

# MD シミュレーションによるネットワークポリマーの緩和挙動

## Relaxation Characteristics of Network Polymers using Molecular Dynamics Simulations



東亞合成株式会社 佐々木裕

Toagosei Co., Ltd. H. SASAKI mail:hiroshi\_sasaki@toagosei.co.jp

### ABSTRACT

Existence of mechanical hysteresis is believed to be one of a key to achieve high durability for rubber materials. "Phantom Network Model", in which fluctuation of junction point is rather high, seems to be a good candidate for micro-scale energy dissipation. Introducing random connectivity for network junctions, previously we successfully presented "Phantom Network Model" in molecular dynamics simulations.

In this presentation, relationship of mechanical hysteresis and relaxation characteristics of "Phantom Network Model" was investigated.

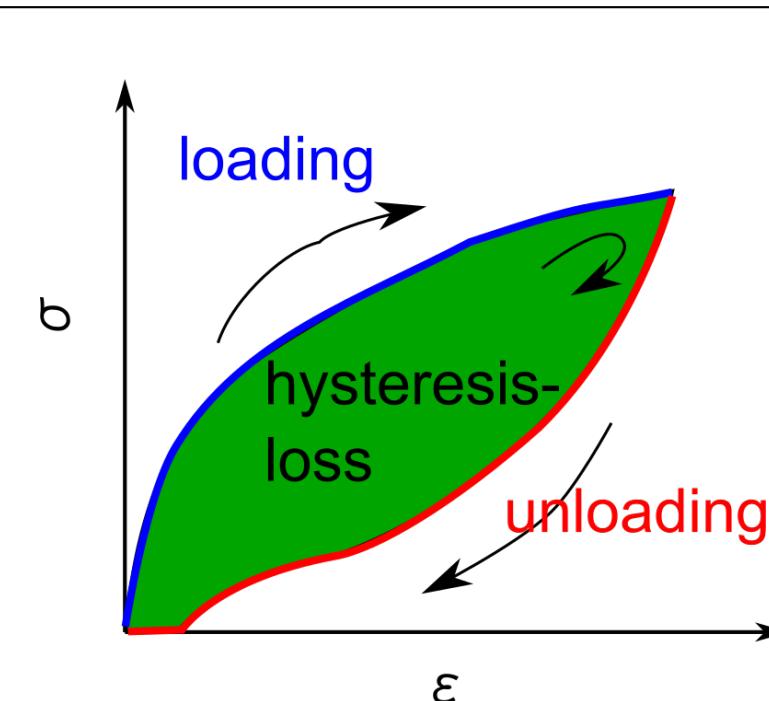
### Introduction

高分子材料でマルチマテリアル化 ⇄ 高い比強度の有効利用

- ▶ 「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、可逆性に優れたゴム材料に注目
- ▶ 耐久性が不明確
- ▶ とくに疲労破壊に対して

ヒステリシスと破壊靭性

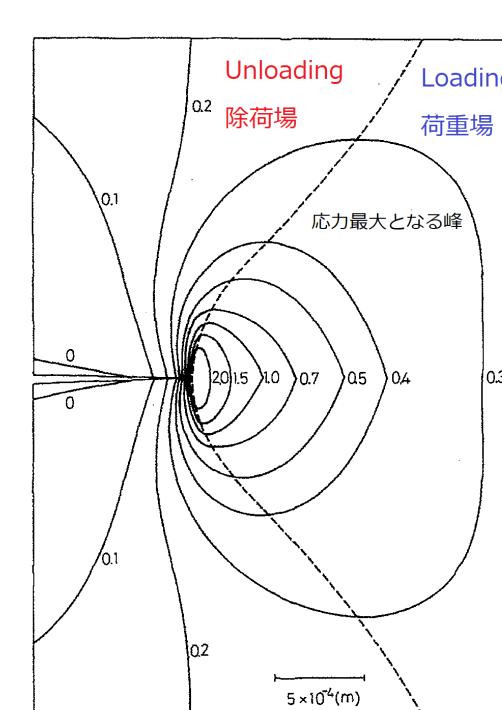
- ▶ 力学的ヒステリシス
- ▶ loading 時に比べて、Unloading 時の応力が低下
- ▶ ヒステリシスロス：変形時のエネルギー散逸
- ▶ 破壊靭性との関係
- ▶ Andrews 理論：ヒステリシスロスの重要性が指摘



Andrews 理論[1]

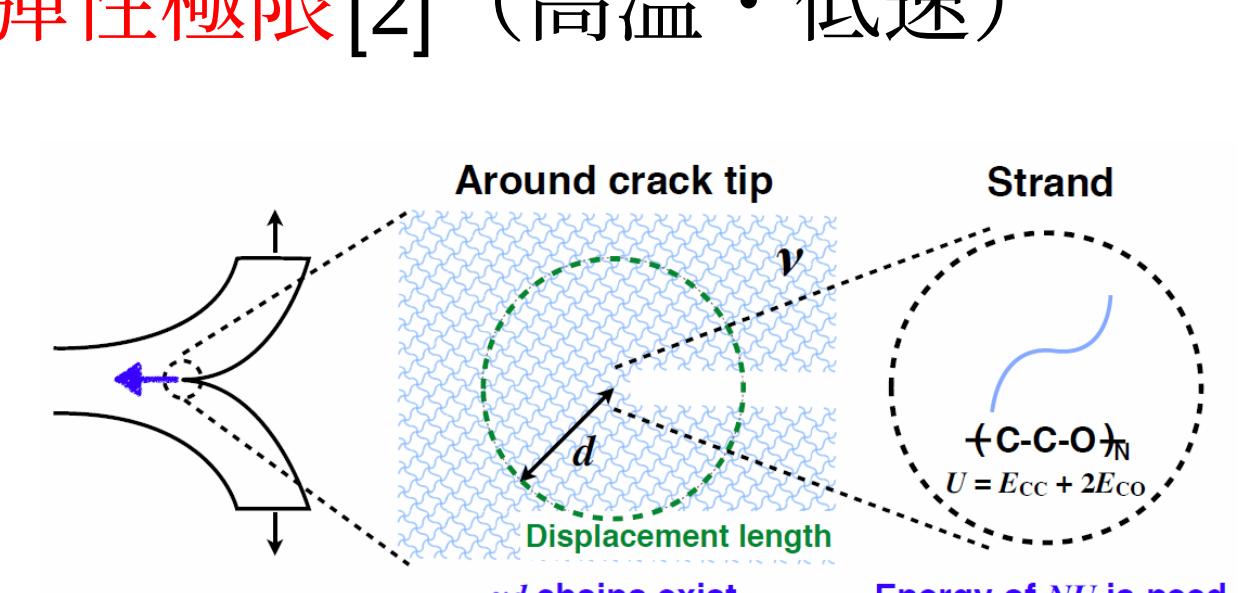
クラックの微小進展時に、

- ▶ Loading 場と Unloading 場のひずみエネルギーの差
- ▶ 全体の変形に要したエネルギーの多くを散逸
- ▶ 鎖の破断へのエネルギーが低減 ⇒ 強靭さの起源。

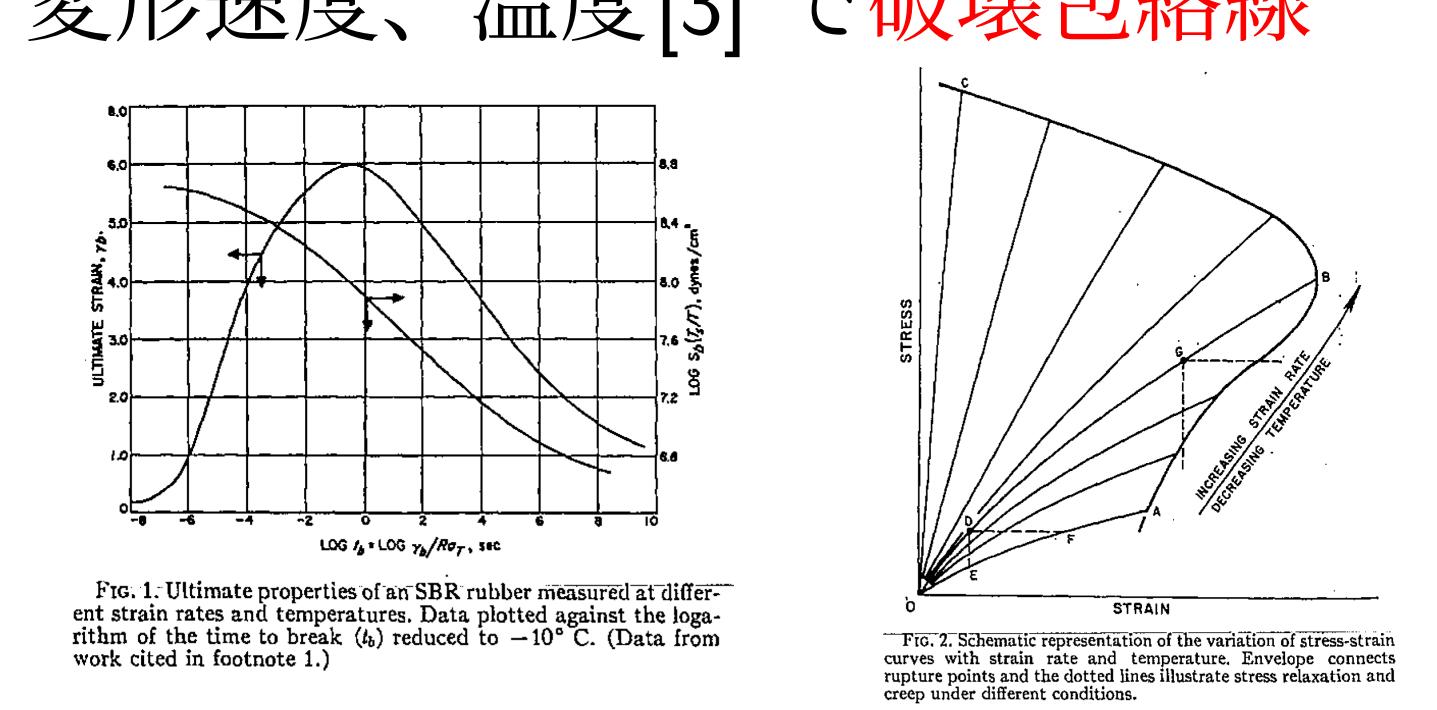


ゴムの破断強度の時間温度依存

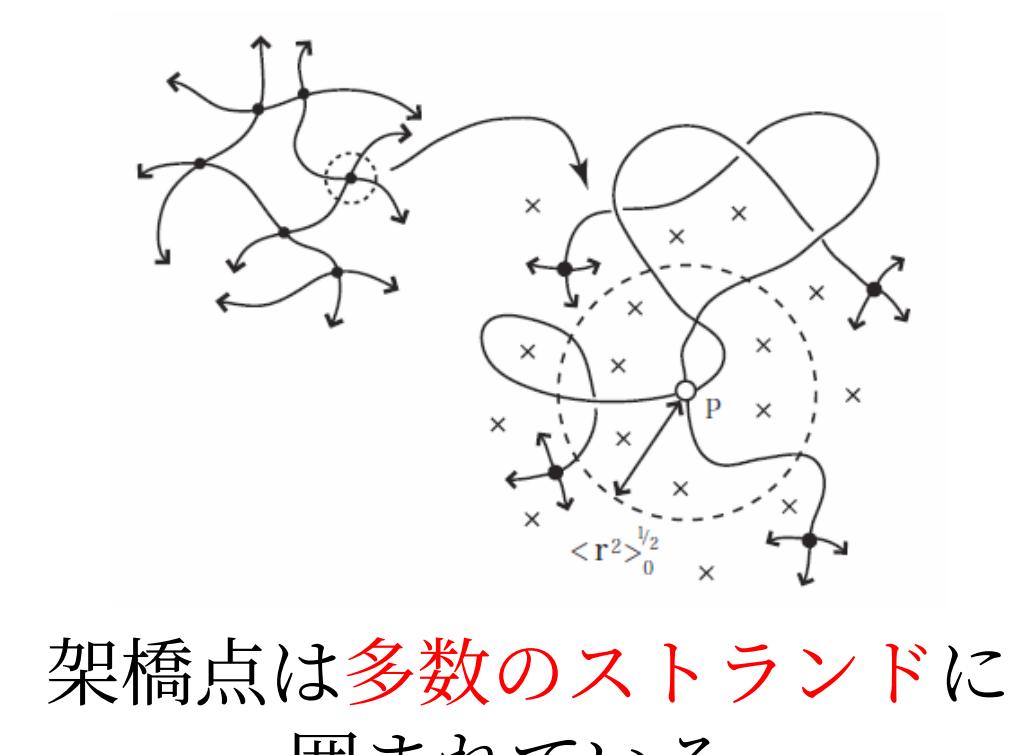
粘弾性極限[2]（高温・低速）



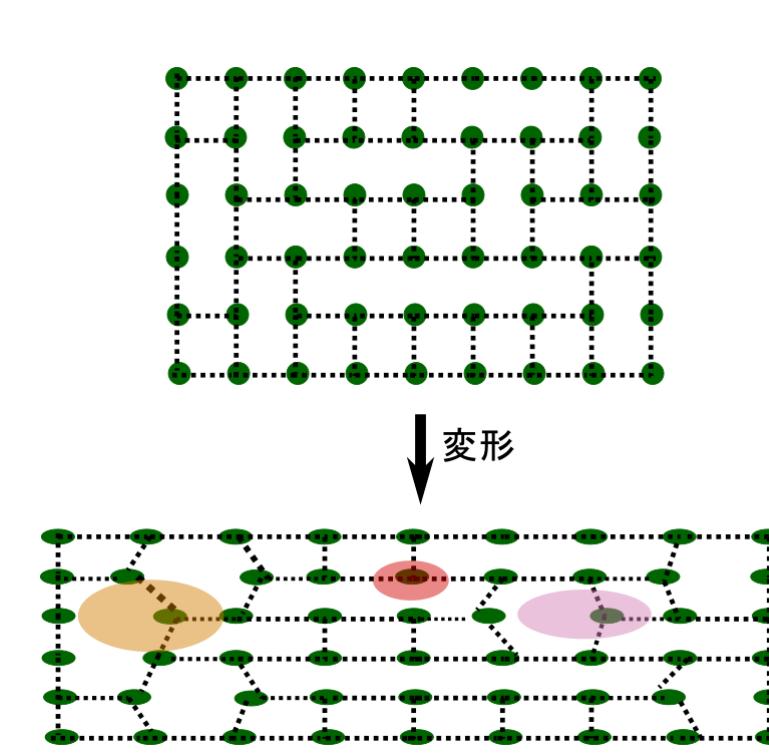
変形速度、温度[3]で破壊包絡線



架橋点の環境とランダムな接続性[4]



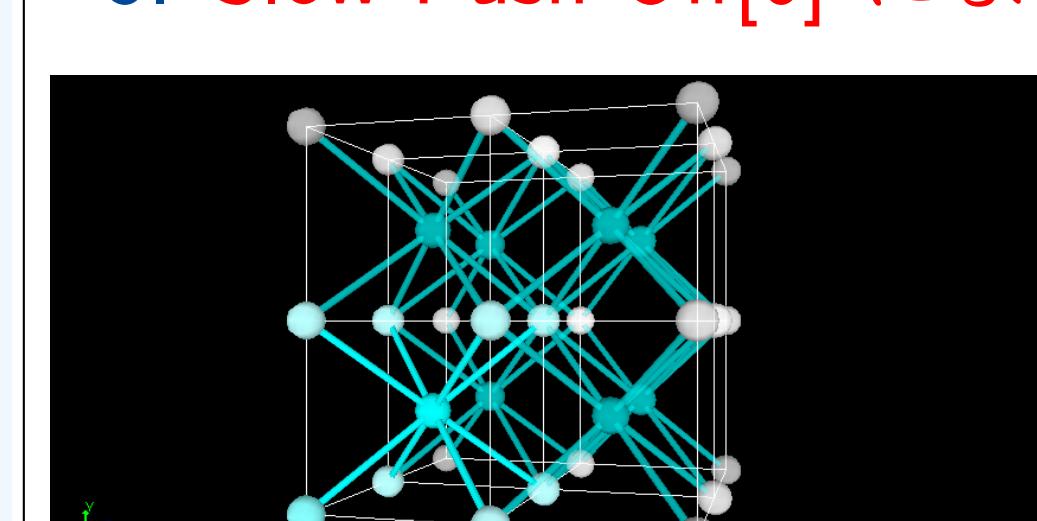
- ▶ 接続性を不均一に
- ▶ 巨視的な変形後
- ▶ 結節点のゆらぎが不均一
- ▶ 多様な緩和モード
- ▶ Phantom Network の諸特性が発現



### Simulation

初期構造の作成[5]

1. 実空間で8-Chain Model から初期構造を作成。
  - ▶ 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
2. トポロジー空間でランダム性の導入
  - ▶ エッジ交換して、ノードごとにランダムな接続性を導入
3. 対応する実空間でのネットワーク初期構造を作成
4. ストランド長がホモポリマーに対応するように多重度設定
5. Slow Push Off[6]により初期構造を緩和



- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的緑色のボンド(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

各種特性の評価

1. 初期構造の確認
  - ▶ Kröger らの方法 [7] により Z\_1 Code で絡み合いを評価
  - ▶ 対応するホモポリマーメルトと同程度であることを確認
2. 力学特性の評価
  - ▶ Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、生じる応力を評価
  - ▶ 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

### Results

せん断変形時の応答とヒステリシス

各種のせん断変形速度での力学応答を確認 (Fig. 1) し、変形速度の低減により、 $\gamma < 1$  程度の小さなひずみでは Phantom Network Model:PNM に漸近することが確認できた。

PNM へと漸近する変形速度 ( $\dot{\gamma} = 2e^{-4}$ ) で周期的な変形 ( $\gamma = 1$ ) を付与した場合 (Fig. 2)、複数回の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  $\approx 0.34$ ) を示した。

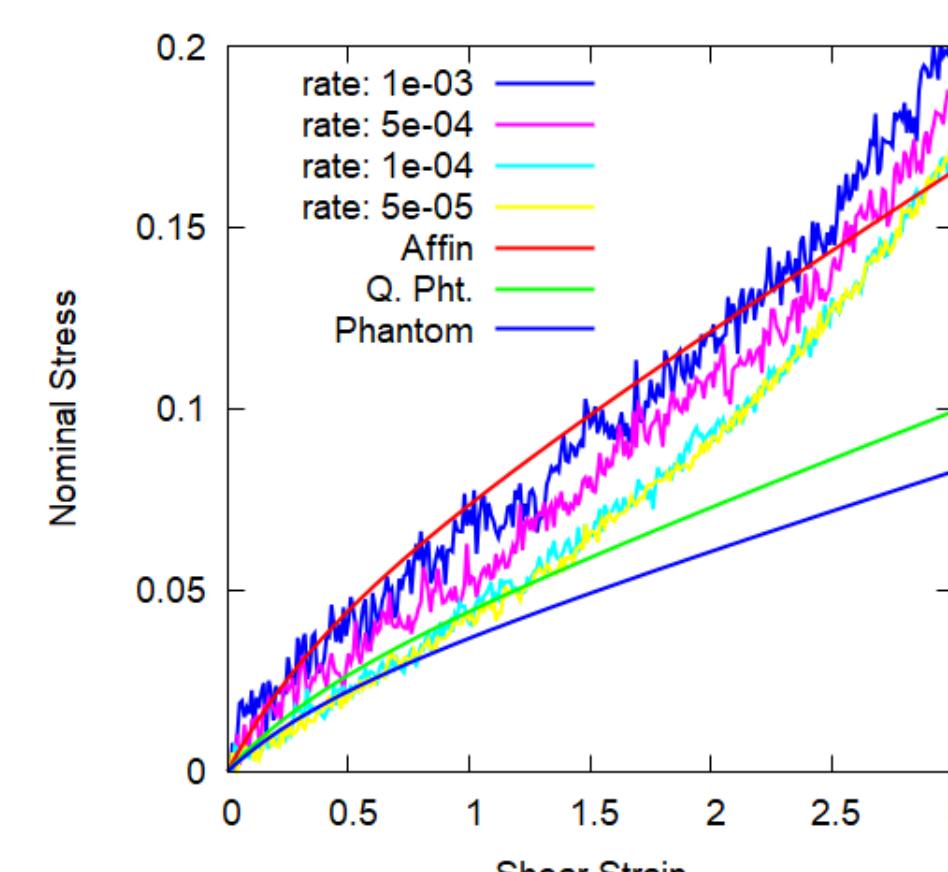


Fig. 1: Stress-Strain Curves for 4-chain NW at varied shear rate ( $\dot{\gamma} : 1e^{-2} \sim 5e^{-5}$ )

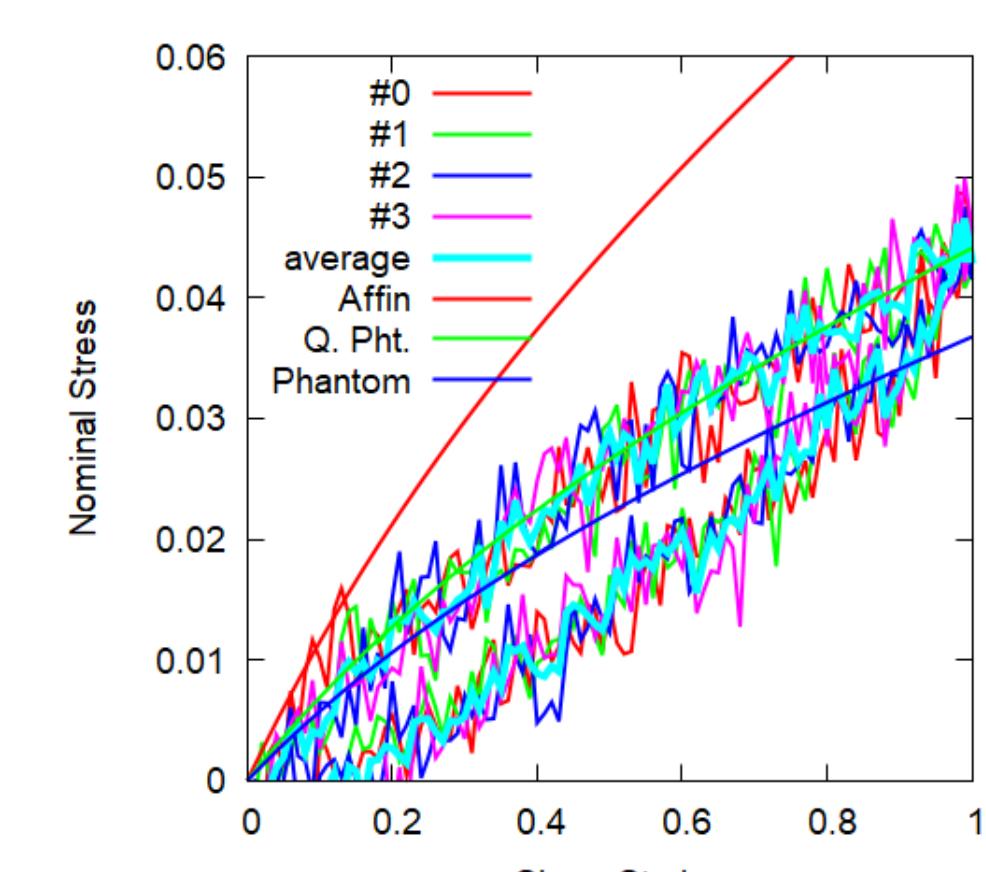


Fig. 2: Hysteresis Response with Cyclic Deformations

ヒステリシスロス

各種の変形条件での力学的ヒステリシスの振る舞いを、Fig. 3, 4 に示した。変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少し、 $\dot{\gamma} \sim 1e^{-5}$  程度のオーダーの時間スケールで消失するようであった。

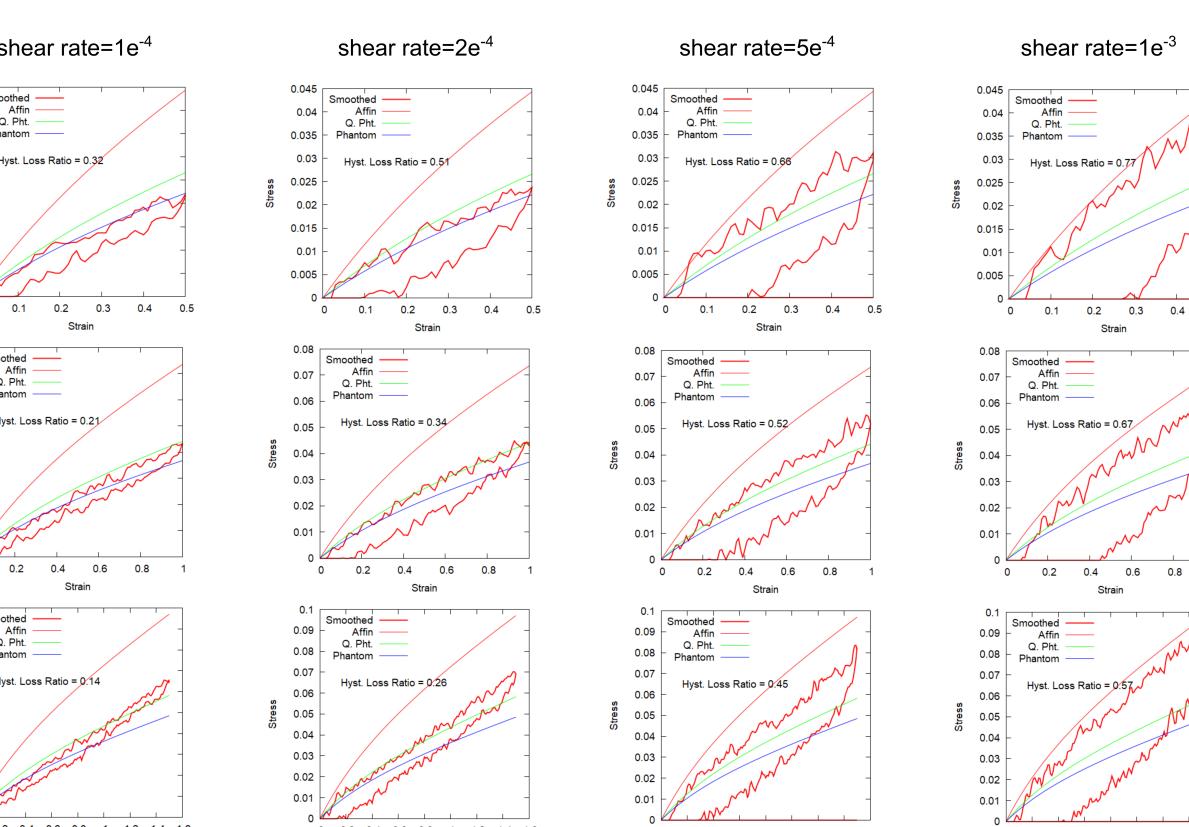


Fig. 3: Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

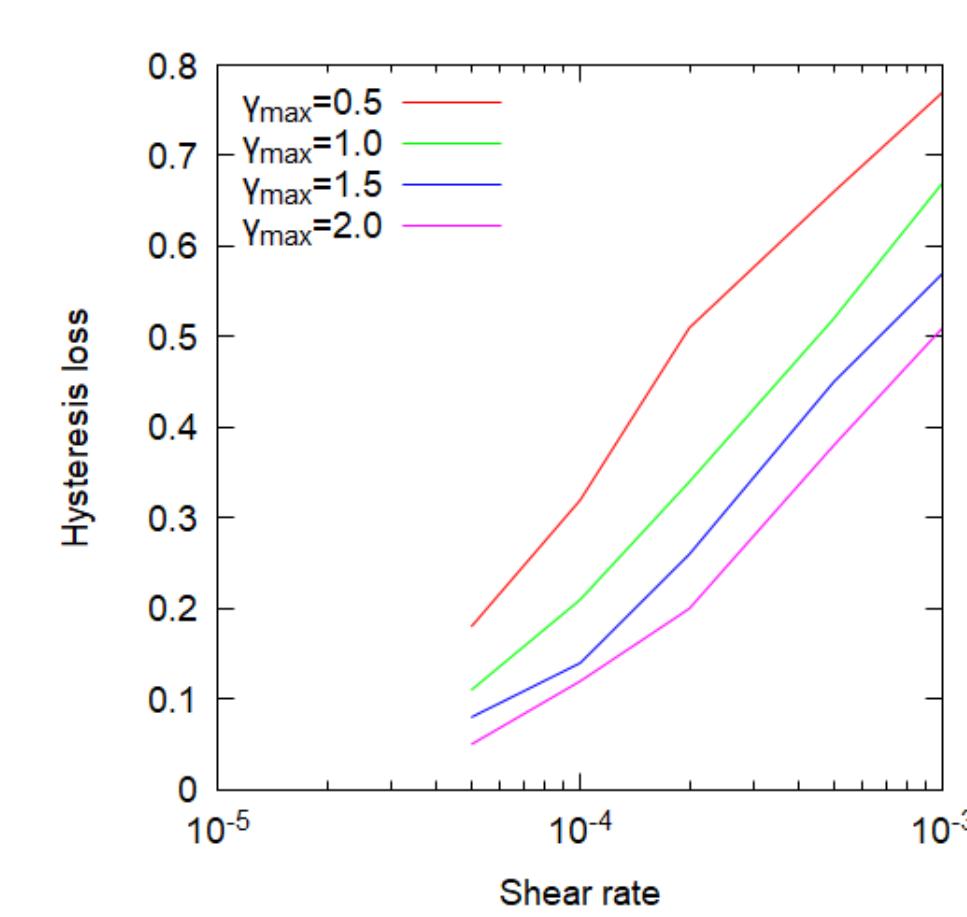


Fig. 4: Comparison of Hysteresis losses

ストランドの最長緩和時間

ストランドのラウスモード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$  から最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価した (Fig. 5)。

$$C_p(t) = \langle X_p(t)X_p(0) \rangle / \langle X_p^2 \rangle$$

空間的な拘束のためストランドの相関は長時間極限で一定値に収束する。その値  $C_p(\infty)$  を差し引いて評価を行い、 $\tau \approx 6.5e^4$  を得た。

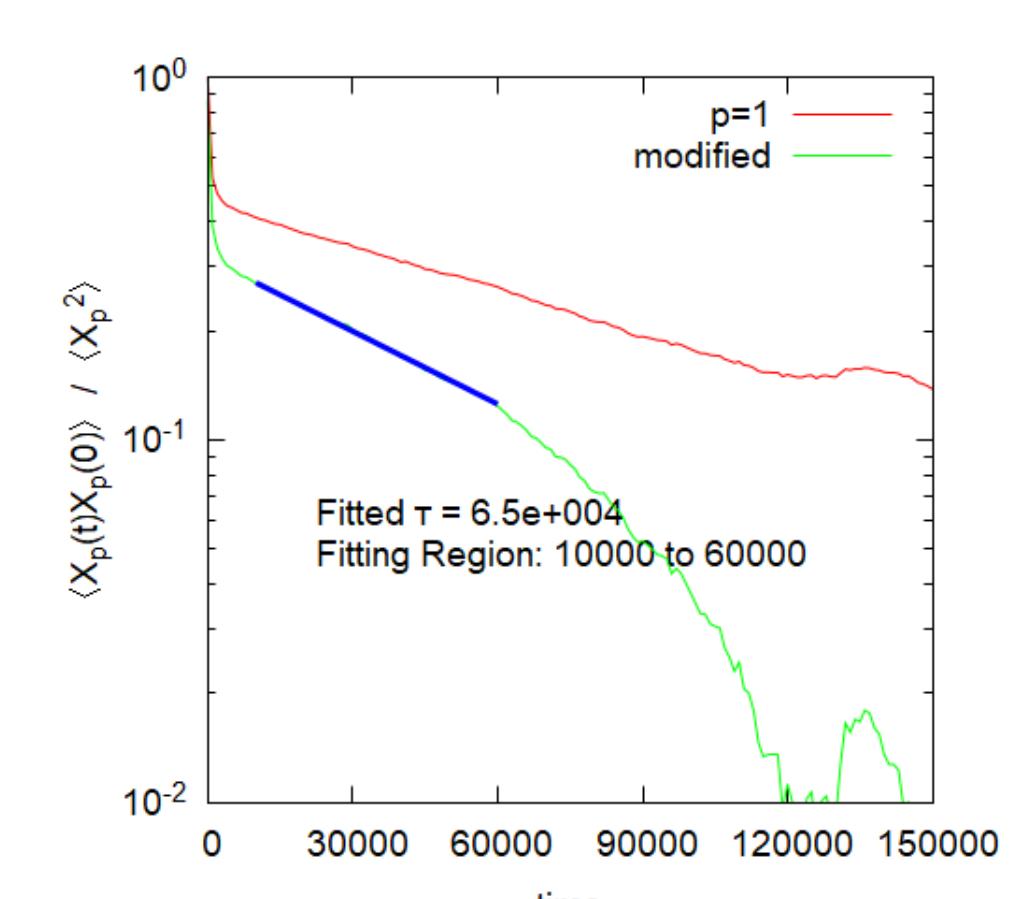


Fig. 5: Auto Correlation of Rouse mode ( $p=1$ ) for equilibrated structure

### Conclusions

- ▶ ランダムな結合性を有するネットワークで、迅速な回復を伴った力学的ヒステリシスが確認できた。
- ▶ ストランドの最長緩和時間がネットワーク構造に起因した架橋点の運動性の低下により長時間化 ( $\tau \approx 6.5e^4$ ) していた。
- ▶ また、この値の逆数は前述のヒステリシスロスが消失する変形速度と対応するものと考えられた。

### References

- [1] E. H. Andrews, Y. Fukahori, J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)
- [2] G.J. Lake and A.G. Thomas, R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)
- [3] T. L. Smith, R. A. Dickie, J. of Polym. Sci. A-2: Polym. Phys., 7, 635 (1969)
- [4] P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)
- [5] 佐々木裕, 第69回レオロジー討論会 (2021)
- [6] R. Auhl et al., J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)
- [7] S. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)