

# 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

東亜合成

October 22, 2020

# Outline

- ① はじめに
  - 本研究の目標とアプローチ
  - これまでの検討結果
  - 本発表の内容
- ② 「す抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
  - アプローチ
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
- ③ KG 鎖でのシミュレーション結果
  - 平衡状態での振る舞い
  - 力学的な応答
  - 絡み合いを低減したネットワーク

- ① はじめに
  - 本研究の目標とアプローチ
  - これまでの検討結果
  - 本発表の内容
- ② 「す抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
  - アプローチ
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
- ③ KG 鎖でのシミュレーション結果
  - 平衡状態での振る舞い
  - 力学的な応答
  - 絡み合いを低減したネットワーク

# 本研究の目標とアプローチ

## 本研究の目標とアプローチ

- 目標：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を選択
- アプローチ
  - 実験的アプローチ
    - 構造明確なネットワークを超分子ネットワークで構築
    - 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。
  - マルチスケール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**
    - 最終的に、亀裂先端の挙動を FEM シミュレーション

# ゴムの強靱性

## 破壊工学的な考え方

- クラック進展の抑制
- Andrews 理論<sup>a</sup>
  - クラックの応力場
  - クラック進展時に、  
エネルギー散逸
  - ヒステリシスに由来

<sup>a</sup>Andrews, E. H. and Fukahori, Y.  
J. of Mat. Sci. 12, 1307 (1977)

## 疲労破壊も考慮すると

- 可逆的な緩和であることが望ましい。
- 回復速度も重要。

## ヒス

- 

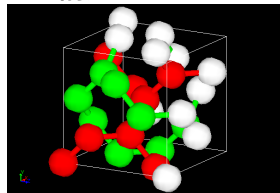
<sup>a</sup>K.  
Rub. C  
<sup>b</sup>H.  
Macron

# 規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

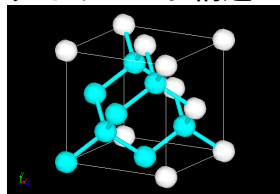
## ストランド長一定の規則構造

- 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  
長距離相互作用を  
無視した理想鎖

### ● K4 構造



### ● ダイヤモンド構造

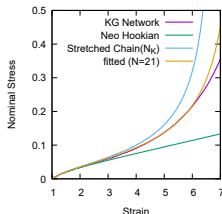


# 規則ネットワーク構造での検討結果

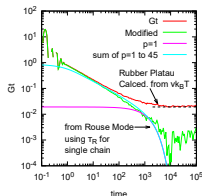
## 規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

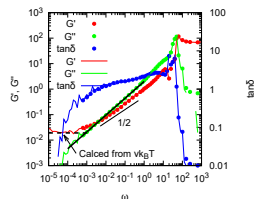
### 一軸伸長結果



### 応力緩和挙動



### 粘弾性スペクトル

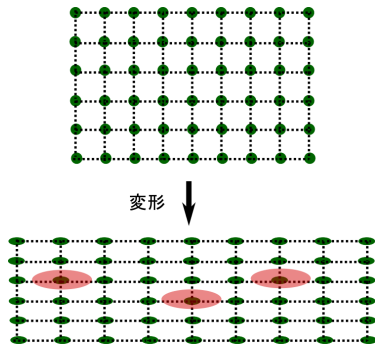


# 規則構造でのアフィン性

## 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



緩和モードも単純



# これまでの検討で出来ていないこと

## 規則構造でのシミュレーションでは

- アフィンネットワークモデルでの単純な緩和挙動
  - ガラス転移終端近傍に主緩和
  - ゆらぎの異方性が少ないためか？

## ランダムネットワークの検討

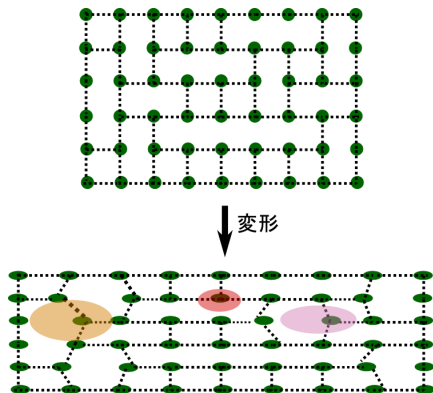
- ゆらぎの異方性を多様化したい
  - ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
- ランダムネットワークモデルの特徴
  - アフィン変形を抑制？

# アプローチ

## 連結の異方性の導入

- 結節点の連結性にランダム性を導入
  - 結節点のゆらぎに位置依存性
- 巨視的な変形後
  - 多様な緩和モード
  - 緩和の長時間化？
- 解析を容易に、
  - 結合数、ストランド長を一定

## ランダム構造の模式図

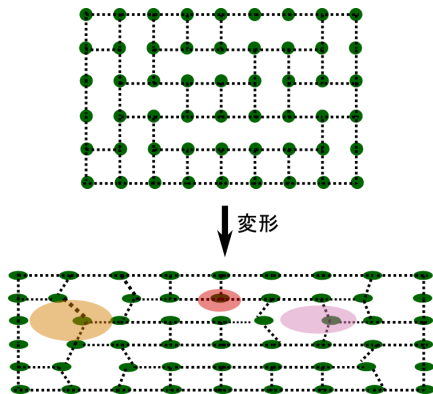


# アプローチ

## 連結の異方性の導入

- 結節点の連結性にランダム性を導入
  - 結節点のゆらぎに位置依存性
- 巨視的な変形後
  - 多様な緩和モード
  - 緩和の長時間化？
- 解析を容易に、
  - 結合数、ストランド長を一定

## ランダム構造の模式図



「素抜け鎖」でのファントムネットワークはすでに報告。

# 本発表の内容

## す抜け鎖の振り返り

- ランダムネットワーク作成のプロセス
- ランダムネットワークモデルの特徴の検討
  - ファントムネットワークモデルの確認
  - ネットワークの力学的応答

## KG 鎖のランダムネットワークでの検討

- ランダムネットワークモデルの構築
- その力学的及び緩和挙動の明確化。
- 絡み合いの影響を確認

- ① はじめに
  - 本研究の目標とアプローチ
  - これまでの検討結果
  - 本発表の内容
- ② 「す抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション
  - アプローチ
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
- ③ KG 鎖でのシミュレーション結果
  - 平衡状態での振る舞い
  - 力学的な応答
  - 絡み合いを低減したネットワーク

# ランダムなネットワークの作成

## アルゴリズム

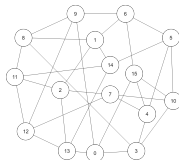
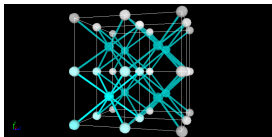
### ① 初期構造の作成

- **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**

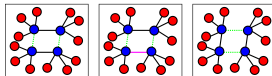
### ② トポロジー空間でランダム性の導入

- ラプラシアン行列で**全体の連結性を確認**しながら、
- **エッジ交換**して、ランダム性を導入

### ③ 対応する実空間でのネットワーク初期構造作成



- 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。
- 二本端にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



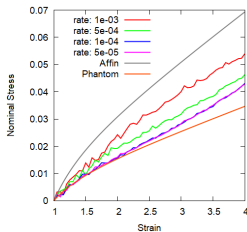
# 「す抜け鎖」の力学応答

## 「す抜け鎖」でのランダムネットワーク

### ● 四分岐ランダムネットワークモデル

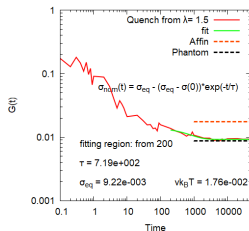
#### 一軸伸張結果

- 伸張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

- 高速伸長： $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- 変位： $\lambda = 1.5$



## ① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- これまでの検討結果
- 本発表の内容

## ② 「す抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション

- アプローチ
- 「す抜け鎖」のシミュレーション結果

## ③ KG 鎖でのシミュレーション結果

- 平衡状態での振る舞い
- 力学的な応答
- 絡み合いを低減したネットワーク



# 初期構造の緩和

## KG 鎖をストランドとするネットワークの作成

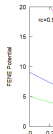
- 非結合ポテンシャルは LJ ポテンシャル  $U_{LJ}(r_{ij})$  によりビーズ間に斥力相互作用 ( $r_c = 2^{(1/6)}\sigma$ )
- ボンドポテンシャルには FENE-LJ ポテンシャル

## 初期構造の緩和

- Auhl 等の方法<sup>a</sup>に従い、
  - force-capped-LJ ポテンシャルを用いた
  - Slow Push Off により初期構造を緩和

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

<sup>a</sup>R. Auhl et al. Journal of Chemical Physics 119, 12718 (2003)

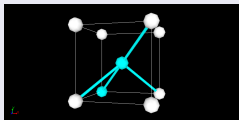


force-capped-LJ  
ポテンシャル

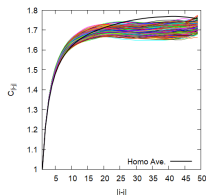
# 四分岐ネットワークの平衡構造

## 四分岐ネットワークの作成

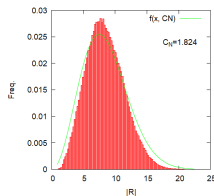
- ストランドの末端間距離がホモポリマーと同等となるように、
- セグメント数  $N=48$  のストランドを選択し、
- 多重度を 3 とした四分岐ネットワークを作成。



- 鎖に沿ったセグメント間距離のトラジェクトリ



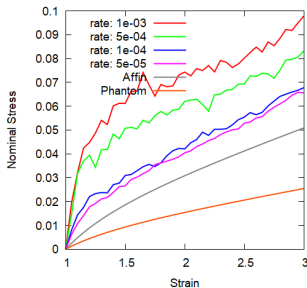
- 末端間距離の分布関数



# 四分岐ネットワークの力学応答

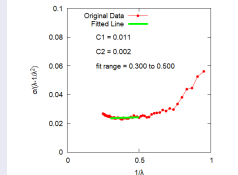
## 一軸伸張結果

- 伸張速度の低下により  
ネオフッキアンに漸近
- ANM よりも応力は高い

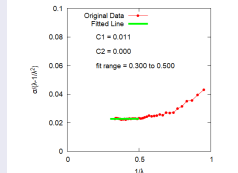


## Moony-Rivlin Plot

- Shear Rate = 1e-4



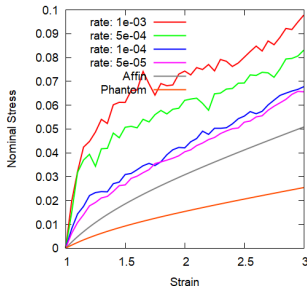
- Shear Rate = 5e-5



# 四分岐ネットワークの力学応答

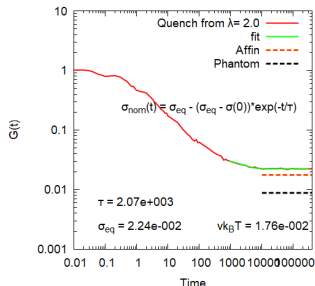
## 一軸伸張結果

- 伸張速度の低下により  
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 $G(t)$

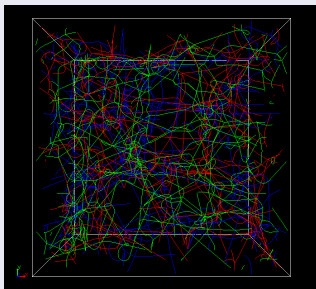
- ステップ変形 ( $\lambda = 2.0$ )
- 最長緩和の長時間化
- ANM よりも高弾性率



# ランダムネットワークの絡み合い解析

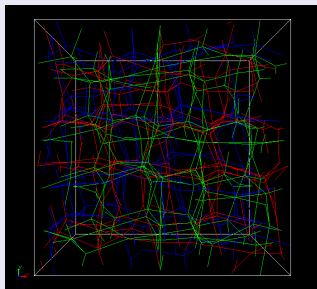
## N48 のネットワークの PPA

- スtrand内部の非結合ポテンシャルを無効
- 多数の絡み合いが存在



## 仮想的なモデル状態

- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA

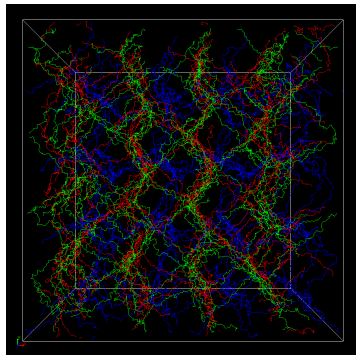
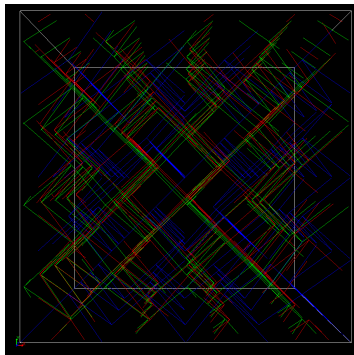


PPA: Primitive Path Analysis

# 絡み合いを低減したネットワーク

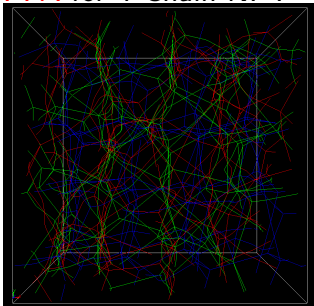
## NPT 計算での初期構造の緩和

- 密度の低い初期状態から NPT 計算により圧縮して、
- 絡み合いを極力排除した初期構造を作成した。

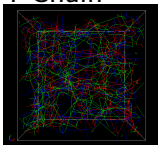


# 絡み合いを低減したネットワーク

- PPA for 4-Chain-NPT

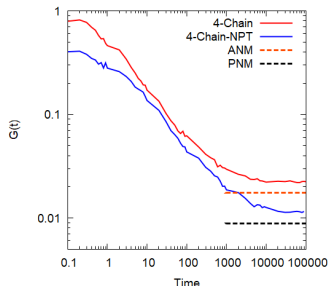


- 4-Chain



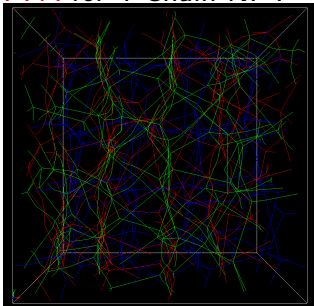
## 応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ( $\lambda = 2.0$ )
- 弾性率が PNM に漸近

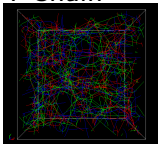


# 絡み合いを低減したネットワーク

- PPA for 4-Chain-NPT

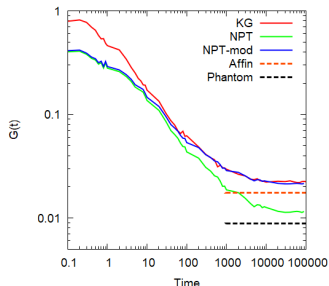


- 4-Chain



## 応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ( $\lambda = 2.0$ )
- 弾性率がPNMに漸近
- 定数を足せばKGと類似





# おわりに

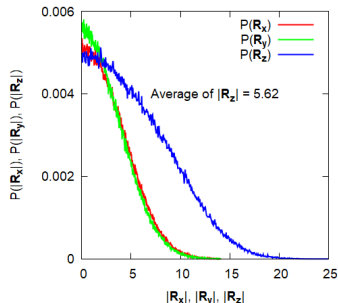
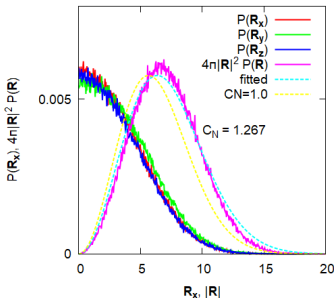
## 本発表の内容

- ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
  - 各ノードごとにランダムな結合性を導入
  - スtrand長がガウス分布するランダムネットワーク構造
- ランダムネットワーク構造の力学的応答
  - 比較的長時間での緩和を確認
  - Trapped Entanglements が緩和後の弾性率に影響
  - ファントムネットワークモデルの挙動を確認

# 「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trand：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



# 補足資料

#### 4 ランダムネットワークの作成

- 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
- ラブラシアン行列

#### 5 ファントムネットワークの理論

- ファントムネットワークの理論
- ファントムネットワークの振る舞い

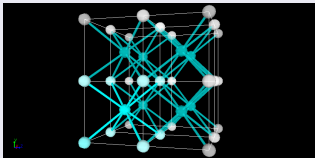
#### 6 その他

- 破壊について
- 破壊と粘弾性
- ネットワークの振る舞い

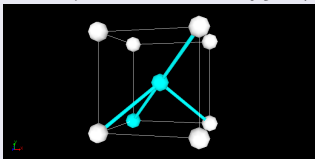
# トポロジーモデルへの変換

## 実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$  個の  
ユニットセル

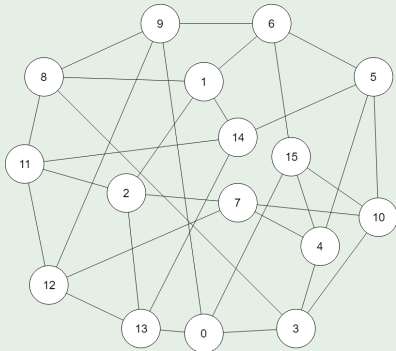


- ユニットセルから除去



## トポロジーモデル

分岐数を4に減じた  
トポロジーモデル



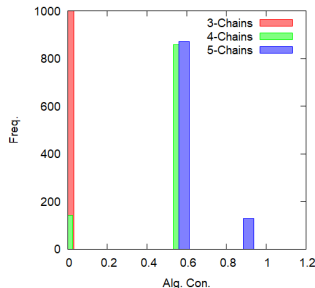
# それぞれの分岐数での初期構造

## 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**

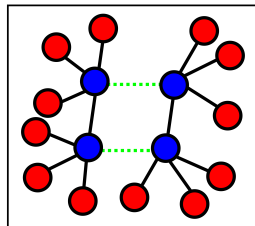
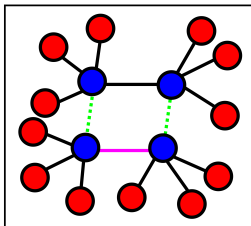
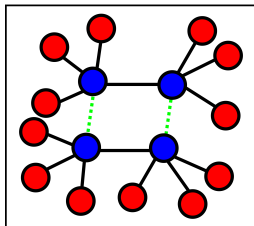
## 分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

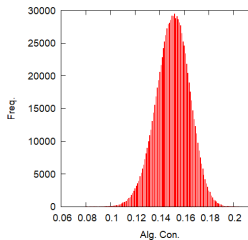
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択 : 真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



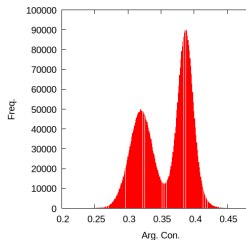
# 代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

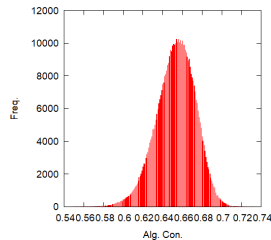
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
  - 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
- サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



4-Chain Model

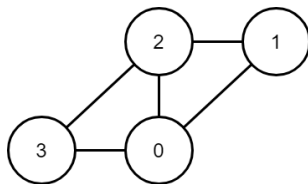


5-Chain Model



# 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 に次ぐ二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 ランダムネットワークの作成

- 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
- ラブラシアン行列

#### 5 ファントムネットワークの理論

- ファントムネットワークの理論
- ファントムネットワークの振る舞い

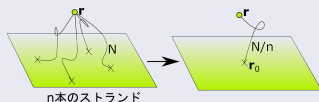
#### 6 その他

- 破壊について
- 破壊と粘弾性
- ネットワークの振る舞い

# 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

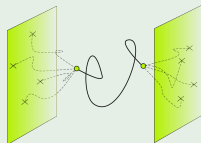


## 内部の鎖が受ける変形

- 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、

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

$$\begin{cases} \xi_{\infty} = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$



# ファントム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二つの表式

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

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、

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

- 適切な条件で、ストランドの自然長  $R_0$  を用いて、

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

#### 4 ランダムネットワークの作成

- 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
- ラブラシアン行列

#### 5 ファントムネットワークの理論

- ファントムネットワークの理論
- ファントムネットワークの振る舞い

#### 6 その他

- 破壊について
- 破壊と粘弾性
- ネットワークの振る舞い

# 高分子材料への期待と不安

地球温暖化対策の CO<sub>2</sub> 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」  
が提唱されている。

## 高分子材料への期待

- 現行の鉄鋼主体 ⇒ 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」
  - 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）



# 破壊工学の考え方

## 破壊工学の考え方

- 系中のクラック存在を前提に材料の耐久性を評価
- 「クラック近傍の応力集中を如何に抑制？」がポイント

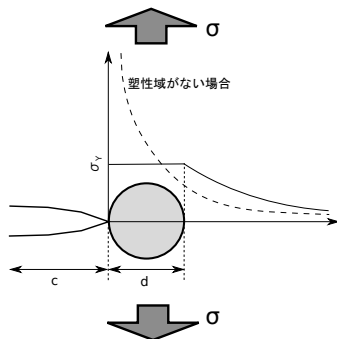
## 破壊工学の観点から（微視的）

- クラック先端で応力集中  
応力拡大係数  $K_I$  で評価

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

- クラック進展の抑制  
⇒ 降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

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



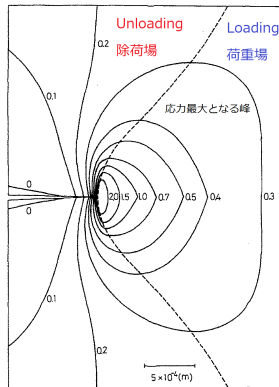
# ゴムの強靱性

## Andrews 理論

### クラック先端の応力の等高線表示

- クラック成長時の応力場の考察より、
  - Loading 場と Unloading 場の差が重要。
  - この差はヒステリシスに由来
- ひずみエネルギー開放率が低減  
⇒ 強靱さの起源。

Andrews, E. H. and Fukahori, Y.,  
Journal of Materials Science,  
12, 1307 (1977)

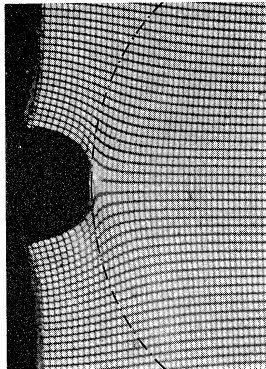


# ゴムの破壊と粘弾性

## ゴムの破壊

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

亀裂先端近傍での大変形



時間温度換算則の成立

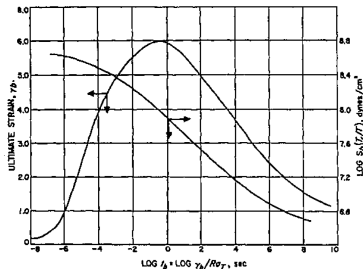


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_b$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

# SBRでの伸びきり効果

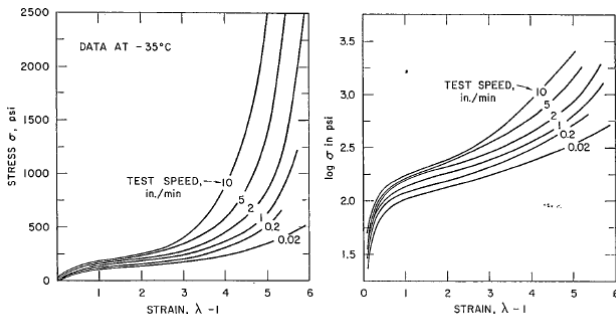


Fig. 3. Stress-strain curves at  $-35^{\circ}\text{C}$  and at various extension rates.

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

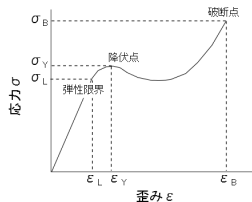
- 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現
- 時間温度換算則で考えてみれば？

# 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  $\Leftrightarrow$  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

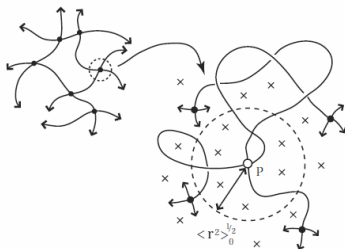


## 降伏と劣化

- 靱性向上のため
  - 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  $\Leftrightarrow$  本質的には、少しずつ破壊。
  - 破壊領域への水分の浸透  $\Leftarrow$  長期耐久性の欠如

# 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路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”  
架橋点は周辺に強く拘束され巨視的変形と相似に移動。（Affine 変形）

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  は、ストランドの数密度

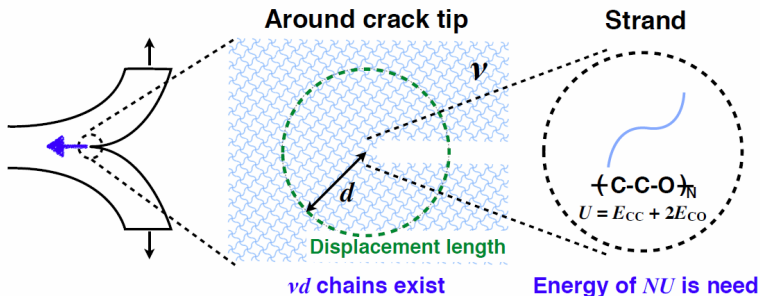
- “Phantom NW Model”  
架橋点が大きく揺らぎ、ずり弾性率（ $G$ ）が低下。

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

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

$f$  は架橋点の分岐数

# 架橋点の近傍



$$T_0 = \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} vd \cdot NU$$

Lake-Thomas model

G. J. Lake and A. G. Thomas (1967)