

# MD シミュレーションによる ネットワークポリマーのゴム弾性

佐々木裕

東亜合成

March 20, 2018

# はじめに

# 高分子材料への期待

地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 削減への一つの主要なアイテムとして、  
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽量化」  
が提唱されている。

## 高分子材料への期待

- ▶ 現行の鉄鋼主体 ⇒ 高分子材料を含むマルチマテリアル化
- ▶ 高分子材料によるマルチマテリアル化のポイント
  - ▶ 高い比強度の有効利用
  - ▶ 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
    - ▶ 「接着接合」への高分子の利用
    - ▶ 「柔らかさを生かした弾性接着接合」への期待
  - ▶ 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）

# 破壊工学の考え方

## 破壊工学の考え方

- ▶ 系中にクラックが存在することを前提に材料の耐久性を評価
- ▶ 「クラック近傍での応力集中を如何に抑制するか」がポイント

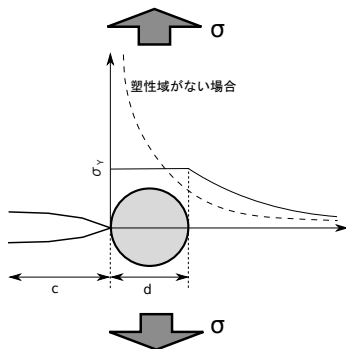
## 破壊工学の観点から（微視的）

- ▶ クラック先端での応力集中  
応力拡大係数  $K_I$  で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

- ▶ クラック進展の抑制  
⇒ 先端での局所降伏  
降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

$$d \propto \left( \frac{K_I}{\sigma_Y} \right)^2$$



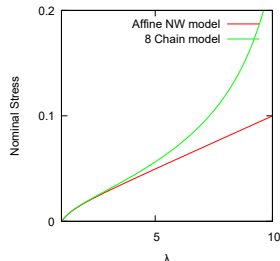
# ゴムの力学特性

## ゴム材料の弾性

- ▶ ゴム弾性はエントロピー由来であり**本質的に可逆**。
  - ▶ 適度な変形量では**ミクロな破壊は考えにくい**。
- ▶ ゴムの複雑さ
  - ▶ 実在鎖としての、「**伸びきり効果**。」
  - ▶ ネオフックアンモデル：線形バネの三次元繋がりで**非線形応答**。
  - ▶ **降伏は無い**。

## 代表的なゴムのモデルの 理論的 S-S カーブ

- ▶ “Affine NW Model”
- ▶ 伸び切り鎖モデル



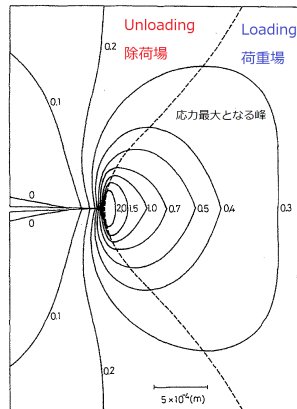
# ゴムの強靱性

## Andrews 理論

クラック先端の応力の等高線表示

- ▶ クラック成長時の応力場の考察より、
  - ▶ Loading 場と Unloading 場の差が重要。
  - ▶ この差はヒステリシスに由来
- ▶ ひずみエネルギー開放率が低減  
⇒ 強靱さの起源。

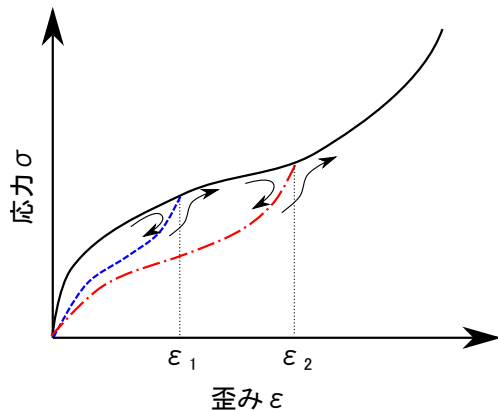
Andrews, E. H. and Fukahori, Y.,  
Journal of Materials Science, 12, 1307  
(1977)



# Mullins 効果

## Mullins 効果

- ▶ 歪み起因のヒステリシス
- ▶ (任意の緩和時間での)  
内部構造の変化
- ▶ 緩和時間と測定時間に  
応じて、  
可逆 or 不可逆



# ヒステリシス特性（実験系の例）

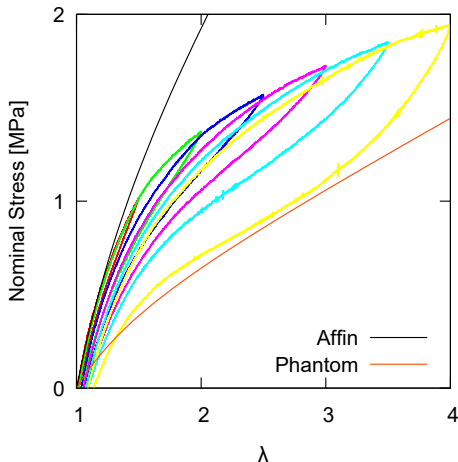
## 実験系の例

### 実験条件

- ▶ チャック間距離：20mm
- ▶ 伸長速度：10mm/min.

### 除荷時の挙動

- ▶ 早い構造緩和
- ▶ ファントムモデルへの漸近



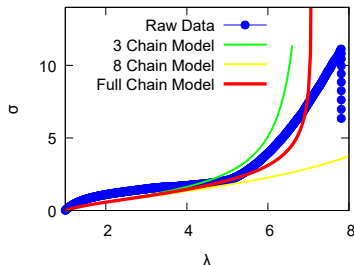


# 伸び切り鎖の効果（実験系の例）

## 実験系の例

$$N_K \simeq 50$$

- ▶  $C_\infty \simeq 6$
- ▶  $M_n \simeq 6600$



## 3-Chain model

$$\sigma_{3ch} = E \frac{\sqrt{N}}{3} \left[ \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - \lambda^{-\frac{3}{2}} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{1}{\sqrt{\lambda N}} \right) \right]$$

## 8-Chain model

$$\sigma_{8ch} = \frac{\nu k_B T}{3} \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}}{\lambda_{chain}}$$

## Full-Chain Model

$$\begin{aligned} \sigma_{Full} &= E \frac{\sqrt{N}}{4\pi} \\ &\times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda_i^2 m_i^2}{\lambda} \sin \theta d\theta d\phi \\ m_0 &= \sin \theta \cos \theta, \quad m_1 = \sin \theta \sin \phi, \\ m_2 &= \cos \theta, \quad \lambda^2 = \sum_{i=0}^2 \lambda_i^2 m_i^2 \end{aligned}$$

# ターゲット

破壊耐性に優れた軽量材料の候補として「ゴム材料」を捉えれば、

## 設計のポイント

- ▶ 可逆性の有効利用
  - ▶ 可逆性の高いヒステリシスの設計
- ▶ 弾性限界の設計
  - ▶ 伸びきり効果の明確化

## シミュレーションでやりたいこと

- ▶ 上記二つのポイントの指針を得たい。
- ▶ できるだけ単純化したモデルから始めたい。

「オッカムの剃刀」

# 本発表の内容

## 本研究の目標とアプローチ

- ▶ 目標  
破壊耐性に優れた軽量材料の創成とその設計指針の明確化
- ▶ アプローチ
  - ▶ 可逆性に優れた材料としてゴム材料を選択。
  - ▶ 構造明確なネットワークの構築のために超分子ネットワーク。
  - ▶ 既知のモデルとの整合性を確認。
  - ▶ シミュレーションの併用でマルチスケールモデルを構築

## 本発表の内容

本発表では、単純化したネットワークモデルを MD シミュレーションにより検討した結果について報告を行う。

# KG ポリマーによるネットワークの MD シミュレーション

## 検討の対象

### KG ポリマーによるネットワーク

- ▶ スtrandに KG ポリマー
  - ▶ ビーズ間には LJ ポテンシャル
  - ▶ ビーズを繋ぐボンドに FENE-LJ ポテンシャル
- ▶ 特徴
  - ▶ 「排除体積効果」および「絡み合い」
  - ▶ 伸びきり鎖も評価できる。
- ▶ ネットワーク構造
  - ▶ ダイヤモンド構造ベースの 4-Chain モデル

### 先行研究

R. Everaers, New J. Phys. 1999, 1, 12.

# IPN による密度の調整

## IPN による密度の調整

ストランド長を理想状態での末端間距離としてシステムの密度を設定 ( $\rho = 0.85$ ) するため、ネットワークを多重化 (IPN) した。

KG 鎖の末端間距離は、

$$r \simeq \sqrt{1.7 \times \text{Bonds} \times b} \quad (b = 0.97)$$

単位セルの長さは、

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

単位セル中のセグメント数は、

$$N_{UC} = 8 + 16N$$

システムの密度は、

$$\rho = \frac{8 + 16N}{a^3}$$

| Segments<br>b/w J.P. | Bonds<br>b/w J.P. | Strand Length<br>$r$ | Cell Size<br>$a$ | $\rho$  |         |         |         |
|----------------------|-------------------|----------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|
|                      |                   |                      |                  | $n = 1$ | $n = 2$ | $\dots$ | $n = 9$ |
| 44                   | 45                | 8.484                | 19.593           | 0.0947  | 0.189   | $\dots$ | 0.852   |

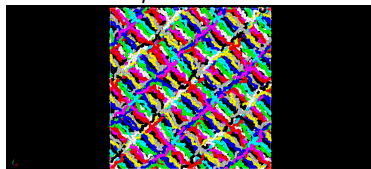
# MD シミュレーション

OCTA 上の Cognac により、MD シミュレーションを実施。

## シミュレーション条件

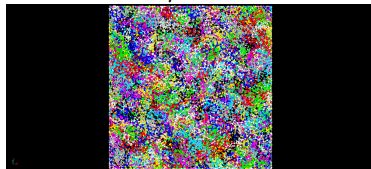
- ▶ KG モデル
- ▶ 構造：ダイヤモンド構造
  - ▶ スtrand長：44
  - ▶ 架橋点/ ユニット：8
  - ▶ スtrand/ ユニット：16
  - ▶ ユニット数： $2 \times 2 \times 2$
  - ▶ 多重度：9
  - ▶ 密度  $\rho = 0.85$
- ▶ 緩和条件：  
NPT で所定の密度  $\Rightarrow$  NVT

初期状態 ( $\rho \simeq 0.2$ )



↓ NPT

初期緩和後 ( $\rho = 0.85$ )



# シミュレーション結果 静的構造



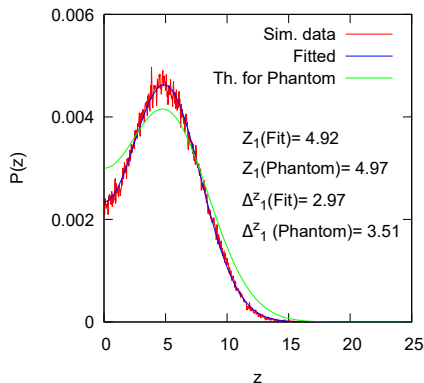
## 平衡状態での末端間距離の分布 $P_{strand}(z)$ (N=44)

ダイヤモンド構造のネットワークで、ストランド末端間距離の  $z$  成分の分布関数  $P_{strand}(z)$  は、

$$P_{strand}(z) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_1^z} \times \left[ \exp\left(-\frac{(z-Z_1)^2}{2(\Delta_1^z)^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+Z_1)^2}{2(\Delta_1^z)^2}\right) \right]$$

ただし、ボンド数  $M = 45$  より、  
 $R_0^2 = 1.75 * 45 * (0.97)^2 = 74.1$

$$Z_1 = \sqrt{\frac{R_0^2}{3}} = 4.97, \Delta_1^z = \sqrt{\frac{2}{f}} Z_1 = 3.51$$



### ファントム鎖との比較

- ▶ 図中に示したように、ファントム鎖と比較して架橋点での揺らぎが抑制されていた。
- ▶ これは、KG 鎖ではストランド間でのすり抜けが抑制され、隣のストランドにより圧迫されているためと考えられる。

# KG 鎖のアングル

KG 鎖では、1,3 位のセグメント間に働く LJ ポテンシャル に起因した反発によりアングルが定まる。

このとき、アングルの平均値は以下のように見積もれる。

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cos(\theta) \exp\left(-\frac{U_{LJ}(r(\theta))}{k_B T}\right)}{\int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \exp\left(-\frac{U_{LJ}(r(\theta))}{k_B T}\right)} \simeq 0.274$$

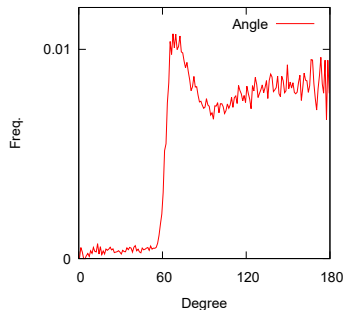
$$\theta \simeq 74.1$$

ただし、

$$r(\theta) = 2b \sin\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right)$$

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{1}{4} \right] & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

アングルのヒストグラム



# シミュレーション結果 一軸伸長

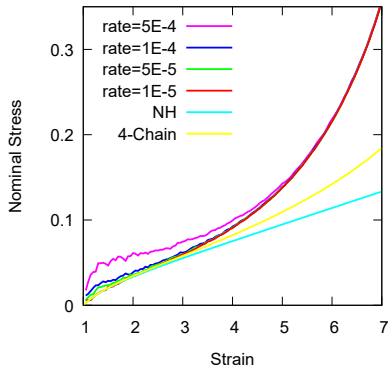
# 一軸伸長

## 一軸伸長

- ▶ 伸長度小 ( $\lambda \leq 3$ )  
伸長速度 ( $\sigma/\tau$ ) の低下により、  
ネオフッキアン (NH) に漸近。
- ▶  $\lambda \geq 3$ 
  - ▶ 伸びきりによる応力上昇  
は再現
  - ▶ “4-Chain model” より早  
く応力増加。

4-Chain model

$$\sigma_{8ch} = \frac{\nu k_B T}{3} \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}}{\lambda_{chain}}$$

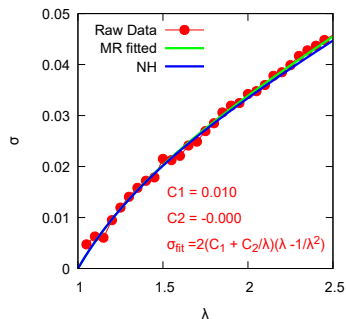
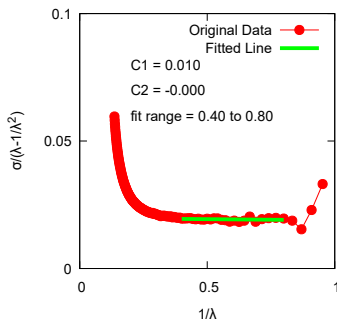


$$\sigma_T = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

# 伸長度小 ( $\lambda \leq 3$ ) での挙動

## ムーニー・リブリンプロット

伸長速度  $\sigma/\tau = 1E^{-5} [\sigma/\tau]$  において、 $C2 = 0$   
ネオフッキアンモデルに合致することが確認できた。



# Edwards Vilgis model

絡み合いの効果を考慮したモデルとして、下式の Edwards Vilgis model が知られている。

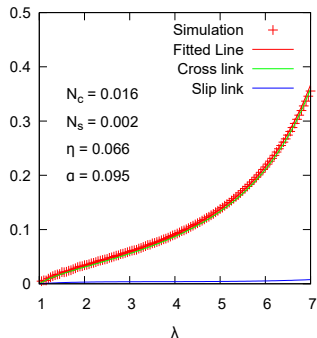
$\eta$  は、絡み合いに起因したポリマー鎖の摩擦を表す因子

$\alpha$  は、伸び切り鎖の寄与を表す因子

$$f = N_c D \left[ \frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \phi)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \phi} \right] + N_e \left[ \frac{(1 + \eta)(1 - \alpha^2)\alpha^2 D}{(1 - \alpha^2 \phi)^2} \left\{ \frac{\lambda^2}{1 + \eta \lambda^2} + \frac{2}{\lambda + \eta} \right\} + \frac{1}{1 - \alpha^2 \phi} \left( \frac{\lambda}{(1 + \eta \lambda^2)^2} - \frac{1}{(\lambda + \eta)^2} \right) + \eta \frac{D \lambda}{(1 + \eta \lambda^2)(\lambda + \eta)} - D \alpha^2 \frac{1}{1 - \alpha^2 \phi} \right]$$

なお、 $\phi = \lambda^2 - \frac{2}{\lambda}$ ,  $D = \frac{d\phi}{d\lambda}$  である。

伸長速度  $\sigma/\tau = 1E^{-5} [\sigma/\tau]$

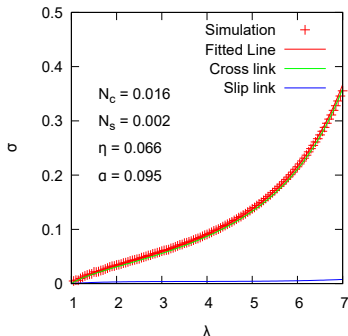


S. F. Edwards and Th. Vilgis, Polymer, 484, Vol 27 (1986)

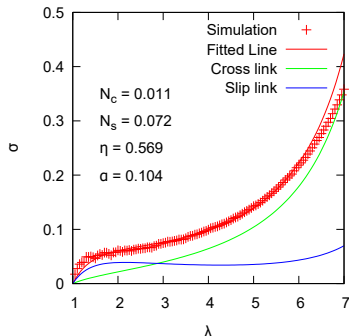
# Edwards Vilgis model

- ▶  $\eta$  は、絡み合いに起因したポリマー鎖の摩擦を表す因子
- ▶  $\alpha$  は、伸び切り鎖の寄与を表す因子
- ▶  $N_c, N_s$  は、それぞれ、クロスリンク、スリップリnkの数を表す。

伸長速度  $\sigma/\tau = 5E^{-4} [\sigma/\tau]$



伸長速度  $\sigma/\tau = 1E^{-5} [\sigma/\tau]$



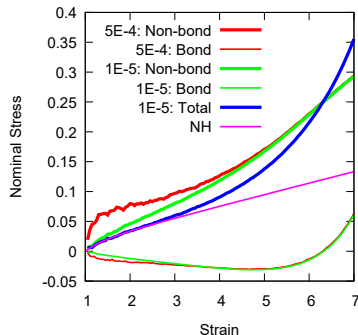
# シミュレーション結果

## KG 鎖の特徴的なふるまいも考慮して



## 伸長速度の比較

- ▶ 応力の由来により、ノンボンドとボンドに分割
  - ▶ 伸長速度  $\sigma/\tau = 5E^{-4}$   
[ $\sigma/\tau$ ] では、ノンボンドの寄与が大きく増加
  - ▶ セグメント間での相互作用が応力の増加に寄与。



## KG 鎖の振る舞い

- ▶ ボンド由来の応力項が負。
- ▶ ボンドポテンシャルの FENE-LJ の効果？

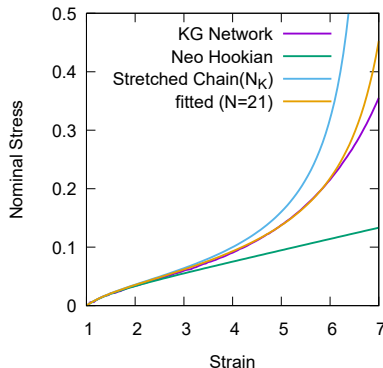
## クーン長としての換算

### KG 鎖を自由連結鎖に換算

- ▶ KG 鎖の角度は、 $\simeq 74$
- ▶ このストランドのクーンセグメント数は  $N_K \simeq 16.6$  と換算
- ▶ 伸びきり効果が発現する伸長比が低下。
- ▶ フィッティングでは、 $N \simeq 21$

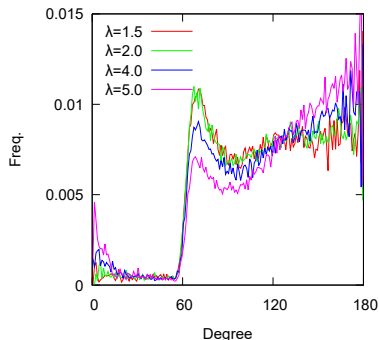
4-Chain model

$$\sigma_{sch} = \frac{\nu k_B T}{3} \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}}{\lambda_{chain}}$$



## 伸長時のアングル

- ▶ 高伸長比において、アングルの分布関数に変化。
- ▶ 開いたアングル成分が増加
- ▶ KG 鎖のアングルは、1, 3 位の LJ ポテンシャル由来の反発



### ストランドの振る舞い

- ▶ ボンド長は伸びないが、アングルが増加。
- ▶ クーン・セグメント数は増加。

# おわりに

## 本研究の目標とアプローチ

- ▶ 目標  
破壊耐性に優れた軽量材料の創成とその設計指針の明確化
- ▶ アプローチ
  - ▶ 可逆性に優れた材料としてゴム材料を選択。
  - ▶ 構造明確なネットワークの構築のために超分子ネットワーク。
  - ▶ 既知のモデルとの整合性を確認。
  - ▶ シミュレーションの併用でマルチスケールモデルを構築

## KG 鎖のネットワークの MD シミュレーション

KG 鎖によるネットワークの MD シミュレーションを行い、

- ▶ KG 鎖によるネットワークにより、メゾスケールと構成方程式はつながる。
- ▶ KG 鎖の特徴を考慮すれば、ミクロなふるまいも検討可能

# 補足資料

# KG 鎖の平衡シミュレーションの条件

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの条件

- ▶ 初期緩和：  
 $\tau_{E2E}$  の 20 倍程度
- ▶ 本計算：  
 $0.1 \times \tau_{E2E} \times 800$  ステップ

それぞれの長さの場合の計算条件を示した。

| Seg. | 本数  | $\tau_{E2E}$ | Init. Relux. ( $\tau$ ) | Main ( $\tau$ )          |
|------|-----|--------------|-------------------------|--------------------------|
| 10   | 200 | 1.0E2        | 1.0E4                   | $1.0E1 \times 800$ steps |
| 20   | 200 | 4.1E2        | 5.0E4                   | $5.0E2 \times 800$ steps |
| 30   | 200 | 1.1E3        | 1.0E5                   | $1.0E2 \times 800$ steps |
| 40   | 200 | 1.9E3        | 2.0E5                   | $2.0E2 \times 800$ steps |
| 50   | 200 | 3.6E3        | 4.0E5                   | $4.0E2 \times 800$ steps |

## 平衡シミュレーションの結果

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの結果を以下に示した。

| Seg. | Bonds | Ave. Bond Len. | $\langle R^2 \rangle$ | $C_N$ |
|------|-------|----------------|-----------------------|-------|
| 10   | 9     | 0.965          | 13.0                  | 1.55  |
| 20   | 19    | 0.965          | 29.3                  | 1.65  |
| 30   | 29    | 0.965          | 46.2                  | 1.71  |
| 40   | 39    | 0.965          | 63.7                  | 1.75  |
| 40   | 49    | 0.965          | 79.9                  | 1.75  |

$$C_{\infty} = \frac{\langle R^2 \rangle}{Nb^2}$$

# KG 鎖のポテンシャル

非結合ポテンシャル：ビーズ間に LJ ポテンシャル  $U_{LJ}(r)$

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

ボンドポテンシャル：FENE-LJ ポテンシャル  $U_{FENE}$

$$U_{FENE}(r) = \begin{cases} -\frac{K}{2} \frac{\epsilon R_0^2}{\sigma^2} \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right] & \text{if } r < R_0 \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases}$$

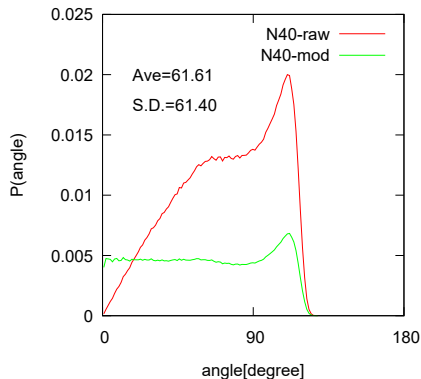
なお、一般的なパラメタセットは、

$$\begin{cases} \epsilon = \sigma = 1 \\ R_0 = 1.5 \\ K = 30 \end{cases}$$



# KG 鎖のアングル

- ▶ 生データをヤコビアンで処理したものと合わせて示した。
- ▶ ビーズ間の 1,3 位の反発により、アングルが規制されていた。
- ▶ 単純に算術平均した場合の値を図中に示した。



## KG 鎖の特性比

1,3 位の反発をポテンシャルに基づき考慮すると、アングルの平均値は以下のように見積もれる。

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \cos(\theta) \exp\left(-\frac{U_{LJ}(r(\theta))}{k_B T}\right)}{\int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \exp\left(-\frac{U_{LJ}(r(\theta))}{k_B T}\right)} \simeq 0.274$$

$$\theta \simeq 74.1$$

したがって、

$$\langle R^2 \rangle = (N-1)b^2 \left( \frac{1 + \langle \cos(\theta) \rangle}{1 - \langle \cos(\theta) \rangle} - \frac{1}{N-1} \frac{2\langle \cos(\theta) \rangle (1 - \langle \cos(\theta) \rangle^{N-1})}{(1 - \langle \cos(\theta) \rangle)^2} \right)$$

$$\therefore C_N = \left( \frac{1 + \langle \cos(\theta) \rangle}{1 - \langle \cos(\theta) \rangle} - \frac{1}{N-1} \frac{2\langle \cos(\theta) \rangle (1 - \langle \cos(\theta) \rangle^{N-1})}{(1 - \langle \cos(\theta) \rangle)^2} \right)$$

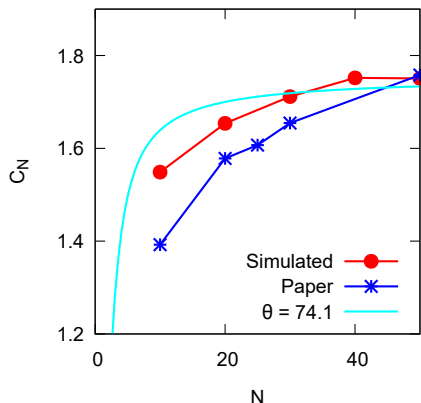
# KG 鎖の特性比

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの結果を以下に示した。

| Seg. | Bond Len. | $\langle R^2 \rangle$ | $C_N$ |
|------|-----------|-----------------------|-------|
| 10   | 0.965     | 13.0                  | 1.55  |
| 20   | 0.965     | 29.3                  | 1.65  |
| 30   | 0.965     | 46.2                  | 1.71  |
| 40   | 0.965     | 63.7                  | 1.75  |
| 40   | 0.965     | 79.9                  | 1.75  |

$$C_N = \frac{\langle R^2 \rangle}{Nb^2}$$

J.C.P. の論文記載のデータも併せて示した。



# ボンドポテンシャル

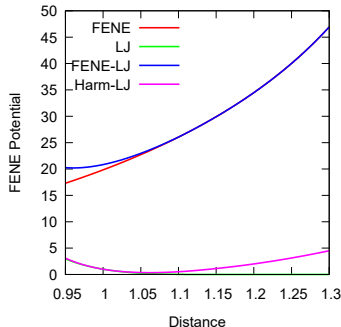
KG 鎖においてのボンドポテンシャルは、LJ  
ポテンシャル  $U_{LJ}$  と伸びきりバネの FENE  
ポテンシャル  $U_{FENE}$  との和である  
 $U_{FENE-LJ}(r)$  を用いている。

$$U_{FENE-LJ}(r) = U_{LJ} + U_{FENE}$$

これを、伸びきりの無い線形バネポテンシャル  $U_{Harm}$  と組み合わせることもできる。

$$U_{Harm} = \frac{K}{2}(r - r_0)^2$$

$K = 100, R_0 = 1.0$  のポテンシャルも併せて  
示した。

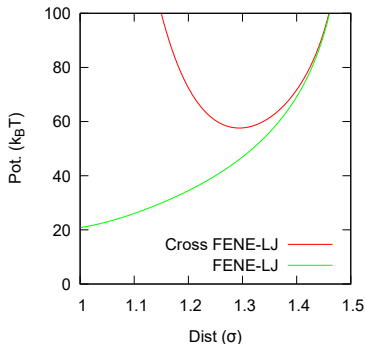


## 鎖の交差

$U_{FENE-LJ}(r)$  の二つのポテンシャルを設定することにより、KG 鎖においては鎖同士のすり抜けを抑制している。この抑制効果を、上述のポテンシャルからエネルギー的に確認しよう。

二本のポリマー鎖が、任意のボンドが直交するように接近した場合を考える。エネルギーバリアーが最大となる場合は、ボンドが直角に重なった場合と考えられるので、この時のボンド長を  $l$  とすると、異なる鎖に属するビーズ間の距離は、 $\frac{\sqrt{2}}{2}l$  となる。ボンドは二本あり、非結合相互作用は四個あるので、一本の鎖当たりでは、

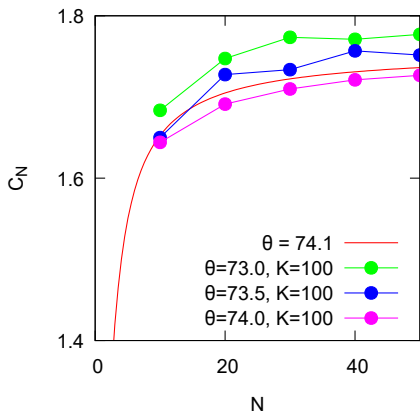
$$U_{cross} = U_{FENE}(r = l) + 2 \times U_{LJ}(r = \frac{\sqrt{2}}{2}l)$$



したがって、鎖の交差に対するポテンシャルは、約  $60k_B T$  程度と見積もれた。

# アングルポテンシャルの導入

非結合ポテンシャルを切って、 $U_{FENE-LJ}$  のみを働かせると、自由連結鎖としての振る舞いを示すことは、すでに確認している。 $\bar{z}$ ここに、アングルポテンシャルを入れてみる。



# ボンドポテンシャルの変更

ボンドポテンシャルとして、線形バネを用いることを考える。

二本のポリマー鎖が、任意のボンドが直交するように接近した場合を考える。

エネルギーバリアーが最大となる場合は、ボンドが直角に重なった場合と考えられるので、この時のボンド長を  $l$  とすると、異なる鎖に

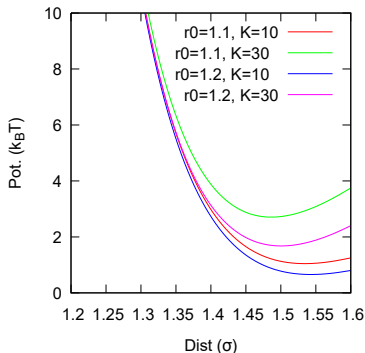
属するビーズ間の距離は、 $\frac{\sqrt{2}}{2}l$  となる。ボンド

は二本あり、非結合相互作用は四個あるので、一本の鎖当たりでは、

$$U_{cross} = U_{Harm}(r = l) + 2 \times U_{LJ}(r = \frac{\sqrt{2}}{2}l)$$

このとき、

$$U_{Harm} = \frac{K}{2}(r - r_0)^2$$



# ファントムネットワークのゆらぎ

## ゆらぎの入ったポテンシャル

ストランドの末端間ベクトル  $\mathbf{R}_{nm}$  を、  
架橋点の位置ベクトル  $\mathbf{r}_n$  を用いて、

$$\mathbf{R}_{nm} \equiv \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m$$

系のポテンシャルエネルギーは、

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \mathbf{R}_{nm}^2$$

これは、自然長で決まる定数項と、ゆらぎ  
に起因した第二項に分割でき、その和で以  
下となる。

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \mathbf{R}_{nm}^{(0)2} + \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \Delta \mathbf{R}_{nm}^2$$

## アンサンブル平均の二つの表式

$$\begin{cases} \langle U \rangle = N_{strands} \frac{k}{2} \langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle \\ \langle U \rangle = 3(N_{nodes} - 1) \frac{1}{2} k_B T \end{cases}$$

なお、第二式は等分配側より導出した。

## ファントムネットワークでのゆらぎ

架橋点数  $N_{nodes}$ 、架橋点官能基数  $f$  とす  
れば、規則格子での一般式として、

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{k} \frac{2}{f} \left( 1 - \frac{1}{N_{nodes}} \right)$$

適切な条件で、ストランドの自然長  $R_0$   
を用いて、

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{2}{f} R_0^2$$



# ファントムネットワークの振る舞い

## ストランドの末端間距離

ストランドの末端間距離の分布関数は、畳み込み積分の形で、

$$\Omega(\mathbf{R}) = \Phi(\bar{\mathbf{R}}) + \Psi(\Delta \mathbf{R})$$

ダイヤモンド構造でのストランド末端間距離の  $x$  成分の分布関数  $P_{strand}(x)$  は、

$$P_{strand}(x) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_\lambda^x} \times \left[ \exp\left(-\frac{(x - X_\lambda)^2}{2(\Delta_\lambda^x)^2}\right) + \exp\left(-\frac{(x + X_\lambda)^2}{2(\Delta_\lambda^x)^2}\right) \right]$$

なお、 $X_\lambda$ 、 $\Delta_\lambda^x$  は、伸長比  $\lambda$  である時の、ストランド長及びゆらぎの  $x$  成分を表す。

## ずり弾性率 $G_{ph}$

ファントムネットワークでのずり弾性率  $G_{ph}$  は、以下の表式で表される。

$$G_{ph} = \frac{1}{3} \frac{1}{V} \frac{d^2 F_{ph}}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=1} = \frac{\langle R_{strand}^2 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} \nu k_B T$$

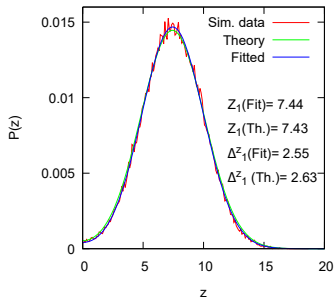
ここで、 $\nu$  は、ストランドの数密度である。

ダイヤモンド構造のように規則構造からなるネットワークにおいて、各ストランド長がガウス鎖の二乗平均末端距離となるようにシステムサイズを設定した場合、 $\langle R_{strand}^2 \rangle = \langle R_0^2 \rangle$  であるので、

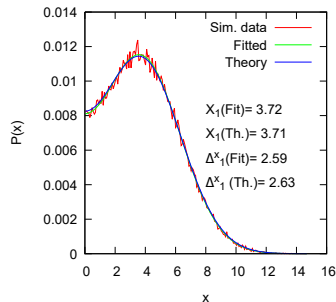
$$G_{ph} = \nu k_B T$$

# 伸長時 ( $\lambda = 2$ ) の振る舞い

伸長時  $\lambda = 2$



未伸長



## 未伸長との比較

$z$  軸方向に伸長した場合の一次元での末端間距離は、正確に二倍になった。  
一方、ゆらぎは、理論的には不変なのであるが、5 % 程度減少していた。

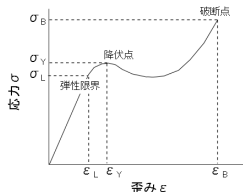
# 高分子材料の疲労と破壊

ガラス状態の高分子材料を考えた場合。

## 破壊のモード（巨視的）

脆性破壊  $\Leftrightarrow$  延性破壊

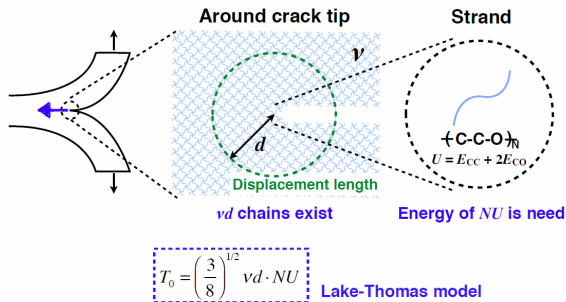
脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊とも考えられる。



## 降伏と劣化

- ▶ 韌性向上のため
  - ▶ 局所的な降伏が必須。（クレイズの局所的な破壊も含む）
  - ▶ 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。
- ▶ 降伏による劣化
  - ▶ 降伏  $\Leftrightarrow$  本質的には、少しずつ破壊。
  - ▶ 破壊領域への水分の浸透  $\Leftarrow$  長期耐久性の欠如

# 架橋点の近傍

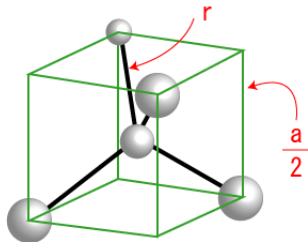
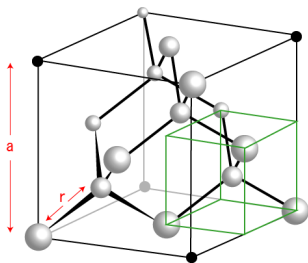


G. J. Lake and A. G. Thomas (1967)

# ダイヤモンド構造のジオメトリ

ダイヤモンド構造で、ストランド長  $r$ 、ユニットセル長さ  $a$  とし、右下の緑の立方体に着目。

この部分は、半径  $r$  の球に内接する正四面体であり、緑の立方体の対角線の長さは  $2r$  となる。

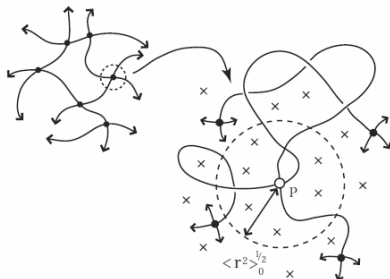


したがって、三平方の定理を使って、

$$\sqrt{3} \frac{a}{2} = 2r \Rightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

## 架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル

ストランドと架橋点の模式図



架橋点はストランド経路で直接連結した架橋点（図中の黒丸）以外の、近接する多数のストランド及び架橋点（図中の×）に囲まれている。

- ▶ “Affine NW Model”  
架橋点は周辺に強く拘束され巨視的変形と相似に移動。  
(Affine 変形)

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  は、ストランドの数密度

- ▶ “Phantom NW Model”  
架橋点が大きく揺らぎ、実効的なずり弾性率 ( $G$ ) が低下。

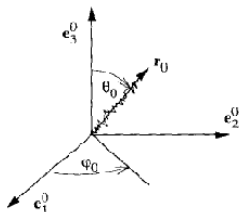
$$G = \xi \nu k_B T$$

$$\xi = 1 - \frac{2}{f}$$

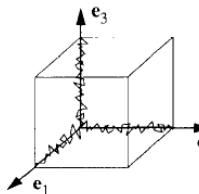
$f$  は架橋点の分岐数

## 伸び切り鎖のモデル

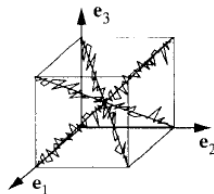
図から明らかなように、“3-Chain model” は、一軸伸長において、伸長方向への伸びきり効果を過剰評価している。  
積分の形とした “Full-Chain model” においても、その効果は大きいようである。  
しかしながら、“8-Chain model” の過小評価が妥当かどうかははっきりしない。



Full-Chain



3-Chain



8-Chain

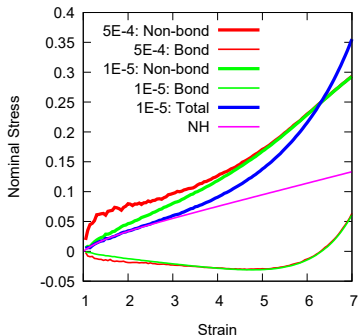
# MD シミュレーションの応力

$$\begin{aligned}
 \overleftrightarrow{\sigma} V = & \sum_i m_i \mathbf{v}_i \otimes m_i \mathbf{v}_i \\
 & + \sum_{(i < j)} \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{dU_{FENE}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right)_{r=r_{ij}} \\
 & + \sum_{(i < j)} \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{dU_{LJ}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right)_{r=r_{ij}}
 \end{aligned}$$



## 伸長速度の比較

$$\begin{aligned} \vec{\sigma} V = & \sum_i m_i \mathbf{v}_i \otimes m_i \mathbf{v}_i \\ & + \sum_{(i < j)} \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{dU_{FENE}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right)_{r=r_{ij}} \\ & + \sum_{(i < j)} \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \left( \frac{dU_{LJ}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \right)_{r=r_{ij}} \end{aligned}$$



## KG 鎖の振る舞い

- ▶ 伸長速度  $\sigma/\tau = 5E^{-4} [\sigma/\tau]$  では、ノンボンドの寄与が大きく増加
- ▶ セグメント間での相互作用が応力の増加に寄与。