

# Relaxation Behavior of Network Polymers with Random Connectivity

Hiroshi Sasaki

Toagosei Co., Ltd.

July 19, 2023

## 1 Introduction

- Adhesive Bonding Technology as a Key to Multi-Materialization
- Theoretical Models for Rubber
- Objectives

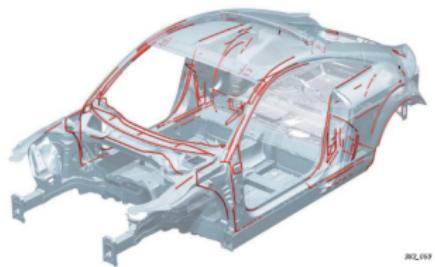
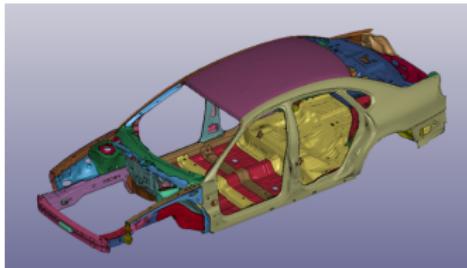
## 2 Simulation

- Generation Recipe of Random Networks
- Phantom and KG Chains as Strands
- Simulation Conditions

## 3 Results

- Networks with Phantom Chains
- KG Chain Networks
- Relaxation in KG Networks

# Adhesive Bonding Technology



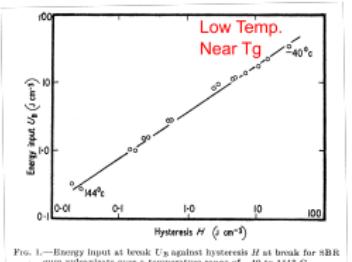
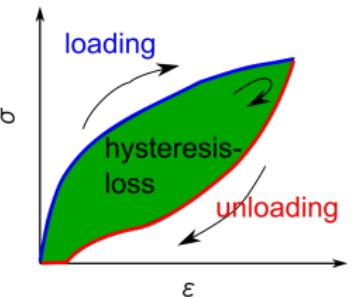
- For Energy conservation
  - weight reduction of cars
  - **multi-materialization**
  - **adhesive bonding** technology is a key
- durability in long-term use is important
  - Especially for alertfatigue tests
  - **reliability of polymer materials** is still ambiguous

背景から始めましょう。

- 地球温暖化への対策の一環として省エネルギーが注目され、
- 車両の軽量化においては、
- **マルチマテリアル化が検討され**
- **接着接合が重要視されています。**
- その際に、高分子材料の比強度が高いことはいいのですが、
- **疲労破壊に対する耐久性が不明確なことが問題になっています。**

# Mechanical Hysteresis Loss and Fracture Energy

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



<sup>a</sup>K.A.Grosch, J.A.C.Harwood, A.R.Payne,  
Rub. Chem. Tech., 41, 1157(1968)

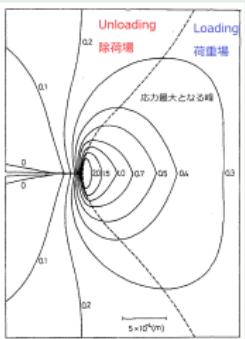
<sup>b</sup>A.R.Payne, J.Poly.Sci.:Sympo., 48, 169(1974)

- この図に書いた力学的なヒステリシスは、この緑部分のエネルギー散逸であり、
- 破壊エネルギーと相関することがペインらにより報告されています。
- その由来としては、多数考えられますが、
- 我々は、この粘弾性起因のものにフォーカスして検討しています。

# Andrews Theory for Rubber Toughness

## Andrews Theory

- Focused on **stress field around the crack<sup>a</sup>**
  - Stress Loading zone
  - Unloading one
  - divided by stress maximum line
- On the progress of the crack,
  - stress field is transit
  - Hysteresis Loss $\Rightarrow$ Energy Dissipation
  - The progress of Crack is **Suppressed**
- Bigger Hysteresis Loss results in Higher Toughness.



- ゴム系材料の破壊において、
- アンドリューは **クラックチップの先端近傍の応力場に注目して、**
- クラック進展に伴い、 **荷重場と除荷場が変遷し、**
- その際に、 **ヒステリシスロスによるエネルギー散逸が存在すれば、**
- クラック進展が抑制される**という機構を提案しています。
- したがって、クラック進展に伴う時間スケールでのヒステリシスロスの大小が、
- 破壊耐久性に強い影響を持つことになります。

<sup>a</sup>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

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

## With or without Junction Points fluctuation

### Affine Network Model <sup>a</sup>

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

$\nu$ : Number density of strands in the system

### Phantom Network Model <sup>a</sup>

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

$f$ : Functionality of Junction Points

<sup>a</sup>P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, (1953)

<sup>a</sup>H.M. James, E.J. Guth, Chem. Phys., 21, 6, 1039 (1953)

さて、少し話題を変えて、ゴム弾性についての古典的な取り扱いを振り返ってみます。

- 最も単純化した取り扱いとして、結節点がマクロな変形と相似となる Affine Network model が提案された後、
- 結節点のゆらぎを考慮した Phantom Network Model が提案されています。
- この際、結節点の分岐度に応じて、弾性率が低減します。

# Constraint Factors for Junction Points and Strands

## Vicinity of Junction Point

- Junction points are surrounded by many of adjacent strands(x in fig.).
- 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  $G_e$

- 結節点の近傍では、
  - Junction points は 近接するストランド に囲まれ、
  - ゆらぎは 抑制されます.
- その効果は 2つあり、
  - ゆらぎを抑制し、Affine モデルへと近づき、
  - 他の効果としては、空間的にトラップされた絡み合いが付加的な弾性率  $G_e$  を生じます。
  - その結果として、弾性率は combination of  $G_c$  and  $G_e$
- (CLICK)
- この問題に対して、2つのアプローチがあり、
  - その一つは Constrained Junction model,
  - on the uniaxial deformation, constraints are released and  $G$  approaches to  $G_c$
  - もう一つが、トラップ土エンタングルメントの検討です。

# Constraint Factors for Junction Points and Strands

## Vicinity of Junction Point

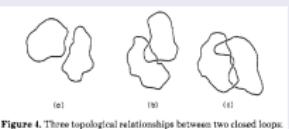
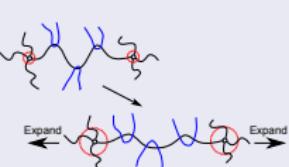
- Junction points are surrounded by many of adjacent strands(x in fig.).
- Fluctuation of junctions are suppressed.



## Effect of other strands (Combination of $G_c$ and $G_e$ )

- Constrained Junction Model
  - $G$  approaches to  $G_c$ .<sup>a</sup>
- Topological relationships
  - Contribution of entanglement.<sup>b</sup>

$$G_e = T_e G_N^0$$



<sup>a</sup>P.J.Flory, J.Chem.Phys., 66, 12, 5720 (1977)

<sup>b</sup>D.S.Pearson and W.Graessley, Macromol., 11, 3, 528 (1978)

- 結節点の近傍では、
  - Junction points は 近接するストランド に囲まれ、
  - ゆらぎは 抑制されます.
- その効果は 2つあり、
  - ゆらぎを抑制し、Affine モデルへと近づき、
  - 他の効果としては、空間的にトラップされた絡み合いが付加的な弾性率  $G_e$  を生じます。
  - その結果として、弾性率は combination of  $G_c$  and  $G_e$
- (CLICK)
- この問題に対して、2つのアプローチがあり、
  - その一つは Constrained Junction model,
  - on the uniaxial deformation, constraints are released and  $G$  approaches to  $G_c$
  - もう一つが、トラップエントラングルメントの検討です。

# Recent approach for Constraints (Entanglements)

- Diffused-Constraint Model
  - Confining potential affect all points along the chain.<sup>a</sup>
- Nonaffine Tube Model
  - Improved model of "Edwards' Tube Model".<sup>b</sup>
- Slip-tube Model
  - A pairwise interaction of chains is introduced.<sup>c</sup>

- 近代的な検討はこの3つであり、
- どれも、Phantom Network Model をベースにしたものです。
- Rubinstein's の Slip-tube model は、
- (Point and CLICK)
- 比較的単純に  $G_c$  と  $G_e$  を分割しており、
- その影響が変形とともに減少する過程を記述します。

<sup>a</sup> A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, Macromol., 28, 5089 (1995)

<sup>b</sup> M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromol., 30, 25, 8036 (1997)

<sup>c</sup> M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromol., 35, 6670 (2002)

# Recent approach for Constraints (Entanglements)

- Diffused-Constraint Model
  - Confining potential affect all points along the chain.<sup>a</sup>
- Nonaffine Tube Model
  - Improved model of "Edwards' Tube Model".<sup>b</sup>
- Slip-tube Model
  - A pairwise interaction of chains is introduced.<sup>c</sup>

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35}$$
$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7} \nu k_B T L$$

where  $\nu$  is the number density of network chains,  
 $L$  is the number of slip-links per network chain

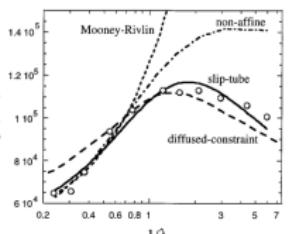


Figure 5. Fit of the data by Pak and Flory<sup>20</sup> on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constrained model (dashed line), Mooney-Rivlin expression (dotted line), nonaffine tube model (dash-dotted line), and the slip-tube model (solid line).

- 近代的な検討はこの3つであり、
- どれも、Phantom Network Model をベースにしたものです。
- Rubinstein's の Slip-tube model は、  
**(Point and CLICK)**
- 比較的単純に  $G_c$  と  $G_e$  を分割しており、
- その影響が変形とともに減少する過程を記述します。

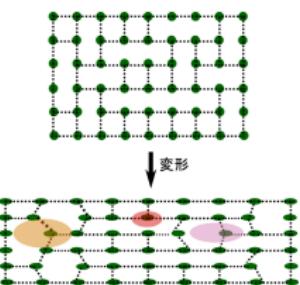
<sup>a</sup>A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, *Macromol.*, 28, 5089 (1995)

<sup>b</sup>M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromol.*, 30, 25, 8036 (1997)

<sup>c</sup>M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromol.*, 35, 6670 (2002)

# Random Networks as a key for PNM

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



- ランダムな接続性が Phantom Network model のキーとなることが知られており、
- (POINT)
- ここに示したような、クライテリアを充足するようです。
- (POINT)
- この2つの先行研究がシミュレーションとして知られていますが、

<sup>a</sup>P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. A, 351, 351 (1976)

<sup>b</sup>G.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

<sup>c</sup>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

本検討のオブジェクトについて説明します。

- ゴム弾性に対する現代的なアプローチは、**Phantom Network Model** をベースにしたものとなっています。
- そこで、我々は、
- ランダムな接続性を導入したネットワークモデルの MD シミュレーションでの Phantom Network Model の検討を行つてきました。
- 本日は、以下の二点についてまとめた結果をお話します。
  1. ストランドとして、す抜け鎖であるファントム鎖を用いて Phantom Network Model との整合性を確認
  2. ストランドを **KG Chain** に変更して、その差異を検討
    - KG Chain は
    - 排除体積効果があり、
    - ストランドの相互すり抜けが抑制

## 1 Introduction

- Adhesive Bonding Technology as a Key to Multi-Materialization
- Theoretical Models for Rubber
- Objectives

## 2 Simulation

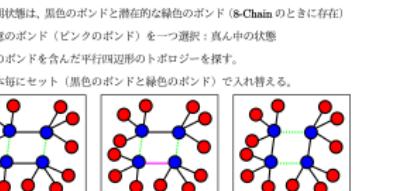
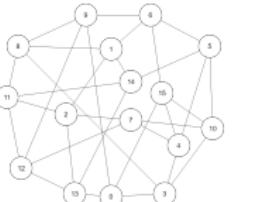
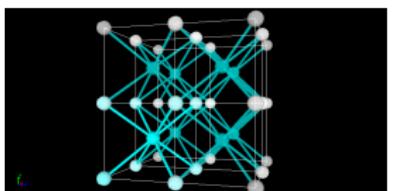
- Generation Recipe of Random Networks
- Phantom and KG Chains as Strands
- Simulation Conditions

## 3 Results

- Networks with Phantom Chains
- KG Chain Networks
- Relaxation in KG Networks

# 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.
  - Topological model is generated.
- ② Randomness is introduced in **topological space**.
  - By **edge exchange**, random connectivity is introduced for each node.
- ③ Corresponding real space structure is generated.
- ④ According to e2e distance of strand, system size and multiplicity are set.



ランダムなネットワークの初期構造の作成を簡単に説明します。

- 最初に実空間で 8-Chain Model を用います。
  - ランダムに選択されたストランドを所望の分岐度になるまで消去し、
  - この真ん中に示した位相空間でのトポロジカルモデルとします。
- **位相空間において、ネットワークの接続性を確認しながら、ストランド交換を繰り返す。**
- 十分に交換を行った後に、実空間でのモデルへと戻します。
- ストランドの末端間距離に対応した長さとなるようにシステムサイズを決め、セグメント密度が  $\rho = 0.85$  となるように多密度も決めます。

# 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.

- Phantom and KG Chains の条件をまとめました。
- 今回のシミュレーションで重要なポイントは、
- ファントム鎖において、
  - "Force Cap LJ" という仕組みでストランドのセグメント間に 1,3 相互作用を導入して、
- セグメント間のアングルが KG 鎖と同等となるように設定し、末端間距離も整合するようにしたことです。
- KG 鎖においては、通常の斥力系の条件を用いています。

# Reluxation of Initial Structure in KG Network

KG Network: KG chain as strand

- Relaxation of initial structure is important.

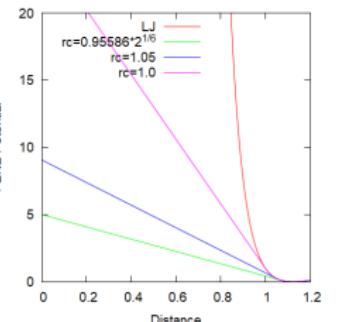
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

## Initial Structure Relaxation

- According method of Auhl<sup>a</sup>
  - Using force-capped-LJ pot.
  - relaxed by Slow Push Off

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

<sup>a</sup>R. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)



- force-capped-LJ Pot.
- gradually entangled

- 相互の鎖のすり抜けの生じない KG 鎖では、初期構造の生成が重要です。
- ここに示した force-capped-LJ pot. により、
- 少しずつ鎖のすり抜け度合いを強めて適切な初期構造を。

## 1 Introduction

- Adhesive Bonding Technology as a Key to Multi-Materialization
- Theoretical Models for Rubber
- Objectives

## 2 Simulation

- Generation Recipe of Random Networks
- Phantom and KG Chains as Strands
- Simulation Conditions

## 3 Results

- Networks with Phantom Chains
- KG Chain Networks
- Relaxation in KG Networks

# Strand length Effect for Phantom Chain NW

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

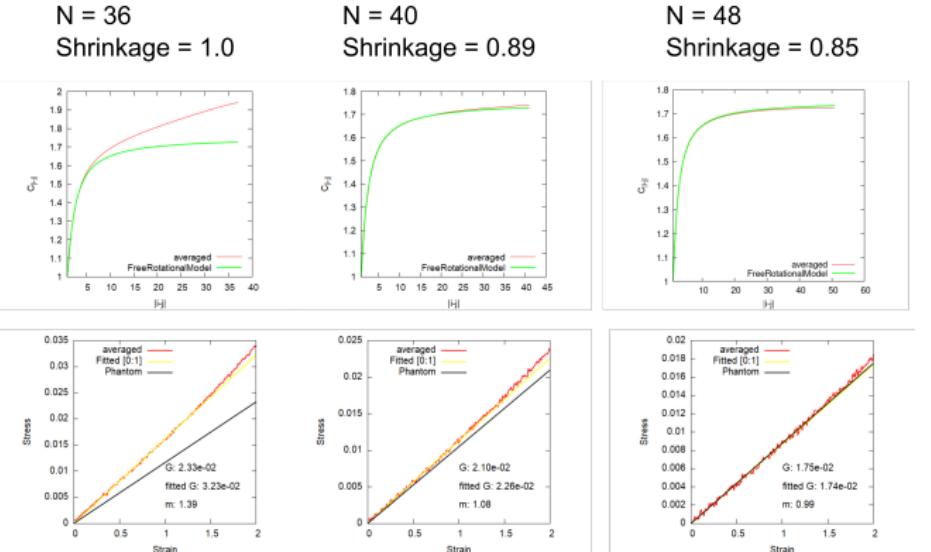


Figure: Strand Length Comparison for  $N = 36, 40, 48$

- $N=36$  が先ほど示した条件でストランドが自然長になる条件なんですが、
- 鎖に沿ったセグメント間距離を見ると随分伸長されていて、
- ズリせん断印加時の応力も PNM よりも高くなっていた。
- ストランドのセグメント数を増加し、かつ、系を収縮することで
- 応力が PNM の予想するものと一致した。
- (POINT  $N=48$ )
- このことから、ストランド長が適切でなければ結節点のゆらぎを抑制し、その結果 PNM から乖離していくと推定できた。

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

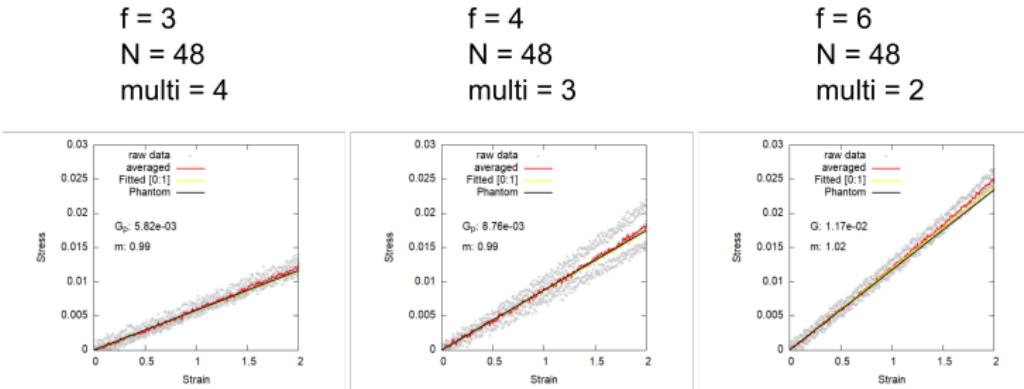


Figure: Comparison of Functionality ( $f = 3, 4, 6$ )

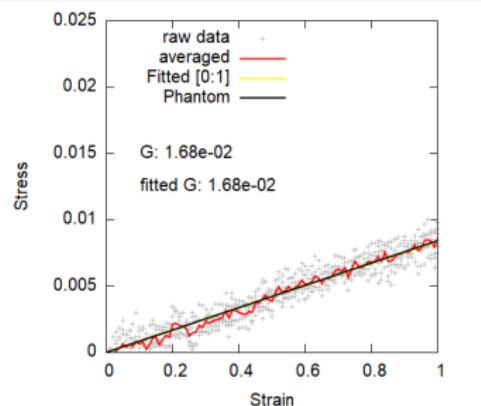
- 適正なストランド帳である  $N=48$  では、
- 分岐数の影響もきれいに PNM に合致していた。
- (POINT all)

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

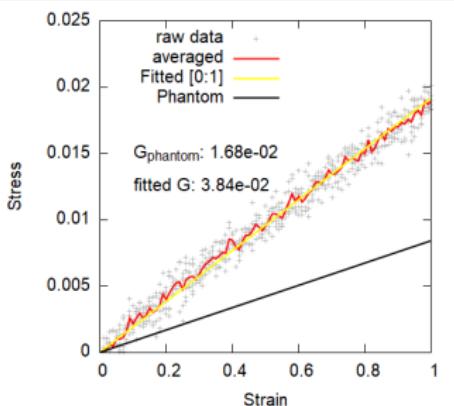
## 4-Chain Random Network with KG Chain

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

Phantom Chain

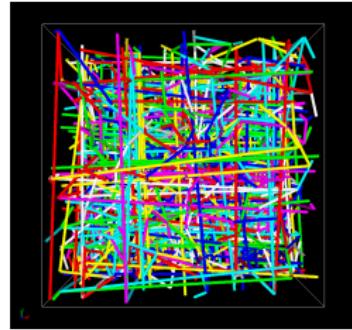


KG Chain



- ファントムネットワークの結果に基づいて、同一のストランド長で KG 鎖の検討を行いました。
- その結果、モデュラスは高くなることが確認できました。
- (POINT)

# 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
$\langle Z \rangle_{z1}$	1.02	1.04

## Z1-code?

- Z1-code is an algorithm to visualize and count entanglements<sup>a</sup>

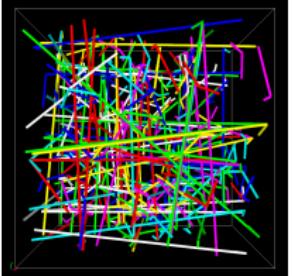
<sup>a</sup>M. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

- この弾性率増加の原因を明確にするため、絡み合いを表す Zを見てみました。
- Zは同じ長さのストランドの直鎖ポリマーとほぼ同一であり適正な初期化も確認できました。
- (POINT left two)
- 1.02 and 1.04

# Reduced Entanglements by NPT Model

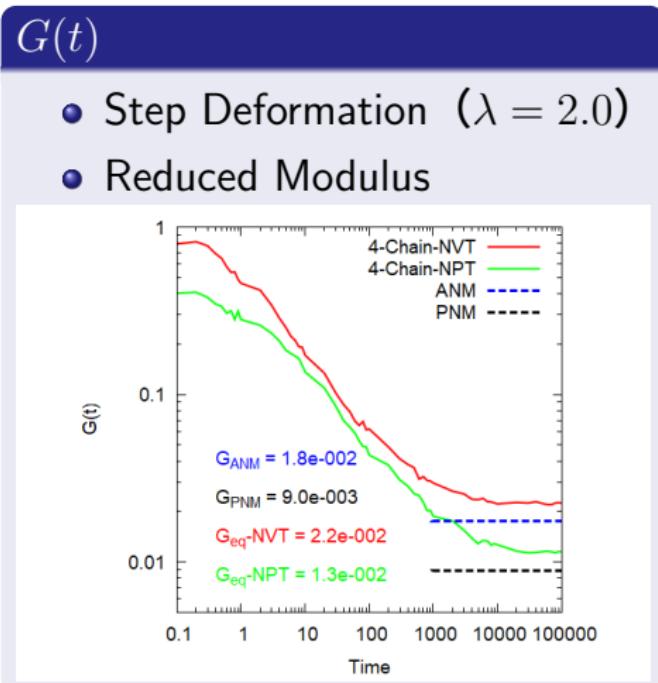
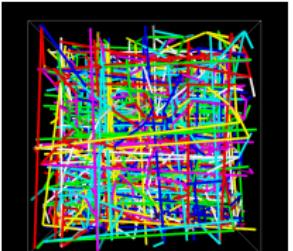
- 4-Chain-NPT

$$\langle Z \rangle_{Z1} = 0.36$$



- 4-Chain-NVT

$$\langle Z \rangle_{Z1} = 1.04$$



- 比較のために、NPT 条件を利用して、絡み合いの少ない初期状態を作成しました。
- calculated  $\langle Z \rangle_{Z1} = 0.36$

# Entanglement effect in Slip-tube Model

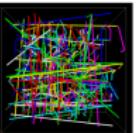
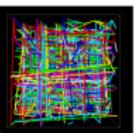
## Entanglement in Slip-tube Model

Theoretical model by Rubinstein<sup>a</sup>

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

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

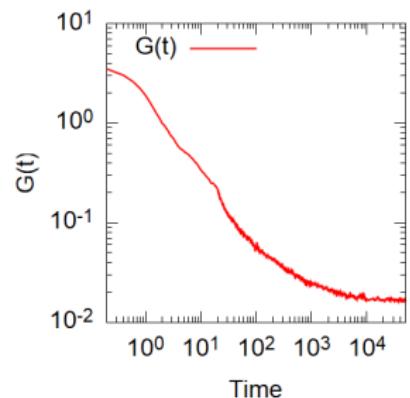
<sup>a</sup>M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)

	Ensemble	NPT	NVT
	<i>Chains, <math>\nu</math></i>	<b>768, 0.018</b>	
	$G_c = \nu \times (1 - 2/4)$	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
	$G_{calcd.} = G_c + G_e$	<b>0.013</b>	<b>0.020</b>
	$G_{measd.}$	<b>0.013</b>	<b>0.022</b>

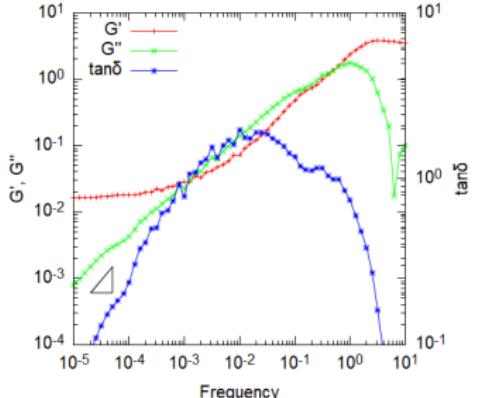
- Slip-tube model による見積もりとこれら二つとの比較はよい一致を示しました。
- (POINT left two)

# $G(t)$ for Step Shear and Dynamic Rheo-Spectrum

## $G(t)$ for Step Stretch



## Dynamic Viscoelastics



## Conditions

- 4-Chain KG-NW( $N=50$ )
- Step Stretch:  $\lambda = 2$
- $G(t)$  is transformed to Dynamic Viscoelastic Spectrum

- この緩和

- $G(t)$  and  $\tan\delta$  decayed on a time scale of this region

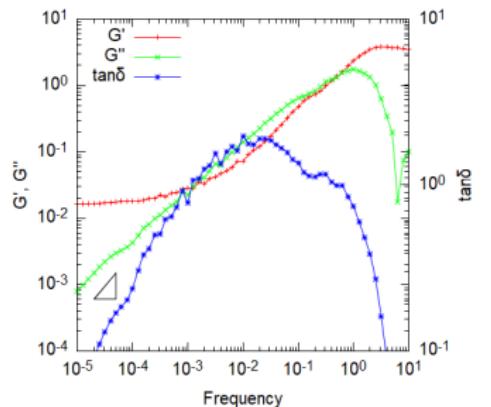
- (POINT)

- it was longer than the longest relaxation time of homo-polymers of comparable length.

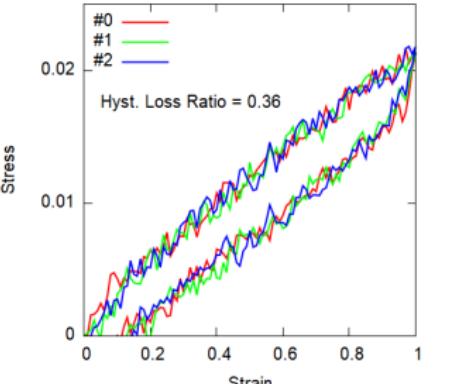
- This prolonged relaxation time can be attributed to the reduced mobility of the cross-linking points due to the network structure

# Mechanical Hysteresis Loss

## Dynamic Viscoelastics



## Hysteresis by Cyclic Shear



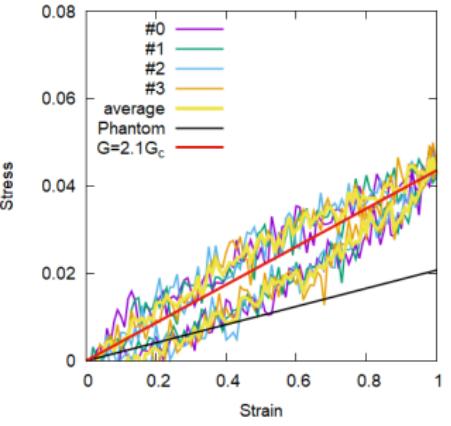
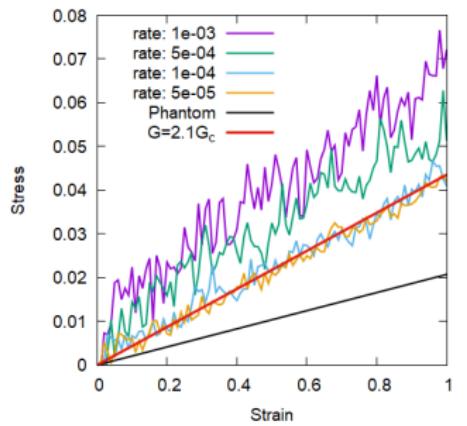
## Conditions

- 4-Chain KG-NW( $N=50$ )
- Cyclic Shear:  $\gamma = 1$ ,  $\dot{\gamma} = 5e^{-5}$

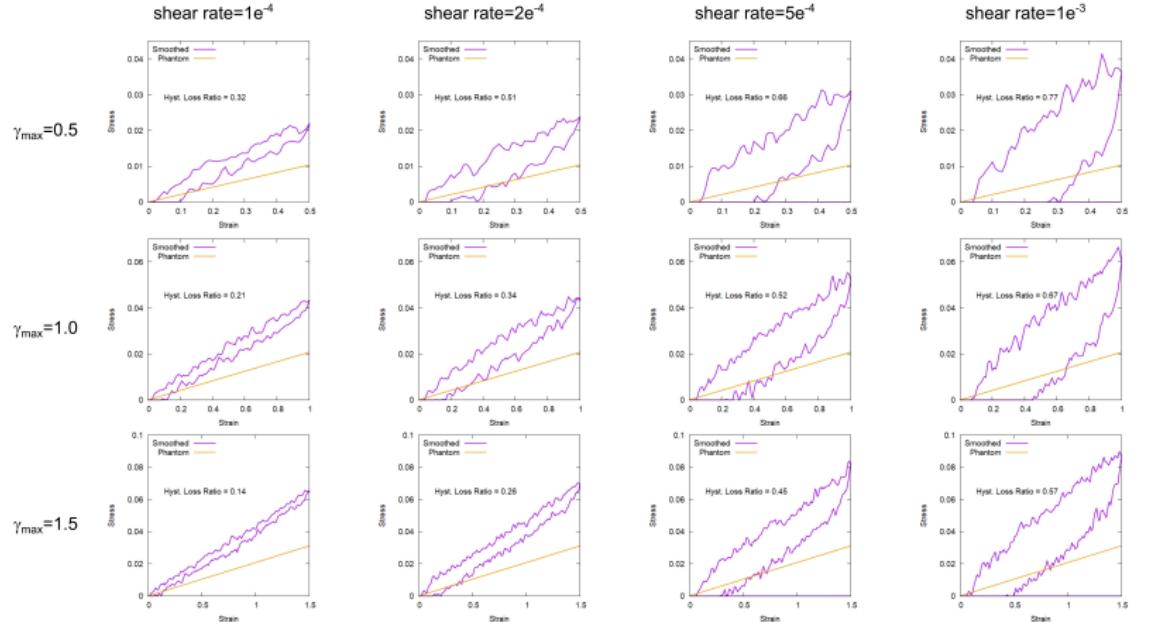
- Around this region
- (POINT) 10-5
- Hysteresis loss was checked using deformation rate of  $\dot{\gamma} = 5e^{-5}$
- rather high hysteresis loss was found 0.36
- this result should concern with the longer relaxation time
- Network connectivity should affect the nature of hysteresis loss.

## 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。

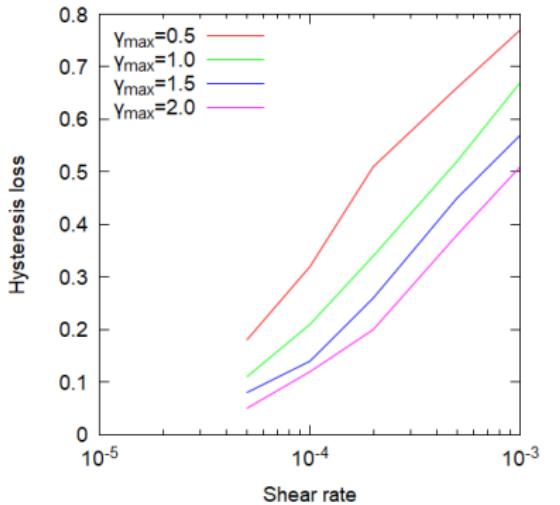


## 各種の変形条件での力学的ヒステリシス



# 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



# ストランドの最長緩和時間

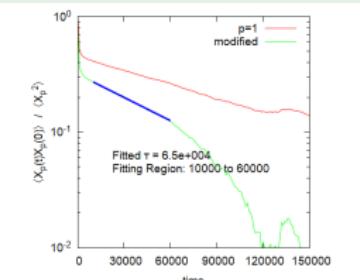
## 最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価

- ストランドのラウスマード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$

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

- 相関関数の振る舞い

- 長時間極限で一定値に収束
- 空間的な拘束のため
- $C_p(\infty)$  を差し引いて評価



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

$$\tau \simeq 6.5e^4$$

ヒステリシスロスが消失する変形速度 ( $\sim 1e^{-5}$ ) と対応

# Conclusions

- 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

- 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