

ランダムな接続性を有する ネットワークポリマーの緩和挙動

佐々木 裕

東亞合成

Octobert 13, 2022

① はじめに

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② 以前の検討結果：規則ネットワーク構造

- 規則ネットワーク構造
- 規則構造でのアフィン性
- これまでの検討で出来ていないこと

③ ランダムネットワークの検討

- ランダムネットワークについて
- 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
- KG鎖でのシミュレーション結果

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

高分子材料への期待

- 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」

柔軟材料としてゴム材料に注目

- しなやかな強さを有する材料
- 強度や耐久性の定義が不明確（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
 - グリフィスの条件（脆性材料）^a
 - 弾塑性材料の延性破壊への拡張^b

^aA. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A221, 163 (1921)

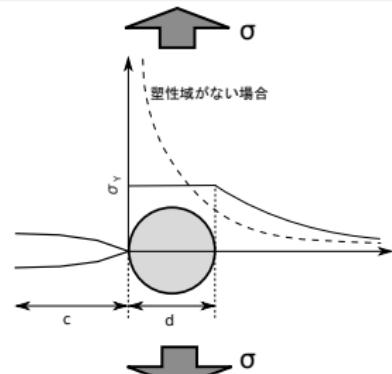
^bG.R.Irwin, J. Appl. Mech., 24, 361 (1957)

- 応力拡大係数 K_I で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

- 先端での局所降伏領域: d
 \Rightarrow 降伏応力 σ_Y に反比例

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



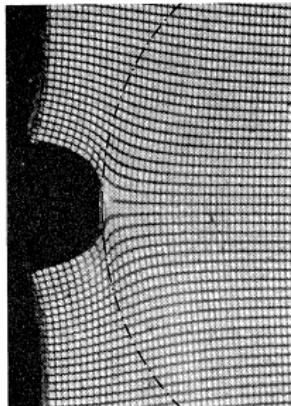
ゴムの破壊と時間温度換算則

ゴムの破壊について

クラック先端での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^a

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

亀裂先端近傍での大変形



時間温度換算則の成立

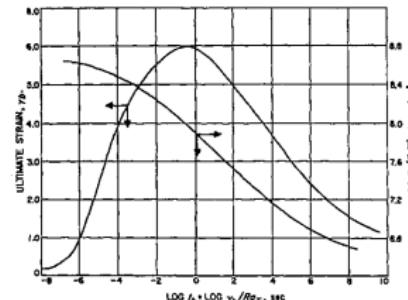
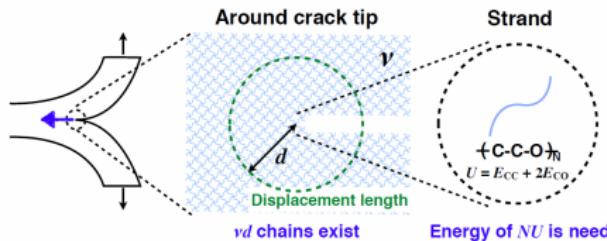


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

ゴムの破断強度の時間温度依存

- 粘弾性極限において^a
(高温・低速)



^aG.J. Lake and A.G. Thomas,
R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)

- 変形速度、温度に依存
破壊包絡線^b

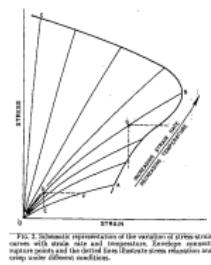


Fig. 1 Schematic representation of the envelope of stress-strain curves with strain rate and temperature. Envelope means stress signature points and the dotted line illustrates stress relaxation and aging under different conditions.

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

ゴムの引き裂きエネルギー

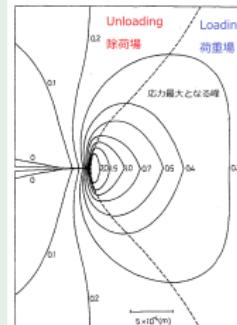
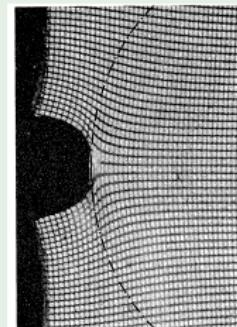
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \times \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

where \dot{c} is crack velocity and ϵ_0 is applied strain

Andrews 理論

Andrews 理論

- クラック近傍の応力場^a
 - Loading 場と Unloading 場
 - クラック進展時に遷移
- ヒステリシスロスを有する材料では
 - この差が、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。
- 実験的に、 Φ を求めている。

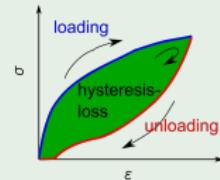


^aAndrews, E. H. and Fukahori, Y.,
J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)

力学的ヒステリシス

力学的ヒステリシス

- Unloading 時の応力が低下
- ヒステリシスロス ⇒ エネルギー散逸



ヒステリシス発生の起源

- フィラーの添加効果^a
- フィラー近傍でのナノキャビティの開閉^b

^aK. A. Grosch et al. Rub. Chem. and Tech. 41, 1157 (1968)

^bH. Zhang et al. Macromol. 46, 900 (2013)

疲労破壊も考慮すると

- 可逆的であることが望ましい。≠ 犠牲結合
- 変形の周期に対応できるように、回復速度も重要。

古典ゴム弾性理論

ゴムの自由エネルギー密度変化

非圧縮性条件から第3不变量がおちて、

$$\begin{aligned}\frac{F}{V} = W &= \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j \\ &= C_0 + \textcolor{green}{C_1(I_1 - 3)} + C_2(I_2 - 3) + \sum_{i,j=1}^{\infty} \textcolor{red}{C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j}\end{aligned}$$

Mooney-Rivlin Model

高次の項をおとす

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

一軸伸張に対して

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

Neo-Hookean Model

第1不变量のみを対象

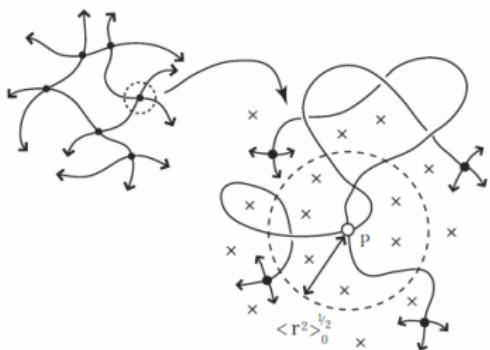
$$W = C_1(I_1 - 3)$$

一軸伸張に対して

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

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



架橋点はストランド経由で直接連結した架橋点以外の、近接する多数のストランド（図中の×）に囲まれている。

- “Affine NW Model”

架橋点が巨視的変形と相似に移動。(Affine 变形)

$$G = \nu k_B T$$

ν は、ストランドの数密度

- “Phantom NW Model”

架橋点が大きく揺らぎ、ずり弾性率 (G) が低下^a。

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

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

f は架橋点の分岐数

^aP. J. Flory, Proc. R. Soc.
London. Series A, 351, 351 (1976)

① はじめに

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② 以前の検討結果：規則ネットワーク構造

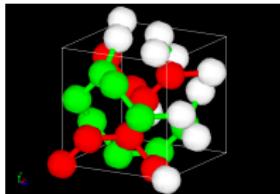
- 規則ネットワーク構造
- 規則構造でのアフィン性
- これまでの検討で出来ていないこと

③ ランダムネットワークの検討

- ランダムネットワークについて
- 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
- KG鎖でのシミュレーション結果

規則ネットワーク構造のMDシミュレーション

ストランド長一定の規則構造¹

- 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
排除体積効果を無視
 \simeq **理想鎖**
- K4 構造
- ダイヤモンド構造

¹R.Everaers, New J. of Phys. 1, 12, 12 (1999)

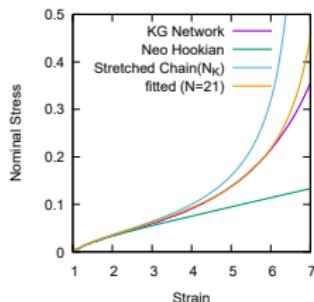
M.Toda, H.Morita, AIP Advances, 8, 12, 125005 (2018)

規則ネットワーク構造での検討結果

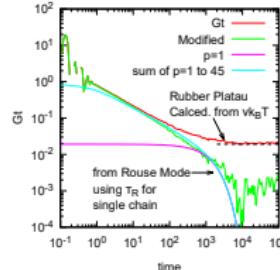
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 一軸伸長で、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 (KG、素抜け) によらず
- 応力緩和で、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

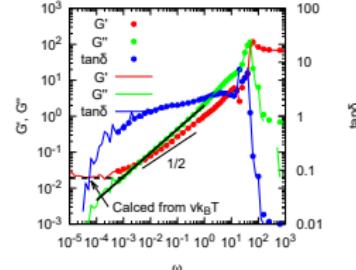
一軸伸長結果



応力緩和挙動



粘弾性スペクトル

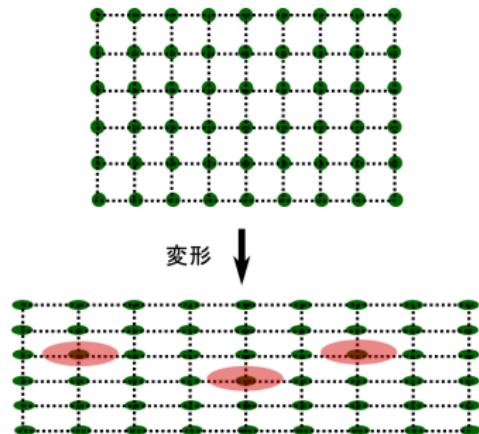


規則構造でのアフィン性

規則構造の特徴

- 規則構造においては、
結節点の連結性は等価
 - 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

規則構造の模式図



規則ネットワークの特徴

- 分岐数、ストランドの性質 (KG、素抜け) によらず
アフィンネットワークモデルの挙動
- 緩和モードも単純

これまでの検討で出来ていないこと

規則構造でのシミュレーションでは

- アフィンネットワークモデルでの単純な緩和挙動
 - ガラス転移終端近傍に主緩和

ランダムネットワークの検討

- ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
 - Flory のファントムネットワークの要件に合致^a
- ランダムネットワークモデルの特徴
 - アフィン変形を抑制？
 - 架橋点のゆらぎに起因した多様な緩和モードが発現？
 - 緩和強度の増大、あるいは、長時間化？

^aP. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)

① はじめに

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② 以前の検討結果：規則ネットワーク構造

- 規則ネットワーク構造
- 規則構造でのアフィン性
- これまでの検討で出来ていないこと

③ ランダムネットワークの検討

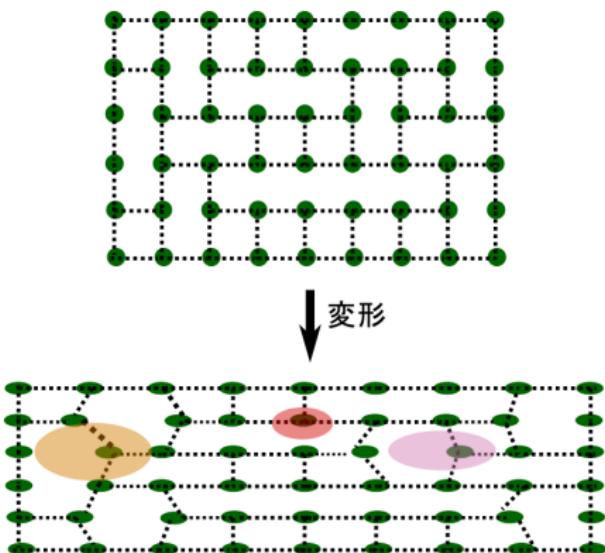
- ランダムネットワークについて
- 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
- KG 鎖でのシミュレーション結果

ランダム性の導入

連結のランダム性を導入

- 連結性を不均一に
 - 連結に位置依存性
- 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
 - 緩和の長時間化？
- 解析を容易に、
 - 既往研究で反応系
 - ストランド長と結合数を一定

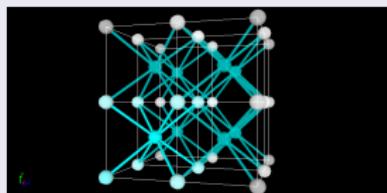
ランダム構造の模式図



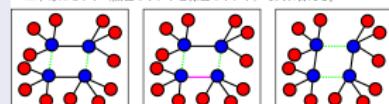
ランダムネットワークの作成

初期構造の作成

- 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 ⇒ 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
 - エッジ交換でノードごとにランダムな接続性導入
- ③ 対応する実空間でのネットワーク初期構造を作成
- ④ 適正なストランド長となるように多重度設定
- ⑤ Slow Push Off 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な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（リンクのボンド）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。



初期構造の緩和

KG 鎖をストランドとするネットワーク

- KG 鎖は「非素抜け」なので、**初期構造の緩和が重要。**

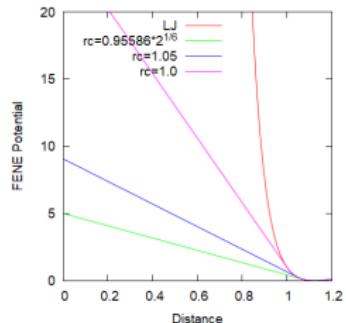
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

初期構造の緩和

- Auhl 等の方法^aに従い、
 - force-capped-LJ ポテンシャル
 - Slow Push Off で初期構造を緩和

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

^aR. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)



- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け ⇒ 絡み合い

シミュレーションによる評価

① 初期構造の確認

- Kröger らの方法により Z_1 Code で絡み合いを評価¹
- 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 各種アンサンブル平均を評価

③ 力学特性の評価

- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- 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

¹S. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)

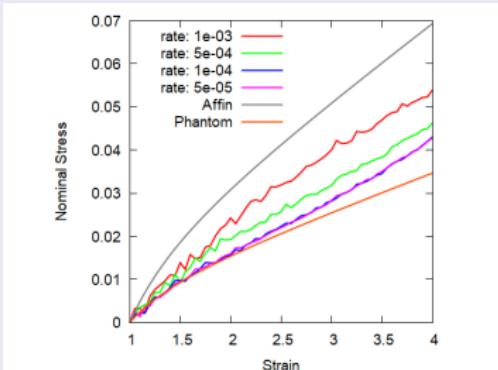
「素抜け鎖」の力学応答

「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

- 排除体積効果のない四分岐ランダムネットワーク

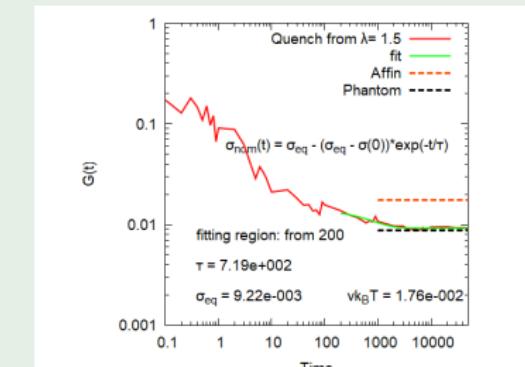
一軸伸張結果

- 伸張速度低下で
ファンタム応答に漸近



ステップ変形の応力緩和

- 高速伸長： $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- 変位： $\lambda = 1.5$

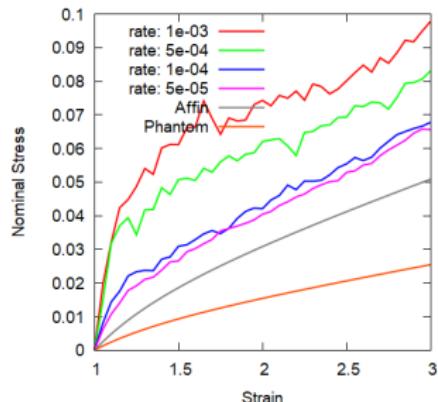


KG 鎖の力学応答

排除体積効果のある四分岐ランダムネットワーク

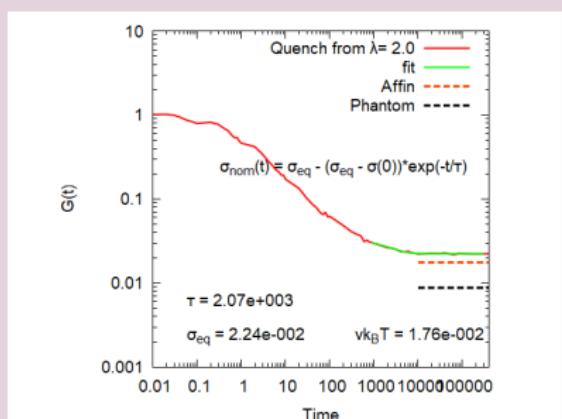
一軸伸張結果

- 伸張速度の低下により
ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

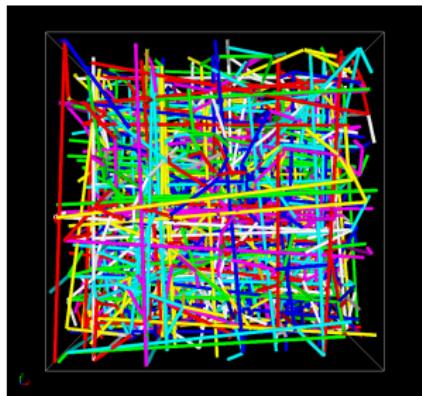


応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ($\lambda = 2.0$)
- 最長緩和の長時間化
- ANM よりも高弾性率



ランダムネットワークの絡み合い解析: Z1-code



Z1-code での絡み合い

ホモポリマーとの比較

- Z は一本鎖あたりの絡み合い
- 今回のネットワークは、
ホモポリマーと同等

| | Homo | 4 Chain NW |
|--------------------------|------|------------|
| Segments | 50 | 48 |
| Chains | 200 | 768 |
| Entanglements | 204 | 800 |
| Entangled Chains | 134 | 557 |
| $\langle Z \rangle_{Z1}$ | 1.02 | 1.04 |

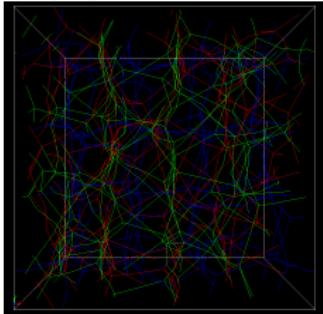
Z1-code とは

- 絡み合いを可視化するアルゴリズム^a

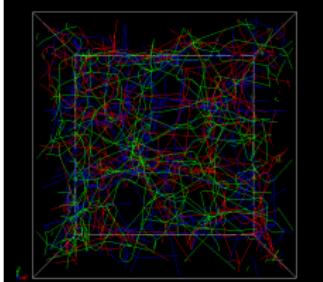
^aM. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

絡み合いを低減したネットワーク

- 4-Chain-NPT

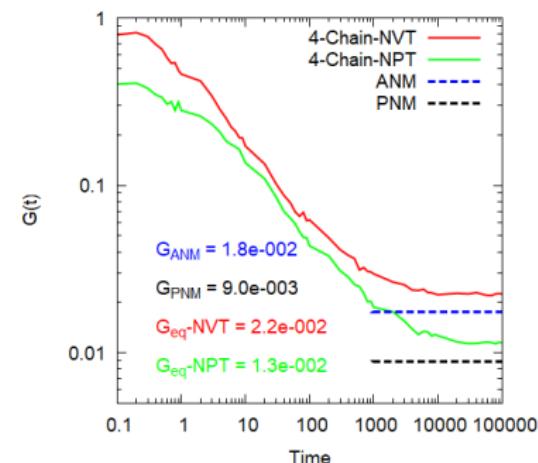


- 4-Chain-NVT



応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ($\lambda = 2.0$)
- 弹性率が PNM に漸近



絡み合いの効果について

絡み合い効果

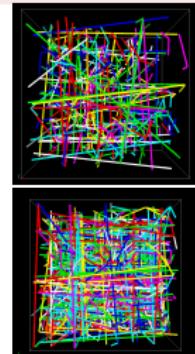
Rubinstein らの先行研究^a

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

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

^aM. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)

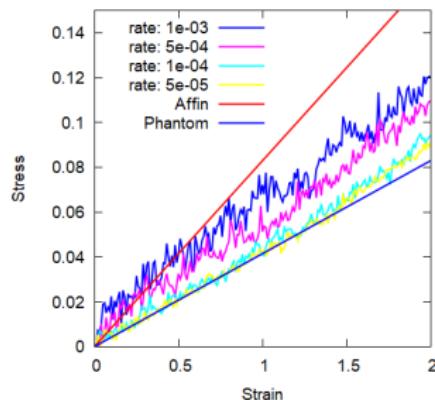
| | NPT | NVT |
|---------------------------------|--------------|--------------|
| Chains, ν | 768, 0.018 | |
| $G_c = \nu \times (1 - 2/4)$ | 0.009 | |
| Entanglements | 278 | 800 |
| Entangled Chains | 249 | 557 |
| L | 278/768=0.36 | 800/768=1.04 |
| $G_e = 4/7 \times \nu \times L$ | 0.004 | 0.011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



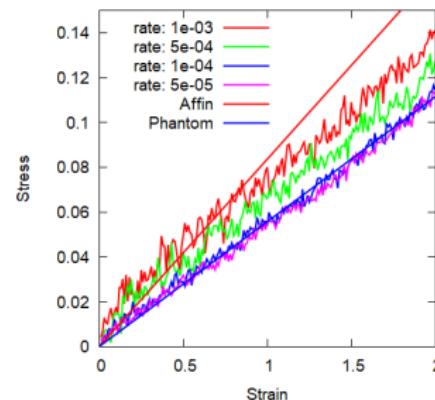
分岐数の異なるネットワークのせん断変形

ストランド長が同一 ($N = 20$) で分岐数のみが異なるネットワークのせん断変形力学応答を評価した。

- 変形速度の低減により、分岐数によらず Phantom Network Model:PNM に漸近



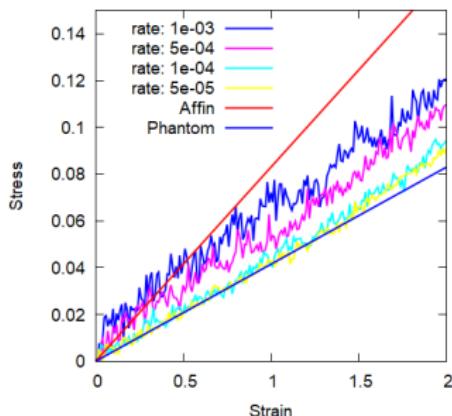
4-Chain NW



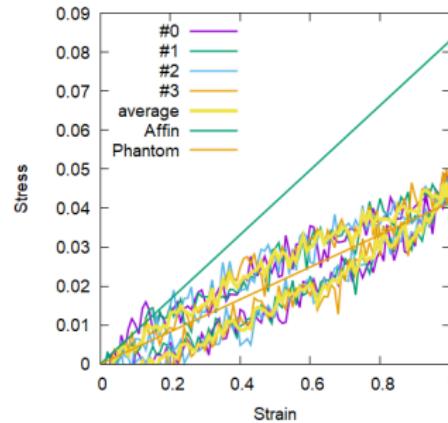
6-Chain NW

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。

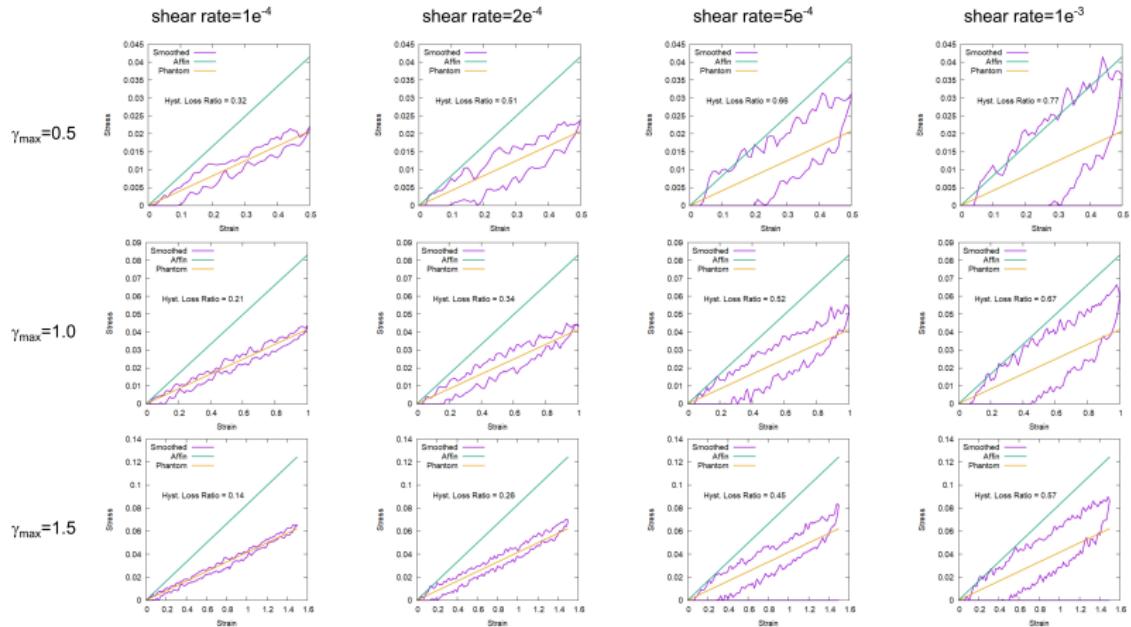


Stress-Strain Curves for
4-chain NW



Hysteresis Response with
Cyclic Deformations

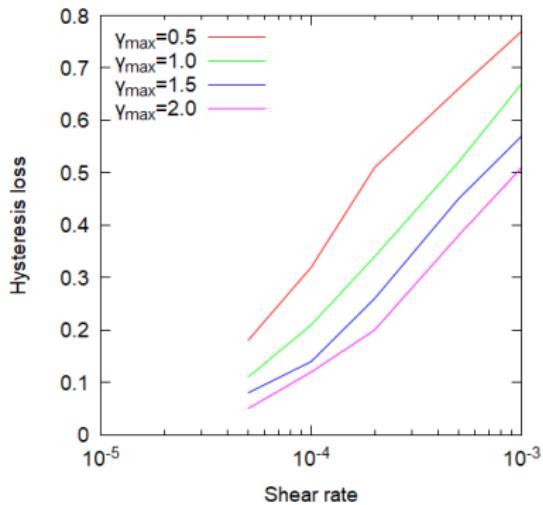
各種の変形条件での力学的ヒステリシス



Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

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

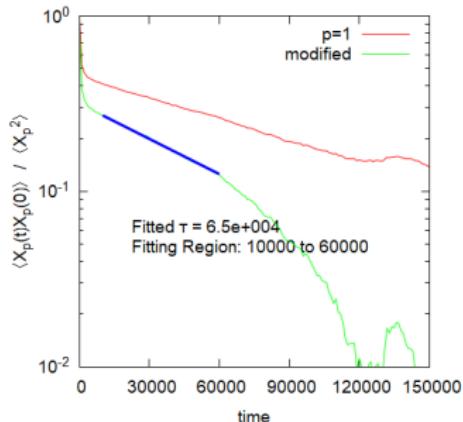


Comparison of Hysteresis losses for 4-Chain NW

ラウスマードの最長緩和時間

- 最長緩和時間 (τ) を評価
- ストランドのラウスマード ($p=1$) の自己相関関数 $C_p(t)$
 - 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
 - その値 $C_p(\infty)$ を差し引いて評価
 - $\tau \simeq 6.5e^4$

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



$C_{p1}(t)$ for equilibrated structure

おわりに

本発表の内容

- ストランド長が揃った分岐数の異なるランダムネットワーク
 - ずりせん断での力学応答を評価
 - 分岐数に応じたファントムネットワーク挙動を確認
- 迅速な回復を伴った力学的ヒステリシスを確認
 - ストランドの最長緩和時間が長時間化 ($\tau \simeq 6.5e^4$)
 - ヒステリシスロスが消失する変形速度と対応