伸張されたゴムを再度引っ張ると、応力-ひずみ曲線は予備伸張時のそれとは一致せず低い応力を示す(図1)。一方、伸び α_m を超えてさらに引っ張ると、本来描くべき曲線に一致し、次の引っ張り時にはその伸びまで低い応力-ひずみ曲線を描く。この効果は、純ゴムにはほとんど見られず、加硫処理によりカーボンブラック(CB)が充填されたゴムにおいて顕著となる。Mullins 効果の発現メカニズムとして、充填粒子間の分子鎖の切断⁽²⁾⁽³⁾、充填粒子/ゴム界面の剥離⁽⁴⁾、分子鎖の滑りに伴う架橋点数変化と周囲の分子鎖間の摩擦⁽⁵⁾、数珠状に連なったCBの切断⁽⁶⁾など様々なメカニズムが考えられている。しかしながら、いずれも現象論的アプローチによるも

Fig. 1 Schematic of the Mullins effect.

のであり、ゴム内部で生じている現象を真に反映させたモデルがいずれか、現時点では実験的手法により検証するすべがない。さらには、Mullins 効果を議論する前に、ゴムのヒステリシスそのものについて、十分に解明されているとはいえない。Voigt モデルおよび Maxwell モデルといった粘弾性挙動を考慮するモデル⁽⁷⁾の組み合わせでゴムのヒステリシスを表現できることは知られているが、粘弾性をもたらす内部の分子鎖挙動については十分な検証がなされていないように思

* 原稿受付 2005 年 6 月 17 日.

^{*1} 正員, 神戸大学工学部 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1).

^{*2} 正員, SRI 研究開発(株) (〒651-0071 神戸市中央区筒井町2-1-1).

^{*3} SRI 研究開発(株).

^{*4} 正員, 神戸大学大学院自然科学研究科.

E-mail: yashiro@mech.kobe-u.ac.jp

われる。

著者らのグループでは、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⁽⁸⁾、および、周囲の分子鎖との摩擦によって生じる粘性抵抗を考慮する reputation モデル⁽⁹⁾によって表現した粘弾性構成式を用いて、均質化法を用いた有限要素シミュレーションを行い、CB 充填ゴムのヒステリシスに及ぼす架橋点数変化や粘弾性の効果を詳細に検討してきた⁽¹⁰⁾。しかしながら、先述のように現象論的アプローチでは、ゴムのヒステリシスを再現できても内部で生じているメカニズムを解明することはできない。提案したモデルに対して確たるバックボーンを得るためには分子論的アプローチが必須である。そこで本論文では、著者らのグループでこれまで行ってきた非晶性高分子の分子動力学シミュレーション^{(11)~(13)}を援用し、ヒステリシスを生じる分子鎖メカニズムに迫る。

ゴム (エラストマー) に関する分子動力学シミュレーションとして、ポリブタジエン^{(14)~(16)}、ポリイソプレン^{(17)~(19)}、ポリイソブチレン⁽²⁰⁾を対象とした研究があるが、本論文ではゴム分子鎖ではなく最も単純な高分子であるポリエチレンを対象とする。微視的メカニズムの素過程を抽出するには、最初から実現象に近づけたモデルを用いるよりも、簡略化したモデルを用いる方が都合がよい。2重結合のないポリエチレンの挙動を調べることで、ゴム分子鎖のシミュレーションを行う際に、2重結合部分の果たす役割などを明らかにできると考える。

2. シミュレーション条件

水素原子は陽に扱わずにメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) を 1 粒子として扱う United Atom Model を用いる。粗視化した粒子に対する分子鎖内ボンド結合ならびに分子鎖間 van der Waals 相互作用は、桑島ら⁽²¹⁾に従い以下のポテンシャル関数および表 1 に示すパラメータを用いた。詳細については前報⁽¹¹⁾を参照されたい。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}}(r) + E_{\text{be}}(\theta) + E_{\text{to}}(\phi) + E_{\text{vw}}(\bar{r}) \quad (1)$$

$$E_{\text{bs}}(r) = \sum \{k_r(r - r_0)^2\} \quad (2)$$

$$E_{\text{be}}(\theta) = \sum \{k_\theta(\theta - \theta_0)^2\} \quad (3)$$

$$E_{\text{to}}(\phi) = \sum \{V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi\} \quad (4)$$

$$E_{\text{vw}}(\bar{r}) = \sum \{A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6}\} \quad (5)$$

20 nm×20 nm×20 nm の立方体セル中に、前報⁽¹¹⁾と同様に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。ここで、平均分子鎖長を 300、標準偏差を 50 に

Table 1 Potential parameters for polyethylene.

r_0	0.1533	(nm)
k_r	1.373×10^5	(kJ/(mol·nm ²))
θ_0	113.3	(deg)
k_θ	374.7	(kJ/(mol·rad ²))
V_1	3.935	(kJ/mol)
V_2	2.177	(kJ/mol)
V_3	7.786	(kJ/mol)
A	2.972×10^{19}	(kJ/mol·nm ¹²)
C	6.907×10^9	(kJ/mol·nm ⁶)

Fig. 2 Distribution in molecular mass.

設定し、分子鎖長の分布が正規分布となるように分子鎖成長をコントロールした。図 2 に作成した分子鎖構造の分子量分布を示す。なお、ここではメチレン粒子数を分子量 M としている。総分子鎖数は 926、メチレン粒子総数は 277,337 である。作成した初期構造について、セル端面より 1 nm 以内の粒子の運動を、壁面内に拘束する境界条件 (模式図 3) の下で 1000 fs の分子動力学計算を行って構造緩和させた。分子動力学における積分の時間ステップは 0.1 fs である。温度は 300 K とし、速度スケールにより制御した。

その後、セルの上下方向に引張りひずみを与えるシミュレーションを行った。まず、1 サイクル目として $\epsilon_{zz} = 0.5$ まで一定ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{zz} = 1.0 \times 10^{11}/\text{s}$ で引張り、同一ひずみ速度で除荷するシミュレーションを行った。ここで、ひずみは初期緩和計算後のセル長さを基準とする工学ひずみである。粒子の z 座標を $z = z \times (1 + \epsilon_{zz} + \Delta\epsilon_{zz}) / (1 + \epsilon_{zz})$ と毎ステップスケールすることによりひずみを与える。ここで、 $\Delta\epsilon_{zz} = 1.0 \times 10^{-5}$ である。1 サイクルの変形の後、(1) $\epsilon_{zz} = 0.5$, (2) $\epsilon_{zz} = 0.3$, (3) $\epsilon_{zz} = 0.8$, の 3 つの最大ひずみまで引張り/除荷する 2 サイクル目のシミュレーションをそれぞれ行った。ひずみ速度はいずれも 1 サイクル目と同じである。なお、本ポテンシヤ

Fig. 3 Wall boundary and loading direction.

ルを用いた引張シミュレーション^{(11)~(13)}ではひずみ $\epsilon = 0.02$ 程度で非弾性変形を生じており、上記の最大ひずみはいずれもそれに比べて十分大きい。全てのシミュレーションにおいて温度は 300 K とし、速度スケールリングにより制御した。

3. 1 サイクル目のヒステリシス

3.1 応力-ひずみ関係 1 サイクル目の変形シミュレーションにより得られた応力-ひずみ曲線を図 4 に示す。図には引張方向の応力 σ_{zz} だけでなく、横方向の応力 σ_{xx} および σ_{yy} もあわせて示している。応力は、図 5 に模式的に示すように、可動部分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、可動部分の体積で除すことにより評価した。設定した密度 0.85g/cm^3 では、基準状態において $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy} \approx \sigma_{zz} \approx 150\text{ MPa}$ の静水圧圧縮状態である。ひずみの増加とともに引張方向応力は非線形に増加する。ここで、壁面境界により Poisson 収縮を拘束しているため、横方向にも引張りが生じ応力が増加している。なお、初期圧縮応力ならびに横方向の変形拘束が以降の議論に影響を及ぼさないことは、本研究の後に行ったポリエチレンとポリブタジエンのシミュレーションで確認している⁽²²⁾。ひずみ 0.5 において、ひずみ増分 $\Delta\epsilon_{zz}$ を負にすると極めて短時間（ $\sim 50\text{ fs}$ ）に応力が約 100 MPa から約 45 MPa まで減少した。横方向の応力も変位の反転時に急激に減少するが、その幅は小さく、除荷時の応力-ひずみ曲線は σ_{xx} および σ_{yy} の方が σ_{zz} より高い応力を示す。また、 $\epsilon_{zz} = 0$ まで戻した際に、横方向応力は初期状態とほぼ同じ値となったのに対し、負荷方向の応力は -206 MPa と初期状態より大きな圧縮応力を示している。ただし、この

Fig. 4 Stress-strain curves (1st cycle).

Fig. 5 Evaluation of stress on the simulation cell.

応力は $\epsilon_{zz} = 0$ で保持した場合のものではなく、動的な除荷過程で $\epsilon_{zz} = 0$ に達した瞬間における値である。

3.2 ポテンシャル成分毎の評価 原子に作用する力は式 (1) の空間微分から得られるので、応力を評価する際、式 (2)~(5) から bond stretch(結合長), bending(結合角), torsion(二面角) および van der Waals の寄与を明らかにすることができる。なお、本論文ではポテンシャル成分そのものは bending, torsion などの英語で表すものとし、結合角 θ や二面角 ϕ などのボンドの形状を表す場合は日本語を用いるものとする。図 6 は σ_{zz} の変化を、ポテンシャル成分の寄与毎に分離して示したものである。図 4 のヒステリシスのほとんどは bond stretch が担っていることがわかる。次に大きく寄与しているのは van der Waals である。van der Waals の寄与は引張によって零に漸近しており、ヒステリシスには圧縮としてのみ寄与することがわかる。bending は負荷時および除荷時にそれぞれわずかに一定の正および負の応力を担い、bond stretch と同様に負荷反転時に急速な減少を示している。torsion は変形中常にほぼ零であり、系の応力変

Fig. 6 Components of the tensile stress of bond stretch, bending, torsion and van der Waals.

化に寄与しない。

3.3 二面角変化 1 サイクル変形中のすべての二面角 ϕ の変化を調べ、最安定角 (180° , *trans* 点) と準安定角 ($\pm 67.5^\circ$, *gauche* 点) にあるノード数の変化を調べた。図 7 は、横軸に時間、縦軸に初期構造におけるノード数 N_0 からの変化量 $N - N_0$ をとって示したものである。二面角は $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ の範囲で評価し、 $160^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ のものを *trans* ノード、 $47.5^\circ \leq \phi \leq 87.5^\circ$ のものを *gauche* ノード、そのほかのものを高いエネルギーを持つノード (以下では *high energy* ノードと称する) としている。 $t = 0 \sim 5000$ fs が負荷過程、 $t = 5000 \sim 10000$ fs が除荷過程に対応する。引張初期には、*high energy* ノードが急減し、それに対応して *gauche* 点が増加しており、引っ張りを駆動力として内部が構造緩和をされたことを示している。一方、応力-ひずみの勾配が緩やかになる $\varepsilon_{zz} = 0.15$ ($t = 1500$ fs) 近傍で、*gauche* ノードの増加、*high energy* ノードの減少が止まり、以降は *gauche* ノードが減少している。*trans* ノードは最大ひずみまで単調に増加しており、引張過程において直線状の部分が増えていることを示唆している。

$t = 5000$ fs でひずみ増分 $\Delta\varepsilon_{zz}$ が反転されると、*trans* ノードが急減し、それに対応して *gauche* ノードが急増する。すなわち、除荷過程において *trans* $\Rightarrow$ *gauche* 遷移が生じ、分子鎖に多数の折れ曲がりが入り込んでいる。 $t = 10000$ fs すなわち $\varepsilon_{zz} = 0.0$ まで戻った時点で、初期構造よりも *gauche* ノードが多く、*trans* ノードが少ない状態になっている。すなわち、1 サイクル変形後の構造は、初期構造よりも分子鎖の“たるみ”が多い構造となっていることが示唆される。

Fig. 7 Change in the number of *trans*, *gauche* and high torsional energy nodes (1st cycle).

Fig. 8 Stress-strain curves (2nd cycle).

4. 2 サイクル目のヒステリシス

4.1 応力-ひずみ関係 2 サイクル目の応力-ひずみ曲線を図 8 に示す。再負荷時の経路はほぼ 1 サイクル目のそれと一致する。1 サイクル目と同じ最大ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.5$ までの引張・除荷の場合、ほぼ 1 サイクル目と同一のヒステリシスを示す。特に、除荷過程はほとんど同じ経路をたどる。 $\varepsilon_{zz} = 0.3$ までの引張・除荷の場合、変位反転時に応力は急減するが、1 サイクル目の除荷経路までは低下しない。このため、1 サイクルとは異なった除荷経路を描くが、 $\varepsilon_{zz} < 0.15$ では 1 サイクル目のそれに一致する。 $\varepsilon_{zz} = 0.8$ までの引張・除荷では、やはり変位反転時に応力が急減した後、1 サイクル目の除荷経路より低い応力を示しながら 0 に漸近し、応力がほぼ 0 となる点で 1 サイクル目の除荷経路とほぼ一致した。

Fig. 9 Tensile stress of bond stretch (2nd cycle).

4.2 ポテンシャル成分毎の評価 前節と同様、ポテンシャル毎の応力変化を2サイクル目について調べた。図9にbond stretchによる応力寄与、図10にvan der Waalsによる応力寄与を示す。bending, torsionについてはいずれも1サイクル目とほとんど違いがないため省略する。再負荷時、bond stretchは1サイクル目よりわずかに低い応力を示している。一方、van der Waalsは1サイクル目より上側（低圧縮応力）の経路をたどる。これらを足し合わせると、結果として、図8のように応力は1サイクル目とほぼ同一となる。再負荷時にbond stretchの応力が低下し、van der Waalsの応力が低圧縮側にシフトした理由については後で考察する。同一ひずみの繰り返しの場合 ($\varepsilon_{zz} = 0.5$)、除荷曲線はbond stretch, van der Waalsともほとんど同じ経路をたどっていることがわかる。また、最大ひずみを変化させた場合のbond stretch, van der Waalsのヒステリシスの変化は図8と一致している。

4.3 二面角変化 2サイクル変形中における *trans*, *gauche* および high energy ノード数の変化を図11に示す。図7と同じように初期状態におけるノード数 N_0 からの変化で表しており、 $t = 10000$ fsにおけるノード数が1サイクル終了後の値である。ひずみ $\varepsilon_{zz} = 0.3, 0.5, 0.8$ における変位反転はそれぞれ $t = 13000$ fs, 15000 fs, 18000 fs の点に対応する。なお、*trans* および *gauche* のグラフは横軸のスケールが同一であるが、high energy ノードについては2倍に拡大して表示している。再負荷時、いずれも *gauche* ノードが減少し *trans* ノードが増加しており、*gauche* $\Rightarrow$ *trans* 遷移が生じて直線状部分が增加していることが示唆される。再負荷初期を詳細に観察すると、*gauche* ノードの減少に対して、*trans* ノードの増加割合の方が大きい。このとき、high energy ノードが減少していることから、

Fig. 10 Tensile stress of van der Waals (2nd cycle).

Fig. 11 Change in the number of *trans*, *gauche* and high torsional energy nodes (2nd cycle).

引張による構造変化が少しではあるが生じていることがわかる。変位を反転すると *trans* $\Rightarrow$ *gauche* 遷移を生じ、増加した *trans* ノード数、減少した *gauche* ノード数はいずれも1サイクル終了後とほぼ同じ値に戻る。最大ひずみ 0.3 および 0.5 の変形では、high energy

ノードも再負荷時に増加・変位反転で減少し、ほぼ元の値に戻る。このことから、1 サイクル目のひずみを超えない範囲での繰り返し変形では、1 サイクル目に導入された分子鎖構造の中で、*gauche* ⇌ *trans* 遷移が“見かけ上”可逆的に生じていることが示唆される。一方、最大ひずみ 0.8 の場合、 $t = 15000$ fs を超えて引張を継続しているにもかかわらず、 $t = 15000 \sim 18000$ fs において high energy ノードが減少する。このとき、*trans* ノードは $\epsilon_{zz} = 0.5$ までと変わらず増加しているのに対し、*gauche* ノードの減少割合は低下している。これは、1 サイクル目に導入された分子鎖の“たるみ”が伸びきり、 $\epsilon_{zz} = 0.5 \sim 0.8$ の引っ張りによって、high energy ノードから *trans* ノードへの構造変化を生じたことを示している。なお、high energy ノードは、分子鎖が絡み合って変形しにくい部分と考えることができる。 $\epsilon_{zz} = 0.3, 0.5$ の変形における high energy ノードの増加・減少は、1 サイクル目に導入された構造における絡み点近傍のノードを反映しているものと考えられる。すなわち、ひずみの増加とともに、変形しにくい絡み点近傍の二面角が *trans*, *gauche* 点以外の角度を取らざるを得ず、high energy ノードが増加するが、絡み点近傍の構造変化を生じる前に除荷されることにより high energy ノードは解消される。一方、 $\epsilon_{zz} = 0.8$ の変形では、これらのノードが減少し *trans* ノードに変化しているので、過負荷によって絡み点の構造変化もしくは絡み点が解消したことを示唆している。

5. 考 察

5.1 bond stretch のヒステリシス 引張変形を与えるときまず bond stretch と bending が応力増加を担い、限界に達すると二面角の回転による非弾性変形を生じる⁽¹¹⁾。引張→除荷における変位反転時の bond stretch および bending の急減は、弾性変形に相当するこれらのノードの緩和によるものである。図 8 および図 9 において、変位反転時の応力急減がほぼ等しいことも、これらが弾性変形であることを意味する。

引張・除荷時の bond stretch の応力曲線は、引張方向に平行なボンド数で説明される。図 12 は、引張軸となす角度が 20° 以下のボンド数の変化を、初期状態からの変化量 $N - N_0$ で示したものである。引張時には *trans* ノードが増えて直線状部分が増加することはすでに述べたが、図からわかるように、これが分子鎖の引張方向への配向に対応しており、引張軸に平行なボンドの数が增える。このため、bond stretch の担う応力が増加する。1 サイクル終了時は、先述したように

Fig. 12 Change in number of bonds oriented in tensile axis.

初期状態より分子鎖が“たるむ”ため、初期状態より引張軸に平行なボンド数が減少する。このため、2 サイクル目の引張において、同一ひずみで bond stretch が担う応力が減少する。図 13 に 1 サイクル目の変形における、1 本の分子鎖の引張→除荷時の変化の例を示す。図中には着目している分子鎖粒子のカットオフ半径内に存在する他の分子鎖の粒子も合わせて表示している。除荷後の分子鎖は変形前の形状に近いものとなるが、矢印で示したように折れ曲がった部分が多数導入されている。なお、図 12 において、同一ひずみ範囲内での繰り返し ($\epsilon_{zz} = 0.3, 0.5$) では、1 サイクル終了時と 2 サイクル終了時の平行ボンド数がほぼ同じなのに対し、 $\epsilon_{zz} = 0.8$ の変形ではさらに減少している。したがって、次のサイクルでは bond stretch の担う応力が減少するものと予想される。

5.2 van der Waals のヒステリシス van der Waals のヒステリシスを明らかにするため、各粒子を中心にカットオフ半径 ($r_{\text{cut}} = 0.8$ nm) 内にある近接粒子数を調べ、粒子質量の合計をカットオフ球体積で除すことにより局所密度 ρ^α を求めた。図 14 は最大ひずみ 0.5 までの 2 サイクルにおける局所密度の平均値 ($\bar{\rho}^\alpha$) の変化である。なお、 $\epsilon_{zz} = 0.0$ で設定密度 0.85 g/cm^3 と一致しないのは壁面近傍の低密度部分による。図より、除荷時は引張時よりも高密度となっていることがわかる。これは、引張時の密度減少に対して、除荷時の密度増加に対する van der Waals の緩和が遅れるためである。事実、ひずみ速度を大きくすると van der Waals のヒステリシスが圧縮側に大きくなることを別のシミュレーションにより確認している。van der Waals を完全に緩和しながら行う静的な変形

Fig. 13 Snapshots of a molecular chain under the 1st cycle.

Fig. 14 Change in the average local density.

Fig. 15 Distribution in the local density.

においては、このヒステリシスはなくなるものと推測される。

このように、1サイクル目の van der Waals のヒステリシスは平均局所密度の変化により説明されるが、図 10 において 2 サイクル目の van der Waals の応力が低圧縮側の経路を通った理由については図 14 では説明できない。図 15 に示すように、1 サイクル引張、1 サイクル除荷時、2 サイクル引張時の $\epsilon_{zz} = 0.25$ における局所密度の分布を比較しても、1 サイクル引張と 2 サイクル引張の分布には大きな違いはなく、むしろ平均密度近傍のノードの割合が増加していることから、1 サイクル目より 2 サイクル目において、圧縮応力が大きくなる経路をとることになり矛盾する。これは、1 サイクル目の変形により“たるんだ”分子鎖構造となり、同一密度であっても膨張に対する抵抗が小さくなったためと考えられる。なお、2 サイクル目の変

形の局所密度分布は最大ひずみ $\epsilon_{zz} = 0.3, 0.5, 0.8$ いずれもほとんど同一であった。しかしながら、図 12 で述べたように、 $\epsilon_{zz} = 0.8$ の過負荷を受けたものは、より“たるんだ”分子鎖が増えているものと推測される。したがって、van der Waals のヒステリシスもより低圧縮応力側を示すものと思われる。このような効果を明らかにするためには、局所密度だけでなく分子鎖の“たるみ”を表す物理量を明らかにする必要がある。これについては今後の検討課題としたい。

6. 結 言

非晶性高分子のヒステリシスについて分子レベルから明らかにするため、アモルファスポリエチレン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) ヒステリシスにおける bond stretch, bending,

torsionそして分子鎖間 van der Waals 相互作用の果たす役割を調べ、bond stretch と van der Waals がヒステリシスを決定していることを明らかにした。

- (2) 1 サイクル目の引張では *trans* ノードが増加して直線状部分が増えるが、除荷過程において *trans*⇒*gauche* 遷移が生じ、初期状態よりも *gauche* ノードが多く *trans* ノードが少ない“たるんだ”分子鎖構造になる。
- (3) 1 サイクル目のひずみを超えない範囲での繰り返し変形では、(2) で導入された分子鎖構造の中で *gauche*⇌*trans* 遷移が可逆的に生じている。
- (4) 2 サイクル目の変形が 1 サイクル目のひずみを超える場合、(2) で導入された“たるんだ”分子鎖が伸びきり、*gauche*, *trans* のいずれでもないエネルギーの高い二面角が *trans* ノードへ構造変化する。
- (5) (4) のエネルギーの高い二面角は、分子鎖が絡み合って変形しにくい部分であり、2 サイクル目の過負荷によって絡み点近傍の分子鎖が引張方向へ配向し、絡み点が解消されたことを示唆している。

本研究により、ヒステリシスを生じる分子鎖の“たるみ”，すなわち変形を担う絡み点間の分子鎖について、重要な知見が得られたものと考えられる。しかしながら、複雑に発展する絡み点のメカニズムを特定するのは容易ではない。今後、分子量やひずみ速度を変えたシミュレーション，ならびにゴム分子鎖のシミュレーションを行うことにより、ヒステリシスと絡み点の関係が明らかになるものと期待される。

最後に、本研究の一部は平成 16 年度科学研究費補助金特定領域研究および若手研究 B の援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) Mullins, L., *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 281 (1948)
- (2) Bueche, F., *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 493(1961).
- (3) Bueche, F., *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 259(1965).
- (4) O'Brien, J., Cashell, E., Wardell, G. E. and McBrierty, V. J., *Macromolecules*, **9**, 653(1976).
- (5) Dannenberg, E. M., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410(1975).
- (6) Payne, A. R. and Whittaker, R. E., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
- (7) 村上謙吉, やさしいレオロジー, 産業図書 (1993).
- (8) Tomita, Y., Adachi, T. and Tanaka, S., *Eur. J. Mech., A/Solids*, **16**, 745(1997).
- (9) Gennes, P. G., *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
- (10) Tomita, Y. Lu, W., Naito, M. and Furutani, Y., *Int. J. Mech. Sci.*, submitted.
- (11) 屋代・伊藤・富田, 材料, Vol.53, No.1, 114 (2003).
- (12) Yashiro, K. Ito, T. and Tomita, Y. *Int. J. Mech. Sci.*, **45**, 1863 (2004).
- (13) 屋代・伊藤・富田, 機論, **A70**, 696 (2004).
- (14) Smith, G. D., Paul, W., Monkenbusch, M. and Richter, D., *Chem. Phys.*, **261**, 61(2000).
- (15) Gee, R. H., Henderson, D. and Wasan D. T., *J. Coll. Inter. Sci.*, **232**, 39(2000).
- (16) Okada, O. and Furuya, H., *Polymer*, **43**, 971(2002).
- (17) Alvarez, F., Arbe, A. and Colmenero, J., *Chem. Phys.*, **261**, 47(2000)
- (18) Kikuchi, H., Kuwajima, S. and Fukuda, M., *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 466(2002).
- (19) Alvarez, F., Arbe, A., Colmenero, J., Zorn, R. and Richter, D., *Comp. Mater. Sci.*, **25**, 596(2002).
- (20) Karatasos, K. Saija, F. and Rychkaert, J. P., *Physica B*, **301**, 119(2001).
- (21) 桑島・野間・逢坂, 第 4 回計算化学シンポジウム, (1994), 53.
- (22) K. Yashiro, M. Naito, Y. Minagawa and Y. Tomita, *Proc. ICCES'05*, (2005), in press.