

# 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

September 6, 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
  - ▶ 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
    - ▶ 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」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

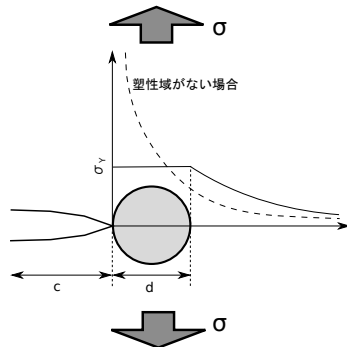
## 破壊工学の観点から（微視的）

- ▶ 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

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

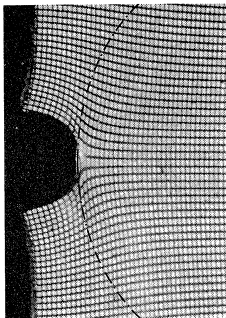


# ゴムの破壊と粘弾性

## 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

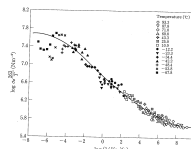


図 7.7 WLF 式に基いて得られた加速変換の弾性強度  $\sigma_E$  の合成曲線 <sup>4)</sup>

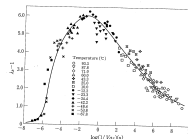


図 7.8 図 7.7 と同様の縦軸の  $\sigma_E$  の合成曲線 <sup>4)</sup>

# 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？

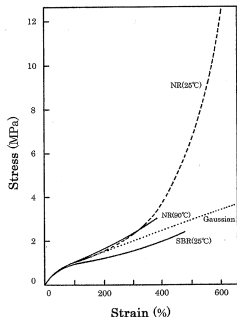
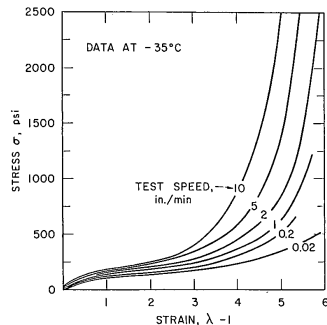


図2.18 架橋NRと架橋SBRの25°Cと90°C  
における応力～歪曲線

低温であれば、SBR でも伸びきり効果が発現

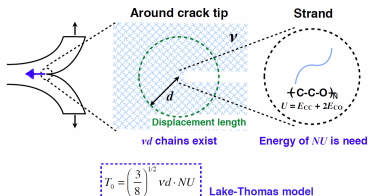


時間温度換算則で考えてみれば？

NR の適正な変形速度・温度と SBR のそれとの違い

# 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

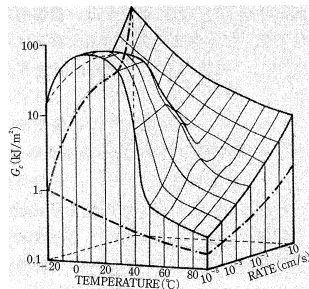


図 3.29 SBR の引き裂きエネルギーの温度、速度依存性<sup>20)</sup>。非充填系(一点鎖線)，カーボンブラック充填系(実線)

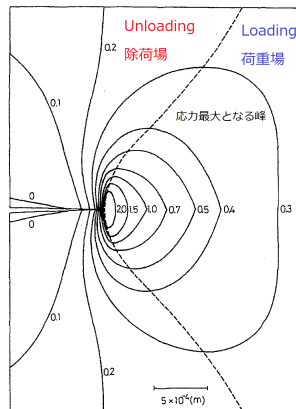
# クラック先端のミクロな場での振る舞い

## Andrews 理論

クラック先端での応力緩和機構について、

- ▶ クラック先端の応力等高線を用いた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)



## クラック先端での力学的ヒステリシス

ミクロな緩和現象がマクロな耐久性向上と繋がる。



# スケールについて

## メゾスケールでの報告

ゴムにおけるフィラーの効果や DN ゲルにおける犠牲結合においては大きなヒステリシスが存在し、高靱性メカニズムはこの考え方に合致。これらの例はいずれも分子鎖描像より若干大きいメゾスケール領域での挙動であり、この相対的に大きなスケールでの挙動は一般に長時間緩和となる。

ヒステリシス挙動はこのスケールでしか発現しないのであろうか。

## シミュレーションでやりたいこと

我々は、よりミクロな分子鎖描像からも、力学的ヒステリシスによる破壊耐性の向上の可能性があるのではないかと考えている。

- ▶ 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

### ソフトマターの構造材料への展開

- ▶ 標語的に言えば、  
「脆性破壊を伴いがちな剛直性から、設計された延性に基づく高耐久性を示す『しなやかな強さ』へのパラダイムシフト」
- ▶ この設計された延性に必要な要件を明確にすることが本研究の目的である。

## 本発表の内容

先行研究である Everaers らの方法に従った規則構造を有するネットワークの分子動力学（MD）シミュレーションによりそのゴム弾性挙動の変形速度依存性と緩和時間との関連について検討を行い、時間温度換算則が成り立つような線形粘弾性の枠組みでのヒステリシスを考察した。

# 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
  - ▶ ビーズ間には LJ ポテンシャル、ボンドに FENE-LJ ポテンシャル
  - ▶ 「排除体積効果」「絡み合い」および「伸びきり鎖」も評価。
- ▶ 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
- ▶ IPN による密度の調整  
 スtrand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。

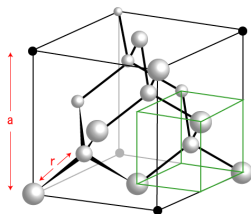
Segments b/w J.P.	Bonds b/w J.P.	Strand Length $r$	Cell Size $a$	$\rho$			
				$n = 1$	$n = 2$	...	$n = 9$
44	45	8.484	19.593	0.0947	0.189	...	0.852

# MD シミュレーション

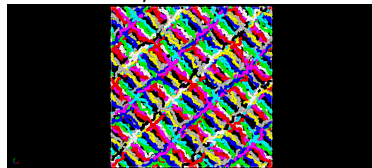
OCTA 上の Cognac により、MD シミュレーションを実施。

## シミュレーション条件

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

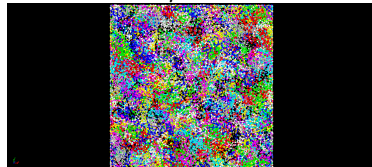


初期状態 ( $\rho \simeq 0.2$ )



$\Downarrow$  NPT

初期緩和後 ( $\rho = 0.85$ )

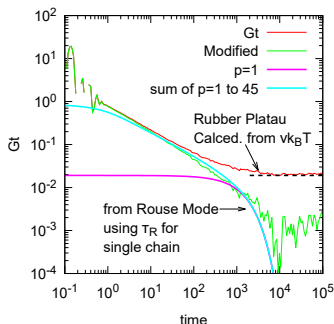


## シミュレーション結果

# 粘弾性スペクトル

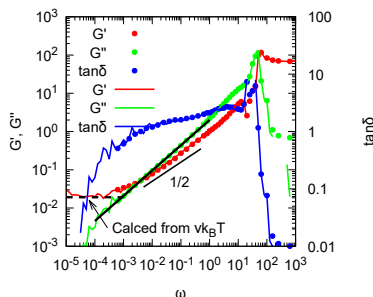
## 応力緩和スペクトル

- ▶ 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）

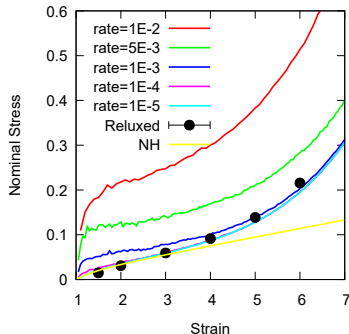


ストランドと同等な自由鎖 ( $N=46$ ) のラウス緩和（最長ラウス緩和時間  $\tau_R = 2700$ ）についても示している。

# 一軸伸長

## 一軸伸長

- ▶ 変形速度  
 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \lambda / \tau$
- ▶ 伸長速度の低減  
 $\lambda < 2$  程度の小さなひずみでネオフックアンモデルに合致
- ▶ ステップ変形からの緩和  
最長緩和時間が自由鎖の  $\tau_R$  と同程度であることを確認



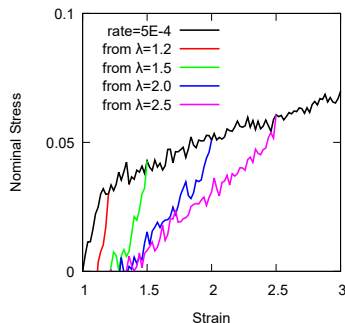
$$\sigma_T = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

$$\sigma_{NH} = \nu k_B T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$



# 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  
( $\lambda = 1.2, 1.5, 2.0, 2.5$ ) まで伸長した後に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。



## おわりに

本報告においては、単純な規則構造を有するネットワークの線形緩和現象と任意の変形速度での力学応答との関係から力学的ヒステリシスが生じることを確認し、その発現メカニズムがストランドの緩和現象に起因するものであることを推定した。

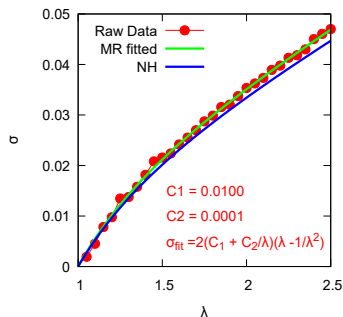
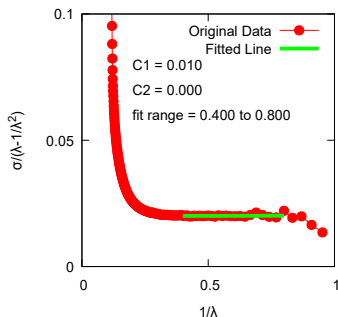
実際の破壊現象はこれほど単純ではなく、大変形時の非線形応答を考慮する必要は大きいと考えている。

さらなる検討を進めていきたい。

# 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、 $C2 \simeq 0$   
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。

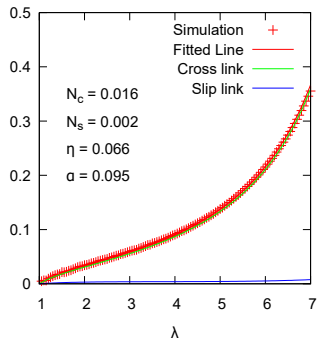
$\eta$  は、絡み合いに起因したポリマー鎖の摩擦を表す因子

$\alpha$  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  $1E^{-5} [\lambda/\tau]$

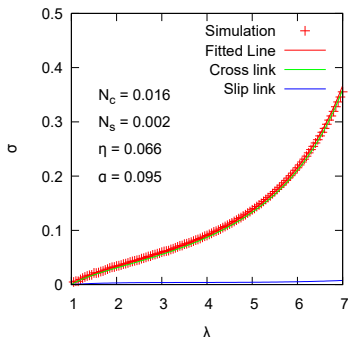


S. F. Edwards and Th. Vilgis, Polymer, 484, Vol 27 (1986)

# 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  $\sigma/\tau = 1E^{-5} [\sigma/\tau]$



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

