

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 21, 2021

① はじめに

- 背景
- ランダムな接続性を有するネットワーク

② KG 鎖でのシミュレーション結果

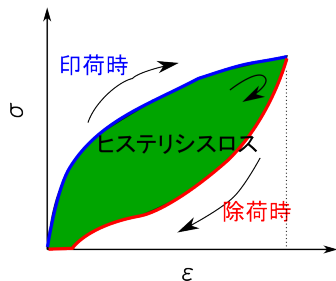
- ランダムな接続性を有するネットワークポリマー
- 力学的な応答
- 絡み合いを低減したネットワーク

高分子材料でマルチマテリアル化

- 高い比強度の有効利用
- 「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、可逆性に優れたゴム材料に注目
- 耐久性が不明確（特に疲労破壊に対して）

力学的ヒステリシス

- 力学的ヒステリシス
 - 除荷時の応力が低下
- 破壊靱性との関係
 - Andrews 理論



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

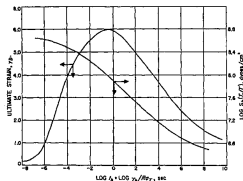
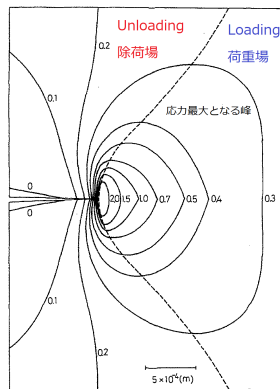


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

Andrews 理論

Andrews 理論

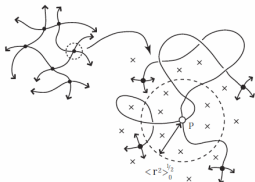
- **ヒステリシス**を示す材料
 - **Loading 場**と **Unloading 場**の差
 - 全体の変形に要したエネルギーの多くを**散逸**
 - 鎖の破断へのエネルギーが低減
⇒ **強靭さの起源**。
- **実験的に、 Φ を求めている。**



クラック先端での力学的ヒステリシス

ミクロな緩和現象がマクロな耐久性向上と繋がる？

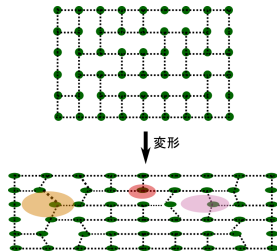
架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル



架橋点は、**近接する多数のストランド**（図中の×）に囲まれている。

- 接続性を不均一に
- 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



本発表の内容

ランダムな接続性を有するネットワークポリマー

- 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trandの末端間距離がガウス分布
- ランダムネットワーク構造の力学的応答
 - 応力緩和関数
 - 一軸伸長での変形速度依存性
- 絡み合いの影響を確認
 - PPA での絡み合いの可視化
 - Z1-code による比較
- ヒステリシスの確認

① はじめに

- 背景
- ランダムな接続性を有するネットワーク

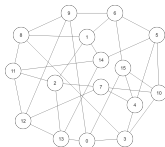
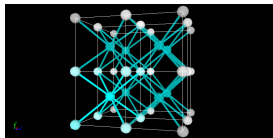
② KG 鎖でのシミュレーション結果

- ランダムな接続性を有するネットワークポリマー
- 力学的な応答
- 絡み合いを低減したネットワーク

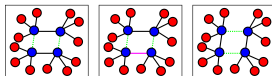
ランダムな接続性を有するネットワーク

作成のアルゴリズム

- ① **実空間**で 8-Chain Model で初期構造を作成。
 - 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
 - **エッジ交換**して、ネットワーク構造にランダムな接続性を導入
- ③ 対応する**実空間でのネットワーク初期構造**を作成
- ④ **ストランド長がホモポリマーに対応するように多重度**設定して、**Slow Push Off** により**初期構造を緩和**



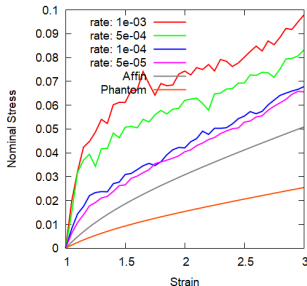
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



四分岐ネットワークの力学応答

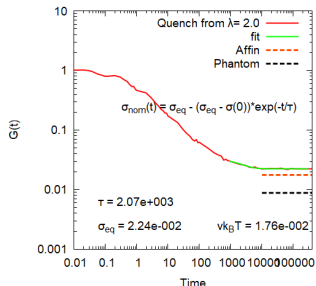
一軸伸張結果

- 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

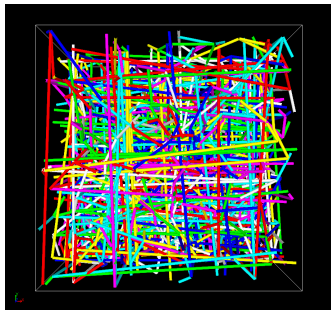


応力緩和関数 $G(t)$

- 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



Z1-code での確認



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

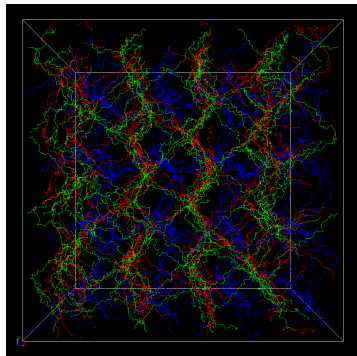
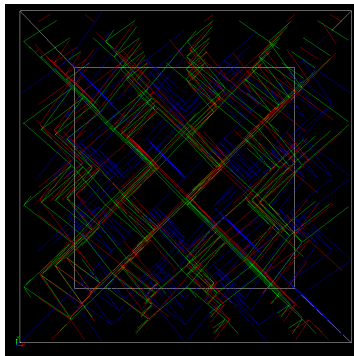
- 絡み合いを可視化、定量化するアルゴリズム^a

^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

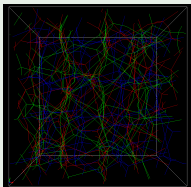
- 密度の低い初期状態から NPT 計算により圧縮して、
- 絡み合いを極力排除した初期構造を作成した。



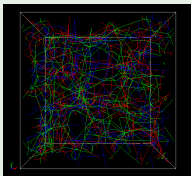
絡み合いを低減したネットワーク

PPA での絡み合い

- 4-Chain-NPT

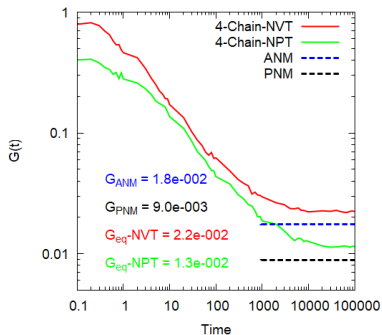


- 4-Chain-NVT



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

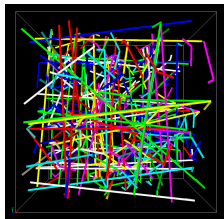


絡み合いの効果について

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



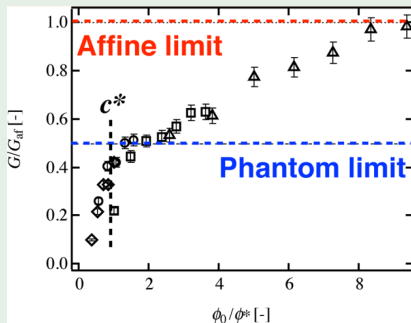
Z1-code for NPT

	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

TetraPEG gel での先行研究

濃度依存での力学応答の変化

- 合成時の濃度に依存して、
 - Phantom Network model から、
 - Affine Network model へと遷移



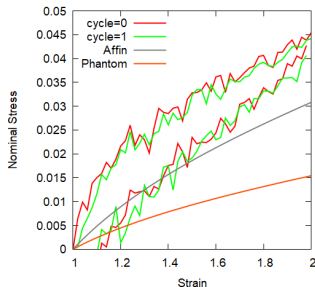
Y. Akagi et al, Macromolecules 46, 3, 1035 (2013)

ヒステリシスの検討

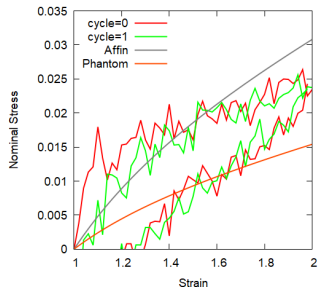
計算条件

- 変形：一軸伸長、コーシーひずみ
- 伸張速度： $\dot{\lambda} = 1E - 4[1/\tau]$

● 4-Chain-NVT



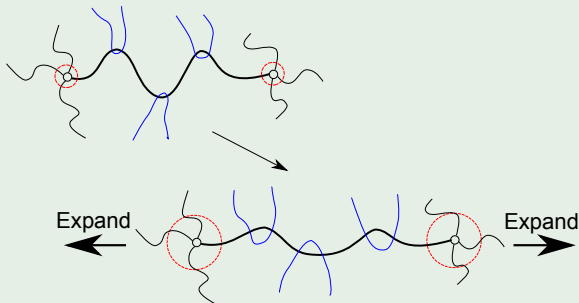
● 4-Chain-NPT



Constrained Junction Model

伸長時の緩和現象

- 伸長時に
 - スtrandに直交する他の鎖の影響が緩む
 - 架橋点およびstrandへの規制が緩和



P.J.Flory, J.C.P., 66 5720 (1977)

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trand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