

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

Octobert 13, 2022

① はじめに

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② MD シミュレーションについて

- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの検討
- KG鎖でのシミュレーション結果

③ 今回の結果（ずりせん断変形）

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）

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

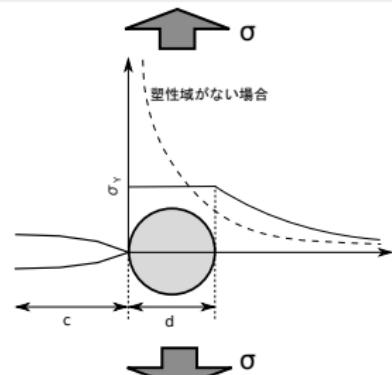
^bG.R.Irwin, J. Appl. Mech., 24, 361 (1957)

- 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
⇒ 降伏応力 σ_Y に反比例

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



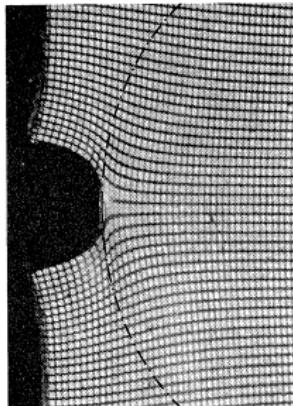
ゴムの破壊と時間温度換算則

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

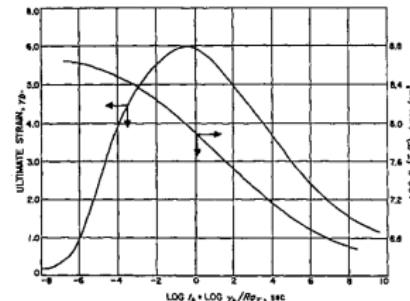
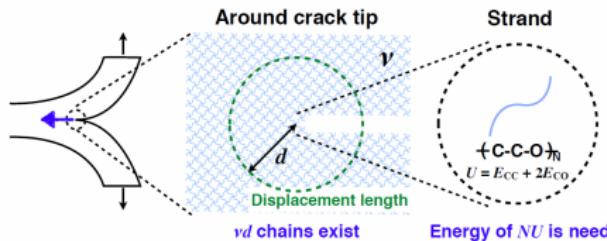


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

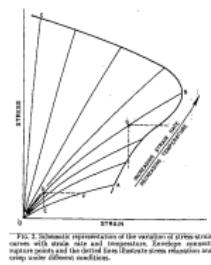
ゴムの破断強度の時間温度依存

- 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

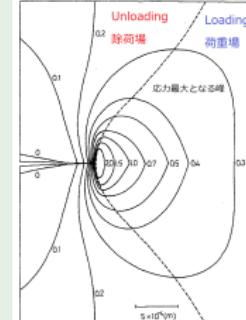
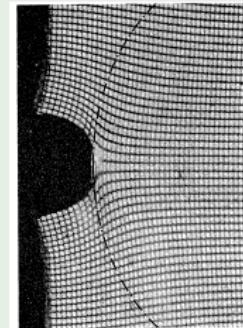
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \times \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

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。
- ミクロな緩和現象がマクロな耐久性向上と繋がる？

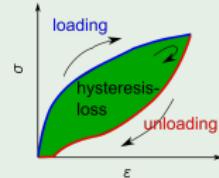


^aAndrews, E. H. and Fukahori, Y.,
J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)

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。

古典ゴム弾性理論

ゴムの自由エネルギー密度変化

非圧縮性条件から第3不变量がおちて、

$$\begin{aligned}\frac{F}{V} = W &= \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j \\ &= C_0 + \textcolor{green}{C_1(I_1 - 3)} + C_2(I_2 - 3) + \sum_{i,j=1}^{\infty} \textcolor{red}{C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j}\end{aligned}$$

Mooney-Rivlin Model

高次の項をおとす

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

一軸伸張に対して

$$\sigma_{nom} = 2 \left(C_1 + C_2 \frac{1}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Neo-Hookean Model

第1不变量のみを対象

$$W = C_1(I_1 - 3)$$

一軸伸張に対して

$$\sigma_{nom} = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

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。

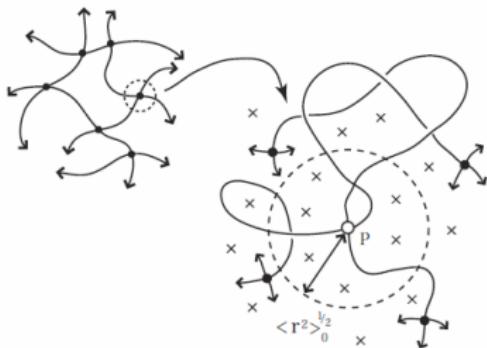
ひずみの第1不变量 長さの変化量

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”

架橋点は周辺に強く拘束され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。

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

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

f は架橋点の分岐数

① はじめに

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② MD シミュレーションについて

- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの検討
- KG 鎖でのシミュレーション結果

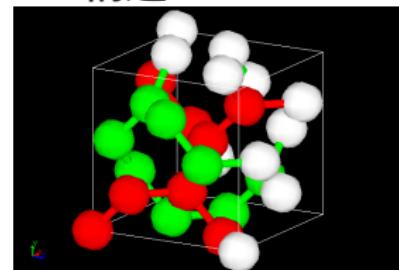
③ 今回の結果（ずりせん断変形）

規則ネットワーク構造の MD シミュレーション

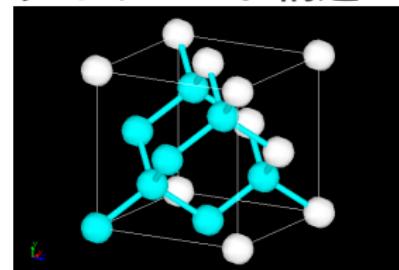
ストランド長一定の規則構造

- 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
≈ **理想鎖**

• K4 構造



• ダイヤモンド構造

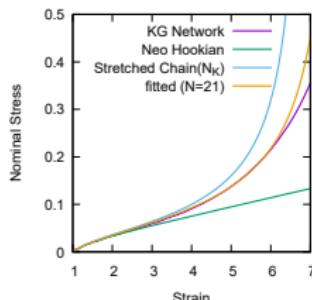


規則ネットワーク構造での検討結果

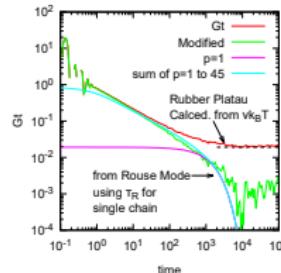
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

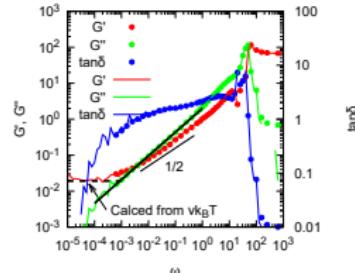
一軸伸長結果



応力緩和挙動



粘弾性スペクトル

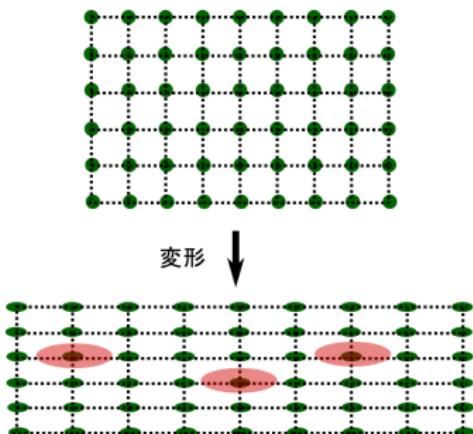


規則構造でのアフィン性

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



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

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

ランダムネットワークの検討

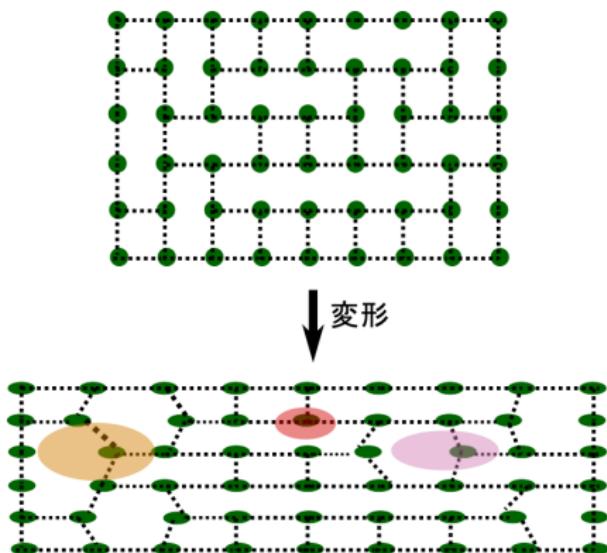
- ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
 - Flory のファンтомネットワークの要件に合致
- ランダムネットワークモデルの特徴
 - アフィン変形を抑制？
 - 架橋点のゆらぎに起因した多様な緩和モードが発現？
 - 緩和強度の増大、あるいは、長時間化？

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



ランダムなネットワークの作成

アルゴリズム

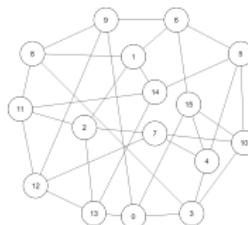
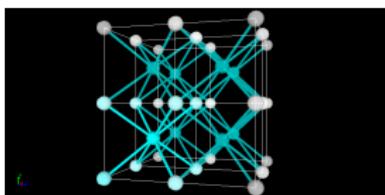
① 初期構造の作成

- 実空間で 8-Chain Model を用いて初期構造を作成。
- 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

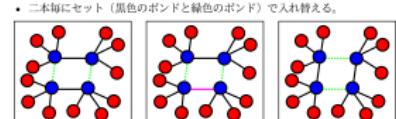
② トポロジー空間でランダム性の導入

- 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を作成



- 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。**

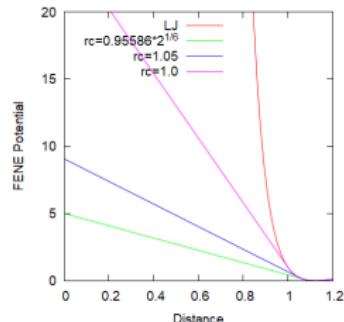
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

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

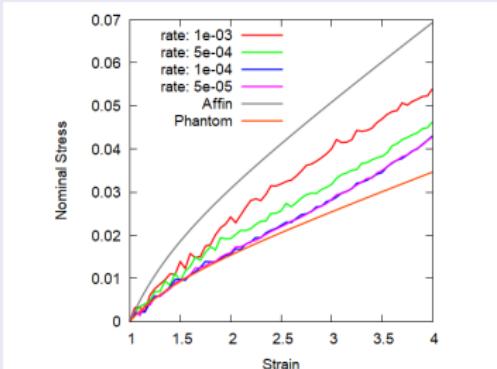
「素抜け鎖」の力学応答

「素抜け鎖」でのランダムネットワーク

- 四分岐ランダムネットワークモデル

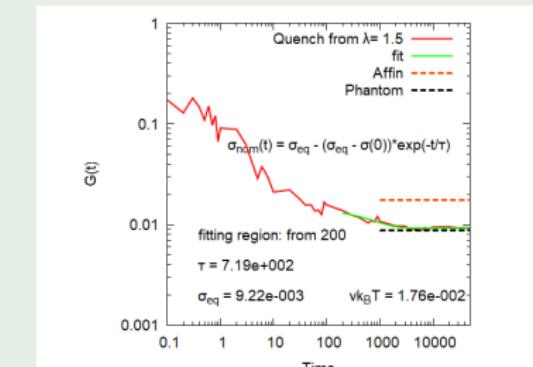
一軸伸張結果

- 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

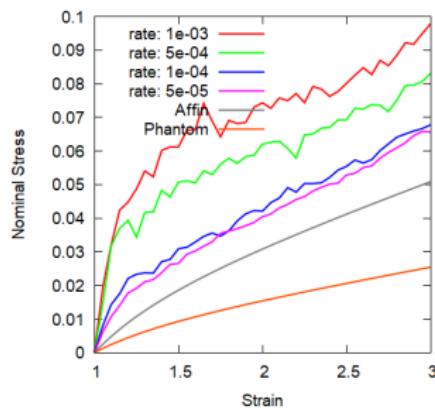
- 高速伸長： $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- 変位： $\lambda = 1.5$



四分岐ネットワークの力学応答

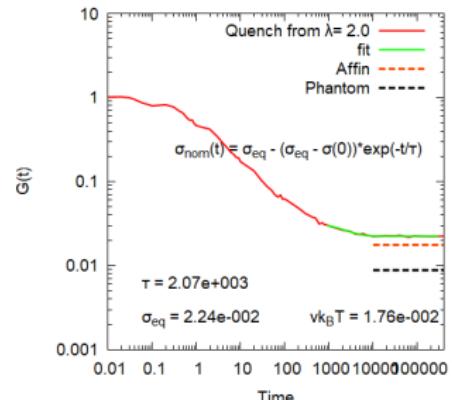
一軸伸張結果

- 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

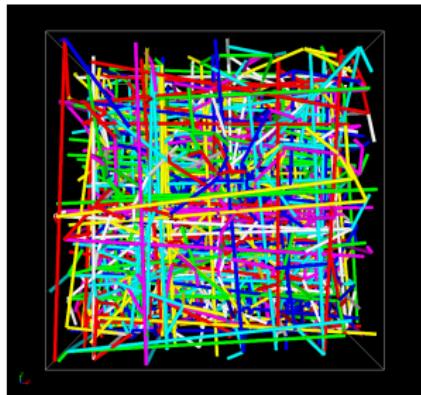


応力緩和関数 $G(t)$

- 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: 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

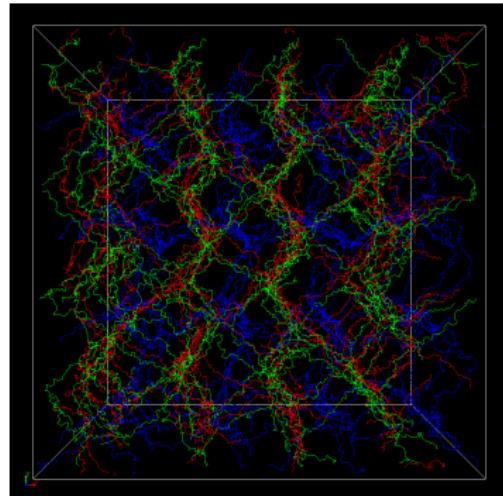
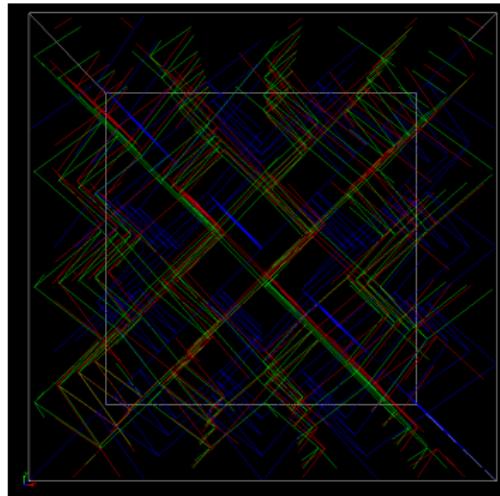
- 絡み合いを可視化するアルゴリズム^a

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

絡み合いを低減したネットワーク

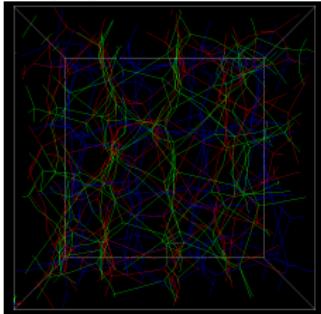
NPT 計算での初期構造の緩和

- **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。

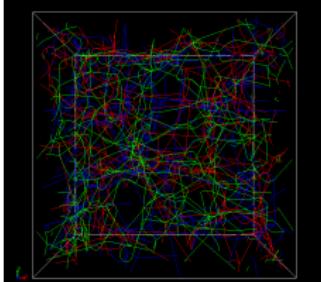


絡み合いを低減したネットワーク

- 4-Chain-NPT

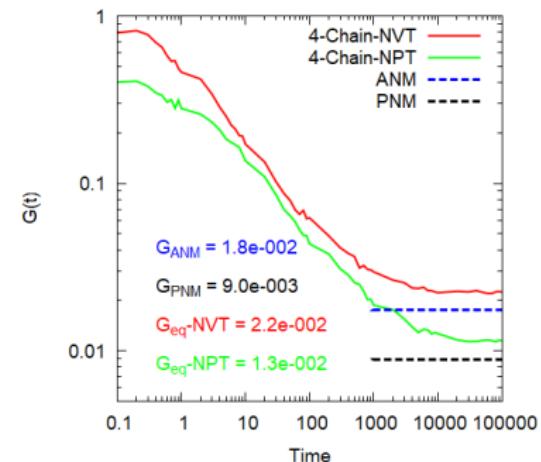


- 4-Chain-NVT



応力緩和関数 $G(t)$

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

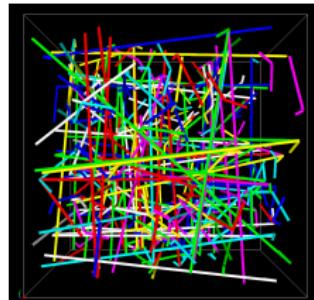


絡み合いの効果について

M. Rubinstein, S. Panyukov, Macromolecules, 35, 6670 (2002)

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

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



Z1-code for NPT

	NPT	NVT
Chains	768	
ν	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

絡み合いの効果について

絡み合い効果

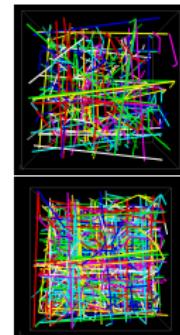
Rubinstein らの先行研究^a

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

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

- 背景
- ゴムの破壊について
- ゴムのモデル化

② MD シミュレーションについて

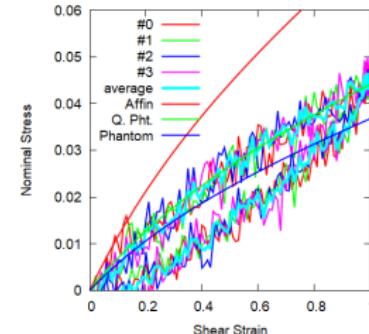
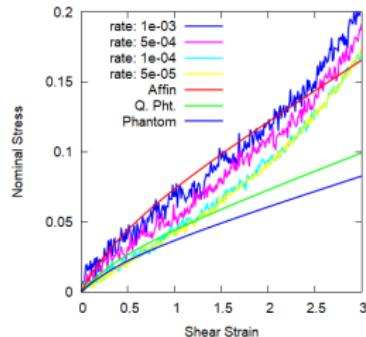
- 規則ネットワーク構造
- ランダムネットワークの検討
- KG 鎖でのシミュレーション結果

③ 今回の結果（ずりせん断変形）

せん断変形時の応答とヒステリシス

各種のせん断変形速度での力学応答を確認 (Fig. 1) し、変形速度の低減により、 $\gamma < 1$ 程度の小さなひずみでは Phantom Network Model:PNM に漸近することが確認できた。

PNM へと漸近する変形速度 ($\dot{\gamma} = 2e^{-4}$) で周期的な変形 ($\gamma = 1$) を付与した場合 (Fig. 2)、複数回の連続した変形に對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。



ヒステリシスロス

各種の変形条件での力学的ヒステリシスの振る舞いを、Fig. 3, 4 に示した。変形速度の低下に伴いヒステリシスロスは減少し、 $\dot{\gamma} \sim 1e^{-5}$ 程度のオーダーの時間スケールで消失するようであった。

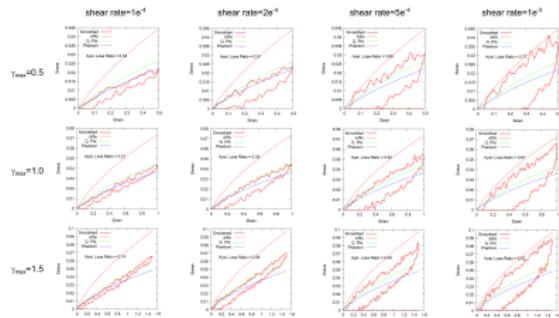


Figure: Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

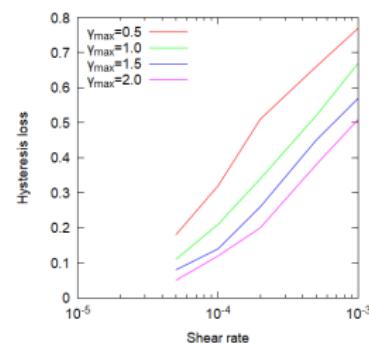


Figure: Comparison of Hysteresis losses

|title|

ストランドのラウスモード ($p=1$) の自己相関関数 $C_p(t)$ から最長緩和時間 (τ) を評価した (Fig. 5)。

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

空間的な拘束のためストランドの相関は長時間極限で一定値に収束する。その値 $C_p(\infty)$ を差し引いて評価を行い、 $\tau \simeq 6.5e^4$ を得た。

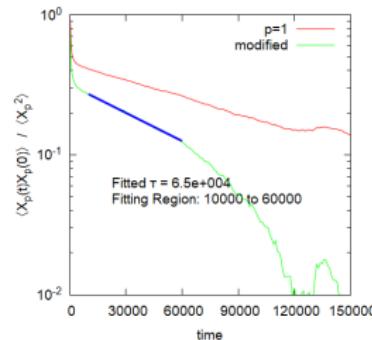


Figure: Auto Correlation of Rouse mode ($p=1$) for equilibrated structure

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
 - ストランドの末端間距離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

おわりに

本発表の内容

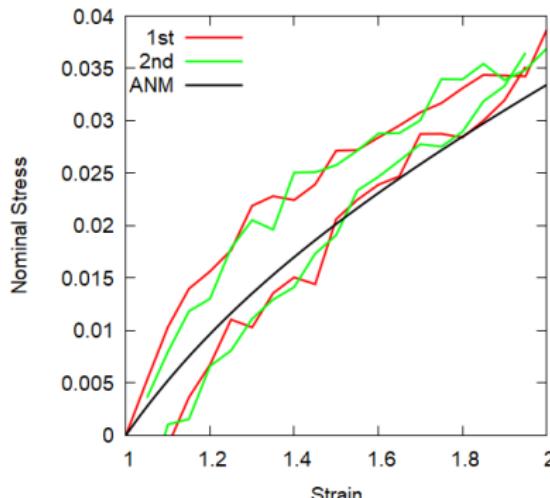
- ネットワーク構造の接続性にランダム性を導入
 - 各ノードごとにランダムな結合性を導入
 - ストランドの末端間距離がホモポリマーと対応するランダムなネットワーク構造
- ランダムネットワーク構造の力学的応答
 - 比較的長時間での緩和を確認
 - アフィンネットワークモデル程度の高い弾性率
- 絡み合いを低減したネットワーク構造との比較で、
 - Trapped Entanglements が緩和後の弾性率に影響
 - ファントムネットワークモデルへと漸近
 - ヒステリシスの発現が増加

補足資料

規則ネットワークのヒステリシス

計算条件

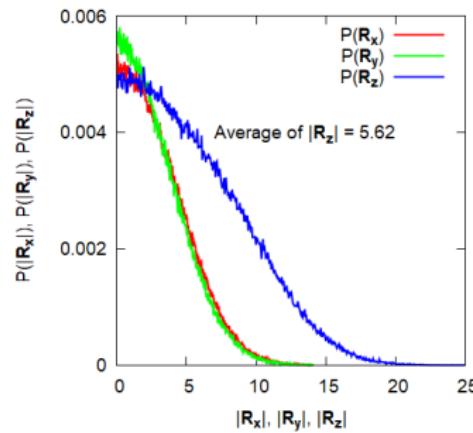
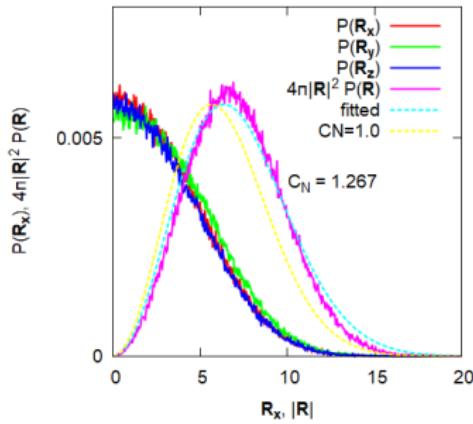
- 変形：ヘンキーひずみ
- 伸張速度： $\dot{\lambda} = 1E - 4[1/\tau]$



「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



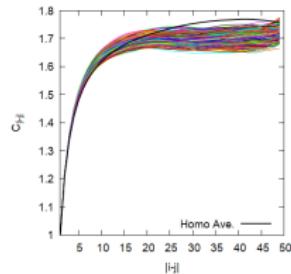
四分岐ネットワークの平衡構造

四分岐ネットワークの作成

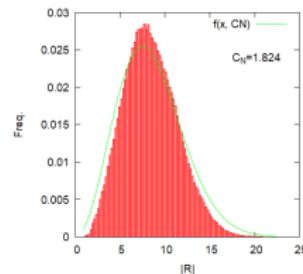
- ストランドの末端間距離がホモポリマーと同等となるように、
- セグメント数 $N=48$ のストランドを選択し、
- 多重度を 3 とした四分岐ネットワークを作成。



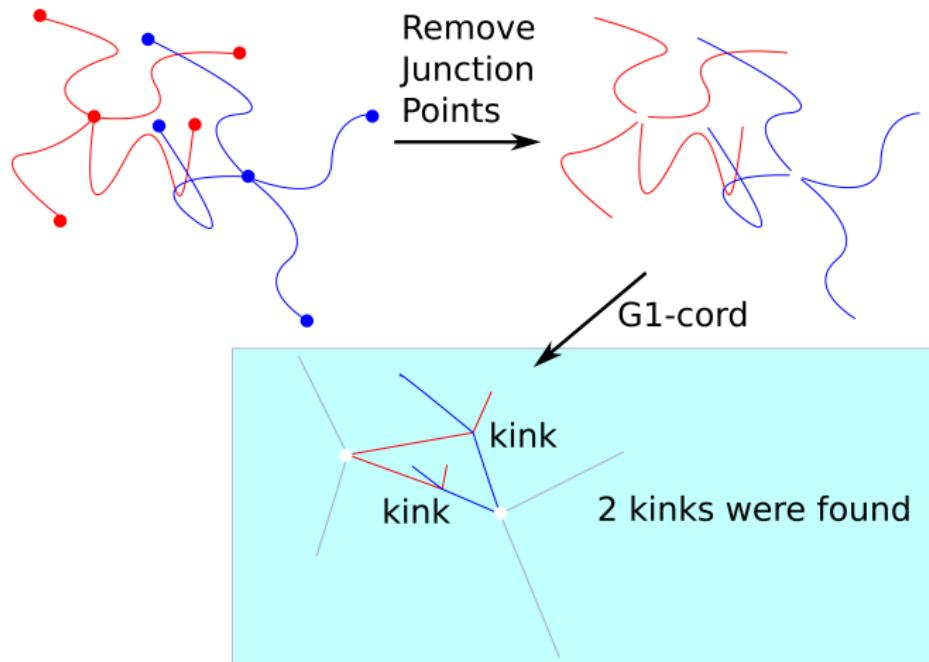
- 鎖に沿ったセグメント間距離のトラジェクトリ



- 末端間距離の分布関数



ネットワーク構造での G1-cord



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
- ラプラシアン行列

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

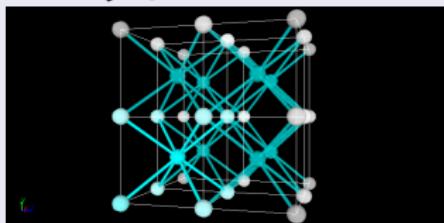
⑥ その他

- 破壊について
- 破壊と粘弾性
- ネットワークの振る舞い

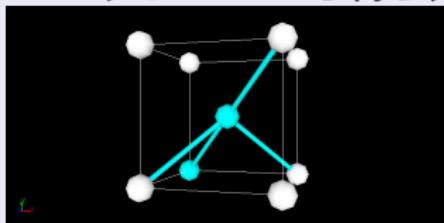
トポロジーモデルへの変換

実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$ 個の
ユニットセル

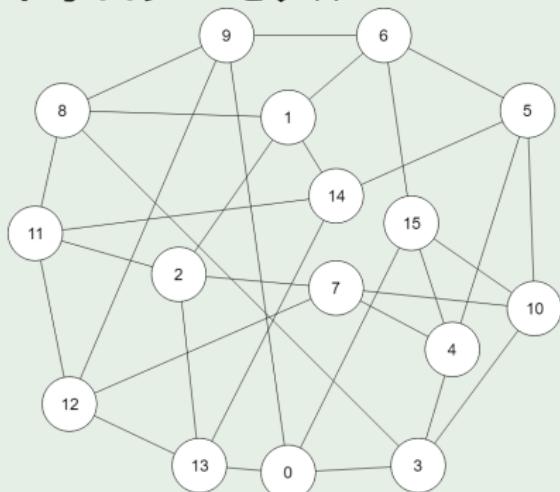


- ユニットセルから除去



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



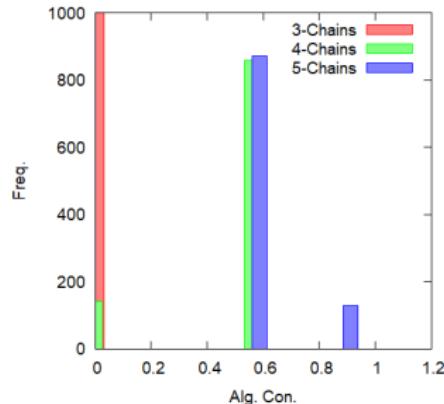
それぞれの分岐数での初期構造

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

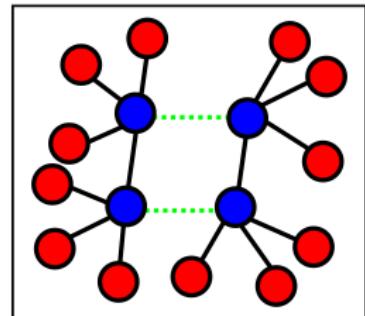
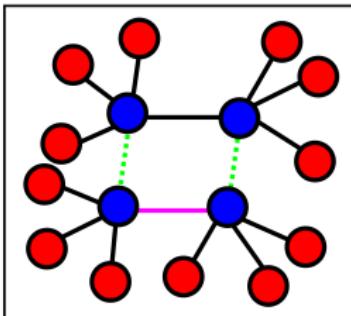
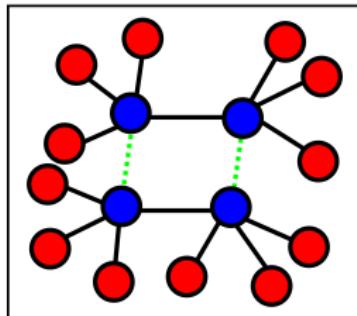
分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

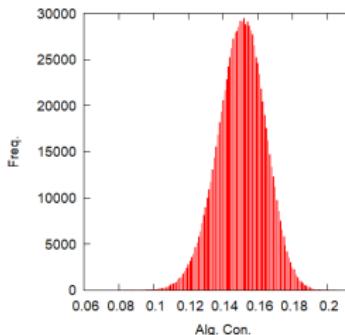
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（ピンクのボンド）を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット（黒色のボンドと緑色のボンド）で入れ替える。



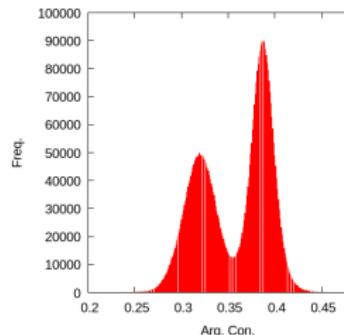
代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 ($> 1000,000$ times)

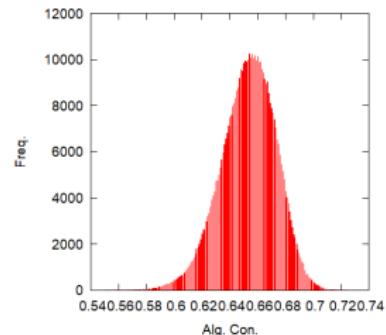
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



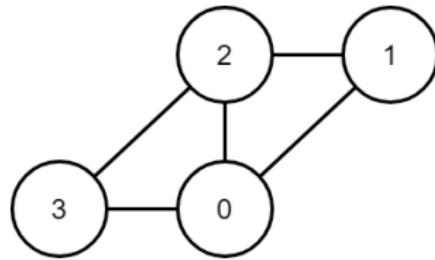
4-Chain Model



5-Chain Model

ネットワークの分歧数の処理

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
- ラプラシアン行列

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

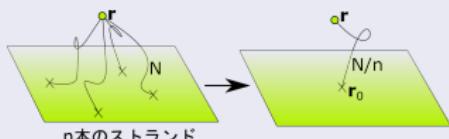
⑥ その他

- 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

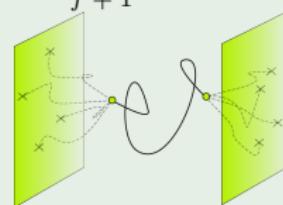
- 壁面に末端が固定
 - n 本のストランド
 - セグメント数 : N
 - 他端が架橋点 (r)
- 架橋点の運動性
 - 壁と N/n 個の短いストランドと等価
 - 壁の移動（変形）の影響減少



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、

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



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

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

なお、第二式は等分配則より導出した。

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、

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

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
- ラプラシアン行列

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 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

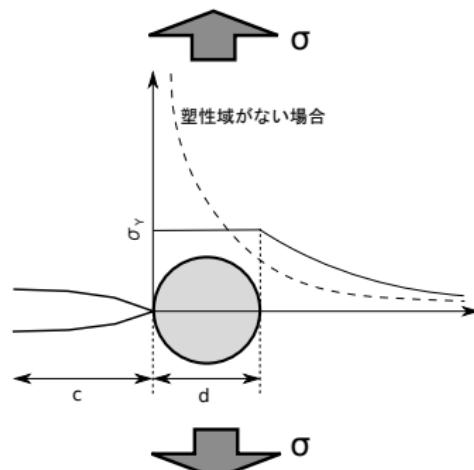
破壊工学の観点から（微視的）

- 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
 \Rightarrow 降伏応力 σ_Y に反比例

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

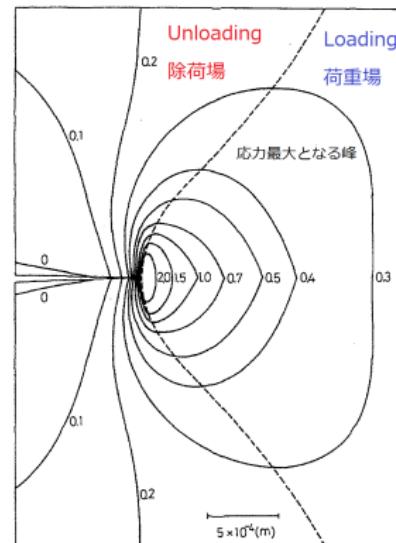


ゴムの強靭性

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
⇒ 強靭さの起源。



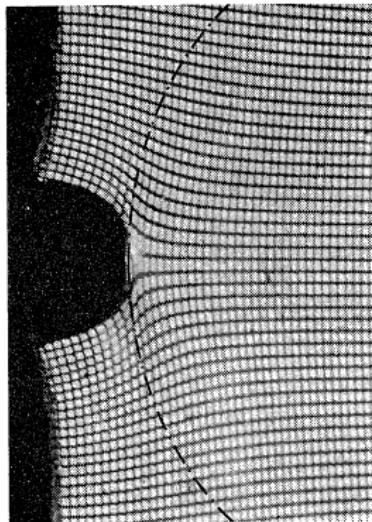
Andrews, E. H. and Fukahori, Y.,
Journal of Materials Science,
12, 1307 (1977)

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

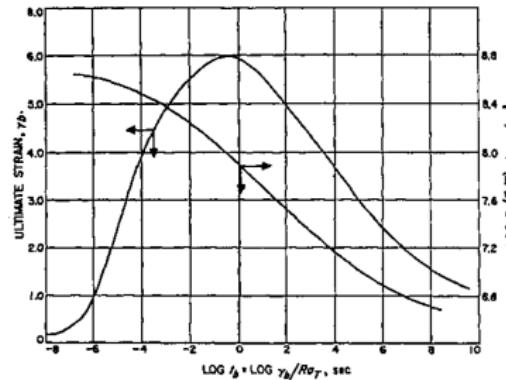


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

SBRでの伸びきり効果

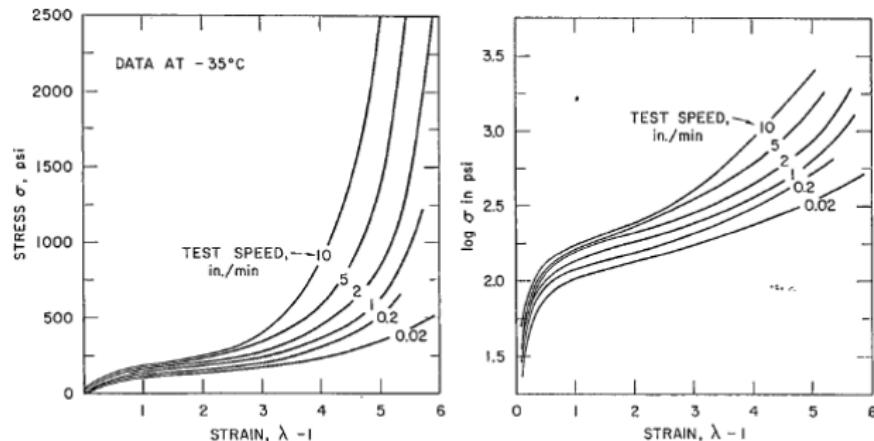


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

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

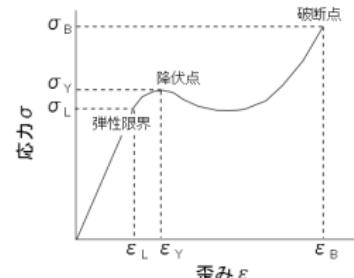
- 低温、高速変形で SBR でも伸びきり効果が発現
- 時間温度換算則で考えてみれば？

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

- 鞣性向上のため

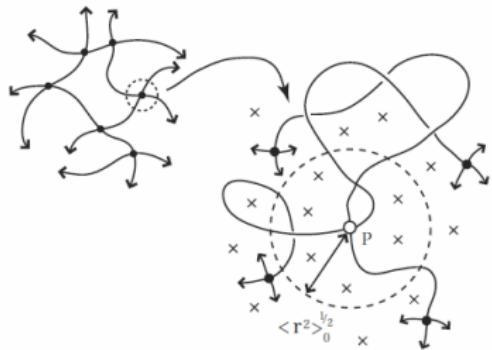
- 局所的な降伏が必須。
(クレイズのような局所的な破壊も)
- 一般に、高分子材料の降伏は不可逆。

- 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

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）

$$G = \nu k_B T$$

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。

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

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

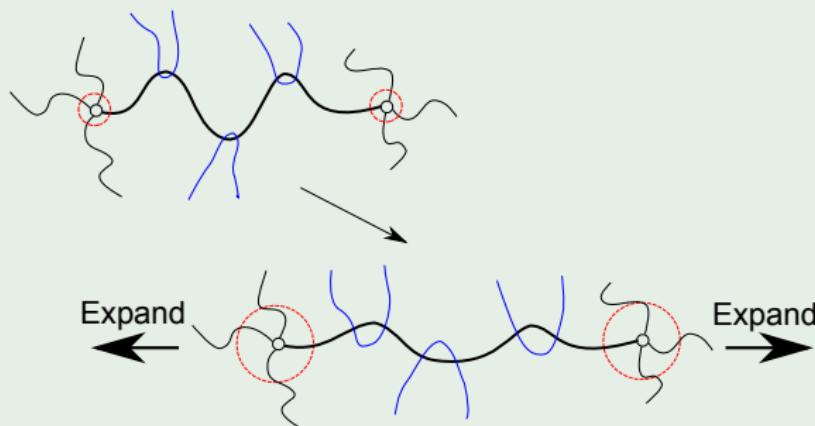
f は架橋点の分岐数

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)