

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

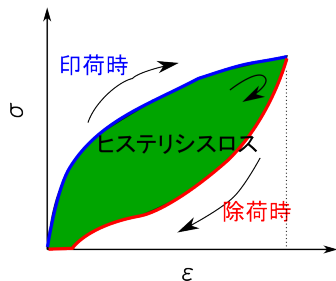
- ランダムな接続性を有するネットワークポリマー
- 力学的な応答
- 絡み合いを低減したネットワーク

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

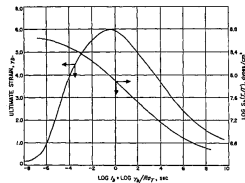
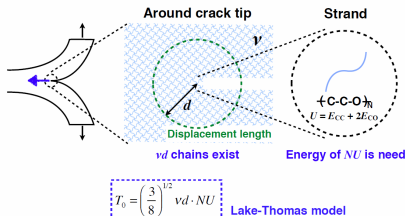


FIG. 1: Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

ゴムの破断強度の時間温度依存

- 粘弾性極限において
(高温・低速)



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

- 変形速度、温度に依存
破壊包絡線

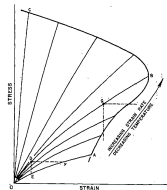


FIG. 2. Schematic representation of the variation of stress-strain curves with strain rate and temperature. Dashed line connects rupture points and the dotted line illustrates stress relaxation and creep under different conditions.

Smith T., Stedry P., J. Appl. Phys. (1960) 31 1892

ゴムの引き裂きエネルギー

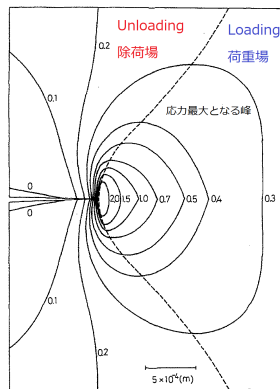
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \times \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

where \dot{c} is crack velocity and ϵ_0 is applied strain

Andrews 理論

Andrews 理論

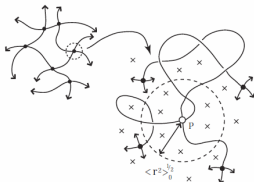
- **ヒステリシス**を示す材料
 - **Loading 場**と **Unloading 場**の差
 - 全体の変形に要したエネルギーの多くを**散逸**
 - 鎖の破断へのエネルギーが低減
⇒ **強靭さの起源**。
- **実験的に、 Φ を求めている。**



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？

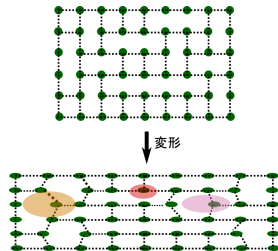
架橋点近傍の拘束状態に基づく二つのモデル



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

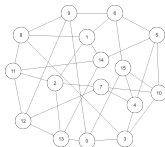
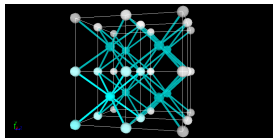
② KG 鎖でのシミュレーション結果

- 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

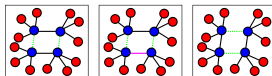
ランダムな接続性を有するネットワーク

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**



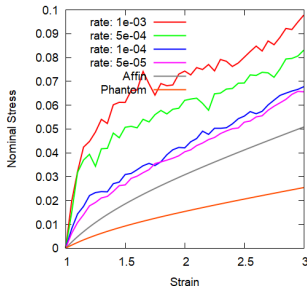
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



四分岐ネットワークの力学応答

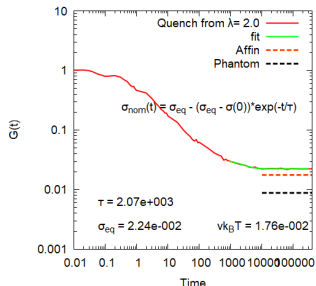
一軸伸張結果

- 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

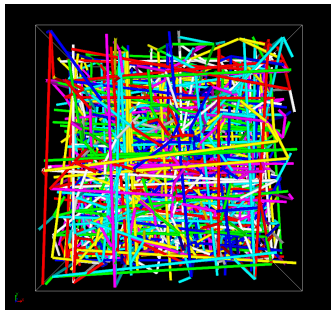


応力緩和関数 $G(t)$

- 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

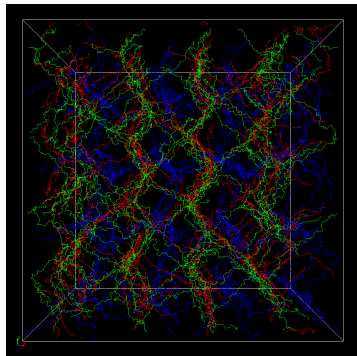
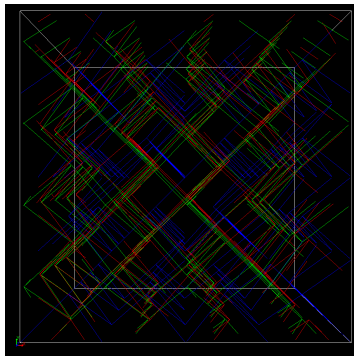
- 絡み合いを可視化、定量化するアルゴリズム^a

^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

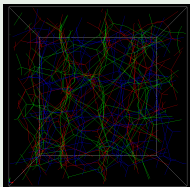
- 密度の低い初期状態から NPT 計算により圧縮して、
- 絡み合いを極力排除した初期構造を作成した。



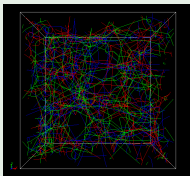
絡み合いを低減したネットワーク

PPA での絡み合い

- 4-Chain-NPT

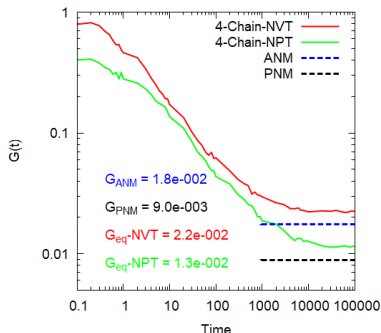


- 4-Chain-NVT



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

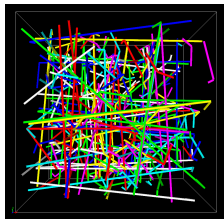


絡み合いの効果について

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



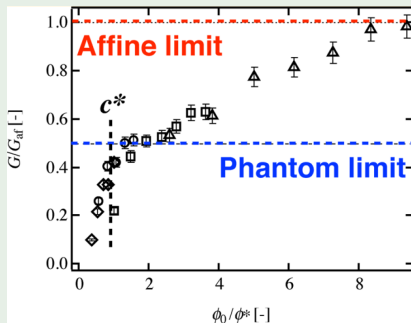
Z1-code for NPT

| | 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



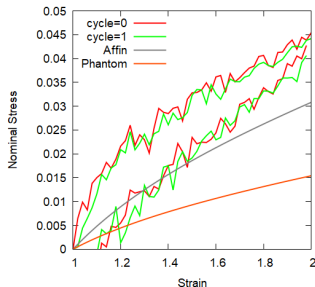
Y. Akagi et al, Macromolecules 46, 3, 1035 (2013)

ヒステリシスの検討

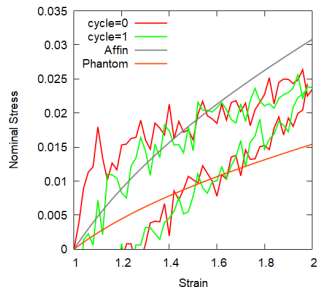
計算条件

- 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



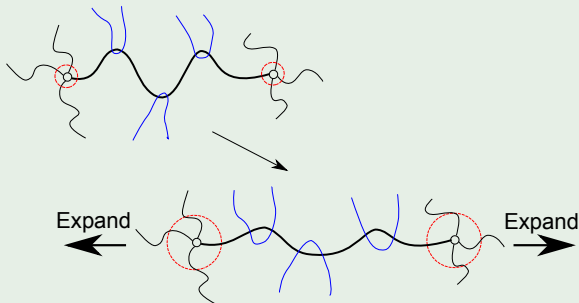
● 4-Chain-NPT



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