

# 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

Desember 16, 2022

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの挙動について

## ② 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
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス

# 本研究の目標とアプローチ

## 目標

- 高分子材料の破壊耐性向上の設計指針を得たい。
- 耐久性、可逆性に優れた材料としてゴム材料を選択

## アプローチ

- 実験的アプローチ
  - 構造明確な**三分岐**ネットワークを超分子で構築
  - フィラー無添加での**高い破断伸びと強度**
  - 既知のモデルとの多数の整合点と、**よくわからない点。**
- シミュレーションでモデルを構築
  - 単純化したモデルで小さなスケールから始めたい。
  - **長さの揃ったストランド**で MD シミュレーション

# ゴムの強靭性

## ヒステリシスロスと破壊エネルギー

- ヒステリシスロス
  - 変形履歴による力学応答変化
  - エネルギー散逸
- 破壊エネルギーと正の相関<sup>a</sup>
  - 変形温度にも強く依存  
ガラス転移温度との距離？
- 発生の起源と効果<sup>b</sup>
  - 粘弾性に基づくもの
  - 結晶化に由来するもの
  - 添加したフィラーに起因

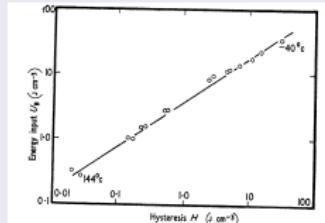
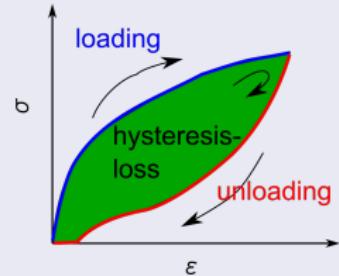


Fig. 1.—Energy input at break  $U_H$  against hysteresis  $H$  at break for SBR gum vulcanizates over a temperature range of  $-40$  to  $144^\circ\text{C}$ .

<sup>a</sup>K.A.Grosch et al., Rub. Chem. Tech., 41, 1157(1968)

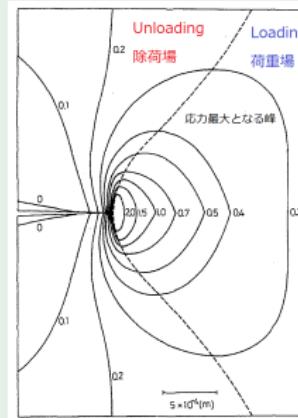
<sup>b</sup>A.R.Payne, J.Poly.Sci.:Sympo., 48, 169(1974)

# ゴムの強靭性

## 破壊工学的な考え方

- クラックの進展を抑制
- Andrews 理論<sup>a</sup>
  - クラック近傍応力場
  - クラック進展時に、
    - ヒステリシス由来
    - エネルギー散逸

<sup>a</sup>E. H. Andrews and Y. Fukahori,  
J. of Mat. Sci. 12, 1307 (1977)

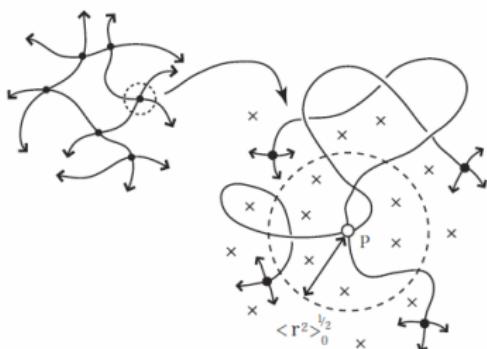


## 疲労破壊も考慮すると

- 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。

# 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 変形）

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  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<sup>a</sup>。

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

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

$f$  は架橋点の分岐数

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

# 規則構造からランダム構造へ

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<sup>a</sup>
- 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？

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

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの挙動について

## ② 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
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

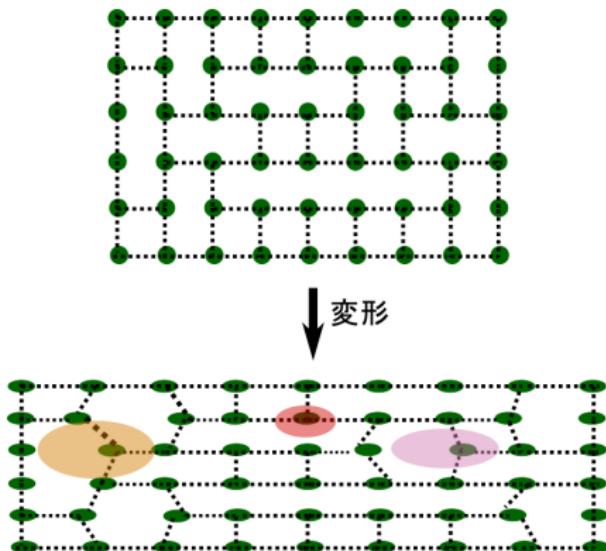
- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス

# 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



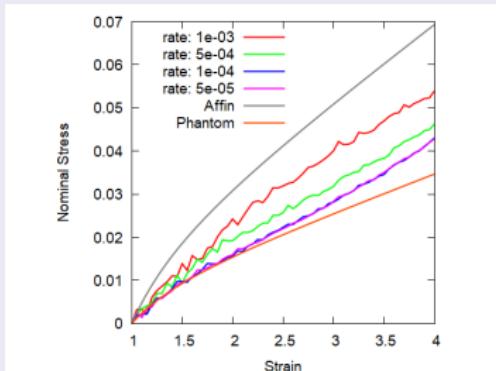
# 「素抜け鎖」の力学応答

## 「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

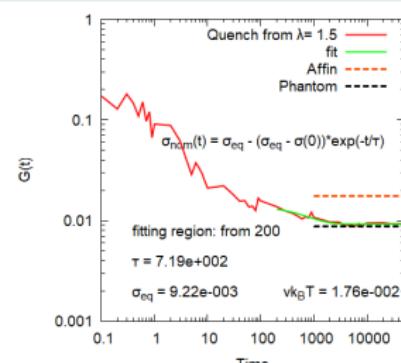
### 一軸伸張結果

- 伸張速度低下で  
**ファンタム応答**に漸近

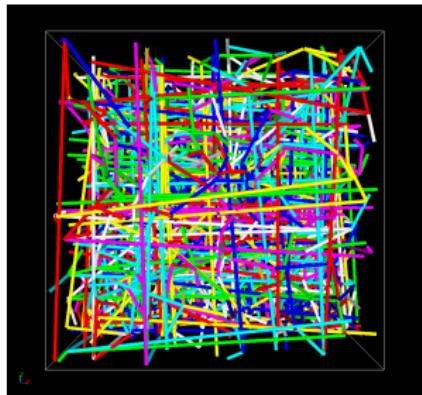


### ステップ変形の応力緩和

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



# 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<sup>a</sup>

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

# 絡み合いの効果について

## 絡み合い効果

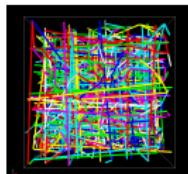
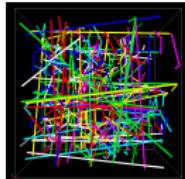
Rubinstein らの先行研究 <sup>a</sup>

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

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

---

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



	NPT	NVT
Chains, $\nu$	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

## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの挙動について

## ② 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
- ランダムネットワークのシミュレーション

## ③ ランダムネットワークのせん断変形

- 分岐数の異なるネットワークのせん断変形
- 4-Cain NW のせん断変形時のヒステリシス

# 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<sup>1</sup>
- 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

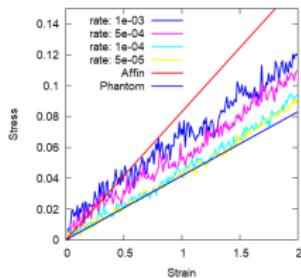
- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、生じる応力を評価
- 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

---

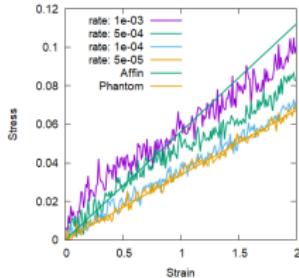
<sup>1</sup>S. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)

# 分岐数の異なるネットワークのせん断変形

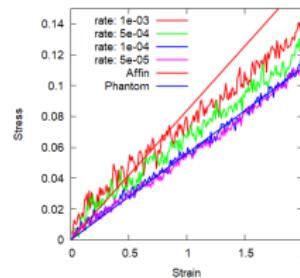
- 分岐数が異なるネットワークのせん断変形力学応答を評価した。
- 変形速度を低減することで、分岐数によらず Phantom Network Model:PNM へと漸近



4-Chain NW



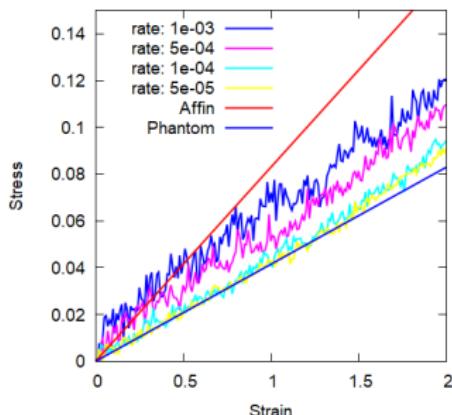
5-Chain NW



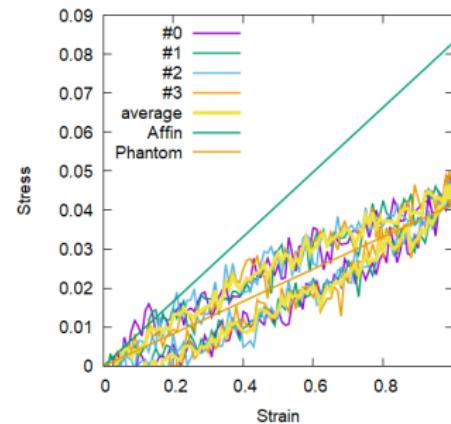
6-Chain NW

## 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。

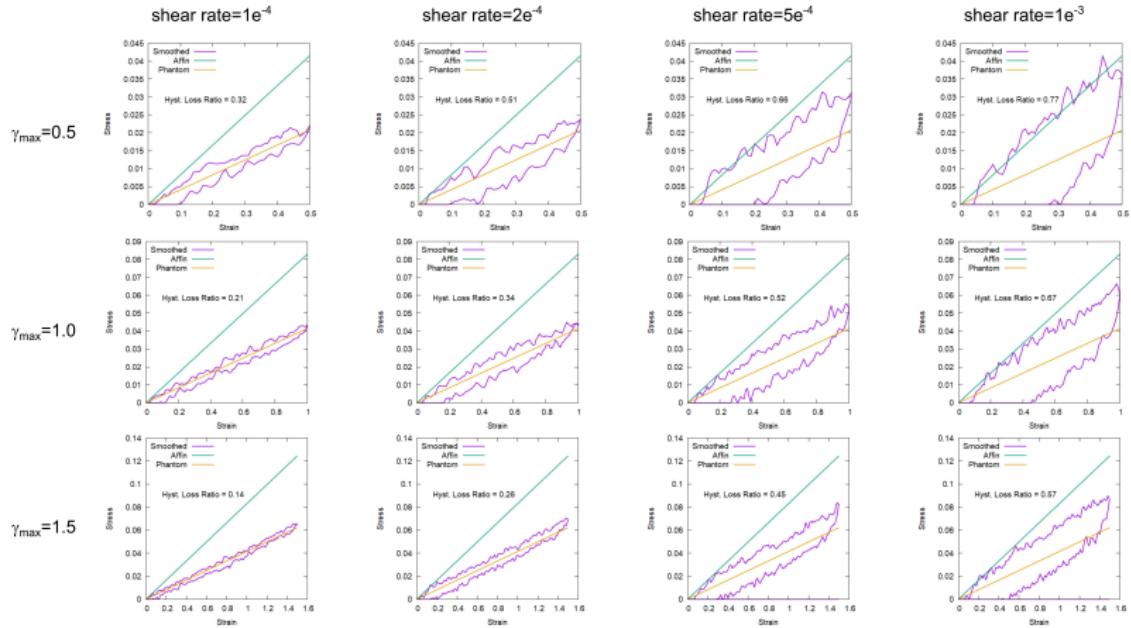


Stress-Strain Curves for  
4-chain NW



Hysteresis Response with  
Cyclic Deformations

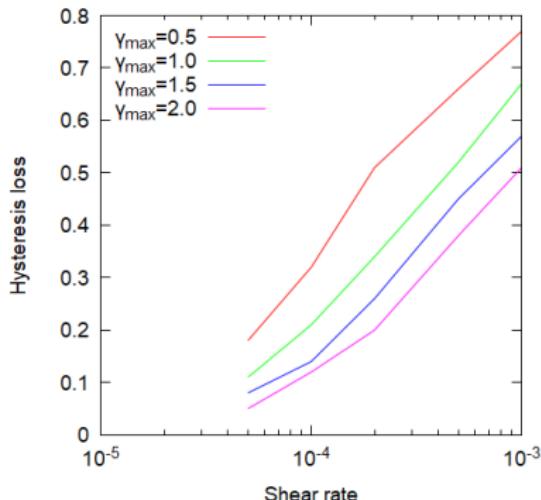
# 各種の変形条件での力学的ヒステリシス



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

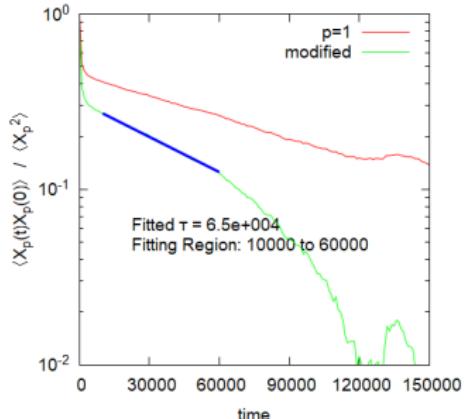


Comparison of Hysteresis losses for 4-Chain NW

# ラウスマードの最長緩和時間

- 最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価
- ストランドのラウスマード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$ 
  - 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