

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

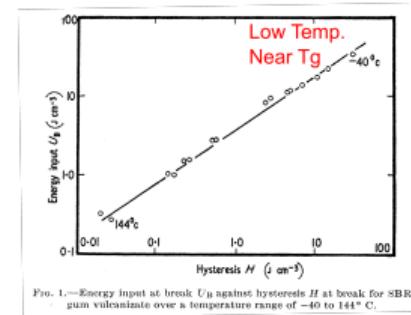
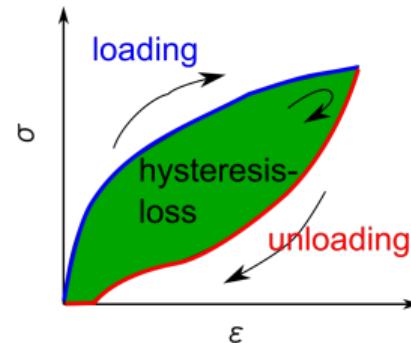
- 高分子材料の破壊耐性向上の設計指針を得たい。
- 耐久性、可逆性に優れた材料として、
ゴム材料 (柔らかいネットワーク) をターゲット

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

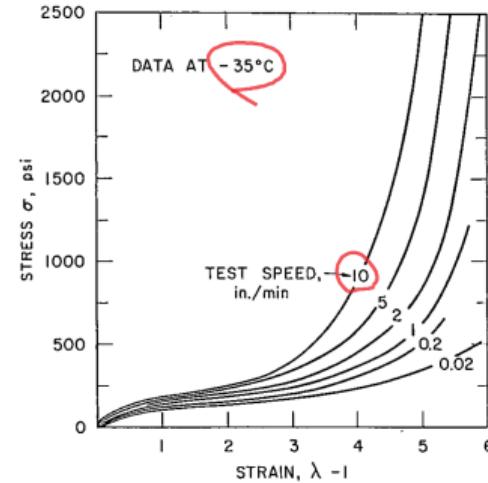
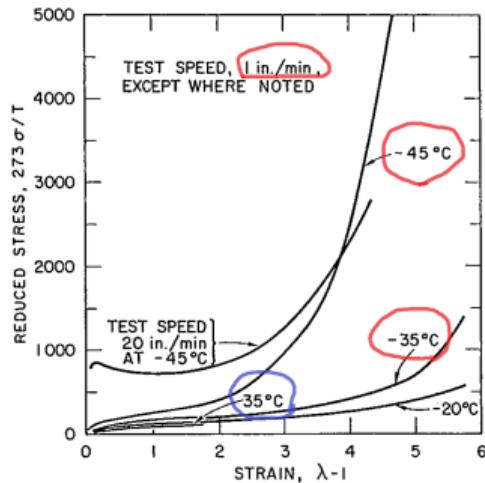
破壊エネルギーとヒステリシスロス

- ヒステリシスロス
 - ヒステリシス：変形履歴による応答変化
 - 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
 - SBR の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)

S-S curves for SBR at varied temp. and speed



- 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現^a

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

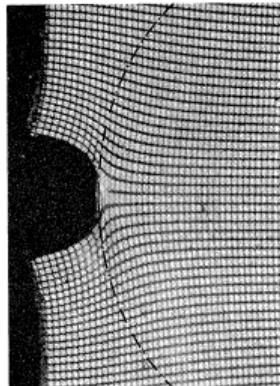
ゴムの破壊と時間温度換算則

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
- 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

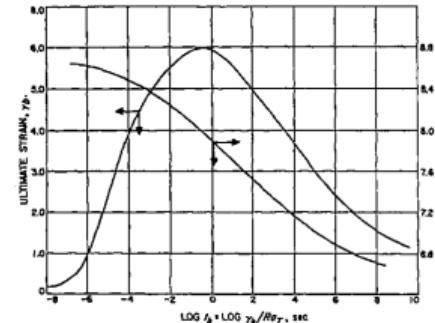


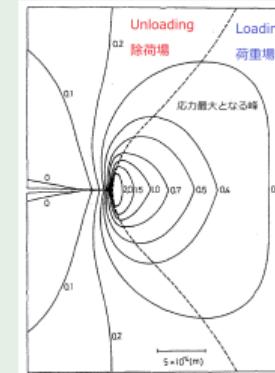
FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

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

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

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

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

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

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 junction points 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

$$G_e = T_e G_N^0$$

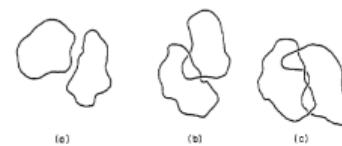
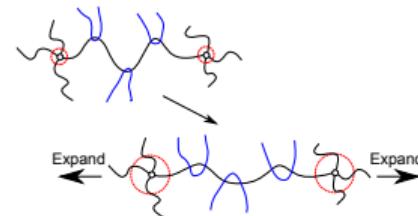
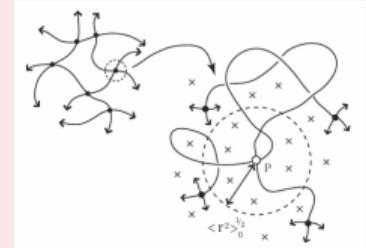


Figure 4. Three topological relationships between two closed loops:
(a) not entwined, (b) once entwined, (c) twice entwined.

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

^b D.S.Pearson and W.Graessley, Macromol., 11, 3, 528 (1978)

Recent approach for Constraints (Entanglements)

Recent Models for accounting G_e

- 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

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

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

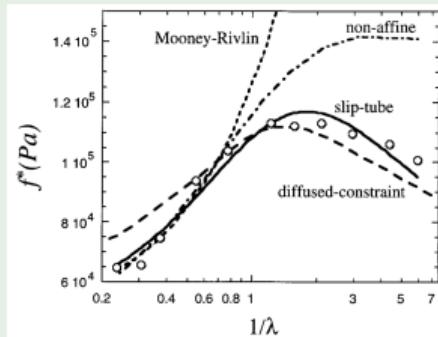


Figure 5. Fit of the data by Pak and Flory²⁰ on cross-linked poly(dimethylsiloxane) (open circles) by the diffused-constrained model (dashed line), Mooney–Rivlin expression (dotted line), nonaffine tube model (dash-dotted line), and the slip-tube model (solid line).

^a A. Kloczkowski, J.E. Mark, B. Erman, *Macromol.*, 28, 5089 (1995)

^b M. Rubinstein, S. Panyukov, *Macromol.*, 30, 25, 8036 (1997)

^c 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
 - ひずみ依存性の議論が主で、変形速度依存性の議論が陽には行われていない。
 - G_c の基本となるファンタムネットワークモデルの再現が必須。
- **連結性にランダム性を導入 \Leftrightarrow ファントムネットワークの要件に合致^a**
 - ストランドが独立に等方的にゆらぎ、そ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^b
 - Primitive Chain Network Simulation^c

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

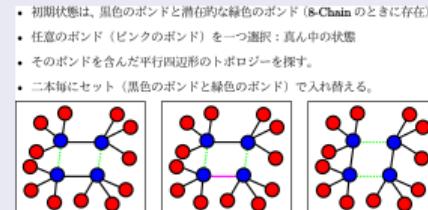
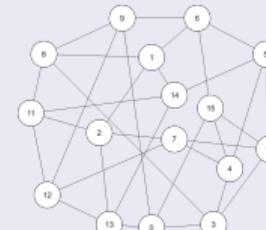
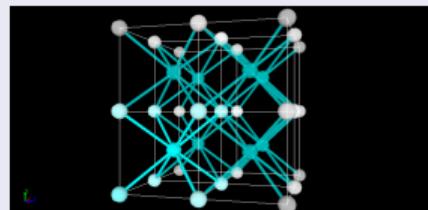
^bG.S. Grest, et.al., Non-Cryst. Solids, 274, 139 (2000)

^cY. 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密度設定
- ⑤ Slow Push Off により初期構造を緩和



初期構造の緩和

KG鎖をストランドとするネットワーク

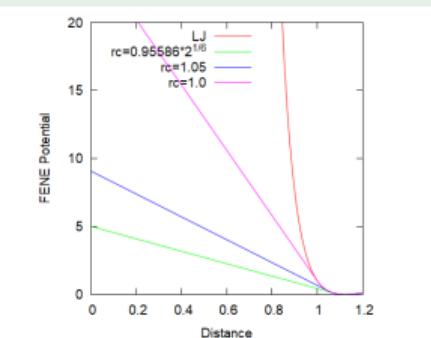
- KG鎖は「非素抜け」なので、**初期構造の緩和**が重要。

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

初期構造の緩和

- Auhl等の方法^aに従い、step-wiseに絡み合いを導入
 - 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)

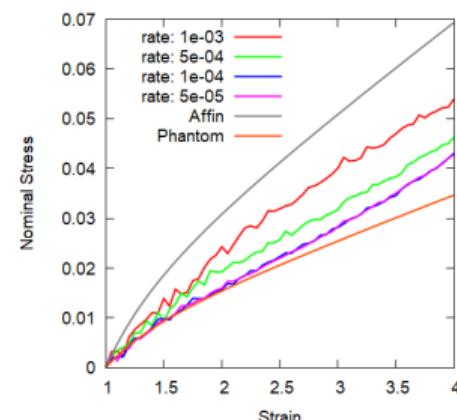
「素抜け鎖」の力学応答

「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

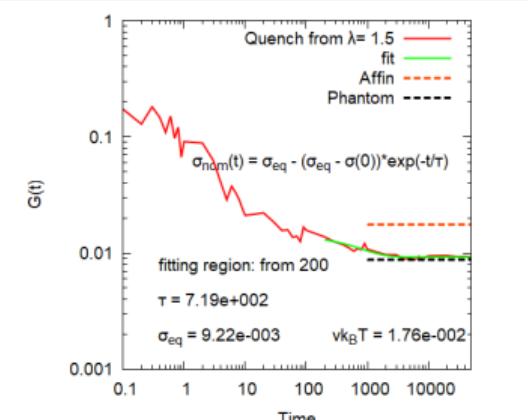
一軸伸張結果

- 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

- $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$, $\lambda = 1.5$



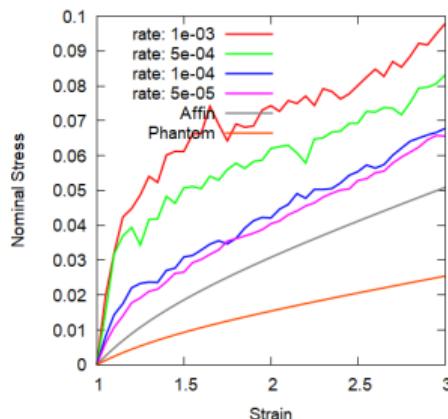
KG 鎖の力学応答

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

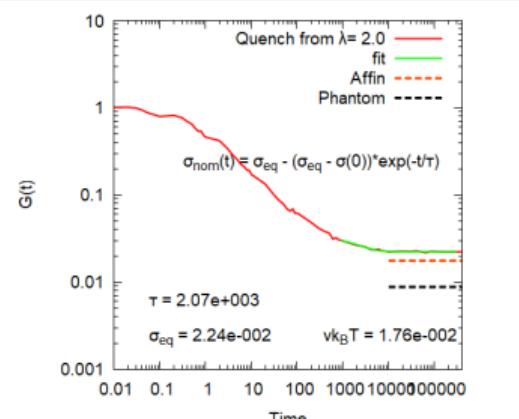
一軸伸張結果

- ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

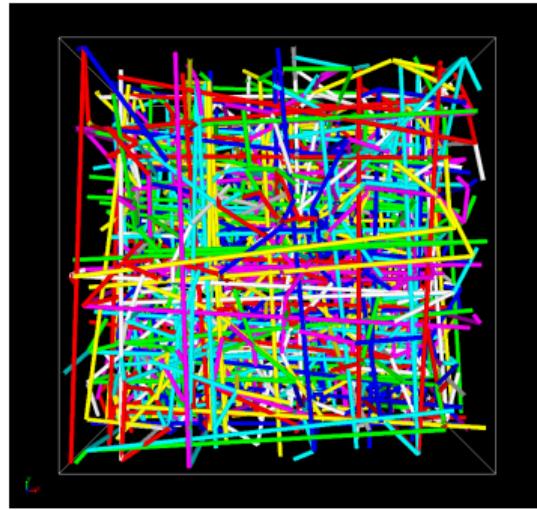


応力緩和関数 $G(t)$

- 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



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

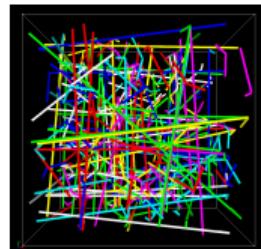
Entanglement effect in Slip-tube Model

Rubinstein らの先行研究 ^a

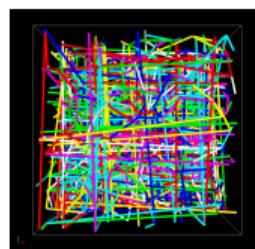
$$G_c = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7} \nu k_B T L$$

and L is the number of slip-links per network chain

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



NPT



NVT

	NPT	NVT
<i>Chains, ν</i>	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

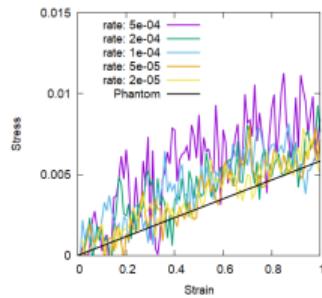
- 一軸伸張において、生じる応力を評価
- ステップ変形による応力緩和
- Lees-Edwards 条件によりずりせん断を付与し、生じる応力を評価
- 連続した変形を付与して、ヒステリシスを評価

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

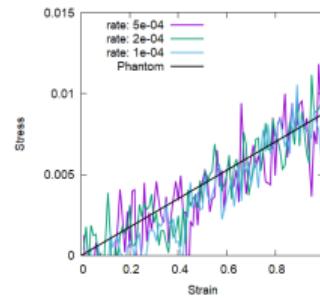
分岐数の異なるネットワークのせん断変形

「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

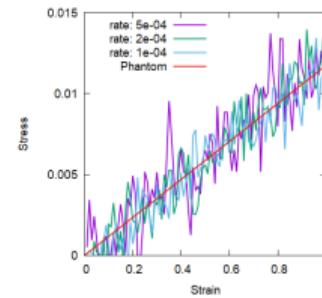
- 「排除体積効果および絡み合いのない」ネットワーク
- 分岐数が異なるネットワークのせん断変形力学応答
- 分岐数によらず Phantom Network Model:PNM へと漸近



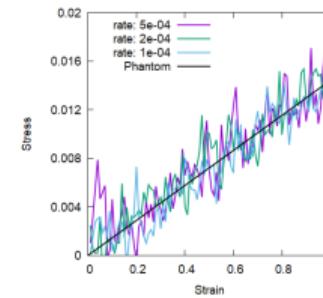
3-Chain NW
(N=48)



4-Chain NW
(N=48)



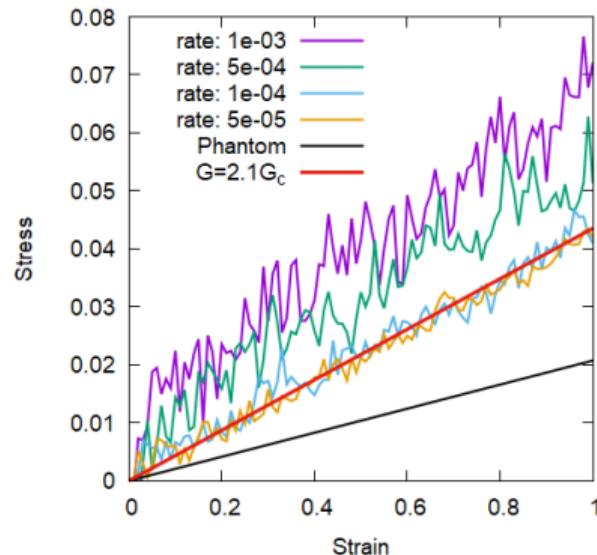
6-Chain NW
(N=48)



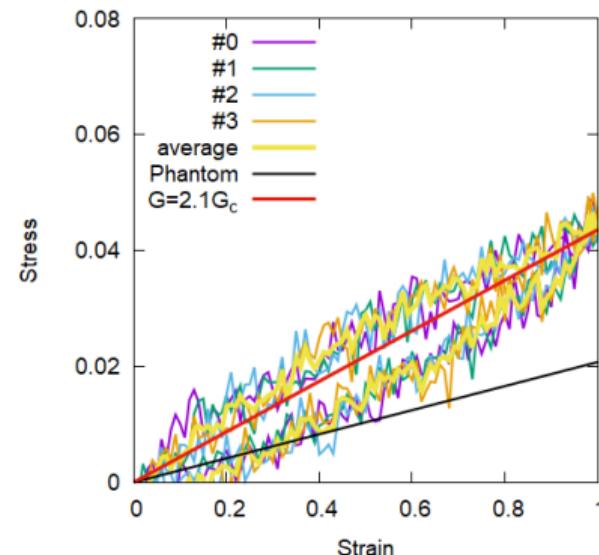
5-Chain NW
(N=35)

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。

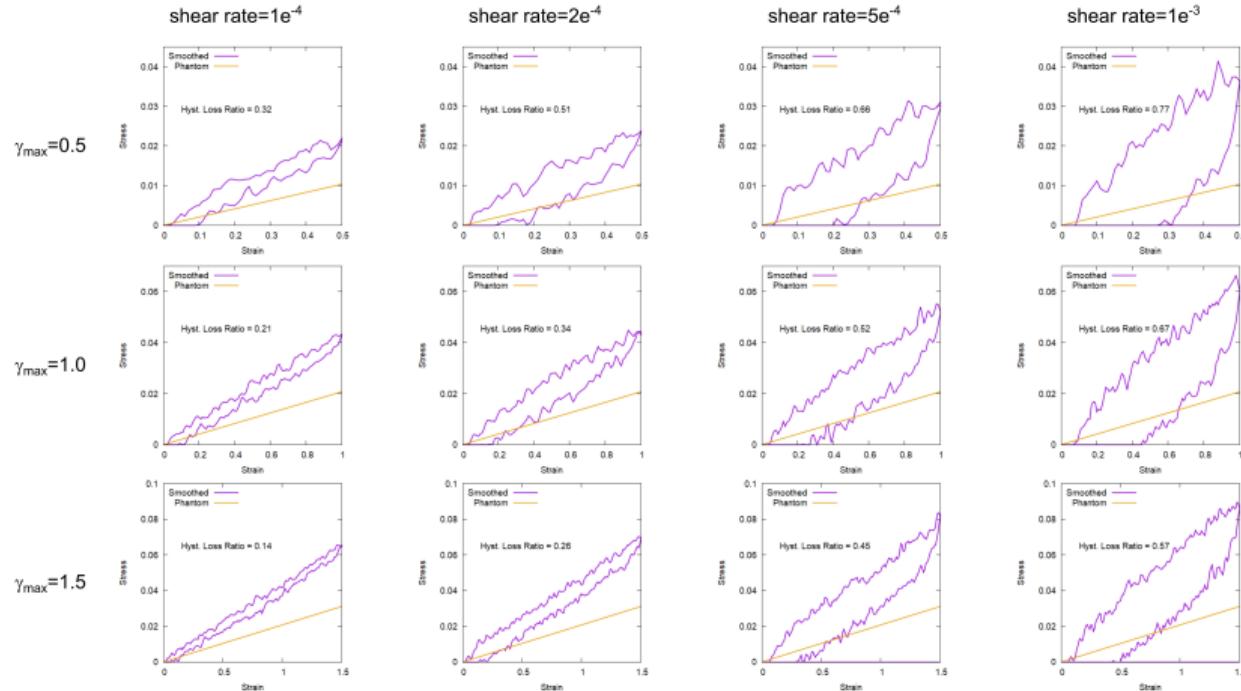


S-S Curves for 4-chain NW (N=20)



Hysteresis Response

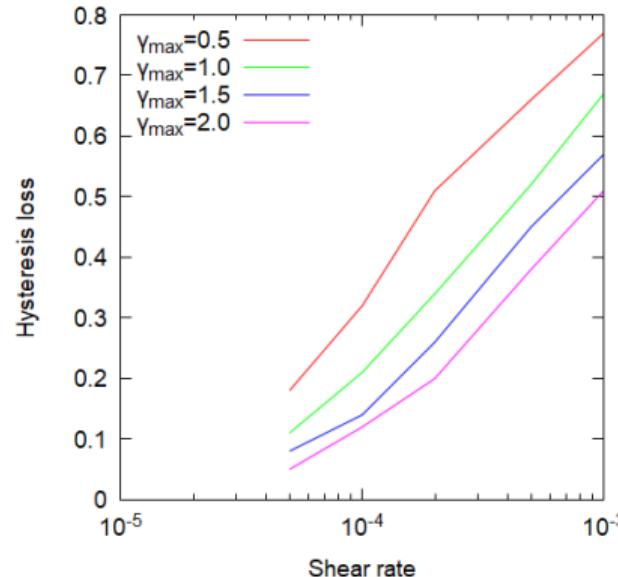
各種の変形条件での力学的ヒステリシス



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

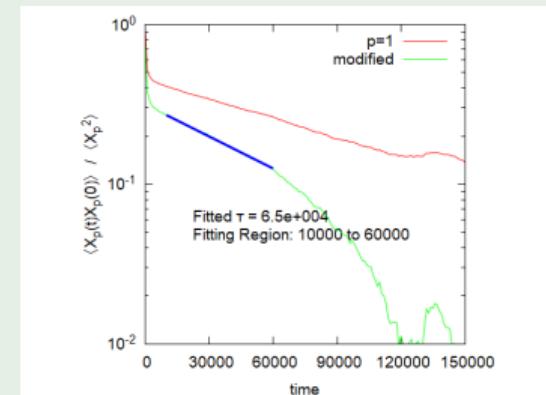
- ストランドのラウスモード ($p=1$) の自己相関関数 $C_p(t)$

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

- 相関関数の振る舞い
 - 空間的な拘束のため、長時間極限で一定値に収束
 - $C_p(\infty)$ を差し引いて評価
 - 推定された最長緩和時間は、

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

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トム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 ($\tau \simeq 6.5e^4$)
 - ヒステリシスロスの消失する変形速度と対応
- 今後の検討
 - ストランド長および分岐数を変更したものを網羅的に検討
 - 今回の知見に基づき、一軸伸張での検討を整理