

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 補足資料

佐々木裕

東亜合成

October 21, 2021

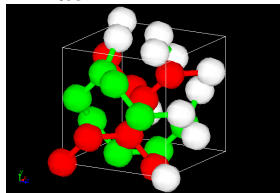
- ① これまでの検討結果
 - 規則ネットワークでの検討
 - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
 - ファントムネットワークの理論
- ② ランダムネットワークの作成
 - ランダムネットワークの作成
 - ネットワークのトポロジー
 - 初期構造の緩和
- ③ その他
 - 絡み合いの評価
 - ゴムの破断について
 - 補足のデータ

規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

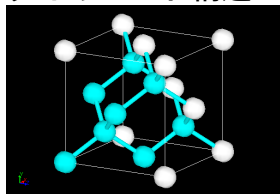
ストランド長一定の規則構造

- 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
長距離相互作用を
無視した理想鎖

● K4 構造



● ダイヤモンド構造

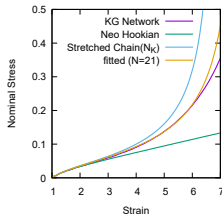


規則ネットワーク構造での検討結果

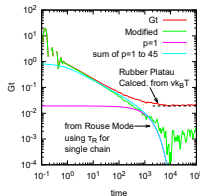
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

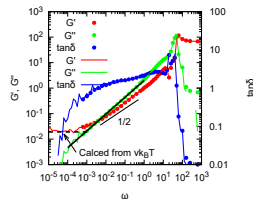
一軸伸長結果



応力緩和挙動



粘弾性スペクトル

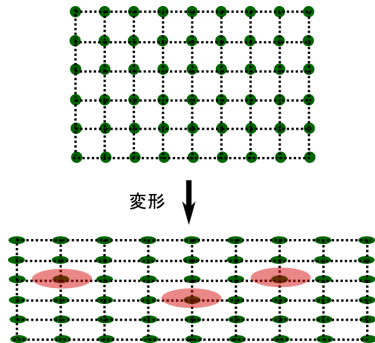


規則構造でのアフィン性

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



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
 - ゆらぎの異方性が少ないためか？

ランダムネットワークの検討

- ゆらぎの異方性を多様化したい
 - ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
- 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？

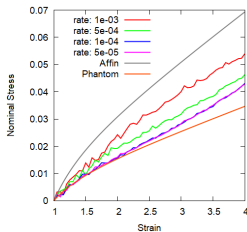
「す抜け鎖」の力学応答

「す抜け鎖」でのランダムネットワーク

- 四分岐ランダムネットワークモデル

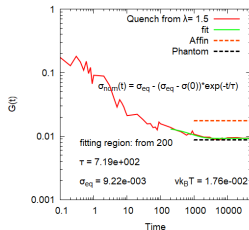
一軸伸張結果

- 伸張速度低下でファントム応答に漸近



ステップ変形の応力緩和

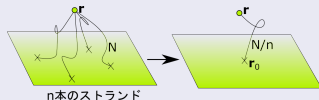
- 高速伸長： $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- 変位： $\lambda = 1.5$



有限サイズ効果

末端の壁面固定の効果

- 壁面に末端が固定
 - n 本のストランド
 - セグメント数: N
 - 他端が架橋点 (r)
- 架橋点の運動性
 - 壁と N/n 個の短いストランドと等価
 - 壁の移動 (変形) の影響減少

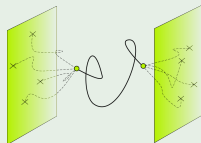


内部の鎖が受ける変形

- システム内部の鎖の末端はガウス分布
- 壁面固定の末端からの変形が内部に伝達して、

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

$$\begin{cases} \xi_{\infty} = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



ファントムネットワークのゆらぎ

ゆらぎの入ったポテンシャル

- ストランドの末端間ベクトル R_{nm} を、架橋点の位置ベクトル r_n を用いて、

$$R_{nm} \equiv r_n - r_m$$

- 系のポテンシャルエネルギーは、

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} R_{nm}^2$$

- これは、自然長で決まる定数項と、ゆらぎに起因した第二項に分割でき、その和で以下となる。

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} R_{nm}^{(0)2} + \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \Delta R_{nm}^2$$

ファントムネットワークのゆらぎ

アンサンブル平均の二つの表式

$$\begin{cases} \langle U \rangle = N_{strands} \frac{k}{2} \langle \Delta R^2 \rangle \\ \langle U \rangle = 3(N_{nodes} - 1) \frac{1}{2} k_B T \end{cases}$$

なお、第二式は等分配側より導出した。

ファントムネットワークでのゆらぎ

- 架橋点数 N_{nodes} 、架橋点官能基数 f とすれば、

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{3k_B T}{k} \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{N_{nodes}} \right)$$

- 適切な条件で、ストランドの自然長 R_0 を用いて、

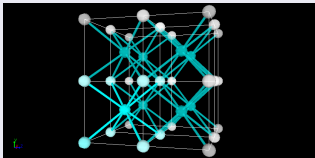
$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{2}{f} R_0^2$$

- ① これまでの検討結果
 - 規則ネットワークでの検討
 - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
 - ファントムネットワークの理論
- ② ランダムネットワークの作成
 - ランダムネットワークの作成
 - ネットワークのトポロジー
 - 初期構造の緩和
- ③ その他
 - 絡み合いの評価
 - ゴムの破断について
 - 補足のデータ

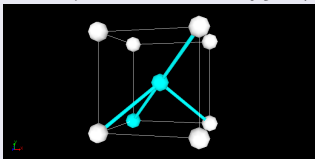
トポロジーモデルへの変換

実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$ 個の
ユニットセル

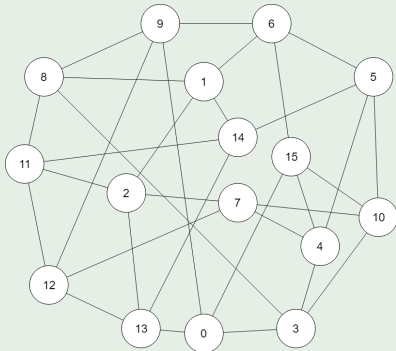


- ユニットセルから除去



トポロジーモデル

分岐数を4に減じた
トポロジーモデル



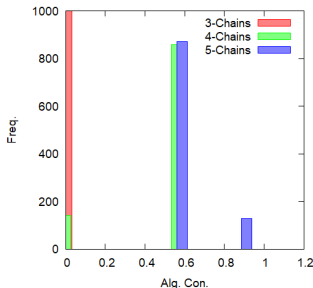
それぞれの分岐数での初期構造

初期構造の作成

- **実空間**で 8-Chain Model で初期構造を作成。
- 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**

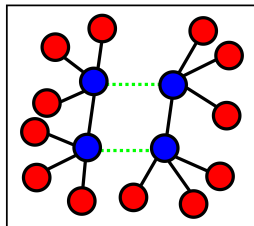
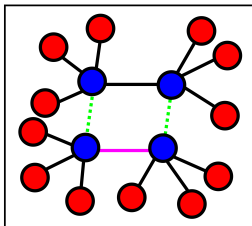
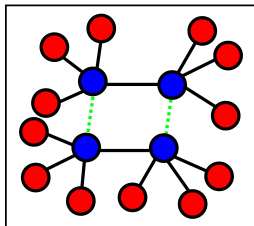
分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 3 分岐では、全てが連結していない
- 4 分岐では、連結していないものもある
- 5 分岐でも二種類のみ



トポロジーモデルからのランダム性の導入

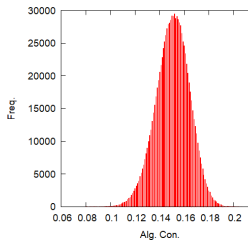
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



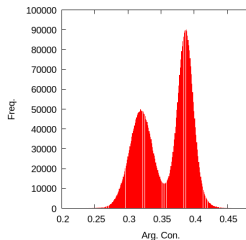
代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

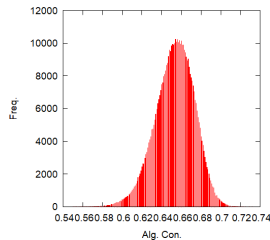
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



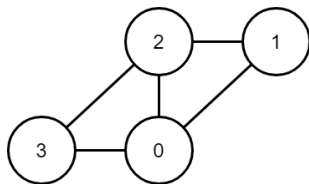
4-Chain Model



5-Chain Model

ネットワークの分岐数の処理

以下のようにノード番号を付与したネットワークを考えると、



隣接行列、および、次数行列は、

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

となる。

ラプラシアン行列

ラプラシアン行列は、隣接行列 A と次数行列 D により以下のように定義される。

$$L \equiv D - A$$

4つのノードからなるネットワークの例であれば、

$$L = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

となり、非負の固有値。

グラフが非連結であるとき、連結した成分ごとにブロック対角化できるので、固有値 0 の重複数がグラフの連結成分ブロックの総数となる。

「代数的連結性」

「グラフが連結である場合、ラプラシアン行列の固有値 0 の重複数は 1」となる。固有値を昇順にみた時、0 に次ぐ二番目の固有値がグラフの連結性の強さを示す指標となり、「代数的連結性」と呼ばれる。

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。

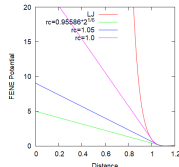
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

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

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

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



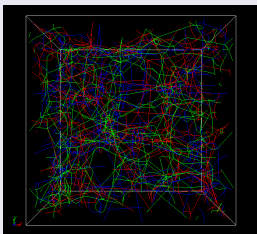
- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け⇒絡み合い

- ① これまでの検討結果
 - 規則ネットワークでの検討
 - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
 - ファントムネットワークの理論
- ② ランダムネットワークの作成
 - ランダムネットワークの作成
 - ネットワークのトポロジー
 - 初期構造の緩和
- ③ その他
 - 絡み合いの評価
 - ゴムの破断について
 - 補足のデータ

ランダムネットワークの絡み合い解析

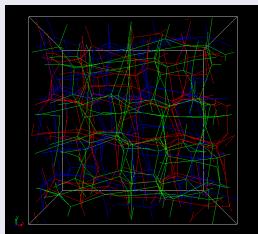
N48 のネットワークの PPA

- スtrand内部の非結合ポテンシャルを無効
- 多数の絡み合いが存在



仮想的なモデル状態

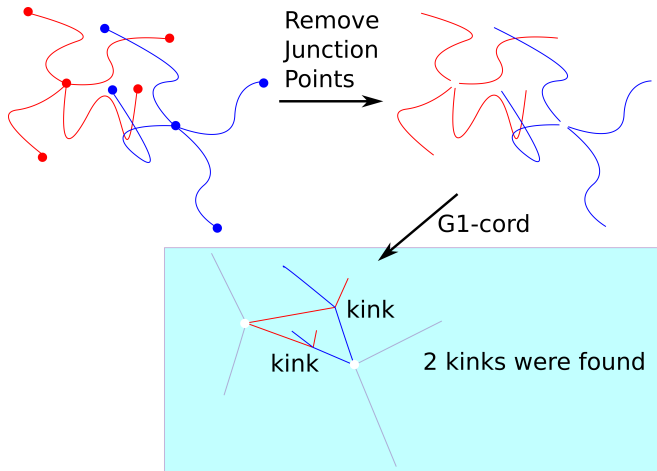
- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA



PPA: Primitive Path Analysis^a

^aS. K. Sukumaran, et al., J. of Polym. Sci., Part B, 43, 917 (2005)

ネットワーク構造での G1-cord



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**に耐久性を評価

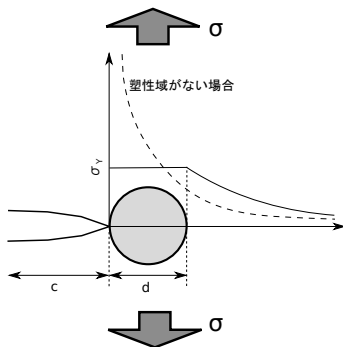
破壊工学の観点から（微視的）

- クラック先端の応力集中
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 σ_Y に反比例

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



SBRでの伸びきり効果

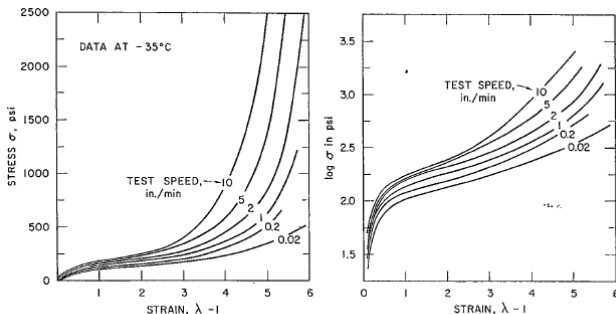


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

室温で伸び切りが出ないはずの SBR

- 低温、高速変形で 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？

ヒステリシスと破断エネルギーとの関係

ヒステリシス (H) と破断エネルギー (U_B) との関係

$$U_B = 3.9H^{2/3}$$

for SBR over a temperature range of -40 to 144°C

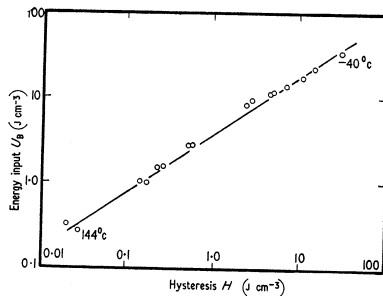
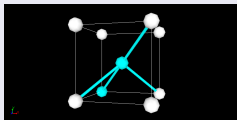


Fig. 1.—Energy input at break U_B against hysteresis H at break for SBR gum vulcanizates over a temperature range of -40 to 144°C .

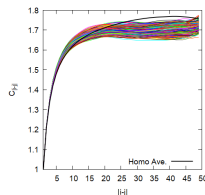
四分岐ネットワークの平衡構造 (NVT)

四分岐ネットワークの作成

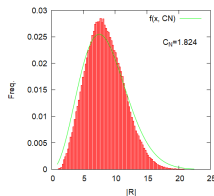
- スtrandの末端間距離がホモポリマーと同等となるように、
- セグメント数 $N=48$ のストランドを選択し、
- 多重度を3とした四分岐ネットワークを作成。



- 鎖に沿ったセグメント間距離のトラジェクトリ



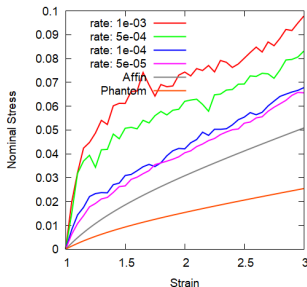
- 末端間距離の分布関数



四分岐ネットワークの力学応答

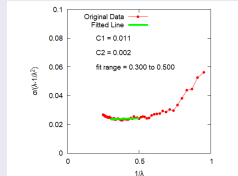
一軸伸張結果

- 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

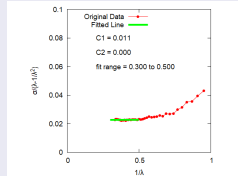


Moony-Rivlin Plot

- Shear Rate = 1e-4



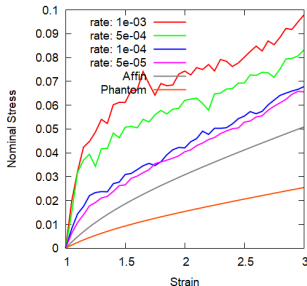
- Shear Rate = 5e-5



四分岐ネットワークの力学応答

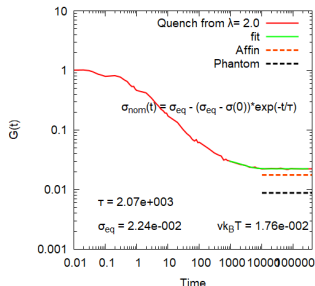
一軸伸張結果

- 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

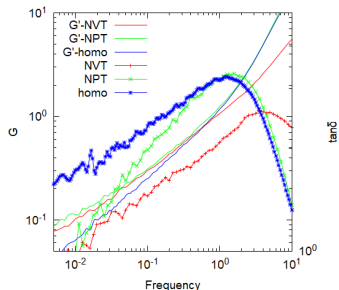


緩和状態の比較

動的粘弾性スペクトルの作成

- 平衡状態での応力ゆらぎの相関関数を測定
- Green-Kubo により、応力緩和関数 $G(t)$ を得る。
- 必要に応じて、長時間側を外挿。
- 離散データを線形近似で内挿し動的粘弾性スペクトル

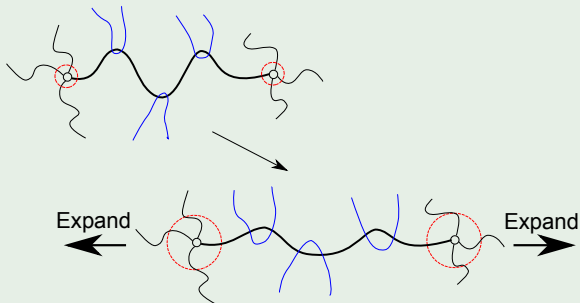
- ホモポリマーと比較して
 - 絡み合いを抑制した NPT はホモポリマーに類似
 - NVT ではストランドの自由な運動が抑制？



Constrained Junction Model

伸長時の緩和現象

- 伸長時に
 - スtrandに直交する他の鎖の影響が緩む
 - 架橋点およびstrandへの規制が緩和

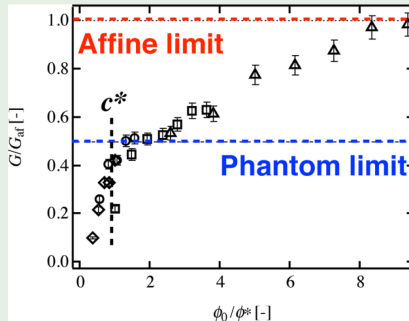


P.J.Flory, J.C.P., 66 5720 (1977)

TetraPEG gel での先行研究

濃度依存での力学応答の変化

- 合成時の濃度に依存して、
 - Phantom Network model から、
 - Affine Network model へと遷移



Y. Akagi et al, Macromolecules 46, 3, 1035 (2013)