

# 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, 2018

# はじめに

# 高分子材料への期待と不安

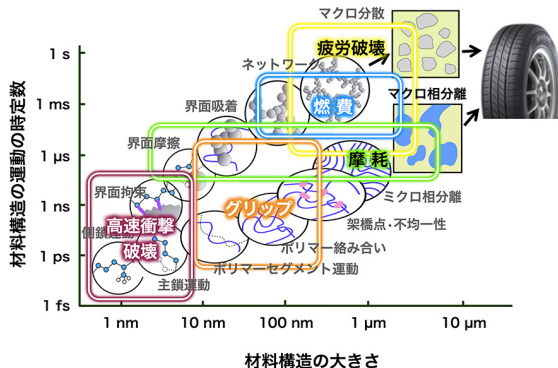
地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 削減への一つの主要なアイテムとして、  
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽量化」  
が提唱されている。

## 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）

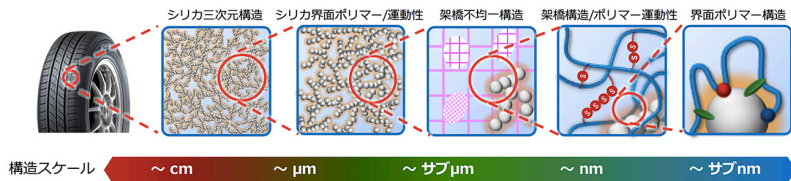
# マルチスケールと物性

J-PARC の広報サイトから引用。『SPring-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」を連携活用させたタイヤ用新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を確立』



# スケールと特徴的構造

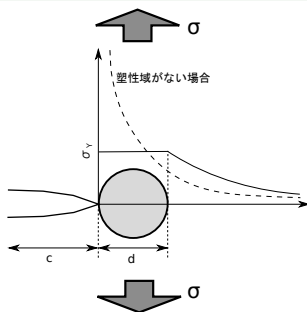
J-PARC の広報サイトから引用。『SPring-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」を連携活用させたタイヤ用新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を確立』



# 破壊工学とエネルギー散逸

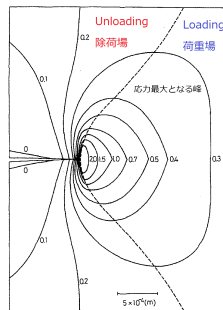
## 破壊工学の考え方

- ▶ 「クラック近傍での応力集中を如何に抑制するか」
- ▶ クラック先端での**局所降伏**



## Andrews 理論

- ▶ クラック先端で**ヒステリシス由来のエネルギー散逸**
- ▶ ひずみエネルギー開放率低減



# 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**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

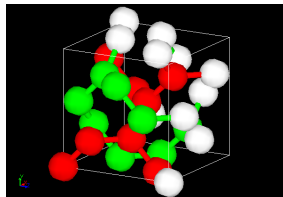
**「オッカムの剃刀」**

# これまでの MD シミュレーション

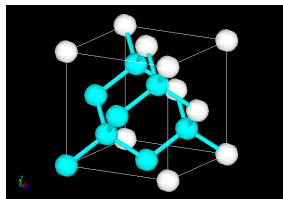
ストランド長を一定とした  
規則構造

- ▶ 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



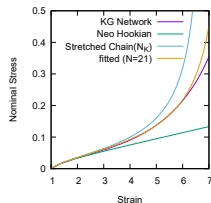


# 規則ネットワーク構造での検討結果

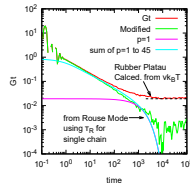
## 規則ネットワーク構造の振る舞い

- ▶ 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)
  - ▶ 伸びきり効果をほぼ再現
- ▶ 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と確認
- ▶ 主緩和の近傍で大きな力学的ヒステリシスがみられた

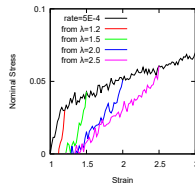
一軸伸長結果



応力緩和挙動



力学的ヒステリシス



# 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**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。

## 出来ていないこと

ファントムネットワーク構造の挙動の明確化。

## 本発表の内容

本発表では、ネットワーク構造にランダム性を導入することで、ファントムネットワークモデルの構築を検討した。

# 検討内容

# 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。

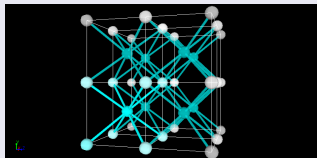
## アルゴリズム

1. **実空間**で 8-Chain Model で初期構造を作成。  
（ストランド長：自由鎖の二乗平均末端間距離）
2. 初期構造のジオメトリーに対応した**トポロジーモデル**を用いて、
  - ▶ ラプラシアン行列で**全体の連結性を確認**しながら、
  - ▶ **ランダム**に選択した**結合（エッジ）を除去**して、
  - ▶ 8 分岐からノードごとのエッジ数（分岐数）に。
3. トポロジーモデルに対応するように初期構造からストランド除去

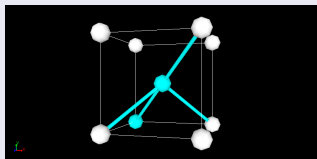
# 変換例

## 実空間での初期構造

- ▶  $2 \times 2 \times 2$  個のユニットセル

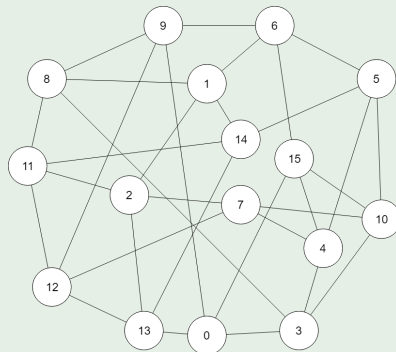


- ▶ ユニットセルから除去



## トポロジーモデル

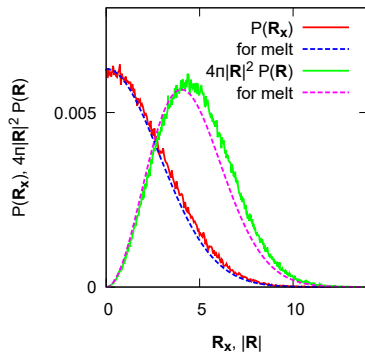
分岐数を 4 に減じたトポロジーモデル



# シミュレーション結果（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  $N=20$
- ▶ ランダムネットワーク
  - ▶ 三分岐モデル ( $f = 3$ )
  - ▶ システムサイズ  
 $6 \times 6 \times 6$



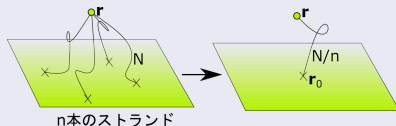
## ストランド長の分布関数

- ▶ ホモポリマーメルトの分布関数の形状をほぼ再現
- ▶ 末端間距離が若干長い（平均で数 % 程度）

# Phantom Network Model

## 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

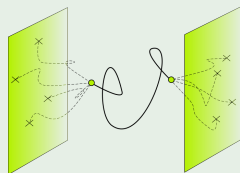


## 内部の鎖が受ける変形

- ▶ 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、

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

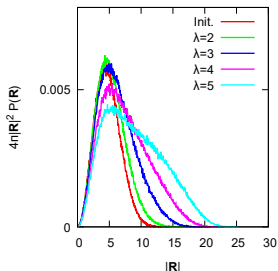
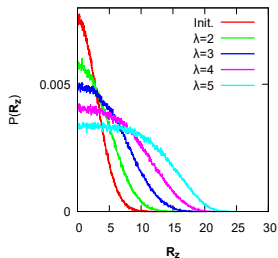
$$\begin{cases} \xi_\infty = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



# シミュレーション結果（一軸伸長）

## z 軸の伸長でのストランドの末端間距離

$\lambda$	axe	Average	Var.
$\lambda = 1$	x	2.39	3.17
	y	2.43	3.26
	z	2.37	3.15
$\lambda = 2$	x	2.13	2.56
	y	2.16	2.62
	z	3.51	6.40
$\lambda = 3$	x	2.03	2.34
	y	2.04	2.37
	z	4.88	11.4
$\lambda = 4$	x	1.96	2.19
	y	1.97	2.20
	z	6.39	17.6
$\lambda = 5$	x	1.90	2.04
	y	1.90	2.06
	z	7.99	25.4



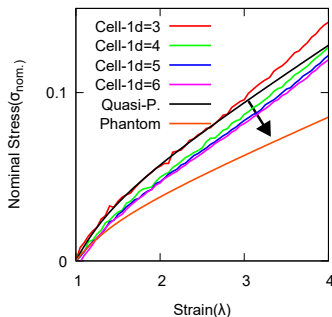
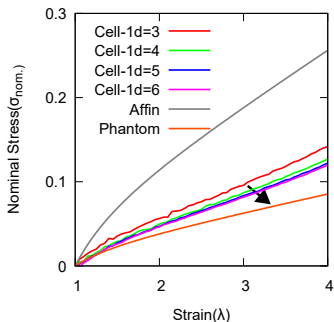


# シミュレーション結果（一軸伸長）

## 一軸伸長 ( $10^{-4}\lambda/\tau$ )

検討対象：システム一辺当たりのユニットセル数が異なる（Cell-1d=3~6）

- ▶ Cell-1d=3:  $\xi_s (\simeq 0.5 \text{ for 3-Chain})$  に対応した Quasi P
- ▶ セル数の増加で  $\xi_\infty (\simeq 0.33 \text{ for 3-Chain})$  の Phantom へ漸近



## シミュレーション結果（一軸伸長）

フルチェーンモデルでの伸びきり効果は以下の表式

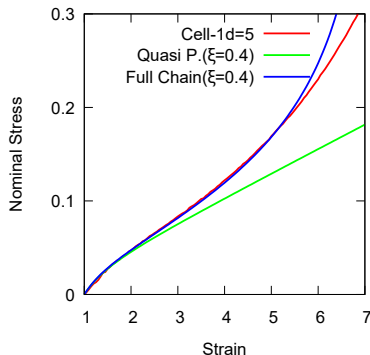
$$\sigma_{Full} = E \frac{\sqrt{N}}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right)$$

$$\times \frac{\lambda_i^2 m_i^2}{\lambda} \sin \theta d\theta d\phi$$

$$\text{where } m_0 = \sin \theta \cos \theta, \quad m_1 = \sin \theta \sin \phi,$$

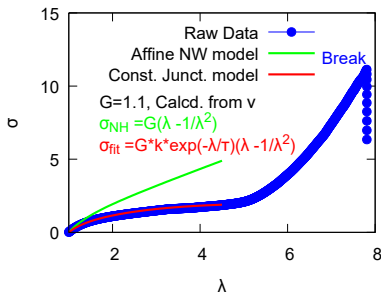
$$m_2 = \cos \theta, \quad \lambda^2 = \sum_{i=0}^2 \lambda_i^2 m_i^2$$

Cell-1d=5 で  $\xi \simeq 0.4$  となることを考慮して、セグメント数  $N$ :  $20 \rightarrow 60$  として換算すると、大変形での伸びきり効果が良い一致を示した。



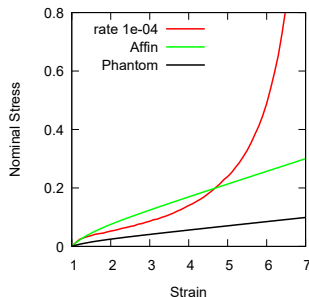
# 実験と KG ネットワークとの比較

- ▶  $\nu \simeq 0.9 \times 10^{26}$
- ▶  $E_{af} = 3\nu k_B T \simeq 1.1 [\text{MPa}]$
- ▶  $E_{MR} = 2(C_1 + C_2) \simeq 0.94 [\text{MPa}]$



## KG ネットワーク

- ▶ 伸長に伴う変化
  - ▶ 伸長に伴いファントムの挙動へとソフトニング



## おわりに

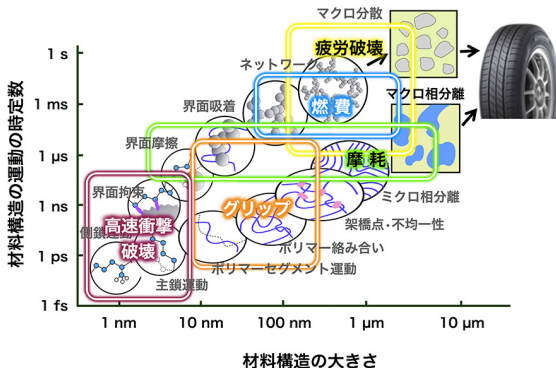
### ランダムネットワーク構造の MD シミュレーション

- ▶ ランダムネットワーク構造の生成
  - ▶ スtrand長をそろえた規則構造を初期構造とした。  
8-Chain Model を初期構造
  - ▶ 各ノードごとにランダムな結合性を導入  
トポロジーモデルを用いて、ラプラシアン行列で結合性を評価しながらランダム性を導入
  - ▶ ホモポリマーメルトと同様な分布関数のランダムネットワーク構造を生成できた。
- ▶ ランダムネットワーク構造の MD シミュレーション
  - ▶ システムサイズ依存でのファントムネットワークの挙動を確認
  - ▶ 伸びきり効果もシステムサイズ依存で再現

# 補足資料

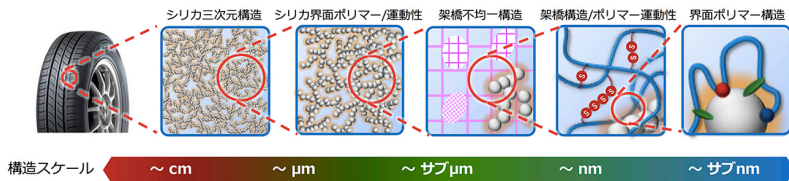
## マルチスケールと物性

J-PARC の広報サイトから引用。『SPRING-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」を連携活用させたタイヤ用新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を確立』



# スケールと特徴的構造

J-PARC の広報サイトから引用。『SPring-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」を連携活用させたタイヤ用新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を確立』



## これまでにできていたこと

### 合成ベースのアプローチ

- ▶ 一軸伸長
  - ▶ 伸長初期はアフィン応答
  - ▶ ファントム挙動へとシアソフトニング
- ▶ ヒステリシス特性
  - ▶ 大きなヒステリシス挙動
  - ▶ ファントムモデルへの漸近
  - ▶ 迅速な変形回復

### シミュレーションのアプローチ

- ▶ ネットワーク構造
  - ▶ ダイヤモンド構造の狙い通りの規則構造
  - ▶ 末端間距離が揺らぐ構造
- ▶ 一軸伸長
  - ▶ アフィンネットワークとしての振る舞い
  - ▶ 伸びきり挙動もほぼ理論通り

### やりたいこと

- ▶ ファントム的な挙動をシミュレーションで再現したい。
- ▶ 結晶性のないポリマーで粘弾性特性を明確にしたい



# 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。

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

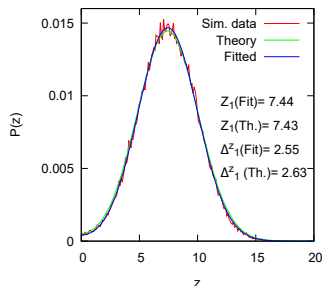
ここで、 $\nu$  は、ストランドの数密度である。

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、

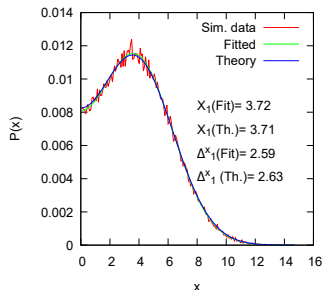
$$G_{ph} = \nu k_B T$$

# 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

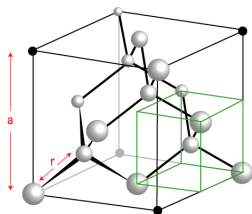
- ▶  $z$  軸方向への伸長の一次元での末端間距離は正確に二倍になった。
- ▶ ゆらぎは、理論的には不変なのであるが、5 % 程度減少していた。

# 規則ネットワーク構造の MD シミュレーション

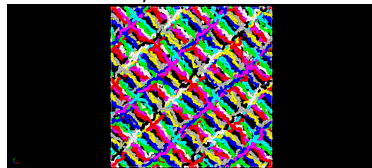
OCTA 上の Cognac により、MD シミュレーションを実施。

## シミュレーション条件

- ▶ KG モデル
- ▶ 構造：ダイヤモンド構造
- ▶ 緩和条件：  
NPT で所定の密度  $\Rightarrow$  NVT

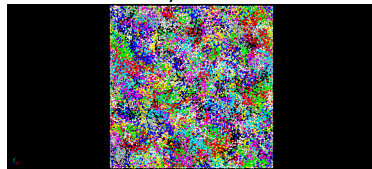


初期状態 ( $\rho \simeq 0.2$ )



$\Downarrow$  NPT

初期緩和後 ( $\rho = 0.85$ )



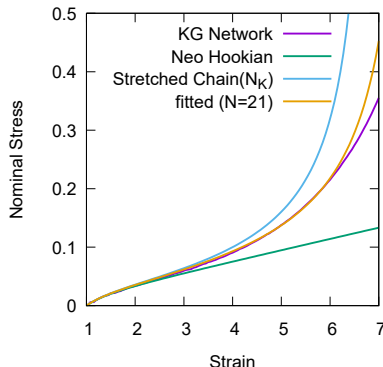
## クーン長としての換算

### 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

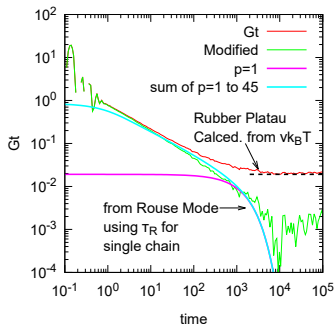
$$\sigma_{sch} = \frac{\nu k_B T}{3} \sqrt{N} \mathcal{L}^{-1} \left( \frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}}{\lambda_{chain}}$$



# 線形粘弾性スペクトル

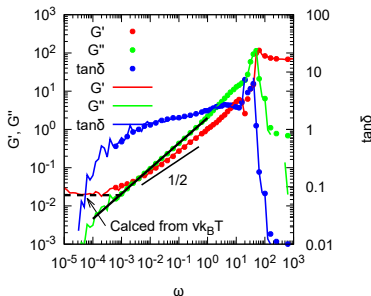
## 応力緩和スペクトル

- ▶ Green-Kubo form. により、応力緩和スペクトルを算出



## 動的粘弾性スペクトル

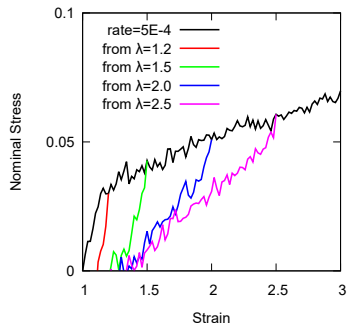
- ▶ 応力緩和スペクトルより算出
- ▶ ずり変形より算出（離散値）



ストランドと同等な自由鎖 ( $N=46$ ) のラウス緩和（最長ラウス緩和時間  $\tau_R = 2700$ ）についても示している。

# 力学的ヒステリシス

最長緩和時間の逆数程度のオーダーである変形速度  
( $5E^{-4}\lambda/\tau$ ) での一軸伸長において、任意の変形量  
( $\lambda = 1.2, 1.5, 2.0, 2.5$ ) まで伸長した後、同等の変形速度で圧縮を行い、力学的ヒステリシスを測定した  
また、伸長速度を遅くすることにより、ヒステリシス強度が減少することも確認できた。



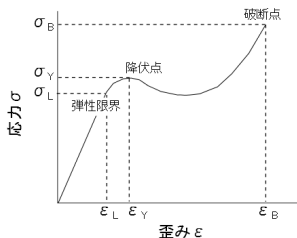
# 高分子材料の疲労と破壊

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



# ヒステリシス特性（実験系の例）

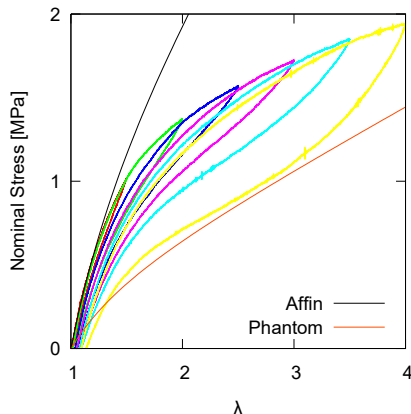
## 実験系の例

### 実験条件

- ▶ チャック間距離：20mm
- ▶ 伸長速度：10mm/min.

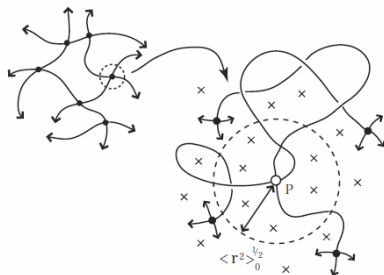
### 除荷時の挙動

- ▶ 早い構造緩和
- ▶ ファントムモデルへの漸近



## 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

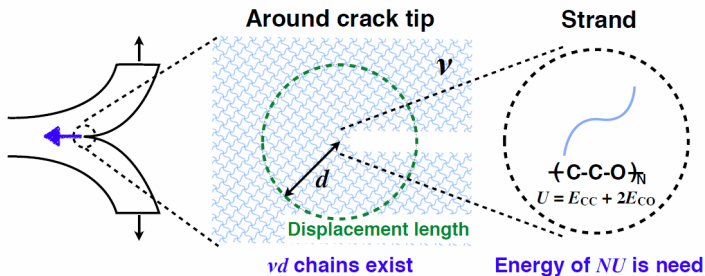
- ▶ “Phantom NW Model”  
架橋点が大きく揺らぎ、実効的なずり弾性率 ( $G$ ) が低下。

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

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

$f$  は架橋点の分岐数

# 架橋点の近傍



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

Lake-Thomas model

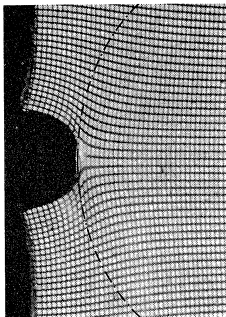
G. J. Lake and A. G. Thomas (1967)

# ゴムの破壊と粘弾性

## ゴムの破壊

ゴムの破壊は大変形を伴うにもかかわらず、時間温度換算則が成立する例が多数報告されている。

### ゴムの亀裂先端近傍での大変形



### 時間温度換算則の成立

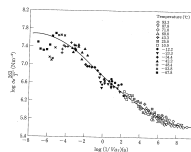


図 7.7 等しず式に基いて得られた温度変換の温度変換則  $a_T$  の合成曲線  $a_T$

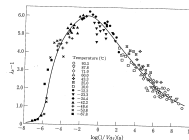
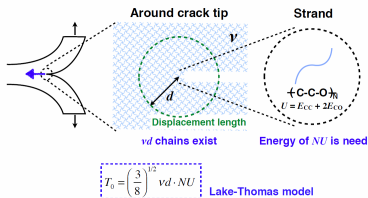


図 7.8 図 7.7 と同様の破断ひずみ  $a_T$  の合成曲線  $a_T$

# 引き裂きエネルギーの時間温度依存

粘弾性効果の極限  
高温・低速



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

判りやすい依存性

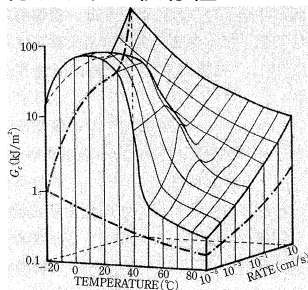


図 3.29 SBR の引き裂きエネルギーの温度、速度依存性<sup>20)</sup>。非充填系(一点鎖線)、カーボンブラック充填系(実線)

## 天然ゴムと SBR との違い（伸びきり効果の有無）

伸長時の結晶化の有無で議論？

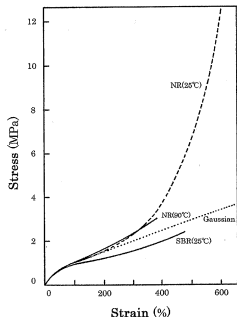
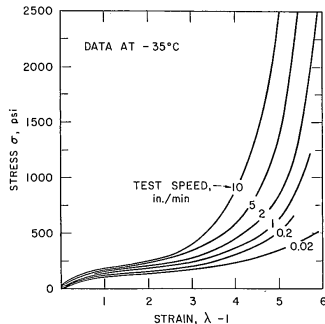


図2.18 架橋NRと架橋SBRの25°Cと90°Cにおける応力～歪曲線

低温であれば、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？

NR の適正な変形速度・温度と SBR のそれとの違い

## 初期構造の作成

1. スtrandのセグメント数  $N$  と鎖のタイプを決める。
2. スtrand長を自由鎖の二乗平均末端間距離とする。  

$$R = B\sqrt{C_{\infty}(N+1)}$$
3. 8-Chain モデルでのユニットセルサイズ  $a$  が決まる。  

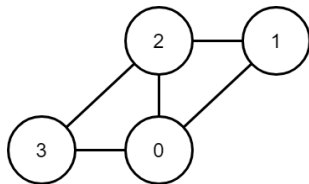
$$a = \frac{2\sqrt{3}R}{3}$$
4. 分岐数  $m$  でユニットセル中のstrand数が決まる。
5. 設定したい密度  $\rho$  に対応する多重度  $M$  が決まる。

分岐数  $m=4$  の例

N	R	a	Junction	Segments	Denc. (Multi.)
34	7.48	8.64	4	138	0.856 (M=4)
55	9.46	10.93	4	222	0.850 (M=5)

## 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。

## K4 構造

