

# 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
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## 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作成
- 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
- おわりに

# 本研究の目標とアプローチ

## 目標

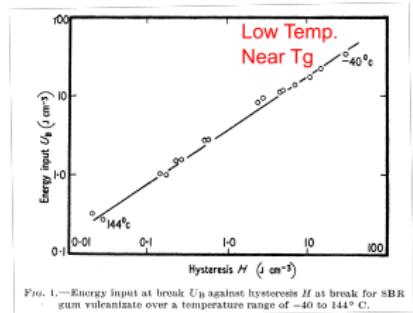
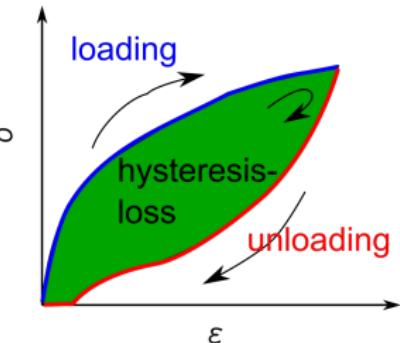
- 高分子材料の破壊耐性向上の設計指針を得たい。
- 耐久性、可逆性に優れた材料として、  
**ゴム材料（柔らかいネットワーク）**をターゲット

## アプローチ

- 実験的アプローチ
  - 超分子前駆体から構造明確な三分岐ネットワーク
  - 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

# ゴム系材料の破壊とヒステリシスロス

- ヒステリシスロス
  - 変形履歴による力学応答変化
  - サイクル変形でエネルギー散逸
- 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？
- ヒステリシスロス発生の起源<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



<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)

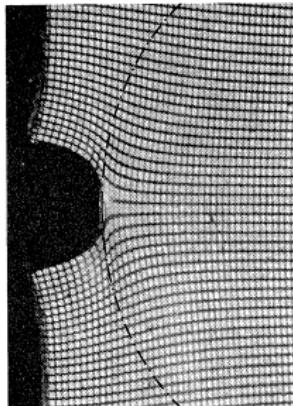
# ゴムの破壊と時間温度換算則

## 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<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Smith 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

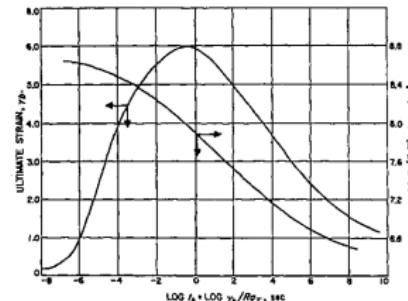


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_0$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

# SBRでの伸びきり効果

## 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<sup>a</sup>
- 時間（変形速度） 温度換算則で考えてみれば？

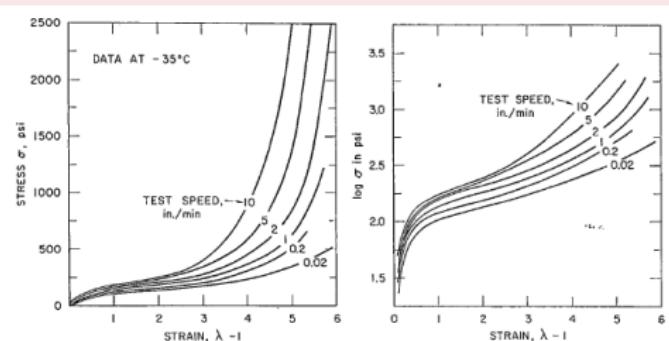


Fig. 3. Stress-strain curves at  $-35^{\circ}\text{C}$  and at various extension rates.

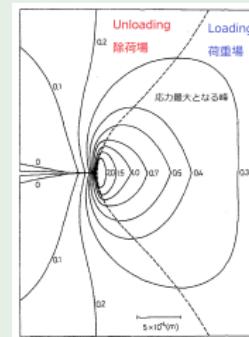
<sup>a</sup>Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

# ゴムの強靭性

## Andrews 理論

- クラック近傍の応力場に注目<sup>a</sup>
  - Loading 場と Unloading 場
- クラック進展時に応力場が遷移
  - ヒステリシスロス ⇒ エネルギー散逸
  - クラックの進展を抑制

<sup>a</sup>E.H.Andrews, 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。
- 粘弾性挙動としてのヒステリシスロス ⇔ 緩和挙動

# Classical Theory of Rubber Elasticity

## Free Energy Density of Rubbers against Strain invariant

$$\frac{F}{V} = W = C_0 + \underbrace{C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)}_{Mooney-Rivlin\,Model} + \sum_{i,j=1}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j$$

### 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)

# 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.



Storage modulus  $G$  is combination of  $G_c$  and  $G_e$

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

$$G_e = T_e G_N^0$$

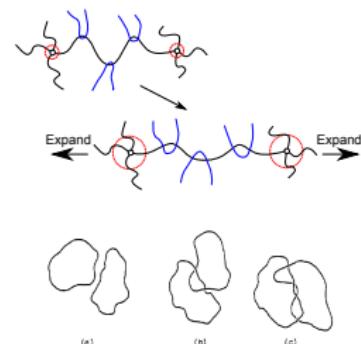


Figure 4. Three topological relationships between two closed loops:  
(a) not entwined, (b) once entwined, (c) twice entwined.

<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)

# 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>

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35}$$

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

L is the number of slip-links per network chain

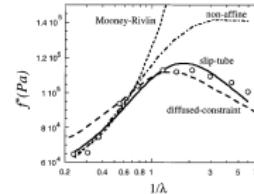


Figure 5. Fit of the data by Pak and Flory<sup>30</sup> on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constraint model (dashed line), Mooney-Rivlin expression (dot-dash line), nonaffine tube model (dashed line), and the slip-tube model (solid line).

<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)

## 1 はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## 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作成
- 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
- おわりに

# ランダムネットワークの検討

- 前述のモデルの問題点
  - 変形速度依存性の議論が陽に行われていない。
  - 基本となる PNM の再現が必須。
- ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
  - Flory のファンタムネットワークの要件に合致<sup>d</sup>
    - ストランドが独立に等方的にゆらぐ
    - ストランドの末端間距離がガウス分布
    - ゆらぎがひずみの影響を受けない
- 既往研究
  - Random end-crosslink for telechelic polymers<sup>e</sup>
  - Primitive Chain Network Simulation<sup>f</sup>

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

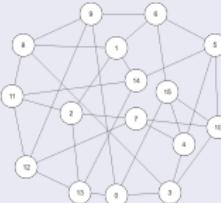
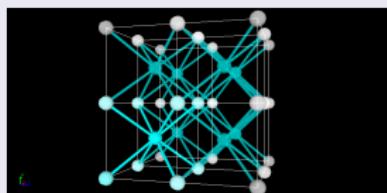
<sup>e</sup>G.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

<sup>f</sup>Y. Masubuchi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 49, 2, 73 (2021)

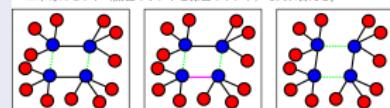
# ランダムネットワークの作成

## 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（黒いボンド）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。**

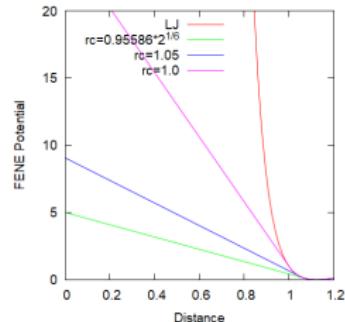
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

## 初期構造の緩和

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

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

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



- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け ⇒ 絡み合い

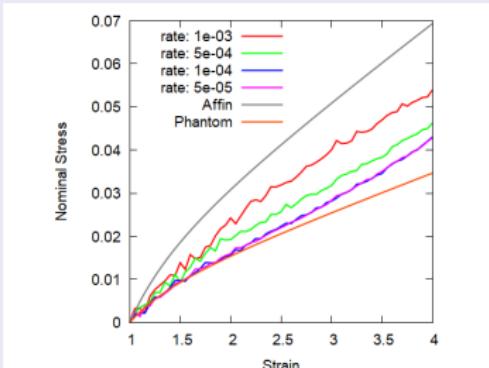
# 「素抜け鎖」の力学応答

## 「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク

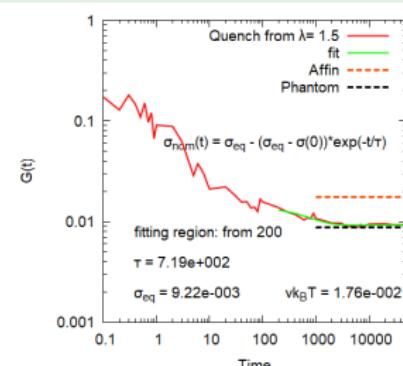
### 一軸伸張結果

- 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:  $\lambda = 1.5$



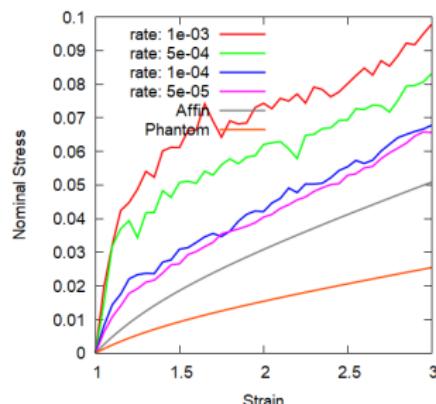
# KG 鎖の力学応答

## KG 鎖の四分岐ランダムネットワーク

### LJ ポテンシャルによる排除体積効果および絡み合い

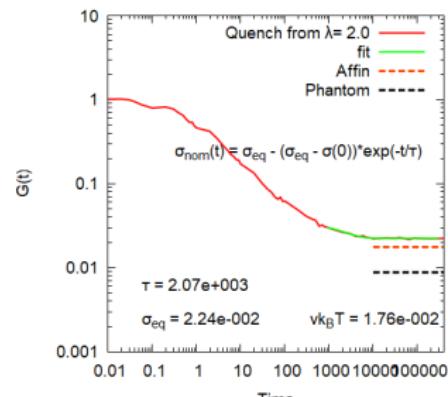
#### 一軸伸張結果

- ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

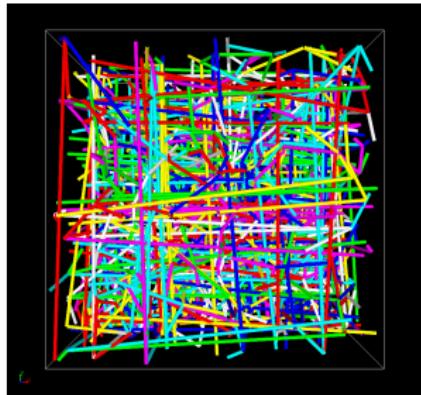


#### 応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ( $\lambda = 2.0$ )
- 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<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

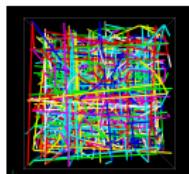
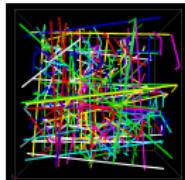
Rubinstein らの先行研究 <sup>a</sup>

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

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
- ゴムの強靭性
- ゴムのモデル化

## 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作成
- 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
- おわりに

# シミュレーションによる評価

## ① KG 鎖 ( $N=20$ ) 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>a</sup>
  - 対応するホモポリマーメルトと同程度 ( $\langle Z \rangle_{Z1} \simeq 0.15$ )
  - 鎖長が短いので絡み合いは少ない

## ② 各種アンサンブル平均を評価

- ストランド長の分布関数
- 鎖に沿ったセグメント間距離

## ③ 力学特性の評価

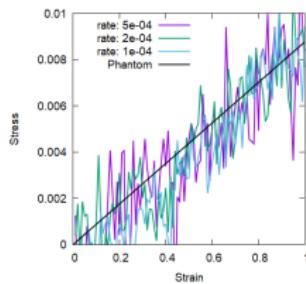
- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、  
生じる応力を評価
- 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

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

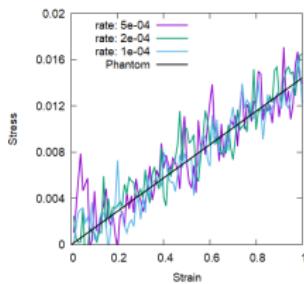
# 分岐数の異なるネットワークのせん断変形

## 「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

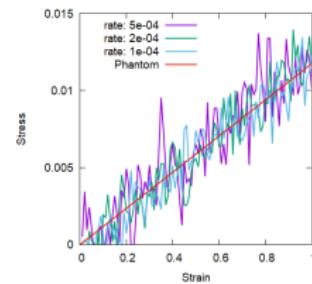
- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク
- 分岐数が異なるネットワークのせん断変形力学応答
- 分岐数によらず Phantom Network Model:PNM へと漸近



4-Chain NW  
(N=48)



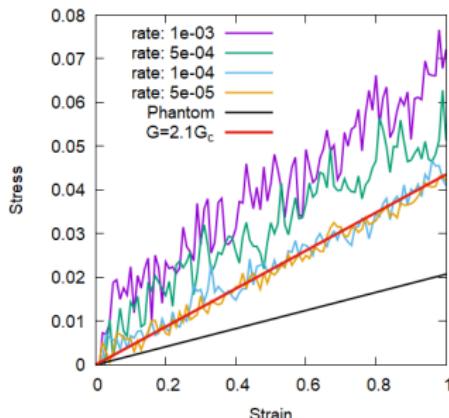
5-Chain NW  
(N=35)



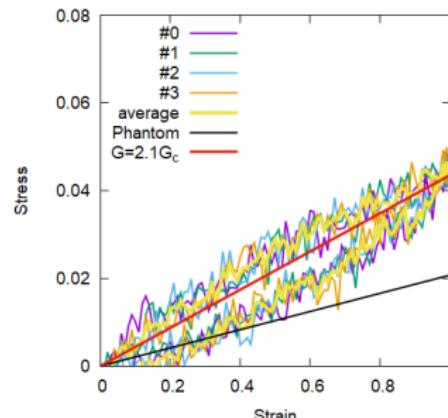
6-Chain NW  
(N=48)

# 4-Cain NW (KG Chain: N=20) のせん断変形

- 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。

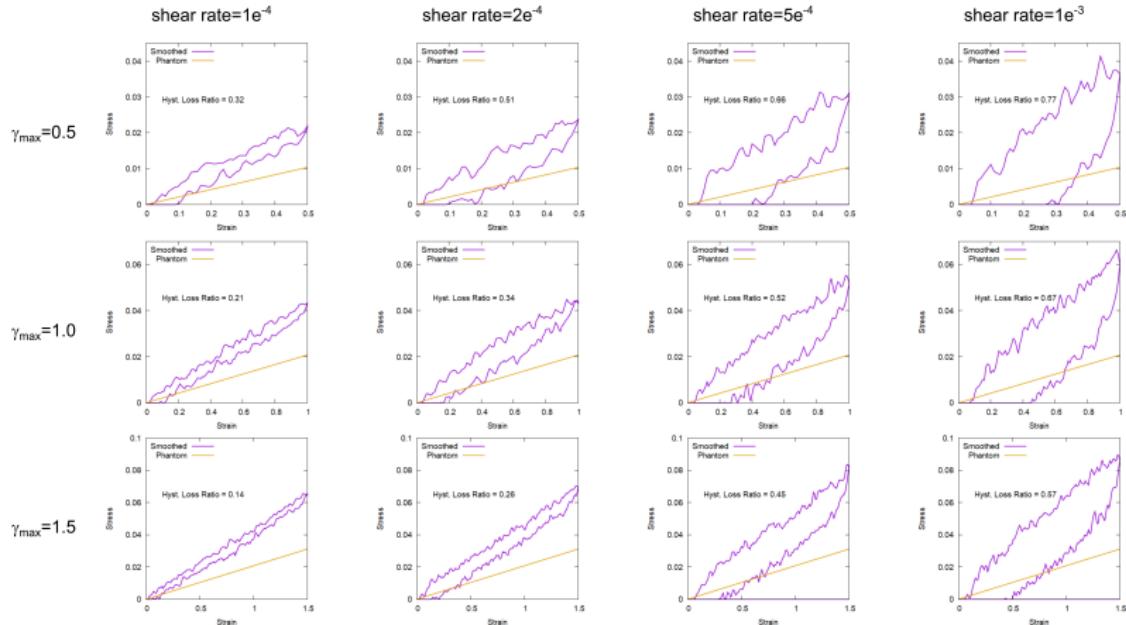


Stress-Strain Curves for  
4-chain NW (N=20)



Hysteresis Response with  
Cyclic Deformations

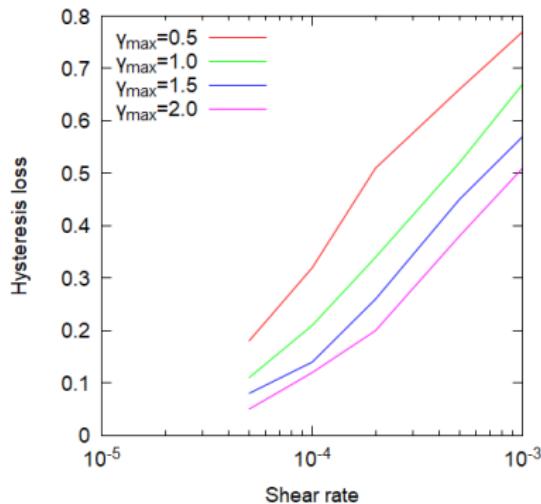
# 各種の変形条件での力学的ヒステリシス



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 ( $N=20$ )

# 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モード ( $p=1$ ) の自己相関関数  $C_p(t)$

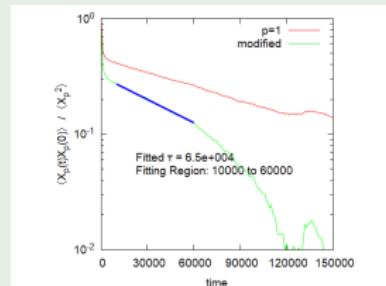
$$C_p(t) = \langle X_p(t)X_p(0) \rangle / \langle X_p^2 \rangle$$

- 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

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

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



$C_{p1}(t)$  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том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
- 今回の知見に基づき、一軸伸張での検討