

# ランダムな接続性を有するネットワークポリマーのMD シミュレーション



## Molecular Dynamics Simulations of Network Polymers with Random Connectivities

東亞合成株式会社 佐々木裕

Toagosei Co., Ltd. H. SASAKI mail:hiroshi\_sasaki@toagosei.co.jp

### ABSTRACT

Existence of mechanical hysteresis is believed to be one of a key to achieve high durability for rubber materials. For hysteresis cycle, added fillers are believed to play an important role in meso-scale region response against local stress. Our question is "Is there any other mechanism to enhance durability in micro-scale region such as size of polymer chains?".

"Phantom Network Model", in which fluctuation of junction point is rather high, seems to be a good candidate for micro-scale energy dissipation. Introducing random connectivity for network junctions, previously we successfully presented "Phantom Network Model" in molecular dynamics simulations.

In this presentation, relationship of mechanical hysteresis and relaxation characteristics of "Phantom Network Model" was investigated.

### Introduction

高分子材料でマルチマテリアル化 ⇔ 高い比強度の有効利用

- ▶ 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

- ▶ マルチスケール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

古典ゴム弾性理論でのミクロな変形モデル

Affine Network Model

- ▶ 架橋点の Affine 変形を仮定

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

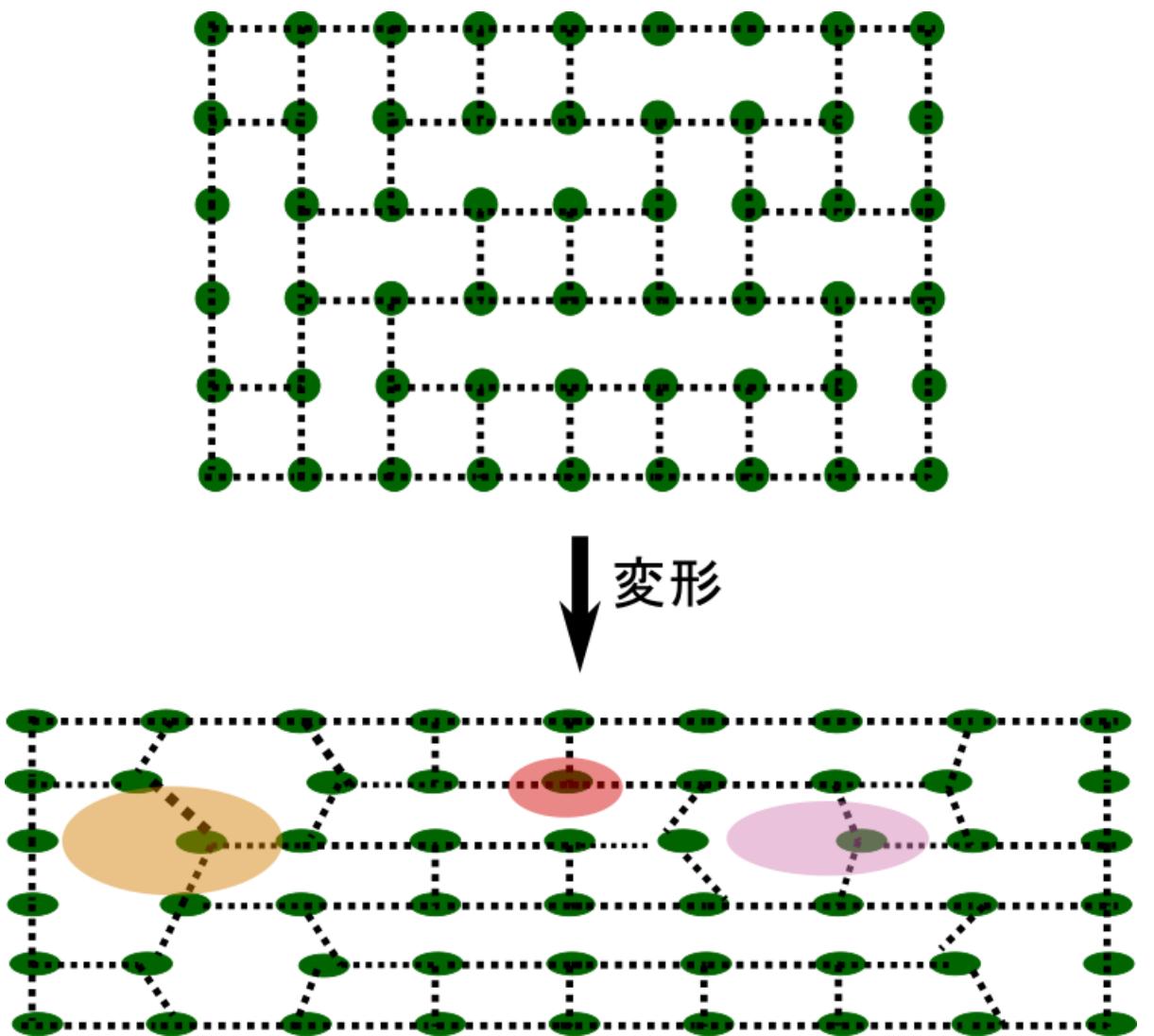
Phantom Network Model

- ▶ 架橋点ゆらぎを考慮
- ▶ 架橋点の分岐数  $f$

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

架橋点の環境とランダムな接続性[4]

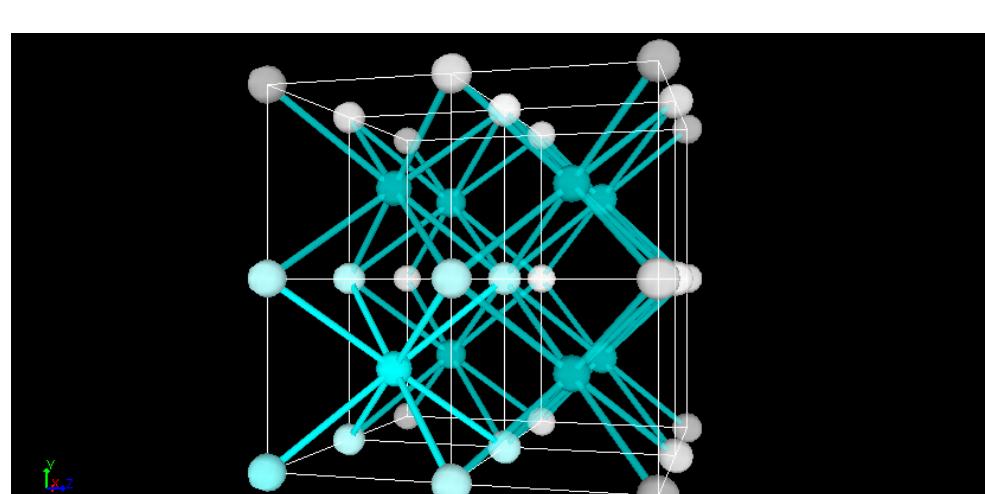
- ▶ 接続性を不均一に
- ▶ 接続に位置依存性
- ▶ 巨視的な変形後
- ▶ 結節点のゆらぎが不均一
- ▶ 多様な緩和モード
- ▶ Phantom Network の諸特性が発現



### Simulation

初期構造の作成[5]

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に対応したトポロジーモデル
2. トポロジー空間でランダム性の導入
  - ▶ エッジ交換して、ノードごとにランダムな接続性を導入
3. 対応する実空間でのネットワーク初期構造を作成
4. ストランド長がホモポリマーに対応するように多密度設定



- 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。

各種特性の評価

1. 初期構造の確認
  - ▶ Kröger らの方法 [7] により Z\_1 Code で絡み合いを評価
  - ▶ 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. 力学特性の評価
  - ▶ 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

各種特性の評価

1. 初期構造の確認
  - ▶ Kröger らの方法 [7] により Z\_1 Code で絡み合いを評価
  - ▶ 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. 力学特性の評価

### Results

せん断変形時の応答とヒステリシス

各種のせん断変形速度での力学応答を確認 (Fig. 1) し、変形速度の低減により、 $\gamma < 1$  程度の小さなひずみでは Phantom Network Model:PNM に漸近することが確認できた。

PNM へと漸近する変形速度 ( $\dot{\gamma} = 2 \times 10^{-4}$ ) で周期的な変形 ( $\gamma = 1$ ) を付与した場合 (Fig. 2)、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  $\approx 0.34$ ) を示した。

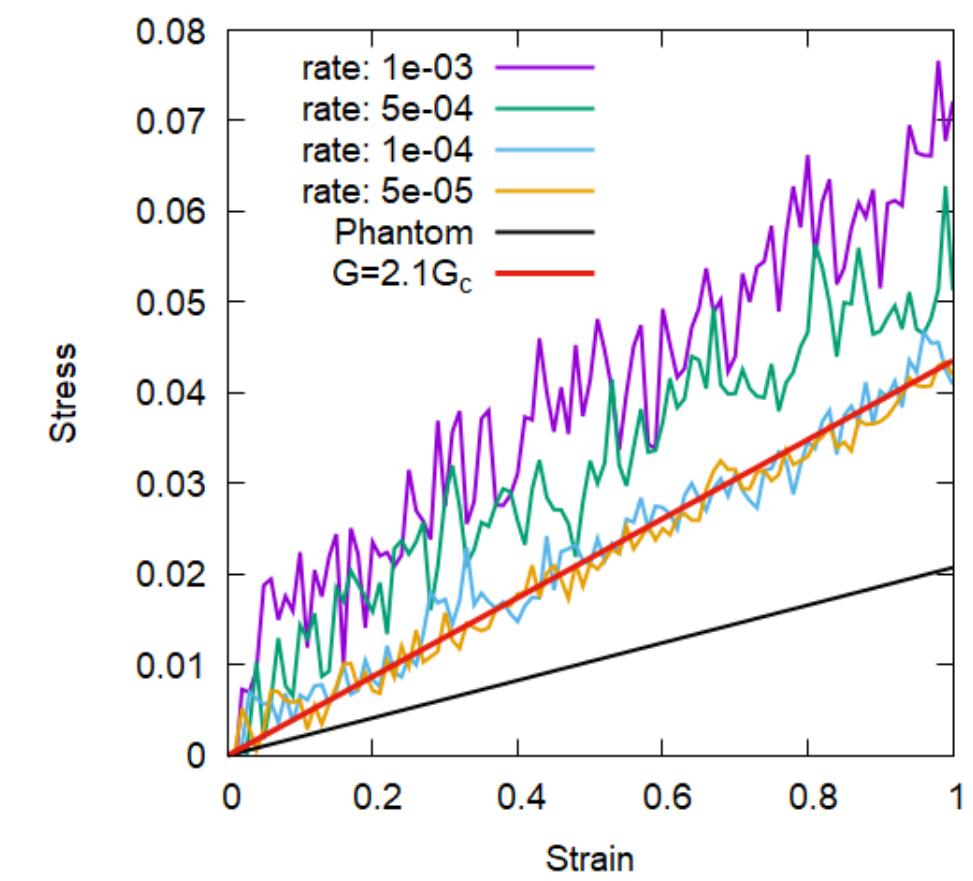


Fig. 1: Stress-Strain Curves for 4-chain NW at varied shear rate ( $\dot{\gamma} : 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-5}$ )

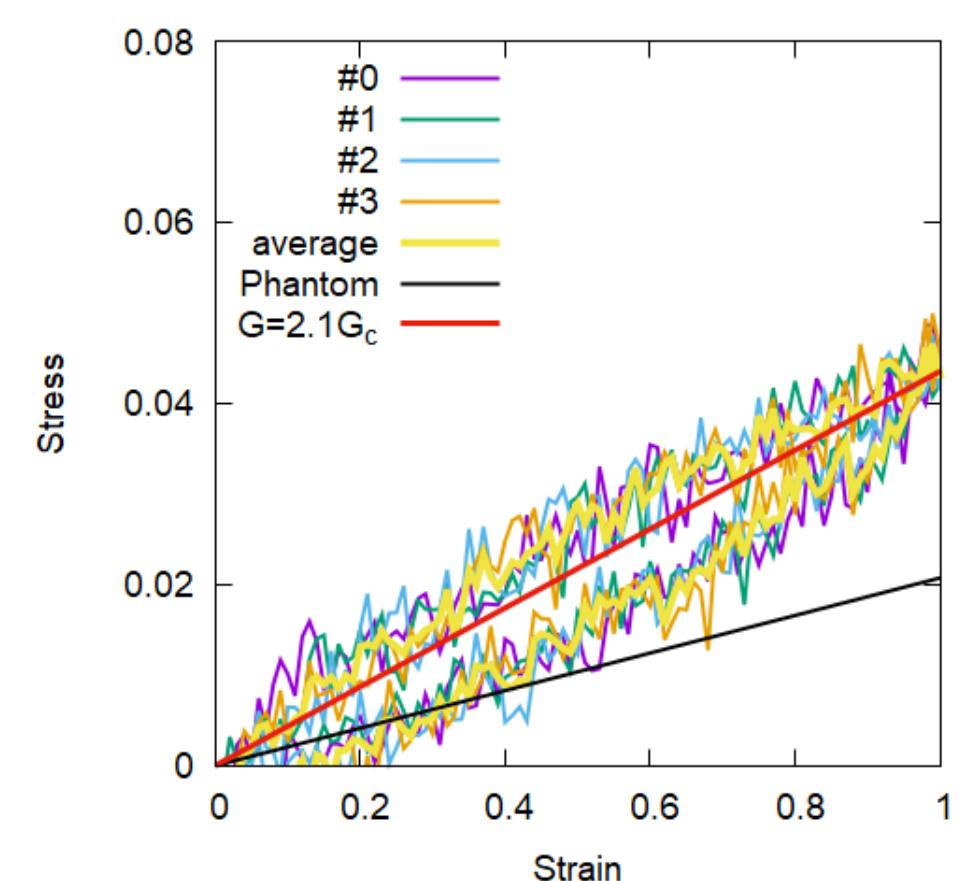


Fig. 2: Hysteresis Response with Cyclic Deformations

ヒステリシスロス

各種の変形条件での力学的ヒステリシスの振る舞いを、Fig. 3, 4 に示した。変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少し、 $\dot{\gamma} \sim 10^{-5}$  程度のオーダーの時間スケールで消失するようであった。

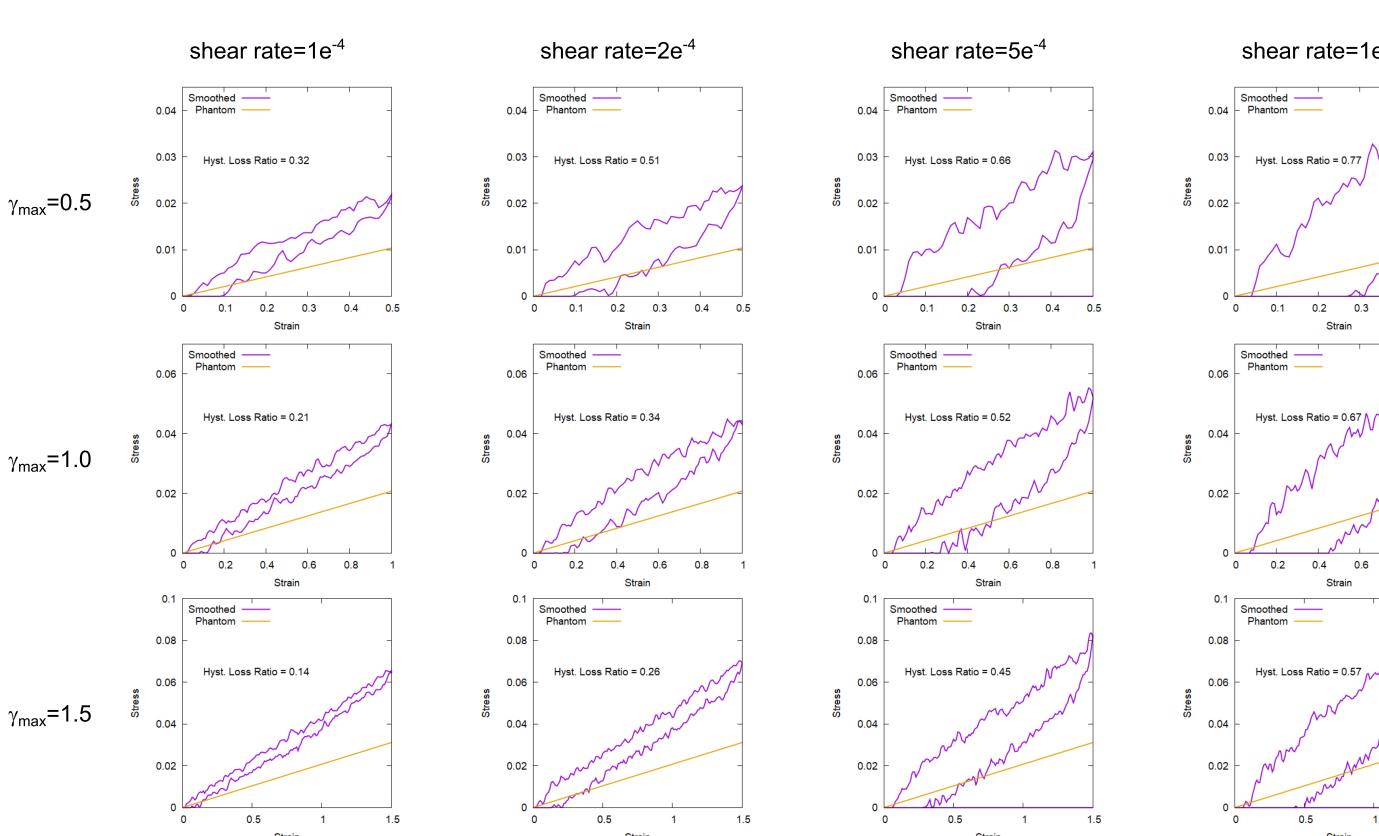


Fig. 3: Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

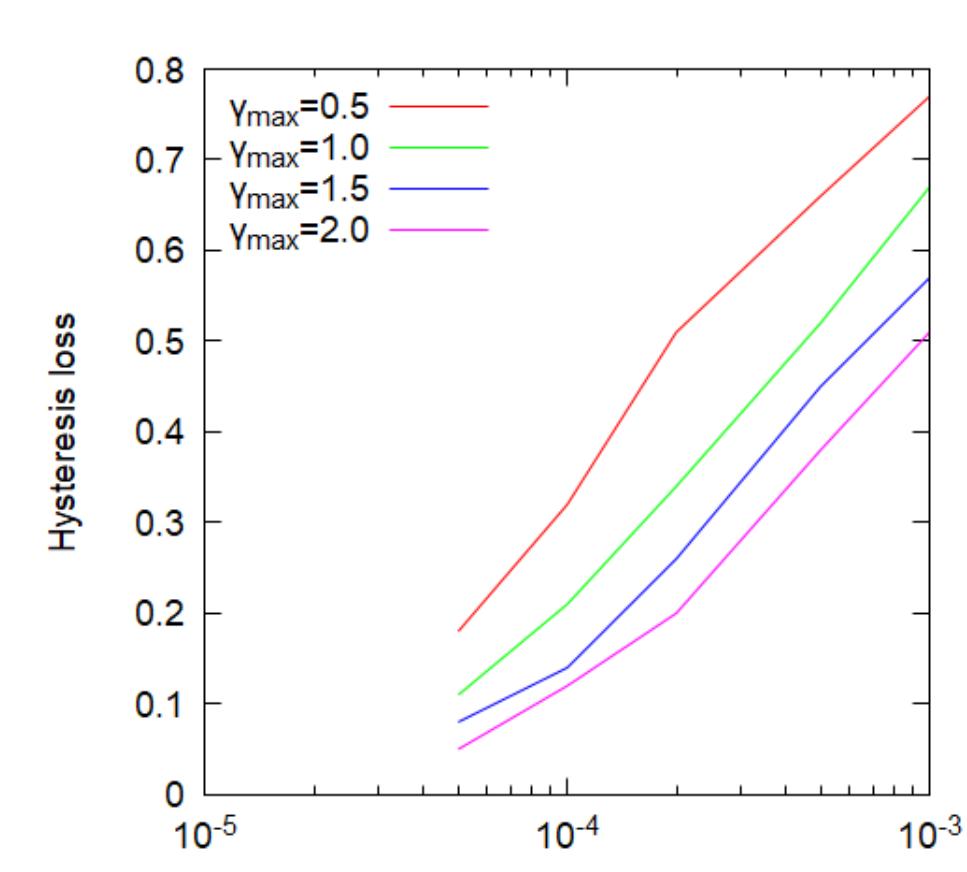


Fig. 4: Comparison of Hysteresis losses

ストランドの最長緩和時間

ストランドのラウスモード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$  から最長緩和時間 ( $\tau$ ) を評価した (Fig. 5)。

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

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する。その値  $C_p(\infty)$  を差し引いて評価を行い、 $\tau \approx 6.5 \times 10^4$  を得た。

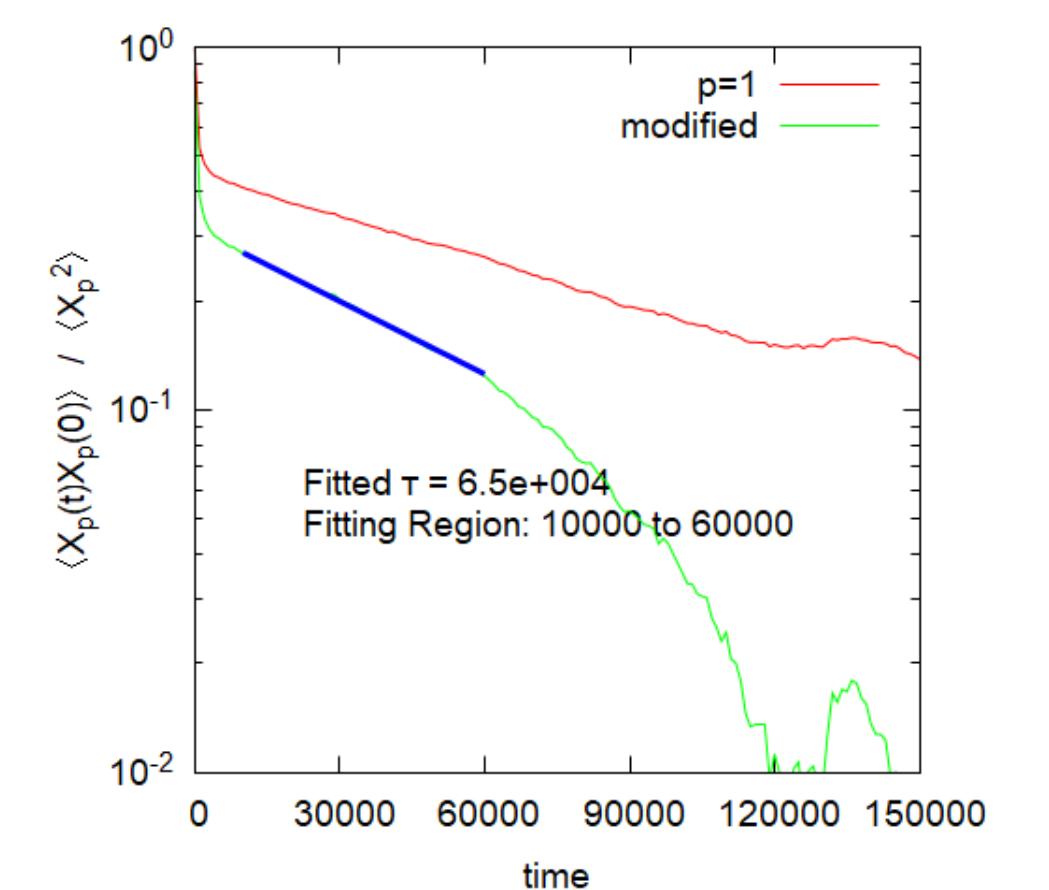


Fig. 5: Auto Correlation of Rouse mode ( $p=1$ ) for equilibrated structure

### Conclusions

- ▶ ランダムな結合性を有するネットワークで、迅速な回復を伴った力学的ヒステリシスが確認できた。
- ▶ ストランドの最長緩和時間がネットワーク構造に起因した架橋点の運動性の低下により長時間化 ( $\tau \approx 6.5 \times 10^4$ ) していた。
- ▶ また、この値の逆数は前述のヒステリシスロスが消失する変形速度と対応するものと考えられた。

### References

- [1] E. H. Andrews, Y. Fukahori, J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)
- [2] C. L. Lake and A. C. Thomas, R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)