

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

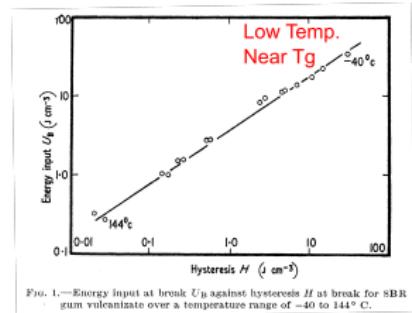
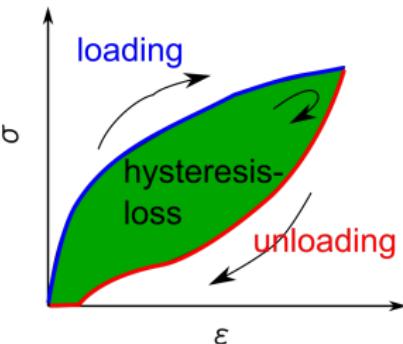
- 高分子材料の破壊耐性向上の設計指針を得たい。
- 耐久性、可逆性に優れた材料として、
ゴム材料（柔らかいネットワーク）をターゲット

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

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
 - 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^a
 - 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^b
 - 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



^aK.A.Grosch, J.A.C.Harwood, A.R.Payne,
Rub. Chem. Tech., 41, 1157(1968)

^bA.R.Payne, J.Poly.Sci.:Sympo., 48, 169(1974)

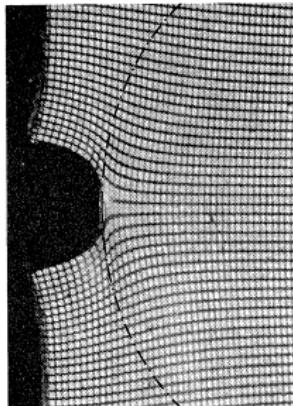
ゴムの破壊と時間温度換算則

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^a

^aSmith 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

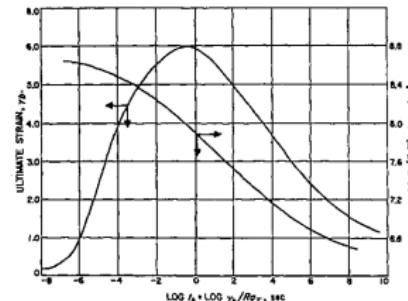


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

SBR 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^a
- 時間（変形速度） 温度換算則で考えてみれば？

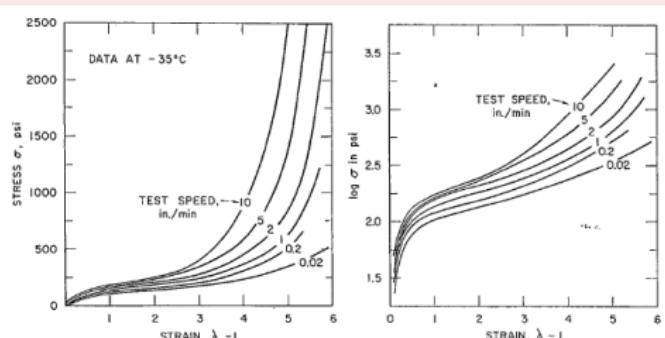


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

^aT.L. Smith, R.A. Dickie, J. Pol. Sci. part A-2, 7 635 (1969)

ゴムの破壊耐性

Andrews 理論

- クラック近傍の応力場に注目^a
 - 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

^aE.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 ^a

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

ν : Number density of strands in the system

Phantom Network Model ^a

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

f : Functionality of Junction Points

^aP.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, (1953)

^aH.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 .^a
- Topological relationships
 - Contribution of entanglement.^b

$$G_e = T_e G_N^0$$

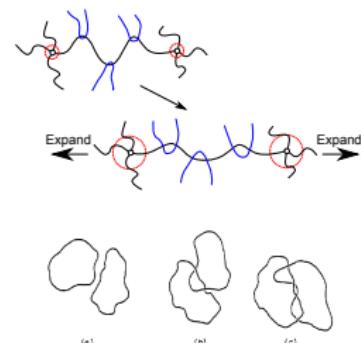


Figure 4. Three topological relationships between two closed loops:
(a) not entwined, (b) once entwined, (c) twice entwined.

^aP.J.Flory, J.Chem.Phys., 66, 12, 5720 (1977)

^bD.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.^a
- Nonaffine Tube Model
 - Improved model of "Edwards' Tube Model".^b
- Slip-tube Model
 - A pairwise interaction of chains is introduced.^c

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

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

L is the number of slip-links per network chain

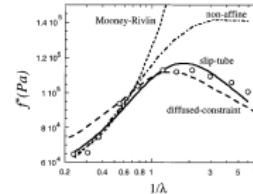


Figure 5. Fit of the data by Pak and Flory³⁰ on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constraint model (dashed line), Mooney-Rivlin expression (dot-dash line), nonaffine tube model (dashed line), and the slip-tube model (solid line).

^aA. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, Macromol., 28, 5089 (1995)

^bM. Rubinstein, S. Panyukov, Macromol., 30, 25, 8036 (1997)

^cM. 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^d
 - 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^e
 - Primitive Chain Network Simulation^f

^dP. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)

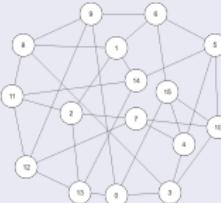
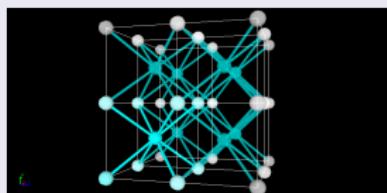
^eG.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

^fY. Masubuchi, Nihon Reoroji Gakkaishi, 49, 2, 73 (2021)

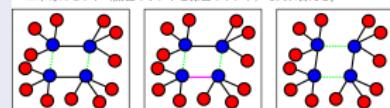
ランダムネットワークの作成

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。**

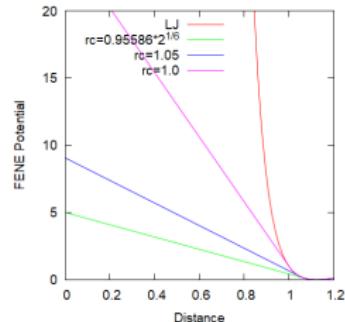
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

初期構造の緩和

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

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

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



- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け ⇒ 絡み合い

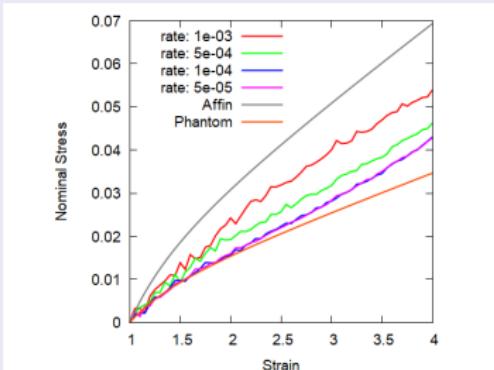
「素抜け鎖」の力学応答

「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

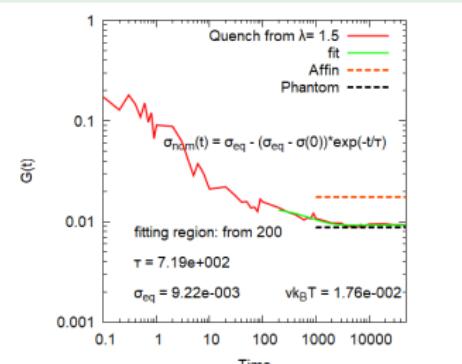
一軸伸張結果

- 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: $\lambda = 1.5$



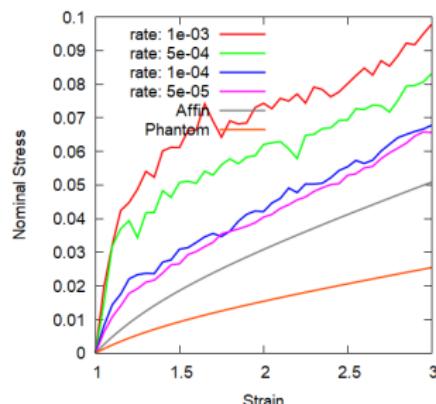
KG 鎖の力学応答

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

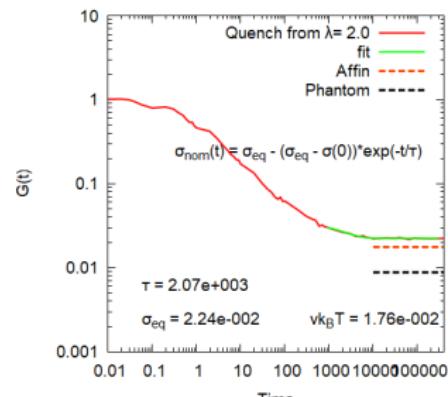
一軸伸張結果

- ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

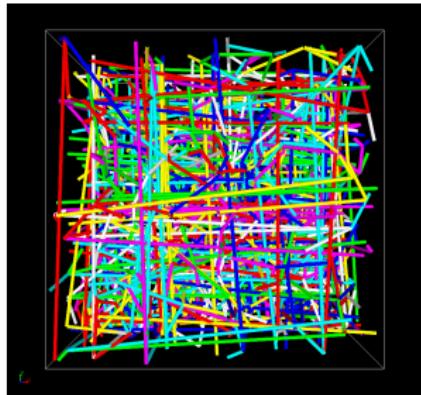


応力緩和関数 $G(t)$

- 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^a

^aM. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

絡み合いの効果について

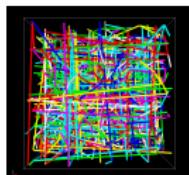
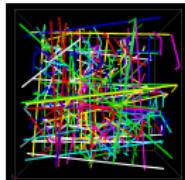
絡み合い効果

Rubinstein らの先行研究 ^a

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

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

^aM. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)



	NPT	NVT
Chains, ν	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^a
 - 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

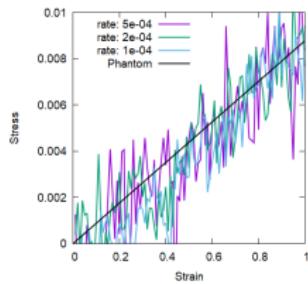
- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、
生じる応力を評価
- 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

^aS. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)

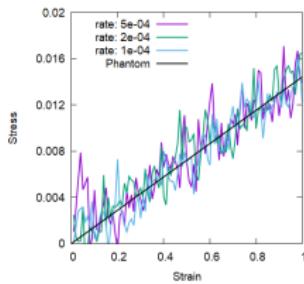
分岐数の異なるネットワークのせん断変形

「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

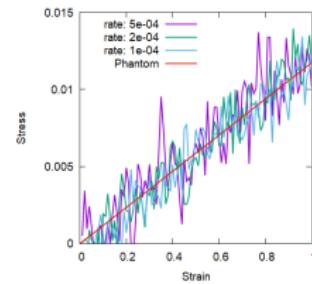
- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク
- 分岐数が異なるネットワークのせん断変形力学応答
- 分岐数によらず Phantom Network Model:PNM へと漸近



4-Chain NW
(N=48)



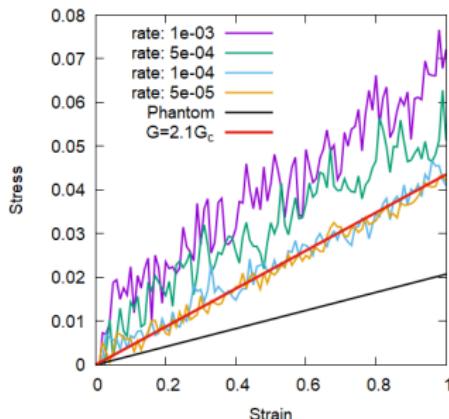
5-Chain NW
(N=35)



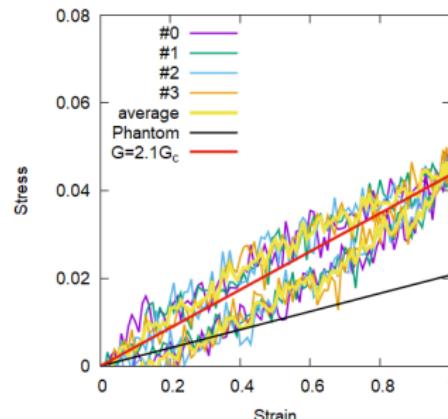
6-Chain NW
(N=48)

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。

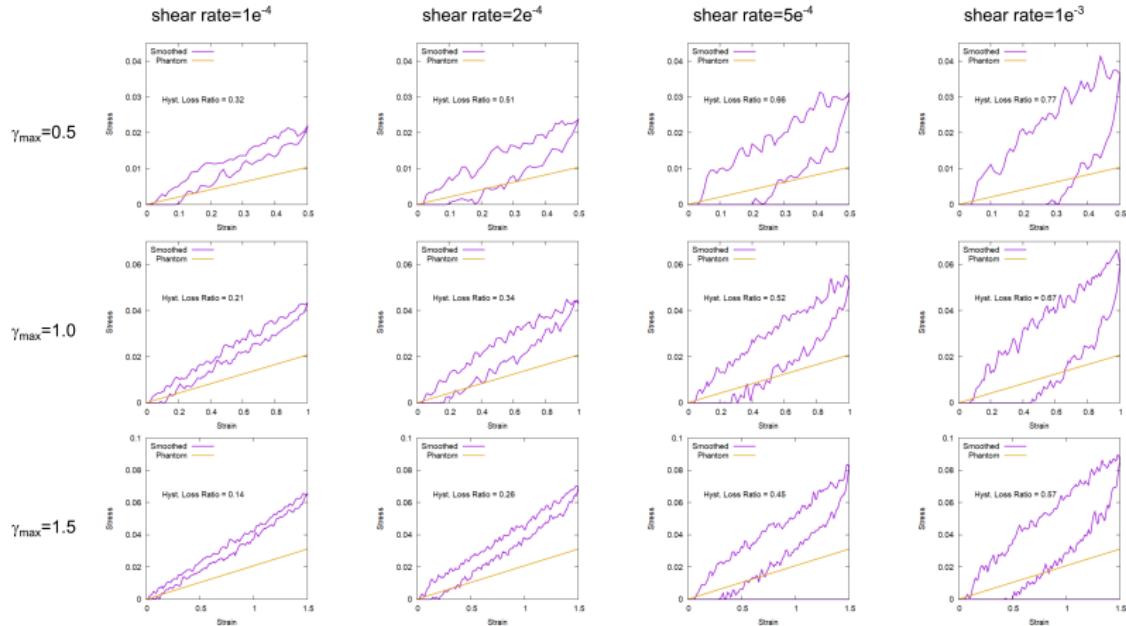


Stress-Strain Curves for
4-chain NW (N=20)



Hysteresis Response with
Cyclic Deformations

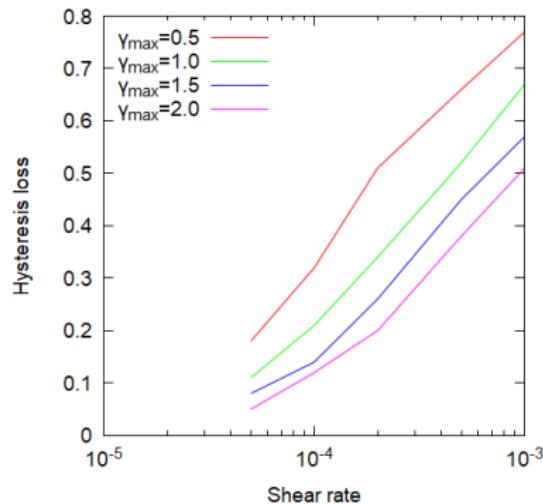
各種の変形条件での力学的ヒステリシス



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 (τ) を評価

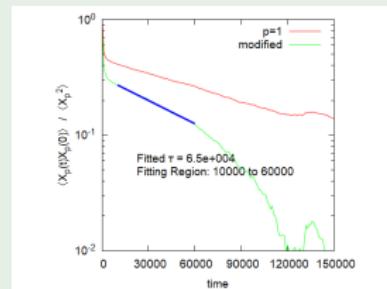
- ストランドのラウスモード ($p=1$) の自己相関関数 $C_p(t)$

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

- 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

補足資料

4 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

5 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
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

6 その他

- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの振る舞い
- 絡み合いの評価

高分子材料への期待と不安

地球温暖化対策の CO₂ 削減へ向けて、
「自動車を中心とした運送機器の抜本的な軽量化」が提唱

高分子材料への期待

- 鉄鋼主体 ⇒ 高分子材料を含むマルチマテリアル化
- 高分子材料によるマルチマテリアル化のポイント
 - 高い比強度の有効利用
 - 特徴を生かした適材適所 ⇔ 適切な接合方法の選択
 - 「接着接合」への高分子の利用
 - 「柔らかさを生かした弾性接着接合」

柔軟材料としてゴム材料に注目

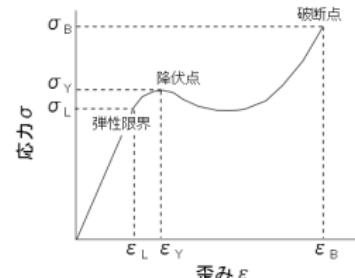
- しなやかな強さを有する材料
- 強度や耐久性の定義が不明確（特に疲労破壊に対して）

ガラス状態の高分子材料の疲労と破壊

破壊のモード（巨視的）

脆性破壊 ⇔ 延性破壊

脆性破壊は、降伏前にミクロなクラックが進展した破壊



降伏と劣化

- 韌性向上のため

- 局所的な降伏が必須。
(クレイズのような局所的な破壊も)
- 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。

- 降伏による劣化

- 降伏 ⇔ 本質的には、少しずつ破壊。
- 破壊領域への水分の浸透 ⇔ 長期耐久性の欠如

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
 - グリフィスの条件（脆性材料）^a
 - 弾塑性材料の延性破壊への拡張^b

^aA. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A221, 163 (1921)

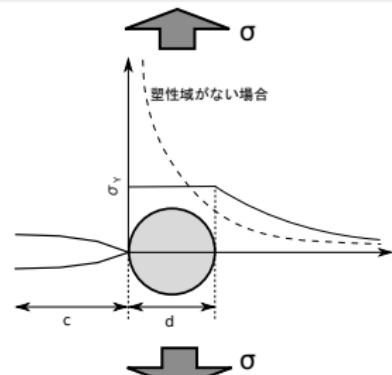
^bG.R.Irwin, J. Appl. Mech., 24, 361 (1957)

- 応力拡大係数 K_I で評価

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c}$$

- 先端での局所降伏領域: d
 \Rightarrow 降伏応力 σ_Y に反比例

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



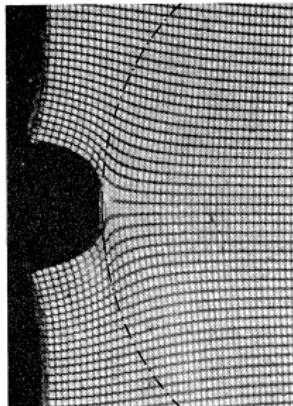
ゴムの破壊と時間温度換算則

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^a

^aSmith 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

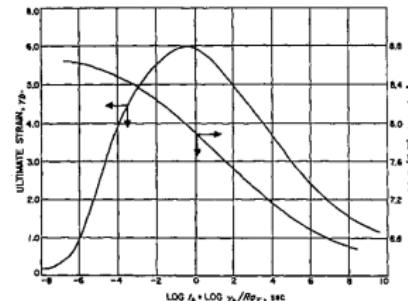


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

SBRでの伸びきり効果

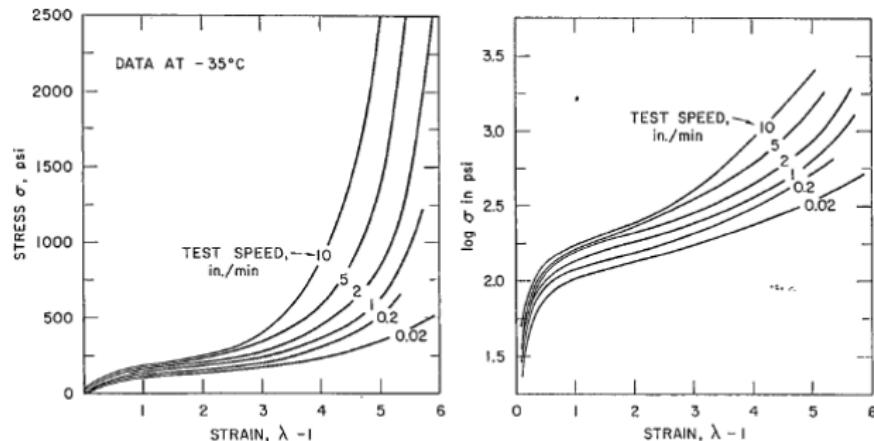


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

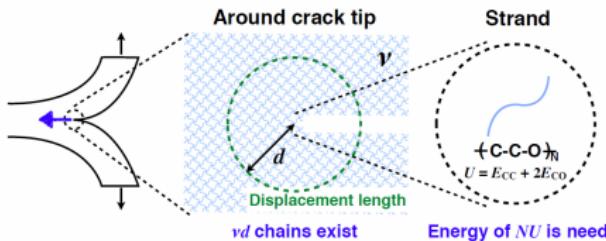
Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

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？

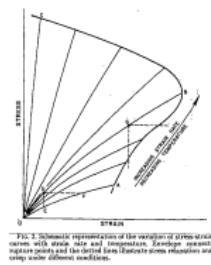
ゴムの破断強度の時間温度依存

- 粘弾性極限において^a
(高温・低速)



^aG.J. Lake and A.G. Thomas,
R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)

- 変形速度、温度に依存
破壊包絡線^b



^bSmith T., Stedry P.,
J. Appl. Phys. (1960) 31 1892

ゴムの引き裂きエネルギー

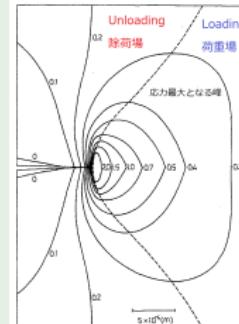
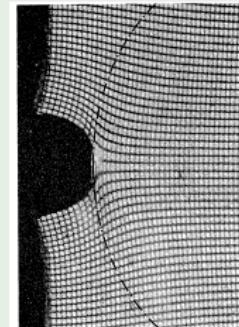
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \times \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

where \dot{c} is crack velocity and ϵ_0 is applied strain

Andrews 理論

Andrews 理論

- クラック近傍の応力場^a
 - Loading 場と Unloading 場
 - クラック進展時に遷移
- ヒステリシスロスを有する材料では
 - この差が、全体の変形に要したエネルギーの多くを散逸
 - 鎖の破断へのエネルギーが低減
⇒ 強靭さの起源。
- 実験的に、 Φ を求めている。

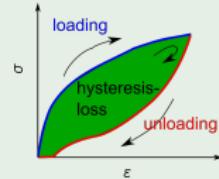


^aAndrews, E. H. and Fukahori, Y.,
J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)

力学的ヒステリシス

力学的ヒステリシス

- **Unloading** 時の応力が低下
- ヒステリシスロス ⇒ エネルギー散逸



ヒステリシス発生の起源

- フィラーの添加効果 ^a
- フィラー近傍でのナノキャビティの開閉 ^b

^aK. A. Grosch et al. Rub. Chem. and Tech. 41, 1157 (1968)

^bH. Zhang et al. Macromol. 46, 900 (2013)

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。

ひずみ不变量

主伸張比 λ を用いて以下のように、
ひずみの第1不变量、第2不变量、第3不变量

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

どの座標系においても不变であり、
物理的には以下のように解釈される。

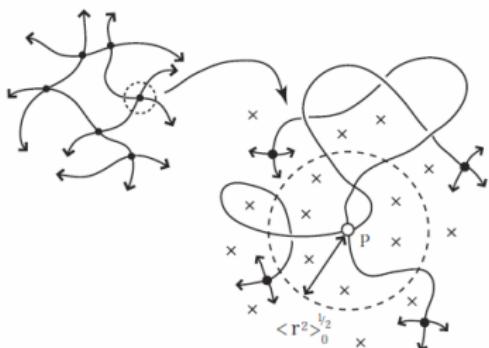
ひずみの第1不变量 長さの変化量

ひずみの第2不变量 表面積の変化量

ひずみの第3不变量 体積の変化量

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 变形)

$$G = \nu k_B T$$

ν 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^a。

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

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

f は架橋点の分岐数

^aP. J. Flory, Proc. R. Soc.
London. Series A, 351, 351 (1976)

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

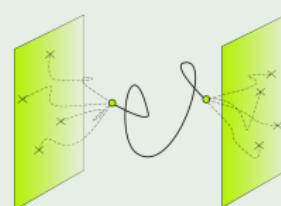


内部の鎖が受ける変形

- 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том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 2 つの表式

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

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、

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

- 適切な条件で、ストランドの自然長 R_0 を用いて、

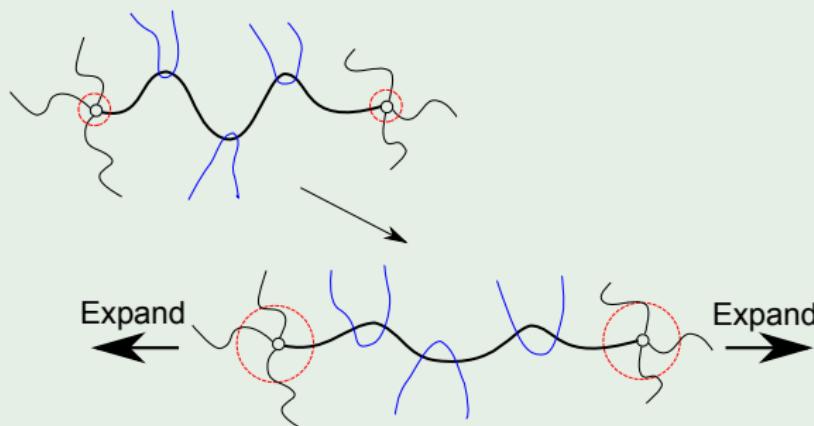
$$\langle \Delta \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{2}{f} R_0^2$$

Constrained Junction Model

伸長時の緩和現象

- 伸長時に

- ストランドに直交する他の鎖の影響が緩む
- 架橋点およびストランドへの規制が緩和



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

4 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

5 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
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

6 その他

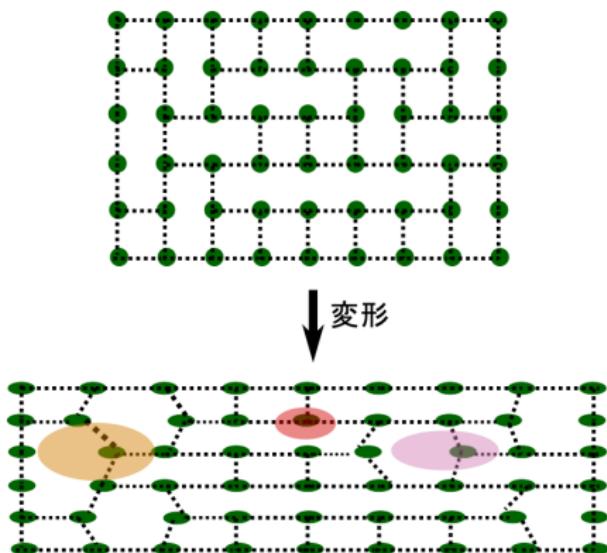
- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの振る舞い
- 絡み合いの評価

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

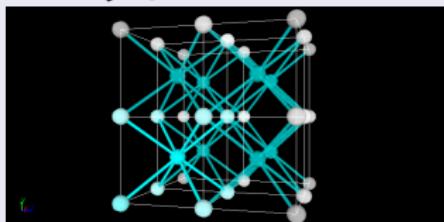
ランダム構造の模式図



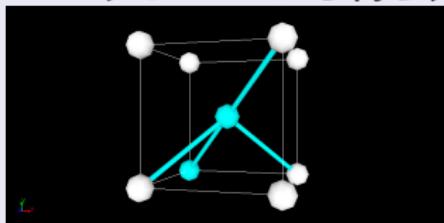
トポロジーモデルへの変換

実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$ 個の
ユニットセル

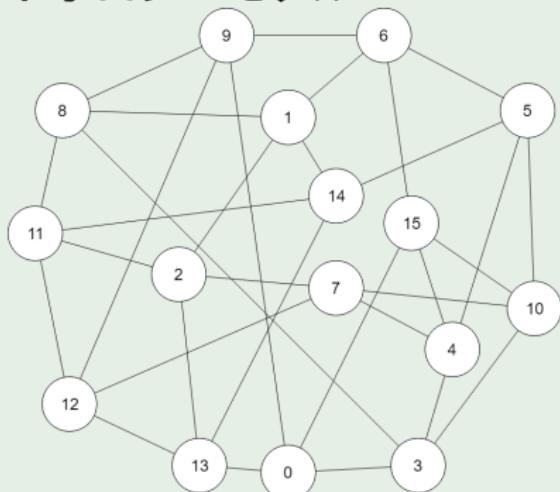


- ユニットセルから除去



トポロジーモデル

分歧数を 4 に減じた
トポロジーモデル



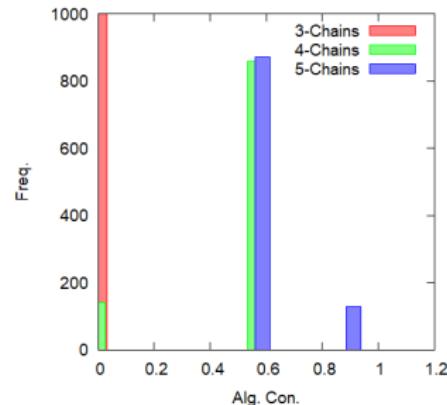
それぞれの分岐数での初期構造

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

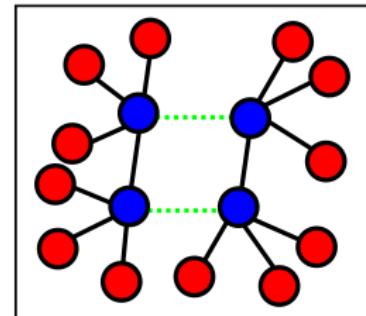
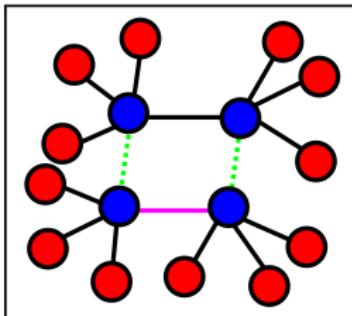
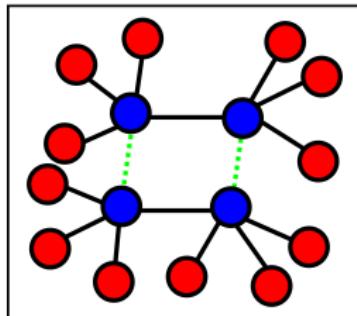
分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

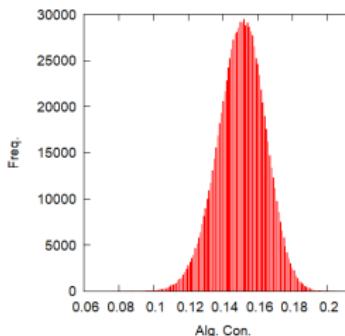
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（ピンクのボンド）を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット（黒色のボンドと緑色のボンド）で入れ替える。



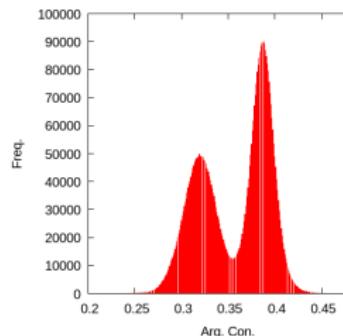
代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 ($> 1000,000$ times)

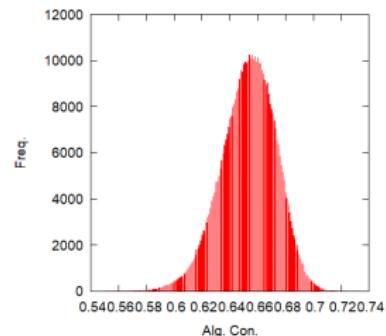
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



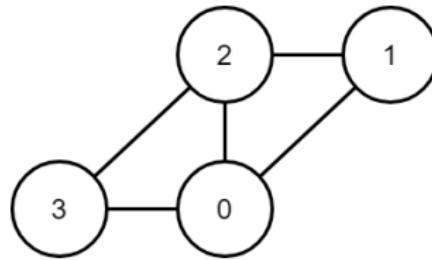
4-Chain Model



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 2 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。

④ 背景

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

⑤ 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
- ネットワークのトポロジー
- ラプラシアン行列

⑥ その他

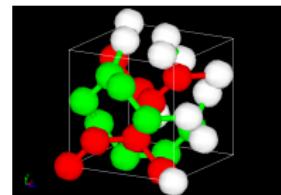
- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの振る舞い
- 絡み合いの評価

規則ネットワーク構造の MD シミュレーション

ストランド長一定の規則構造^g

- 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
排除体積効果を無視

● K4 構造



● ダイヤモンド構造



^gR.Everaers, New J. of Phys. 1, 12, 12 (1999)

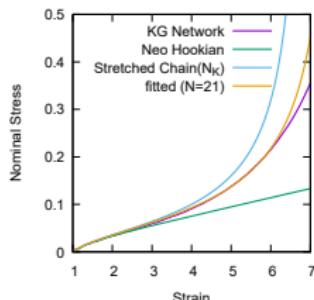
M.Toda, H.Morita, AIP Advances, 8, 12, 125005 (2018)

規則ネットワーク構造での検討結果

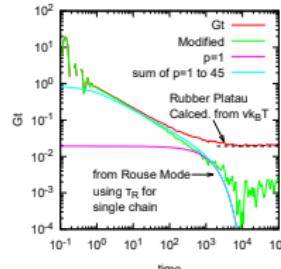
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

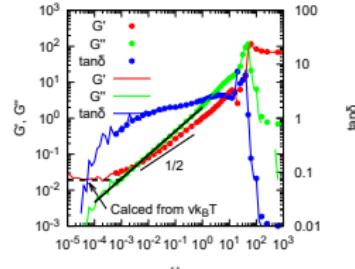
一軸伸長結果



応力緩和挙動



粘弾性スペクトル

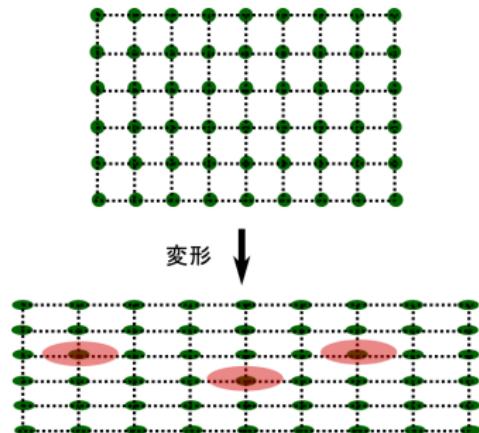


規則構造でのアフィン性

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



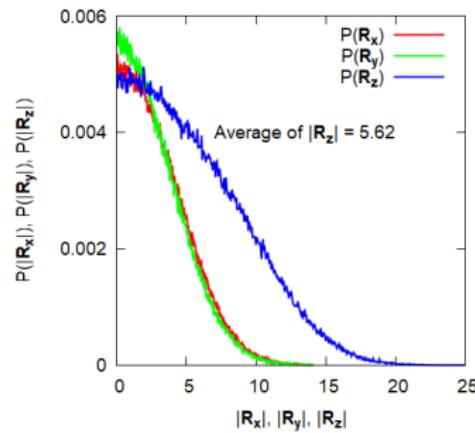
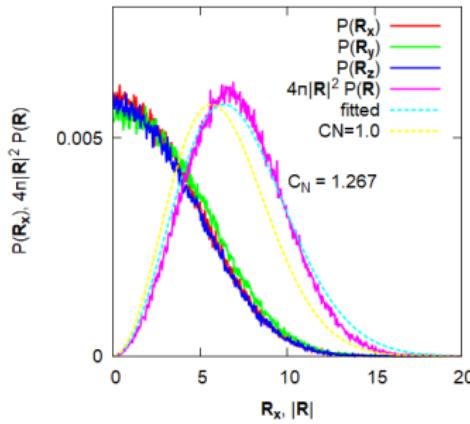
規則ネットワークの特徴

- 分岐数、ストランドの性質 (KG、素抜け) によらず
アフィンネットワークモデルの挙動
- 緩和モードも単純

「す抜け鎖」での一軸伸長

一軸伸長：Z 軸方向に二倍に伸長

- ストランド：す抜け鎖
- 四分岐ランダムネットワークモデル
- 初期長さ： $|R_z| = 3.46$
- 伸長後： $|R_z| = 5.62 \Leftarrow$ **二倍には伸びていない**



ネットワーク構造での G1-cord

