OCTA 合宿 発表資料

佐々木 裕

2025/11/15

ソフトマターデザインラボ合同会社
hsasaki@softmatters.net

今日のお話の流れ

全体の流れ

今日のお話は以下の流れで。

- 過去のシミュレーションでの考えと間違いについて
- 最近の名工大林研との共同研究
- 最近のシミュレーション

やりたいこと

- 強靭なネットワークのためのクライテリアを知りたい。
  - なぜ壊れやすいものと強いものができるのか？
  - 強いというのは、単純にモデュラスが高いとは違う。
  - 過去のマクロな知見よりヒステリシス挙動が重要
- （私の妄想）
  - ファントムネットワークの挙動が重要？
    - 適正なネットワーク構造⇒ファントムネットワークの振る舞い
    - ジャンクションポイント近傍の環境が重要
  - 破壊進展の時間スケール
    - 幅広い周波数でのヒステリシス挙動と関係
  - それらの複合で靭性が支配されるのでは？

ビトリマーの実験系

- ビトリマー⇔結合交換性を有するネットワーク
- 最近の実験結果
  - 適正なビトリマーネットワークを結合交換条件でアニール
  - 高温でのゴム弾性がきれいに温度依存を示すようになる。
  - 若干のラバープラトーの低下⇔普通はストランド切断と判断
- 佐々木の憶測
  - 結合の繋ぎ変えによりネットワーク構造が整理され、
  - ジャンクションポイント周りの環境が改善されているのでは？

ビトリマーの実験系

- ビトリマー⇔結合交換性を有するネットワーク
- 最近の実験結果
  - 適正なビトリマーネットワークを結合交換条件でアニール
  - 高温でのゴム弾性がきれいに温度依存を示すようになる。
  - 若干のラバープラトーの低下⇔普通はストランド切断と判断
- 佐々木の憶測
  - 結合の繋ぎ変えによりネットワーク構造が整理され、
  - ジャンクションポイント周りの環境が改善されているのでは？
- （未発表データなので極秘）
  - 中性子散乱において、架橋点密度の空間ゆらぎがきれいになっている可能性が示唆された。

最近の私のシミュレーション

- ストランド長に対応する初期構造を見直し
  - 粒子密度は KG 鎖に合わせて 0.85
  - ストランドセグメント数と収縮率を変化
  - 経路長に対応して、Affin ⇒ Phantom へと遷移
- 結合交換性を有するネットワークをシミュレート
  - OCTA にある結合切断と結合生成を組み合わせ
  - 結合交換挙動を表現
- 適当なパラメタを設定すれば、それらしい変化が可能。
  - ストランド長の分布関数がガウス分布に近づくことが確認できた。

2023年のレオロジー討論会資料

Adhesive Bonding Technology

- For Energy conservation
  - weight reduction of cars
  - multi-materialization
  - adhesive bonding technology is a key
- durability in long-term use is important
  - Especially for alertfatigue tests
  - reliability of polymer materials is still ambiguous

Mechanical Hysteresis Loss and Fracture Energy

- Mechanical Hysteresis Loss
  - Reduced stress on unloading
  - Energy dissipation during cycle
  - Positive correlation with fracture energy[a]
- The origin of Hysteresis Loss[b]
  - Viscoelastics
  - Crystallization
  - Derived by added filler

FIG. 1.—Energy input at break U_B against hysteresis H at break for SBR gum vulcanizate over a temperature range of −40 to 144° C.

[a] K.A.Grosch, J.A.C.Harwood, A.R.Payne, Rub. Chem. Tech., 41, 1157(1968)

[b] A.R.Payne, J.Poly.Sci.:Sympo., 48, 169(1974)

Andrews Theory for Rubber Toughness

- Focused on stress field around the crack[a]
  - Stress Loading zone
  - Unloading one
  - divided by stress maximum line
- On the progress of the crack,
  - stress field is transit
  - Hysteresis Loss⇒Energy Dissipation
  - The progress of Crack is Suppressed
- Bigger Hysteresis Loss results in Higher Toughness.

[a] E.H.Andrews, Y.Fukahori, J. of Mat. Sci. 12, 1307 (1977)

Classical Theory of Rubber Elasticity

Neo-Hookean Model

$$W = C_1(I_1 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2C_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

Mooney-Rivlin Model

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2\left(C_1 + C_2\frac{1}{\lambda}\right)\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

Classical Theory of Rubber Elasticity

Neo-Hookean Model

$$W = C_1(I_1 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2C_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

Mooney-Rivlin Model

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

against Uniaxial elongation

$$\sigma_{nom} = 2\left(C_1 + C_2\frac{1}{\lambda}\right)\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

With or without Junction Poinits fluctuation

Affine Network Model [a]

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

ν: Number density of strands in the system

[a] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, (1953)

Phantom Network Model [a]

$$G_{phantom} = \nu k_B T\left(1 - \frac{2}{f}\right)$$

f: Functionality of Junction Points

[a] H.M. James, E.J. Guth, Chem. Phys., 21, 6, 1039 (1953)

Constraint Factors for Junction Points and Strands

Vicinity of Junction Point

- Surrounded by many of adjacent strands.
- Fluctuation of junctions are suppressed.

Effect of other strands (Combination of G_c and G_e)

- Suppress the fluctuation of Junction Point
  - Deviate from Phantom Network Model and higher G_c
- Strands Entangles each other
  - Works as a Junction Point
  - Generate additional G_e

Storage modulus G is combination of G_c and G_e

Constraint Factors for Junction Points and Strands

Vicinity of Junction Point

- Surrounded by many of adjacent strands.
- Fluctuation of junctions are suppressed.

Effect of other strands (Combination of G_c and G_e)

- Constrained Junction Model
  - G approaches to G_c.[a]
- Topological relationships
  - Contribution of entanglement.[b]

$$G_e = T_e G_N^0$$

Figure 4. Three topological relationships between two closed loops: (a) not entwined, (b) once entwined, (c) twice entwined.

[a] P.J.Flory, J.Chem.Phys., 66, 12, 5720 (1977)

[b] D.S.Pearson and W.Graessley, Macromol., 11, 3, 528 (1978)

Recent approach for Constraints (Entanglements)

- Diffused-Constraint Model
  - Confining potential affect all points along the chain.[1]
- Nonaffine Tube Model
  - Improved model of "Edwards' Tube Model".[2]
- Slip-tube Model
  - A pairwise interaction of chains is introduced.[3]

[1] A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, Macromol., 28, 5089 (1995)

[2] M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromol., 30, 25, 8036 (1997)

Recent approach for Constraints (Entanglements)

- Diffused-Constraint Model
  - Confining potential affect all points along the chain.[1]
- Nonaffine Tube Model
  - Improved model of "Edwards' Tube Model".[2]
- Slip-tube Model
  - A pairwise interaction of chains is introduced.[3]

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35}$$

$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7}\nu k_B T L$$

where ν is the number density of network chains,
L is the number of slip-links per network chain

Figure 5. Fit of the data by Pak and Flory[20] on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constrained model (dashed line), Mooney–Rivlin expression (dotted line), nonaffine tube model (dash–dotted line), and the slip-tube model (solid line).

[1] A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, Macromol., 28, 5089 (1995)

[2] M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromol., 30, 25, 8036 (1997)

Random Networks as a key for PNM

- Introduction of Random Connectivity.
- Criteria for PNM is fulfilled[a].
  - the mean values $\bar{\boldsymbol{r}}$ of strands are fluctuate
  - fluctuations $\Delta \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r} - \bar{\boldsymbol{r}}$ are Gaussian
  - the mean-square fluctuations depend only on structure
- Previous Work for Random Network
  - Random endcrosslink for telechelics[b]
  - Primitive Chain Network Simulation[c]

[a] P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. A, 351, 351 (1976)

[b] G.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

[c] Y. Masubuchi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 49, 2, 73 (2021)

Objectives

- Recent approach for rubber elasticity models are based on Phantom Network Model.
- Introducing random connectivity, MD simulation studies were carried out.
- To investigate the criteria for Phantom Network Model, Two model chains are used.
  1. Employing phantom chain, basics for PNM is examined.
  2. Changing the chain to KG Chain, constraints effects are investigated.
     - Excluded Volume Effect
     - No mutual crossing of Strands

Simulation

Generation of Initial Structure of Random Networks

1. 8-Chain Model is used as starting structure in Real space.
   - Randomly selected edge is removed until desired functionality.
2. Randomness is introduced in topological space.
   - By edge exchange, random connectivity is introduced.
3. Corresponding real space structure is generated.
   - According to e2e distance of strand, system size is set.

Phantom and KG Chains as Strands

- Phantom Chain:
  - No Excluded Volume is set (no segmental interaction).
  - ”Force Cap LJ” is set as Angle Potential to enumerate e2e length of KG Chains.
  - Harmonic bond （k=1000）
- KG Chain:
  - Excluded Volume is set by Repulsive LJ Potential.
  - Bond Potential is set to FENE.
  - Because of above two potentials, No Chain crossing will occur.

Reluxation of Initial Structure in KG Network

- KG Network: KG chain as strand
  - Relaxation of initial structure is important.

- Initial Structure Relaxation
  - According method of Auhl[a]
    - Using force-capped-LJ pot.
    - relaxed by Slow Push Off

$$U_{FCLJ}(r) = \begin{cases} (r - r_{fc}) * U'_{LJ}(r_{fc}) + U_{LJ}(r_{fc}) & r < r_{fc} \\ U_{LJ} & r \geq r_{fc} \end{cases}$$

- force-capped-LJ Pot.
- gradually entangled

[a] R. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)

Results

Phantom Chain NW (f=4, N=36)

- Strand-length is set to Equilibrated length (N=36)
- Multiplicity is 3 to keep $\rho = 0.85$

Strand length Effect for Phantom Chain NW

- Strand-length is varied from 36 to 48 for f=4
- System size is reduced to keep $\rho = 0.85$

N = 36
Shrinkage = 1.0

N = 40
Shrinkage = 0.89

N = 48
Shrinkage = 0.85

Strand Length Comparison for Shear Stress

Comparison of Functionality (f = 3, 4, 6)

For Varied Functionalities

- With proper strand length
- Modulus changed according to theory

f = 3
N = 48
multi = 4

f = 4
N = 48
multi = 3

f = 6
N = 48
multi = 2

Mechanical Responce for KG Chains(f=4, N=48)

4-Chain Random Network with KG Chain

- Excluded Volume Effect by non-bonding LJ Potential.
- No strands mutual crossing by FENE bond.

Phantom Chain

KG Chain

Analysis of Entanglements in Network: Z1-code

Comparison with Homopolymer Melt

- Z is number of entanglements per chain

	Homo	4 Chain NW
Segments	50	48
Chains	200	768
Entanglements	204	800
Entangled Chains	134	557
$< Z >_{Z1}$	1.02	1.04

- Z1-code?
  - an algorism to visualize and count entanglements[1]

[1] M. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

Reduced Entanglements by NPT Model

- 4-Chain-NPT
  $< Z >_{Z1}$ = 0.36

- 4-Chain-NVT
  $< Z >_{Z1}$ = 1,04

$G(t)$

- Step Deformation $(\lambda = 2.0)$
- Reduced Modulus

Entanglement effect in Slip-tube Model

Theoretical model by Rubinstein[2]

$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7}\nu k_B T L$$

and L is the number of slip-links per network chain

NPT
(less Entgld.)

NVT
(well Entgld.)

Ensemble	NPT	NVT
Chains, ν	768, 0.018	
$G_c = \nu \times (1 - 2/4)$	0.009	
Entanglements	278	800
Entangled Chains	249	557
L	278/768=0.36	800/768=1.04
$G_e = 4/7 \times \nu \times L$	0.004	0.011
$G_{calcd.} = G_c + G_e$	0.013	0.020
$G_{measd.}$	0.013	0.022

[2] M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)

4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス

- PNM へと漸近する変形速度 ($\dot{\gamma} = 2e^{-4}$) で複数回の連続した変形に対しても迅速な回復を伴った力学的ヒステリシス (Hysteresis loss $\simeq$ 0.34) を示した。

各種の変形条件での力学的ヒステリシス

ヒステリシスロス

- 変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少
- $\dot{\gamma} \sim 1e^{-5}$ 程度のオーダーの時間スケールで消失

Conclutions

- Introducing random connectivity, MD simulation studies were carried out.
- To investigate the criteria for Phantom Network Model, Two model chains are used.
  - Employing phantom chain, basics for PNM is examined.
    - Proper strand length is the key for PNM.
    - Functionality effect was confirmed.
  - Changing the chain to KG Chain, constraints effects are investigated.
    - Trapped Entanglement was explained by Slip-tube Model
    - Hysteresis

ビトリマーの実験系

ビトリマーの実験系

- ビトリマー⇔結合交換性を有するネットワーク
- 最近の実験結果
  - 適正なビトリマーネットワークを結合交換条件でアニール
  - 高温でのゴム弾性がきれいに温度依存を示すようになる。
  - 若干のラバープラトーの低下⇔普通はストランド切断と判断
- 佐々木の憶測
  - 結合の繋ぎ変えによりネットワーク構造が整理され、
  - ジャンクションポイント周りの環境が改善されているのでは？

ビトリマーの実験系

- ビトリマー⇔結合交換性を有するネットワーク
- 最近の実験結果
  - 適正なビトリマーネットワークを結合交換条件でアニール
  - 高温でのゴム弾性がきれいに温度依存を示すようになる。
  - 若干のラバープラトーの低下⇔普通はストランド切断と判断
- 佐々木の憶測
  - 結合の繋ぎ変えによりネットワーク構造が整理され、
  - ジャンクションポイント周りの環境が改善されているのでは？
- （未発表データなので極秘）
  - 中性子散乱において、架橋点密度の空間ゆらぎがきれいになっている可能性が示唆された。

最近の私のシミュレーション

最近の私のシミュレーション

- ストランド長に対応する初期構造を見直し
  - ファントム鎖を中心に検討
  - 粒子密度は KG 鎖に合わせて 0.85
  - ストランドセグメント数と収縮率を変化
  - 経路長に対応して、Affin ⇒ Phantom へと遷移
- 結合交換性を有するネットワークをシミュレート
  - OCTA にある結合切断と結合生成を組み合わせ
  - 結合交換挙動を表現
- 適当なパラメタを設定すれば、それらしい変化が可能。
  - ストランド長の分布関数がガウス分布に近づくことが確認

結合交換の設定

- 結合乖離条件
- 結合生成条件

結合交換の効果

Random, 4-Chains, bond=FENE, Strand:N=32

only Equilibrated

segmental contour length

R distribution

結合交換の効果

Random, 4-Chains, bond=FENE, Strand:N=32

after exchange

segmental contour length

R distribution