

ランダムな接続性のファンタム鎖ネットワークのMDシミュレーション MD Simulations of Phantom Chain Networks with Random Connectivity



東亞合成株式会社 佐々木裕

Toagosei Co., Ltd. H. SASAKI mail:hiroshi_sasaki@toagosei.co.jp

ABSTRACT

Existence of mechanical hysteresis is believed to be one of a key to achieve high durability for rubber materials. For hysteresis cycle, added fillers are believed to play an important role in meso-scale region response against local stress. Our question is "Is there any other mechanism to enhance durability in micro-scale region such as size of polymer chains?".

"Phantom Network Model", in which fluctuation of junction point is rather high, seems to be a good candidate for micro-scale energy dissipation. Introducing random connectivity for network junctions, previously we successfully presented "Phantom Network Model" in molecular dynamics simulations. In this presentation, relationship of mechanical hysteresis and relaxation characteristics of "Phantom Network Model" was investigated.

Introduction

Classical Theory of Rubber Elasticity

Free Energy Density of Rubbers against Strain Invariant

$$\frac{F}{V} = W = C_0 + \underbrace{C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)}_{\text{Mooney-Rivlin Model}} + \sum_{i,j=1}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j$$

Neo-Hookean Model

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

against Uniaxial elongation

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

Mooney-Rivlin Model

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

against Uniaxial elongation

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

With or without Junction Points fluctuation

Affine Network Model

$$G_{affine} = \nu k_B T$$

ν : Number density of strands

Phantom Network Model

$$G_{phantom} = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{f} \right)$$

f : Functionality of Junction Points

Recent approach for Constraints (Entanglements)

- ▶ Diffused-Constraint Model
- ▶ Confining potential affect all points along the chain.
- ▶ Nonaffine Tube Model
- ▶ Improved model of "Edwards' Tube Model".
- ▶ Slip-tube Model
- ▶ A pairwise interaction of chains is introduced.

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35}$$

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

L is the number of slip-links per network chain

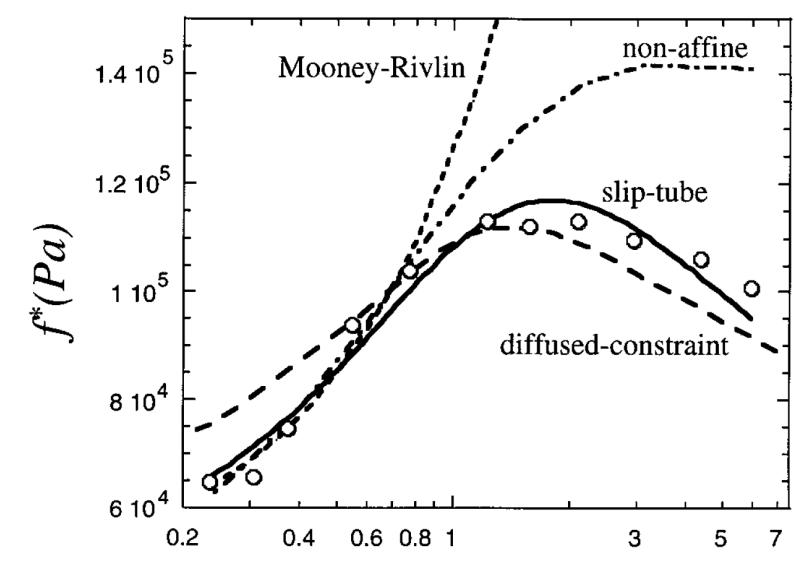
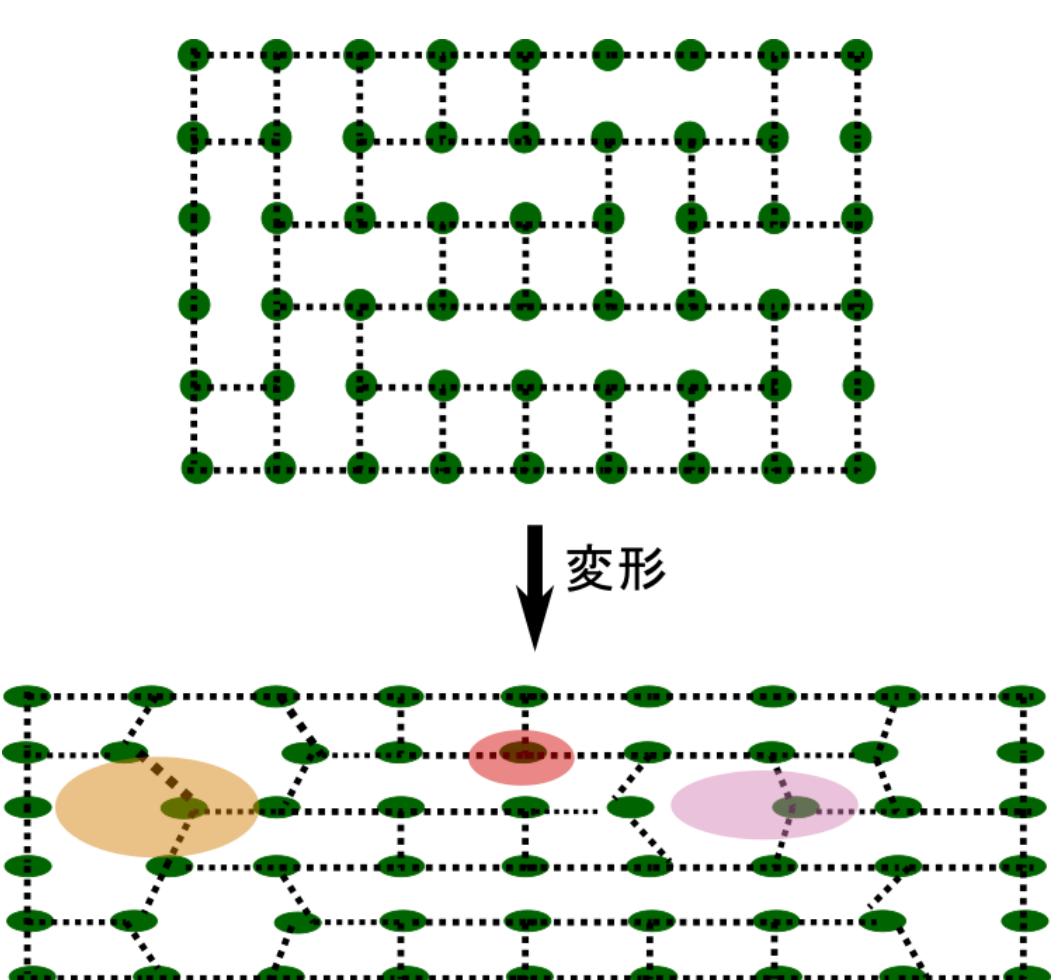


Figure 5: Fit of the data by Pak and Flory⁽²⁾ on cross-linked polydimethylsiloxane (open circles) by the diffused-constraint model (dashed line), Mooney-Rivlin expression (dotted line), non-affine model (dash-dotted line), and the slip-tube model (solid line).

架橋点の環境とランダムな接続性[4]

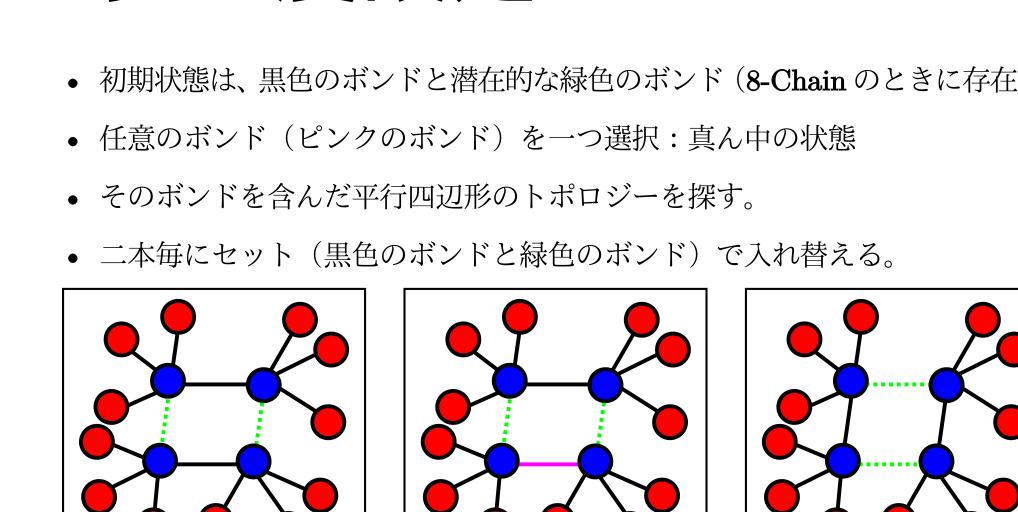
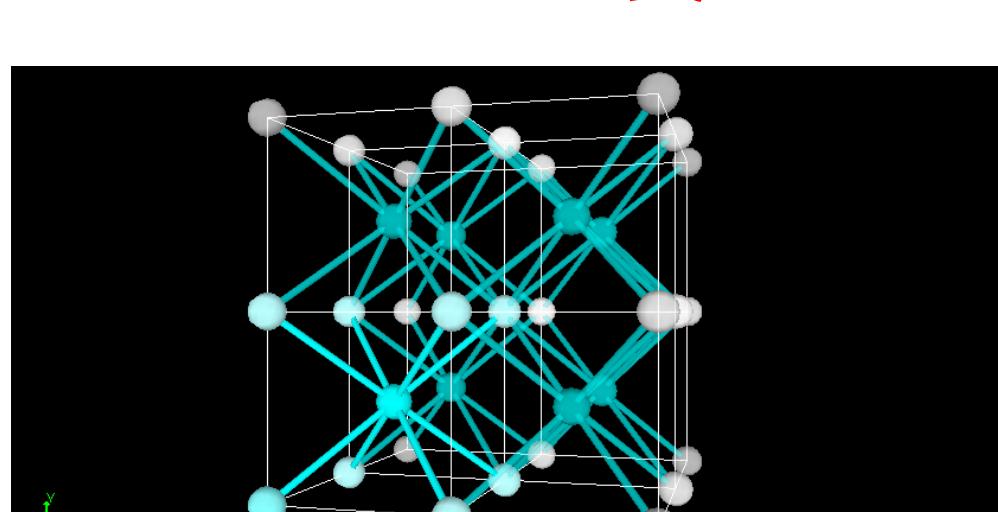
- ▶ 規則構造を初期構造とする
- ▶ ストランドの長さを揃える
- ▶ 接続性を不均一に
- ▶ 接続に位置依存性
- ▶ 巨視的な変形後
- ▶ 結節点のゆらぎが不均一
- ▶ 多様な緩和モード
- ▶ Phantom Network の諸特性が発現



Simulation

初期構造の作成[5]

1. 実空間で8-Chain Modelから初期構造を作成。
 - ▶ 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
 - ▶ エッジ交換して、ノードごと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密度設定



MDシミュレーション条件

1. Phantom Chain
 - ▶ セグメント間相互作用を設定しない
 - ▶ Angle Potential に"Force Cap LJ"を設定
 - ▶ ボンドはハーモニック ($k=1000$)
2. 力学特性の評価

Results

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対しても迅速な回復を伴った力学的ヒステリシス (Hysteresis loss ≈ 0.34) を示した。

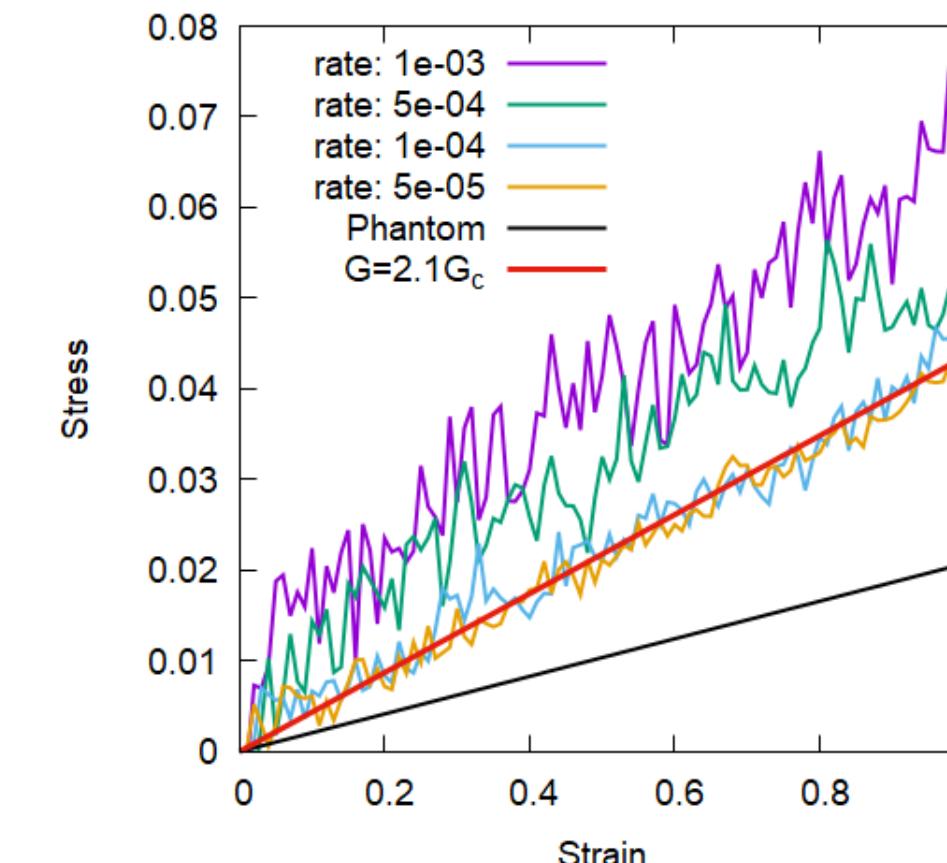


Fig. 1: Stress-Strain Curves for 4-chain NW at varied shear rate ($\dot{\gamma} : 1e^{-3} \sim 5e^{-5}$)

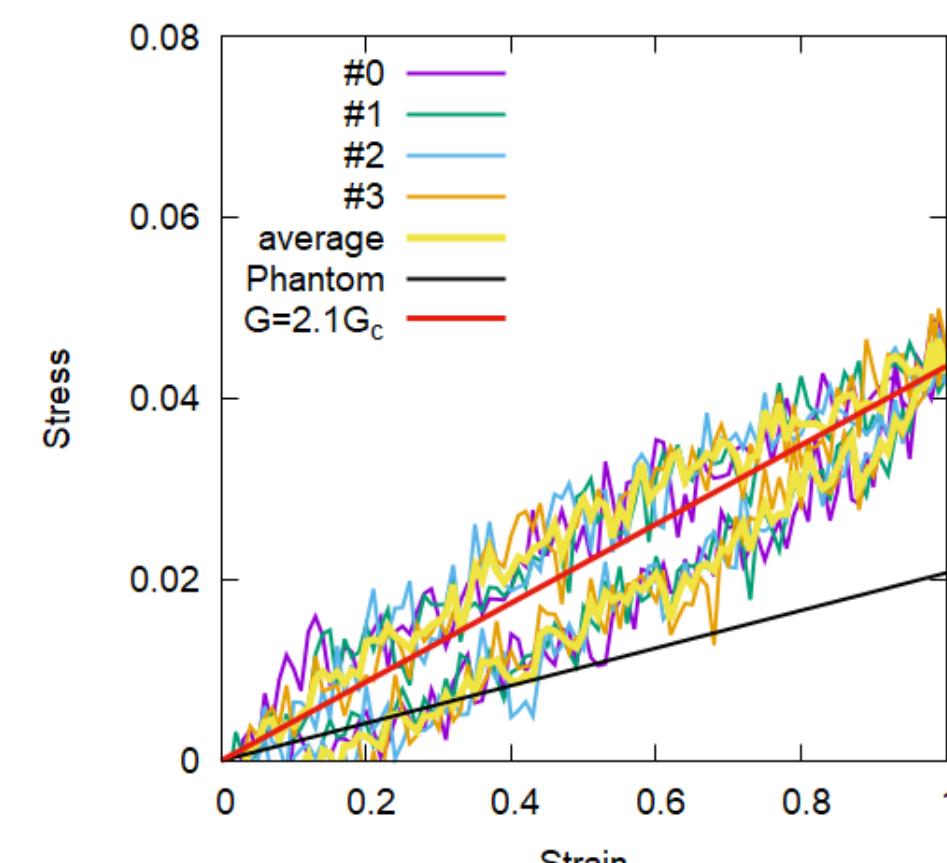


Fig. 2: Hysteresis Response with Cyclic Deformations

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。

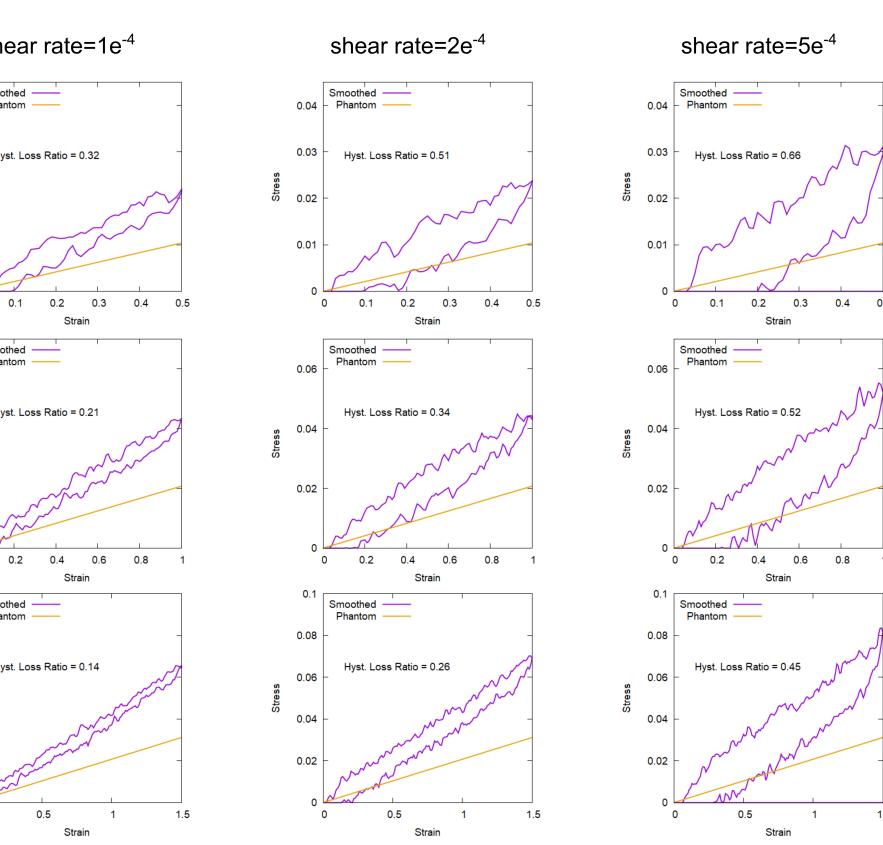


Fig. 3: Hysteresis losses for valid shear rate and maximum deformation

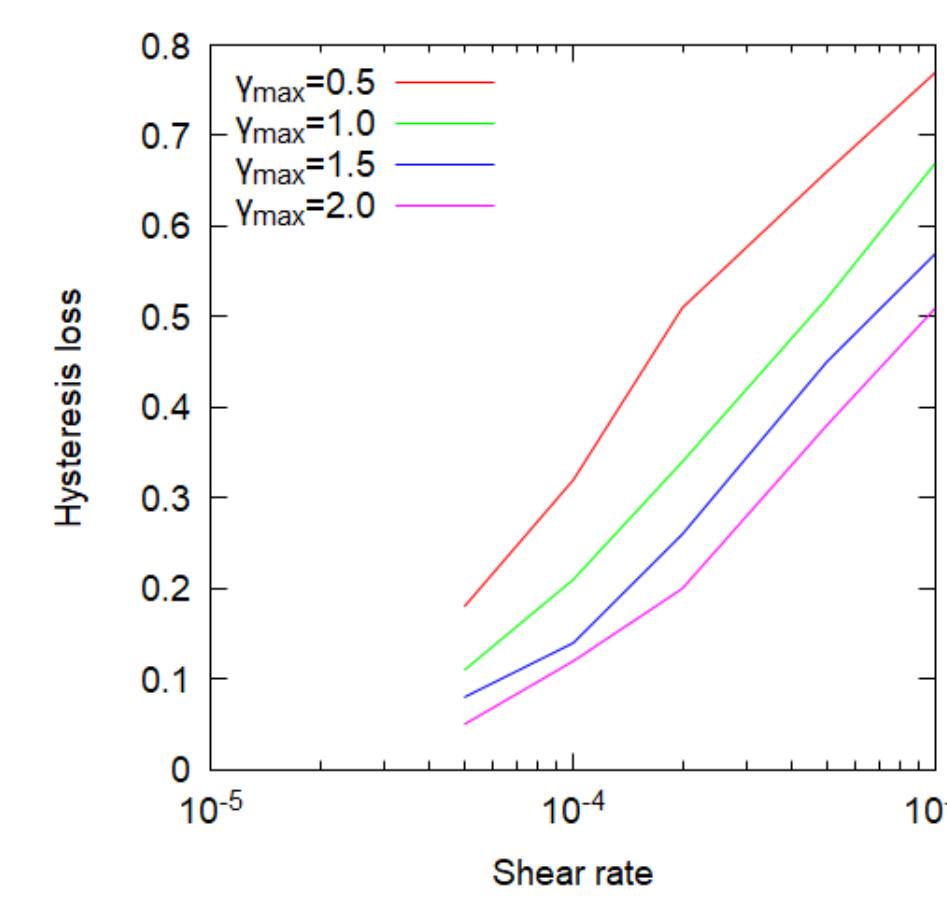


Fig. 4: Comparison of Hysteresis losses

ストランドの最長緩和時間

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、 $\tau \approx 6.5e^4$ を得た。

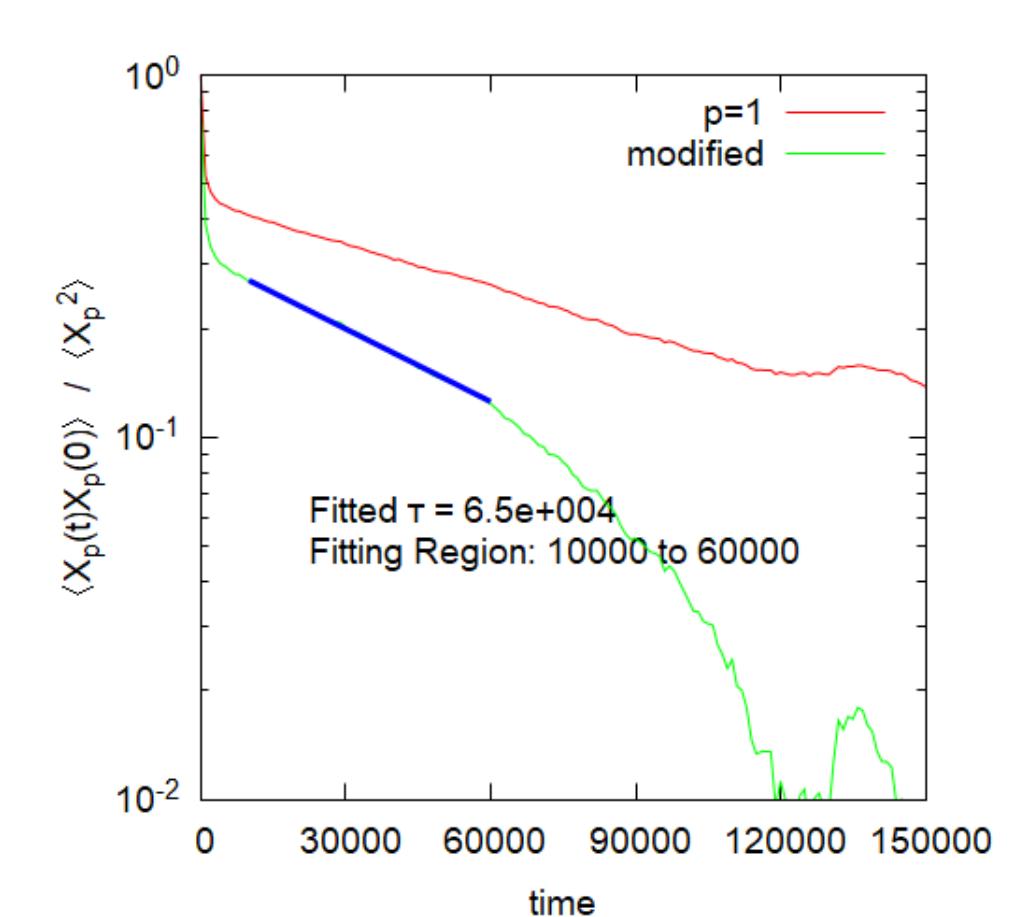


Fig. 5: Auto Correlation of Rouse mode ($p=1$) for equilibrated structure

Conclusions

- ▶ ランダムな結合性を有するネットワークで、迅速な回復を伴った力学的ヒステリシスが確認できた。
- ▶ ストランドの最長緩和時間が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り長時間化 ($\tau \approx 6.5e^4$) していた。
- ▶ また、この値の逆数は前述のヒステリシスロスが消失する変形速度と対応するものと考えられた。

References

- [1] E. H. Andrews, Y. Fukahori, J. of Mat. Sci., 12, 1307 (1977)
- [2] G.J. Lake and A.G. Thomas, R. Soc. Lond. A300, 108 (1967)
- [3] T. L. Smith, R. A. Dickie, J. of Polym. Sci. A-2: Polym. Phys., 7, 635 (1969)
- [4] P. J. Flory, Proc. R. Soc. London. Series A, 351, 351 (1976)
- [5] 佐々木裕, 第69回レオロジー討論会 (2021)
- [6] R. Auhl et al., J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)