

# 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

省エネルギーの観点から自動車を中心とした輸送機器の大幅な軽量化の検討が進められており、その中で CFR(T)P をはじめとする多様な新素材を用いたマルチマテリアル化の鍵の一つとして接着接合技術が注目されている。この場合、接着剤として使用されるネットワークポリマーに要求される特性は、一次的な機械的物性が高いだけでなく、長期間の使用における耐久性を確保するために、さまざまな変形速度で繰り返し変形させる疲労試験に耐えることが要求される。このような考え方から、脆性破壊を起こしやすい硬い機械物性ではなく、しなやかな強度と延性を兼ね備えたネットワークポリマーが注目されている。

旧知のソフトな材料であるゴムの破壊靱性が大きい原因として、その破壊エネルギーが応力-ひずみ関係における機械的ヒステリシスロスと良い相関を示すことが報告されている [1]。Andrews は、応力-ひずみ関係における機械的ヒステリシスに着目し、ヒステリシス損失によりき裂進展に伴うエネルギー放出が減少し、結果としてき裂進展が抑制されるというモデルを提案した [2]。Payne は、ヒステリシスロスの発現機構を、1) 粘弾性に基づくもの、2) 結晶化に基づくもの、3) フィラー添加によるもの、の 3 つの主要なメカニズムに分類した [3]。ヒステリシスの原因として、フィラー由来、あるいは、伸張結晶化のようなメソスケール領域の挙動に注目するケースが多く見受けられる [4]。また、超高強度ゲルとして知られているダブルネットワークゲル中の犠牲結合においても、大きなヒステリシスが見られる [5]。このような検討は分子鎖の描写よりもわずかに大きいメソスケール領域に注目しており、この比較的大きなスケールでの挙動は、一般に遅い緩和時間をもたらす。また、破壊試験による材料の強度評価は任意の変形速度での一回の変形挙動で評価されるため、ヒステリシスの回復挙動の遅速はあまり問題にならない。しかしながら、材料としての耐久性を保証するためには、多様な変形速度での繰り返し変形を行う疲労試験に対する耐久性も重要である。この場合、適正な緩和時間で回復する可逆的なメカニズムに基づく強靱化機構が必要となり、それに対応する機械的ヒステリシスの設計が望まれることとなる。

このような観点から、エントロピー弾性であるゴム弾性のモデルについて考えてみよう。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 [6]。また、ゴム系材料の破壊におい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 [7]。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 [8]。

ソフトマターの構造材料への展開を標語的に言えば、「脆性破壊を伴いがちな剛直性から、設計された延性に基づく高耐久性を示す『しなやかな強さ』へのパラダイムシフト」となるであろう。この設計された延性に必要な要件を明確にすることが本研究の目的である。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を用いて、その力学特性と緩和挙動との関係について、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 シミュレーション

既報 [8] に従い、任意の分岐数  $f$  ( $f = 3 \sim 6$ ) の結節点からなるランダムな接続性を有する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。

### 2.1 ネットワークモデルの作成

トポロジーモデルの「代数的連結性」を指標として以下のアルゴリズムでランダムな結合性を導入した。

1. 実空間での初期構造を体心立方構造の各格子点をストランドでつないだ「八本鎖モデル」として、それに対応するように任意の分岐数のトポロジーモデルを作成。

---

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

2. 代数的連結性を指標としてストランド交換し、結節点の結合性にランダム性を導入。
3. そのトポロジーモデルに対応するように、実空間の初期構造からストランドを除去。

## 2.2 MD シミュレーション

セグメント間の非結合ポテンシャルに斥力 ( $r_c = 2^{1/6}\sigma$ ) である LJ ポテンシャル  $U_{LJ}(r_{ij})$ 、ボンドポテンシャルには FENE-LJ ポテンシャルを用いて KG 鎖とした。なお、初期構造の緩和は Auhl 等の方法 [9] に従い force-capped-LJ ポテンシャルを用いて、段階的にす抜け鎖から絡み合い鎖へと遷移させた。初期緩和終了後に、Kröger らの方法 [10] によりストランド同士の絡み合いを評価して、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した。

## 3 結果と考察

### 3.1 PNM の確認

同一のストランド長 (セグメント数: 50) を有する 3, 4, 6 分岐のネットワークポリマーにおける変形速度依存性が消失するせん断変形 ( $\dot{\gamma} \simeq 5e^{-6}$ ) での SS カーブ (Fig. 1) はほぼ線形応答となり、PNM から予想される値よりも高い弾性率は Trapped Entanglement を考慮したモデルで説明できた [11]。

### 3.2 粘弾性スペクトル

ステップ変形による応力緩和関数  $G(t)$  より導出した粘弾性スペクトルをに示した。ガラス転移に伴う  $\tan \delta$  は上述の変形速度依存性が消失する程度の時間スケールで減衰したが、同等な長さのホモポリマーの最長緩和時間よりは長時間化していた。この緩和時間の長時間化は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るものと想定でき、長鎖のホモポリマーメルトでの絡み合いに起因したラウスモードのふるまい [?] と合致していた。

### 3.3 ヒステリシスロスの速度依存性

4 分岐のネットワークにおいて PNM へと漸近する変形速度 ( $\dot{\gamma} = 5e^{-5}$ ) で周期的なせん断変形 ( $\gamma = 1$ ) を付与した結果を Fig. 2 に示した。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  $\simeq 0.36$ ) を示すことが確認できた。

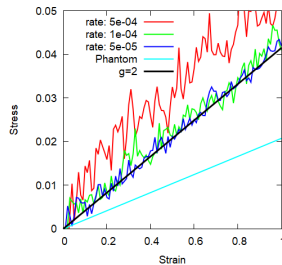


Fig.1 Stress-Strain Curves for 4-chain NW at varied shear rate ( $\dot{\gamma} : 5e^{-4} \sim 5e^{-5}$ )

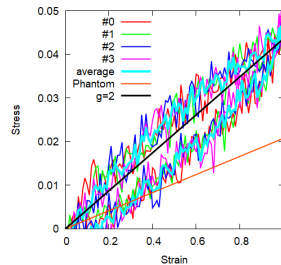


Fig.2 Hysteresis Curves for 4-chain NW by Cyclic Shear ( $\gamma = 1$ ), shear rate  $\dot{\gamma} = 2e^{-4}$

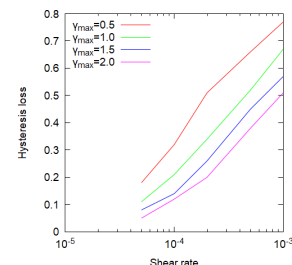


Fig.3 Hysteresis losses for varied shear rates and maximum strains for 4-chain NW

## 参考文献

- [1] K. Grosch, J.A.C. Harwood & A.R. Payne, Nature, 212 5061 497 (1966)
- [2] E. H. Andrews, Y. Fukahori, J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)
- [3] A. R. Payne, J. Polym. Sci. Part C, Polym. Symp., 48(48), 169 (1974)
- [4] H. Zhang et al. Macromolecules 46, 900 (2013)
- [5] J.P. Gong, Soft Matter, 6, 12, 2583 (2010)
- [6] P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)
- [7] T. L. Smith, R. A. Dickie, J. of Polym. Sci. A-2: Polym. Phys., 7, 635 (1969)
- [8] 佐々木裕, 第 69 回レオロジー討論会 (2021)
- [9] R. Auhl et al., J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)
- [10] S. Shanbhag, M. Kröger, Macromol. 40 2897 (2007)
- [11] M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 17, 6670 (2002)
- [12] J. T. Kalathi et al., Macromol. 47 6925 (2014)

From the viewpoint of energy conservation, significant weight reduction of transportation equipment, especially automobiles, is being considered. In this context, adhesive bonding technology is attracting attention as one of the keys to multi-materialization using CFR(T)P and various other new materials. Reactive oligomers with multiple reactive functional groups in one molecule are used as the main components of adhesives, which quickly form a network structure upon external stimuli such as light or heat, and exhibit excellent mechanical properties. In this case, the properties required of network polymers used as adhesives are not only high primary mechanical properties, but also the ability to withstand fatigue tests in which the polymer is repeatedly deformed at various deformation rates in order to ensure durability in long-term use. Based on this concept, network polymers that combine supple strength and ductility, rather than hard mechanical properties that are prone to brittle fracture, are attracting attention.

### 3.4 力学的ヒステリシスの重要性

To ensure the durability of materials, it is necessary to elucidate the mechanism of mechanical property development and its degradation mechanism, which is systematized as fracture engineering for hard materials such as metals. The concept of fracture engineering can be simply expressed as "evaluation of durability based on the assumption that defects exist in the system". Fracture behavior is discussed in terms of  $G_c$ , which is the energy release rate associated with crack propagation in "Griffith Theory," which assumes brittle fracture of materials, and  $J_c$ , which is extended to the nonlinear region by  $J$  integration, and these values are used as indicators of toughness.

However, caution must be exercised in applying this method to soft-matter materials, which are subject to extremely large deformation at fracture. As a cause of the large fracture toughness of rubber, an old soft material, it has been reported that its fracture energy shows a good correlation with the mechanical hysteresis loss in the stress-strain relationship [1]. Andrews focused on mechanical hysteresis in the stress-strain relationship and proposed a model in which hysteresis loss reduces the energy release associated with crack growth and consequently suppresses crack growth. Payne classified hysteresis loss into three main mechanisms: 1) viscoelasticity-based, 2) crystallization-based, and 3) filler addition. Hysteresis is often attributed to filler origin or to meso-scale region behavior such as elongational crystallization [4, ?]. Large hysteresis is also observed in sacrificial bonding in double network gels, known as ultra-high-strength gels [?].

Previous investigations described above have focused on mesoscale regions that are slightly larger than the molecular chain depiction, and behavior at this relatively large scale generally leads to long relaxation times. Does hysteresis behavior occur only at this scale? We believe that mechanical hysteresis also occurs in more microscopic molecular chain depictions and is thus associated with fracture resistance to fast-periodic stimuli.

In general, the slow recovery behavior of hysteresis is not a major issue since the strength evaluation of a material by fracture testing is based on a single deformation behavior at an arbitrary deformation rate. However, in order to assure the durability of a material, it is also important to have durability against fatigue tests in which the material is repeatedly deformed at various deformation rates. In this case, a toughening mechanism based on a reversible mechanism that recovers with an appropriate relaxation time is required.

Translated with [www.DeepL.com/Translator](http://www.DeepL.com/Translator) (free version)

### 3.5 破壊にたいする粘弾性効果

It has been reported that Time-Temperature Superposition Rule holds true for the fracture behavior of rubber-based materials with large deformation, and that SBR, which breaks easily at room temperature, shows high elongation and strength when elongated at low temperatures close to its glass transition temperature [7]. This Time-Temperature Superposition Rule should be treated as based on viscoelastic effects, and its origin may be described by microscopic molecular description.