

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

December 19, 2019

Outline

① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- 規則ネットワーク構造での検討結果
- 本発表の内容

② 検討内容

- アプローチ
- ランダムネットワーク構造の作成
- 四分岐モデルのシミュレーション結果

③ おわりに

本研究の目標とアプローチ

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設計指針を明確化
- ▶ 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**多数の整合点と、興味深い不整合**を確認。
 - ▶ **シミュレーションでマルチスケールモデル**を構築したい。

シミュレーションでやりたいこと

- ▶ できるだけ**単純化したモデル**で小さな**スケール**から始めたい。
- ▶ まずは、長さの揃ったストランドで MD シミュレーション
- ▶ 最終的に、亀裂先端の挙動を FEM シミュレーション

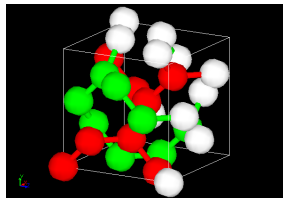
「オッカムの剃刀」

これまでの MD シミュレーション

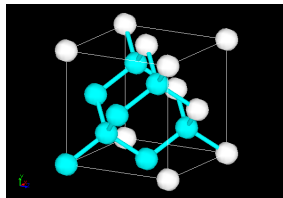
ストランド長を一定とした
規則構造

- ▶ 分岐数
 - ▶ 三分岐
K4 構造
 - ▶ 四分岐
ダイヤモンド構造
- ▶ ストランド
 - ▶ KG 鎖
LJ ポテンシャルにより、
排除体積効果を導入
 - ▶ 素抜け鎖
長距離相互作用を無視し
た理想鎖

K4 構造



ダイヤモンド構造

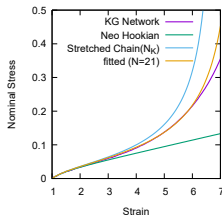


規則ネットワーク構造での検討結果

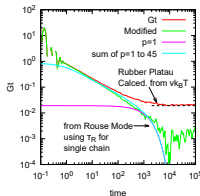
規則ネットワーク構造の振る舞い

- ▶ 一軸伸長結果
 - ▶ アフィンネットワークモデルの挙動を示した分岐数、ストランドの性質によらず (KG でも素抜けでも)
- ▶ 応力緩和挙動から、主緩和がラウスモードの最長緩和時間程度
- ▶ 主緩和近傍に大きなエネルギー散逸 ($\tan \delta > 1$)を確認

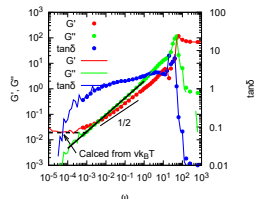
一軸伸長結果



応力緩和挙動

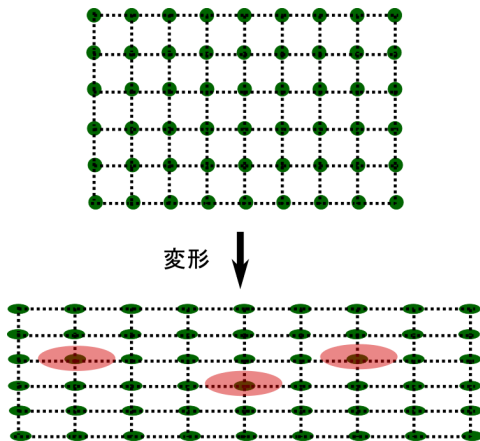


粘弾性スペクトル



規則構造でのアフィン性

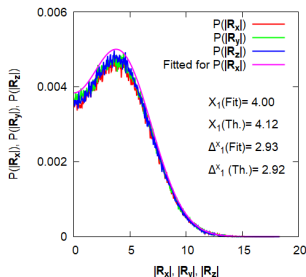
- ▶ 規則構造においては、結節点の**連結性は等価**
 - ▶ それぞれの結節点のゆらぎも等価
 - ▶ 結節点は**規則構造の平均位置に拘束**
- ▶ 巨視的な変形後
 - ▶ 結節点の**平均位置がアフィン移動**
 - ▶ ゆらぎの異方性も類似
- ▶ 緩和モードも単純



す抜け鎖での 4 分岐規則構造モデル

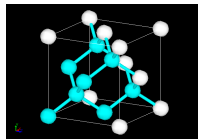
検討対象

- ▶ ダイヤモンドネットワーク
- ▶ スtrand
 - ▶ 素抜け鎖
 - ▶ ボンド：ハーモニック
 - ▶ セグメント数 $N = 50$
 - ▶ システムサイズ
 $5 \times 5 \times 5$



ストランド長の分布関数

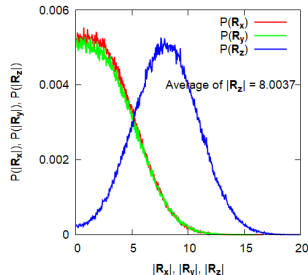
- ▶ 末端間距離は非ガウス分布
- ▶ ゆらぎは、理論通りに生じている。
- ▶ 末端間距離が、ほぼ設定通り ($|R_x| = 4.0$)



す抜け鎖での 4 分岐規則構造モデル

検討対象

- ▶ ダイヤモンドネットワーク
- ▶ スtrand
 - ▶ 素抜け鎖
 - ▶ ボンド：ハーモニック
 - ▶ セグメント数 $N = 50$
 - ▶ システムサイズ
 $5 \times 5 \times 5$



ストランド長の分布関数

- ▶ Z 軸方向に二倍に伸長
- ▶ 末端間距離は非ガウス分布
- ▶ 伸長方向の末端間距離が、ほぼ二倍に伸長（アフィン変形）
 $|R_z| : 4.0 \Rightarrow 8.0$

本発表の内容

これまでの検討で出来ていないこと

- ▶ MD シミュレーションでファントムネットワークモデルの構築
- ▶ その力学的及び緩和挙動の明確化。

本発表の内容

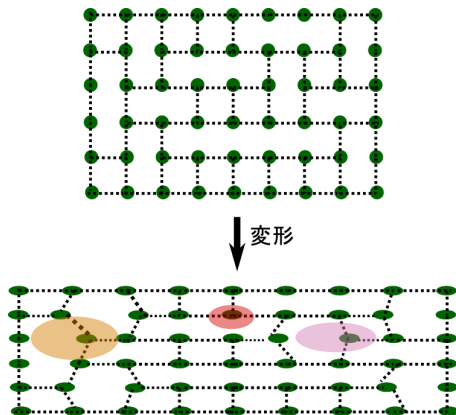
- ▶ ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
 - ▶ ランダム性導入のアルゴリズムの開発
 - ▶ ネットワーク・トポロジーの評価
- ▶ ランダムネットワークモデルの特徴の検討
 - ▶ ランダム性の導入による違いを評価
 - ▶ アフィン変形を抑制？
 - ▶ ネットワークの力学的応答、緩和の評価

検討内容

アプローチ

連結の異方性の導入

- ▶ 結節点の連結性にランダム性を導入
 - ▶ 解析を容易にするため、結合数、ストランド長を一定
 - ▶ 結節点のゆらぎに位置依存性
- ▶ 巨視的な変形後
 - ▶ 系中に多様な緩和モード
 - ▶ ファントムネットワークモデルの諸特性の発現？



ランダムなネットワークの作成

ここでのランダムの定義

- ▶ ユニットセルの連なりとしてネットワークを考え、
- ▶ 各ユニットセルごとにその内部の接続性をランダムとする。
- ▶ これは、**各ノードの隣接関係をランダム**にすることに対応。

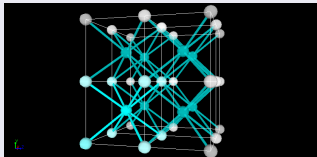
アルゴリズム

1. 初期構造の作成
 - ▶ **実空間**で 8-Chain Model で初期構造を作成。
 - ▶ 所望の分岐数に**ランダム**に選択した**結合（エッジ）**を除去
 - ▶ 除去したジオメトリーに対応した**トポロジーモデル**を作成
2. ランダム性の導入
 - ▶ ラプラシアン行列で**全体の連結性を確認**しながら、
 - ▶ エッジ交換して、ランダム性を導入
3. トポロジーモデルに対応する実空間でのネットワーク初期構造作成

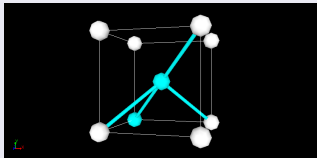
トポロジーモデルへの変換

実空間での初期構造

- ▶ $2 \times 2 \times 2$ 個のユニットセル

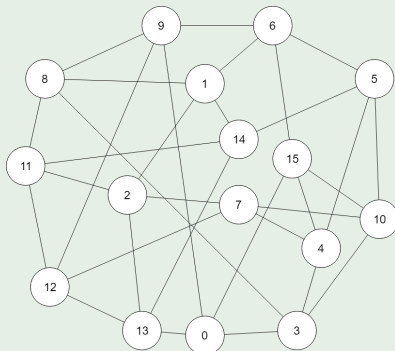


- ▶ ユニットセルから除去



トポロジーモデル

分岐数を 4 に減じたトポロジーモデル



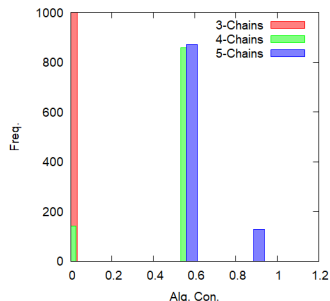
それぞれの分岐数での初期構造

初期構造の作成

- ▶ **実空間**で 8-Chain Model で初期構造を作成。
- ▶ 所望の分岐数に**ランダム**に選択した**結合（エッジ）**を**除去**
- ▶ 除去したジオメトリーに対応した**トポロジーモデル**を作成

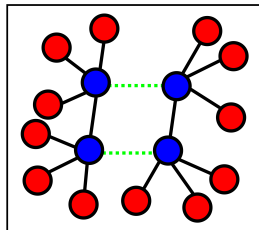
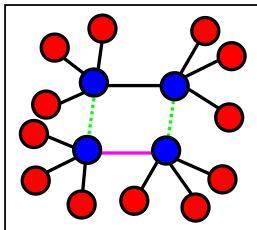
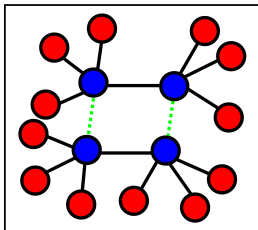
検討対象

- ▶ 分岐数：3, 4, 5 分岐
- ▶ 3 分岐では、全てが連結していない
- ▶ 4 分岐では、連結していないものもある
- ▶ 5 分岐でも二種類のみ



トポロジーモデルからのランダム性の導入

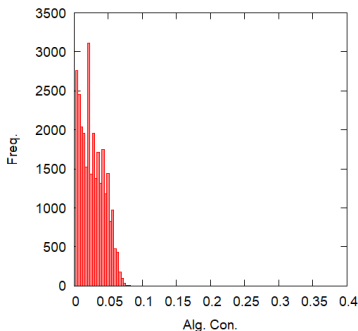
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



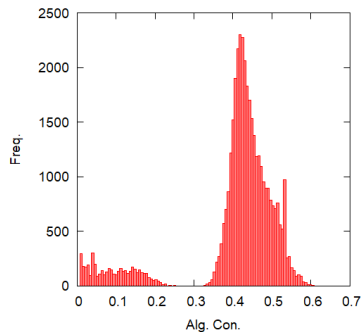
5 × 5 × 5 個のユニットセルでの代数的連結性の分布関数

ボンド交換でのサンプリング数が少ない場合

- ▶ 3 分岐トポロジーマodelは、分布が小さい方に偏在
- ▶ 4 分岐のトポロジーマodelでは、二峰性になった。



3-Chain Model

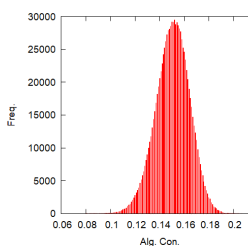


4-Chain Model

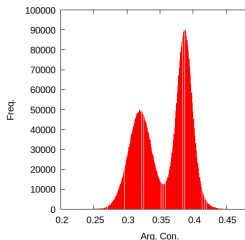
代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

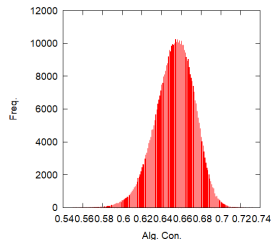
- ▶ 3, 5 分岐トポロジーマodelは、単峰性に
- ▶ 4 分岐のトポロジーマodelでは、二峰性
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



4-Chain Model

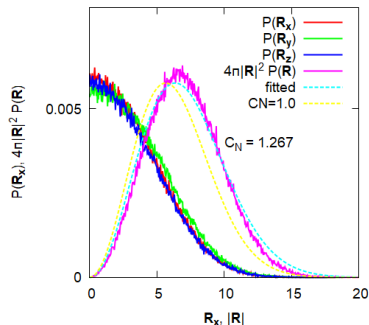


5-Chain Model

四分岐モデルのストランドの末端間距離

検討対象

- ▶ ストランド
 - ▶ 素抜け鎖
 - ▶ ボンド：ハーモニック
 - ▶ セグメント数 $N=50$
- ▶ ランダムネットワーク
 - ▶ 四分岐モデル ($f = 4$)
 - ▶ システムサイズ
 $5 \times 5 \times 5$
 - ▶ 代数的連結性の極大



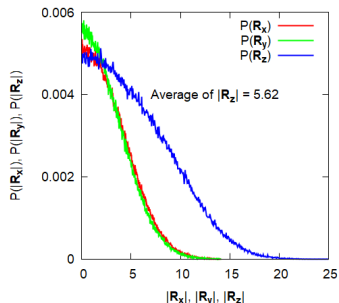
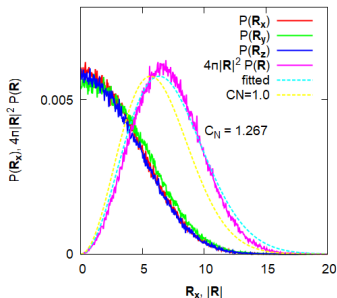
ストランド長の分布関数

- ▶ 末端間距離および各方向成分が、ほぼガウス分布
- ▶ 鎖長ゆらぎは、想定されたものよりも若干小さい
- ▶ 末端間距離が設定よりも長く（約 1.3 倍）になっている

四分岐ランダムネットワークモデルの一軸伸長

一軸伸長：Z 軸方向に二倍に伸長

- ▶ 四分岐ランダムネットワークモデル
- ▶ 初期長さ： $|R_z| = 3.46$
- ▶ 伸長後： $|R_z| = 5.62 \leftarrow$ 二倍には伸びていない

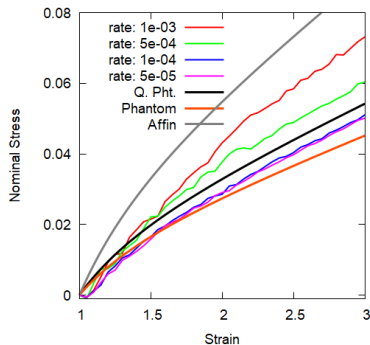
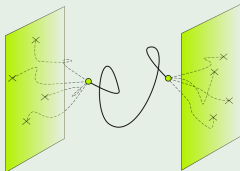


四分岐ランダムネットワークモデルの一軸伸長

内部の鎖が受ける変形

- ▶ システム内部の鎖の末端は
ガウス分布
- ▶ 壁面に固定された末端から
の変形が内部に伝達して、
 $G = \xi \nu k_B T$

$$\begin{cases} \xi_{\infty} = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



伸長速度依存性

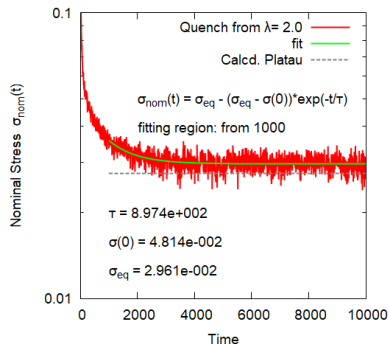
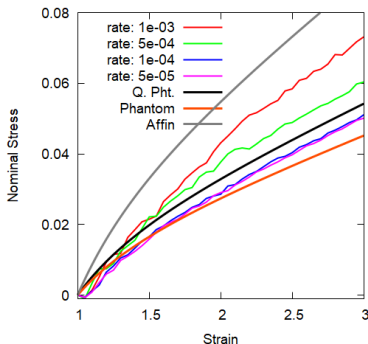
- ▶ 伸長速度の低下により、
 - ▶ ξ_{∞} に漸近
 - ▶ システムサイズ効果？

四分岐ランダムネットワークモデルの応力緩和

高速変形からの応力緩和

▶ 高速変形条件

- ▶ 高速伸長 : $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- ▶ 変位 : $\lambda = 2$



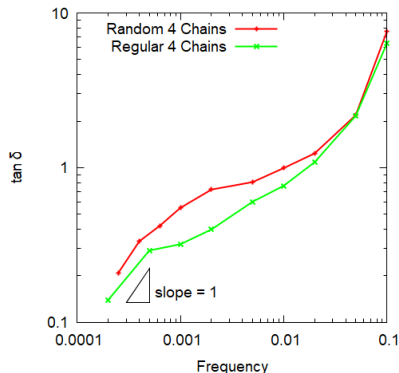
ネットワークの緩和

線形粘弾性測定

- ▶ 周波数分散測定
- ▶ 変形モード
 - ▶ ずり変形
 - ▶ Lees-Edward 境界条件
 - ▶ 歪 : $\lambda = 0.1$

測定結果

- ▶ ランダムネットワークの長時間領域に緩和が見られた
- ▶ 結節点のゆらぎに起因する可能性？



おわりに

本発表の内容

- ▶ ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
 - ▶ ランダム性導入のアルゴリズムの開発
 - ▶ ネットワーク・トポロジーの評価
- ▶ ランダムネットワークモデルの特徴の検討
 - ▶ ランダム性の導入による違いを評価
 - ▶ ネットワークの力学的応答、緩和の評価

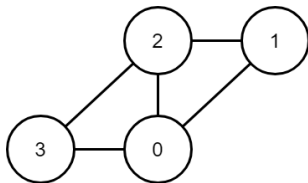
ランダムネットワーク構造の MD シミュレーション

- ▶ 各ノードごとにランダムな結合性を導入
 - ▶ ストランド長がガウス分布するランダムネットワーク構造
- ▶ ランダムネットワーク構造の力学的応答
 - ▶ ストランドの変形がノン・アフィン
 - ▶ ファントムネットワークモデルの挙動を確認
 - ▶ 比較的長時間での緩和を確認

補足資料

ネットワークの分岐数の処理

以下のようにノード番号を付与したネットワークを考えると、



隣接行列、および、次数行列は、

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

となる。

ラプラシアン行列

ラプラシアン行列は、隣接行列 A と次数行列 D により以下のように定義される。

$$L \equiv D - A$$

4つのノードからなるネットワークの例であれば、

$$L = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

となり、非負の固有値を有する。

グラフが非連結であるとき、連結した成分ごとにブロック対角化できるので、固有値 0 の重複数がグラフの連結成分ブロックの総数となる。

「代数的連結性」

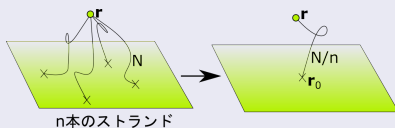
「グラフが連結である場合、ラプラシアン行列の固有値 0 の重複数は 1」となる。

固有値を昇順にみた時、0 に次ぐ二番目の固有値がグラフの連結性の強さを示す指標となり、「代数的連結性」と呼ばれる。

ファントムネットワークモデルの有限サイズ効果

壁面に末端が固定された効果

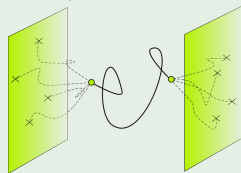
- ▶ 壁面に末端が固定
 - ▶ n 本のストランド
 - ▶ セグメント数: N
 - ▶ 他端が架橋点 (位置 r)
- ▶ 架橋点の運動性
 - ▶ 壁と N/n 個の短いストランドと等価
 - ▶ 壁の移動 (変形) の影響減少



内部の鎖が受ける変形

- ▶ システム内部の鎖の末端はガウス分布
- ▶ 壁面に固定された末端からの変形が内部に伝達して、 $G = \xi \nu k_B T$

$$\begin{cases} \xi_{\infty} = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



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_λ 、 Δ_λ^x は、伸長比 λ 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。

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

ここで、 ν 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、

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

高分子材料への期待と不安

地球温暖化対策の CO₂ 削減へ向けて、
「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」
- ▶ 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

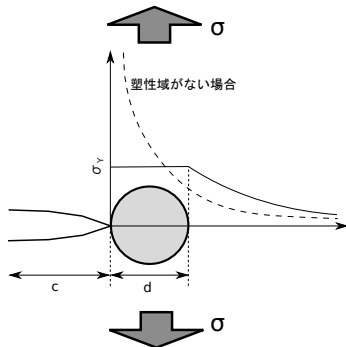
破壊工学の観点から（微視的）

- ▶ 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 σ_Y に反比例

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



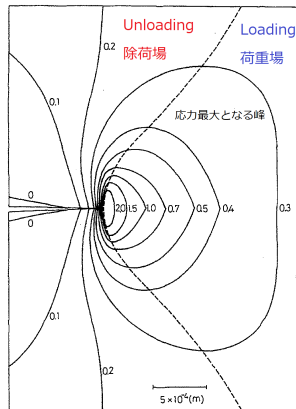
ゴムの強靱性

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)

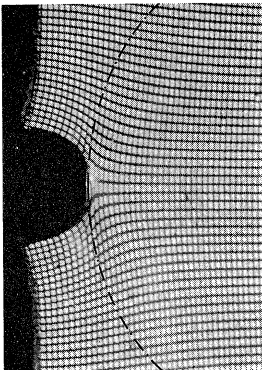


ゴムの破壊と粘弾性

ゴムの破壊

大変形を伴う非線形現象だが、時間温度換算則の成立が多数報告

ゴムの亀裂先端近傍での大変形



時間温度換算則の成立

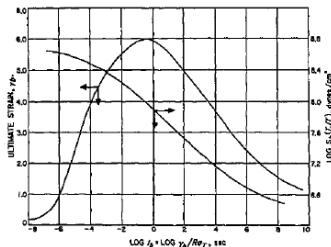


FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys. (1960) 31 1892

SBR での伸びきり効果

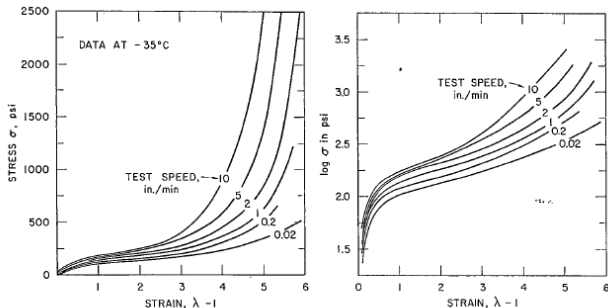


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

室温で伸び切りが出ないはずの SBR

- ▶ 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現
- ▶ 時間温度換算則で考えてみれば？

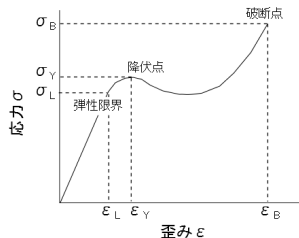
高分子材料の疲労と破壊

ガラス状態の高分子材料では、

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。

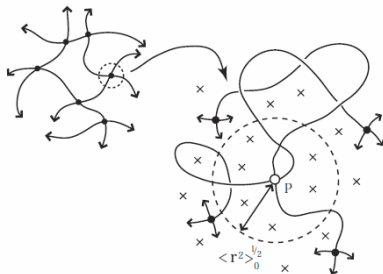


降伏と劣化

- ▶ 靱性向上のため
 - ▶ 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由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)

$$G = \nu k_B T$$

ν は、ストランドの数密度

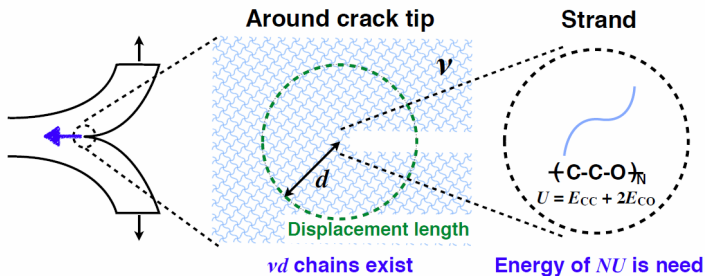
- ▶ “Phantom NW Model”
架橋点が大きく揺らぎ、実効的なずり弾性率 (G) が低下。

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

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

f は架橋点の分岐数

架橋点の近傍



$$T_0 = \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} vd \cdot NU$$

Lake-Thomas model

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