

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

東亜合成 ° 佐々木裕

1 はじめに

近年、ソフトマターの階層的な構造設計の考え方が深化し、力学特性に優れたネットワークポリマーの材料設計にも応用されている。旧知の材料であるゴムの大きな破壊靱性の由来については、ヒステリシスロスのようなエネルギー散逸により亀裂進展が抑制されるという Andrews モデルが提案されている [1]。また、ゴム系材料の破壊において粘弾性挙動として時間温度換算則が大変形を伴う破壊挙動にも成立し、室温では容易に破断する SBR がガラス転移温度に近い低温での伸長では高い伸びと強度を示すことも報告されている [2]。

ゴム弾性の古典的なモデルである “Affine Network Model” からの発展形として、結節点の揺らぎに注目した “Phantom Network Model: PNM” が提案され、Flory によればメルト状態と同一なストランドのゆらぎを有するランダムネットワークにおいて PNM のふるまいを示すとされている [3]。我々は、この結節点のゆらぎ由来の散逸が、分子鎖描像のようなミクロなスケールでの粘弾性的なエネルギー散逸モデルとなりうるのではないかと考え、これまで検討を進めている。以前に、規則構造ネットワークをベースとしてユニットセル間における規則性をランダムへと変えることで架橋欠損のないネットワークを作成して PNM を再現できることを報告した [4]。本報告では、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について、MD シミュレーションにより検討した結果について報告する。

2 結果

2.1 シミュレーションについて

既報 [4] に従い、ランダムな接続性を有する 4 および 3 分岐のネットワークを作成し、その平衡状態および変形（一軸伸張およびずりせん断）時の振る舞いについて、OCTA 上の COGNAC シミュレーターを用いた分子動力学シミュレーションにより評価した。

2.2 力学応答の評価

4 分岐のネットワークポリマーに対して、変形速度の異なるせん断変形 ($1e-2 \sim 5e-5 \lambda/\tau$) 時の SS カーブを、各種モデルの理論曲線と共に Fig. 1 に示した。変形速度の低減により、 $\lambda < 1$ 程度の小さなひずみでは PNM に漸近していた。PNM へと漸近する変形速度 ($2e-4 \lambda/\tau$) で周期的なせん断変形 ($\lambda = 1$) を付与した結果 (Fig. 2) においても、複数回の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 $\approx 35\%$) を示すことが確認できた。

変形モードの違いによって上記の挙動が変化することも見出ししており、その詳細についても報告予定である。

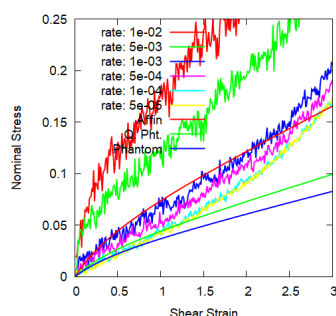


Fig.1 Stress-Strain Curves for 4-chain NW at varied shear rate ($1e-2 \sim 5e-5 \lambda/\tau$)

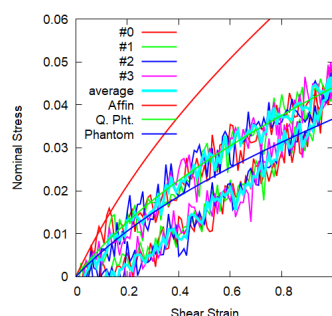


Fig.2 Hysteresis Curves for 4-chain NW by Cyclic Shear ($\lambda = 1$): shear rate $2e-4 \lambda/\tau$

参考文献

- [1] E. H. Andrews, Y. Fukahori Journal of Materials Science, 12, 1307 (1977)
- [2] T. L. Smith, R. A. Dickie Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 7, 635 (1969)
- [3] P. J. Flory Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 351, 351 (1976)
- [4] 佐々木裕, 第 69 回レオロジー討論会 要旨集 (2021)

Relaxation Characteristics of Network Polymers with random connectivity using Molecular Dynamics Simulations

Hiroshi SASAKI (Toagosei Co., Ltd. 8, Showa-Cho, Minato-ku, NAGOYA 455-0026, JAPAN)

Tel: +81-52-611-9923, e-mail: hiroshi.sasaki@mail.toagosei.co.jp