

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

November 5, 2020

① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- 本発表の内容

② 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション

- ランダムネットワーク作成のアルゴリズム

③ KG鎖でのシミュレーション結果

- 初期構造の緩和
- 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）

本研究の目標とアプローチ

目標

- 高分子材料の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
 - 構造明確な三分岐ネットワークを超分子で構築
 - 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

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に耐久性を評価

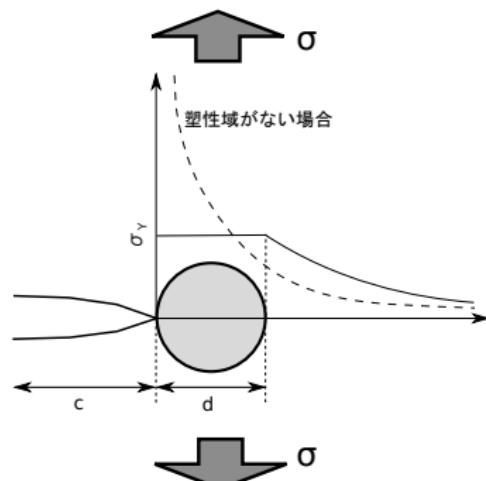
破壊工学の観点から（微視的）

- クラック先端の応力集中
応力拡大係数 K_I で評価

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

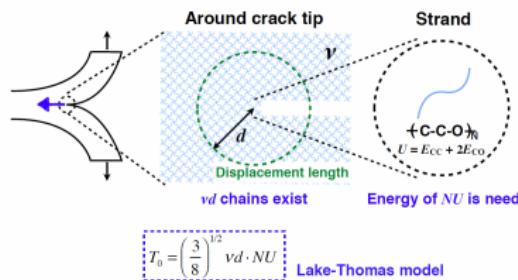
- クラック進展の抑制
⇒ 先端での局所降伏
降伏応力 σ_Y に反比例

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



引き裂きエネルギーの時間温度依存

粘弾性効果の極限 高温・低速



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

変形速度、温度に依存

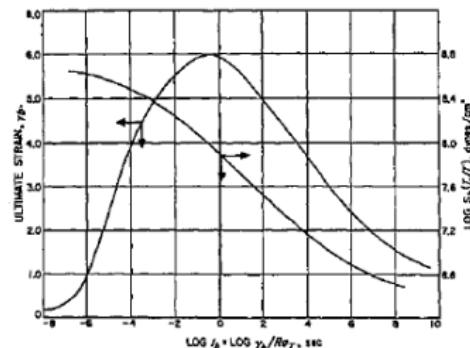


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

ゴムの引き裂きエネルギー

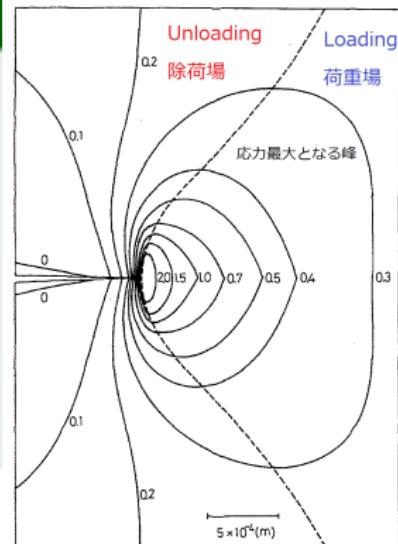
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

Andrews 理論

Andrews 理論

- 降伏、ヒステリシスを示す材料
 - Loading 場と Unloading 場
 - 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。
- 実験的に、 Φ を求めている。

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



クラック先端での力学的ヒステリシス

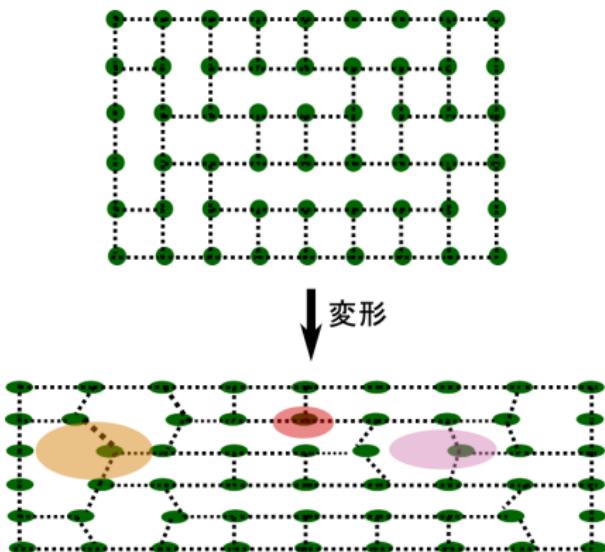
ミクロな緩和現象がマクロな耐久性向上と繋がる。

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



本発表の内容

素抜け鎖のランダムネットワーク

- ランダムネットワーク作成のプロセス
- ネットワークの力学的応答
 - ファントムネットワークモデルを確認

KG 鎖のランダムネットワークでの検討

- KG 鎖の初期構造緩和
- 力学的及び緩和挙動の明確化。
- 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

① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- 本発表の内容

② 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション

- ランダムネットワーク作成のアルゴリズム

③ KG 鎖でのシミュレーション結果

- 初期構造の緩和
- 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

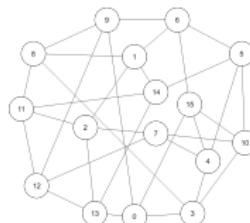
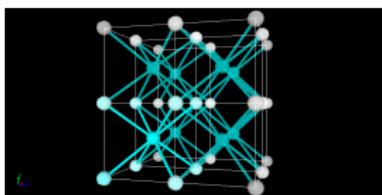
① 初期構造の作成

- 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

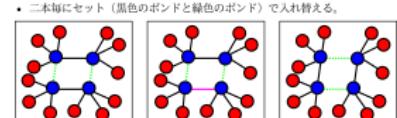
② トポロジー空間でランダム性の導入

- 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）に入れ替える。



① はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- 本発表の内容

② 「素抜け鎖」のランダムネットワークシミュレーション

- ランダムネットワーク作成のアルゴリズム

③ KG鎖でのシミュレーション結果

- 初期構造の緩和
- 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

- 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

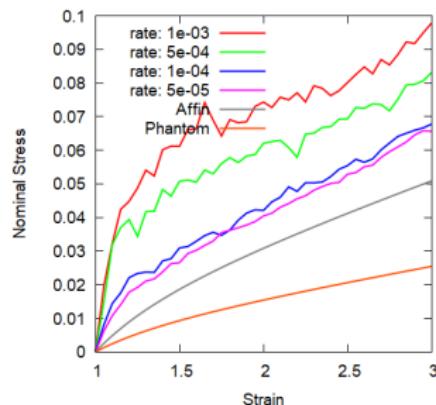
$$U_{FCLJ}(r) = \begin{cases} (r - r_{fc}) * U'_{LJ}(r_{fc}) + U_{LJ}(r_{fc}) & r < r_{fc} \\ U_{LJ} & r \geq r_{fc} \end{cases}$$

^aR. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)

四分岐ネットワークの力学応答

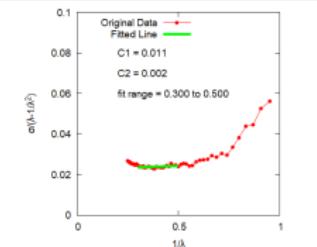
一軸伸張結果

- 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

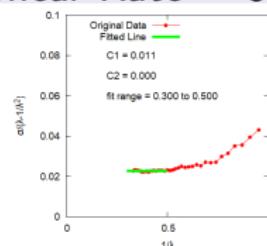


Moony-Rivlin Plot

- Shear Rate = 1e-4



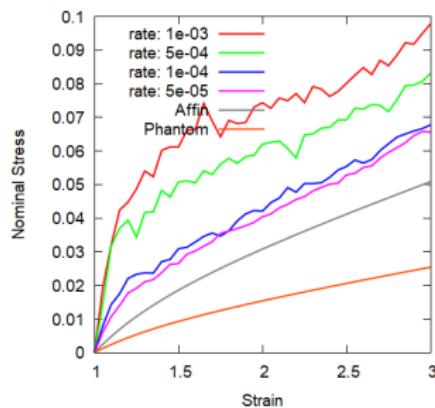
- Shear Rate = 5e-5



四分岐ネットワークの力学応答

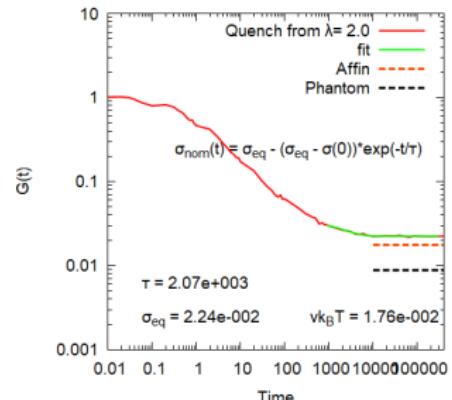
一軸伸張結果

- 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 $G(t)$

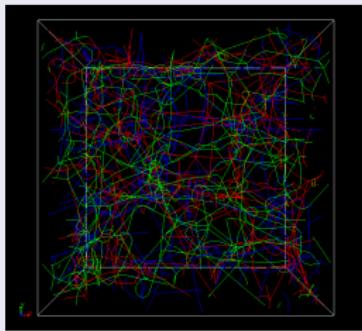
- ステップ変形 ($\lambda = 2.0$)
- 最長緩和の長時間化
- ANM よりも高弾性率



ランダムネットワークの絡み合い解析

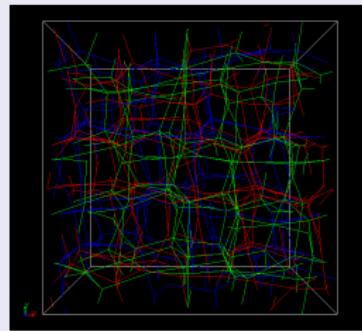
N48 のネットワークの PPA

- ストランド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

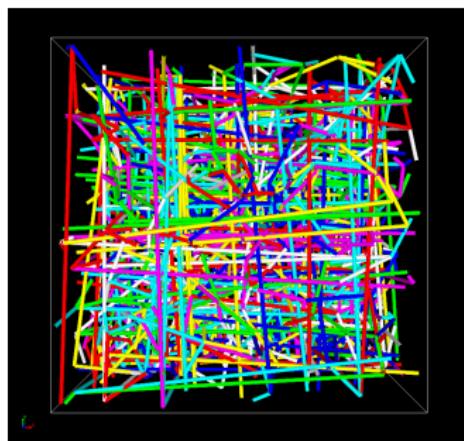
- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA



PPA: Primitive Path Analysis^a

^aS. K. Sukumaran, et al., J. of Polym. Sci., Part B, 43, 917 (2005)

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

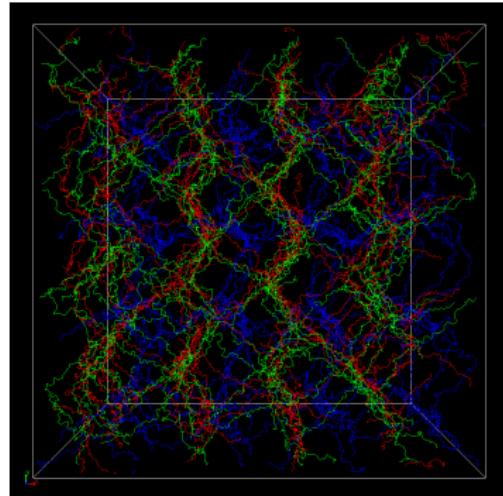
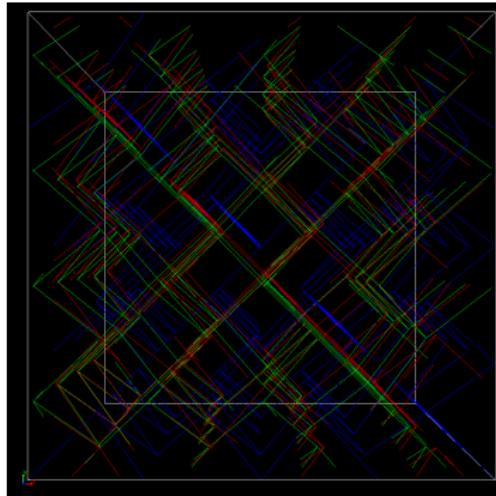
- 絡み合いを可視化するアルゴリズム^a

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

絡み合いを低減したネットワーク

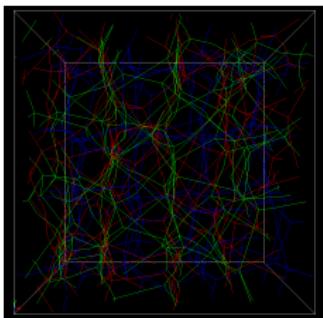
NPT 計算での初期構造の緩和

- **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。

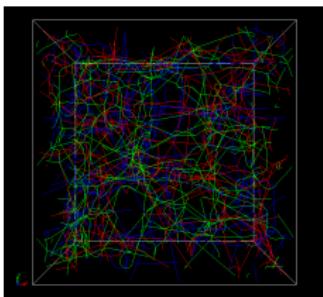


絡み合いを低減したネットワーク

- 4-Chain-NPT

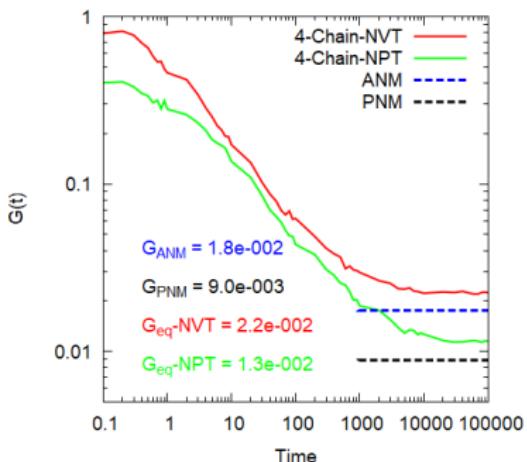


- 4-Chain-NVT

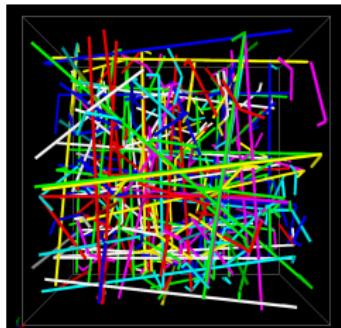
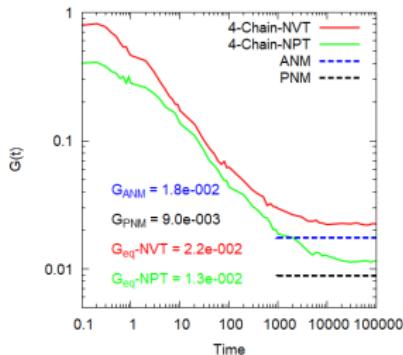


応力緩和関数 $G(t)$

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



Z1-code での確認



Z1-code for NPT

絡み合いの効果

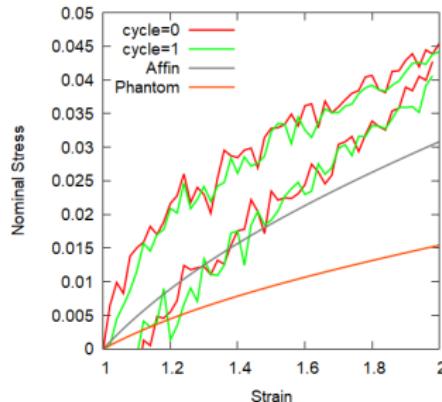
- 一つの絡み合いごとに、ストランド数増加と仮定。
- NPT 計算では絡み合いで、説明可能。

	NPT	NVT
Chains	768	
ν_0	0.018	
$G_0 = \nu_0 \times (1 - 2/4)$	0.009	
Entanglements	278	800
Entangled Chains	249	557
ν	0.024	0.036
ν/ν_0	1.4	2.0
$G_{calcd.} = G_0 \times \nu/\nu_0$	0.012	0.018
$G_{measd.}$	0.013	0.022

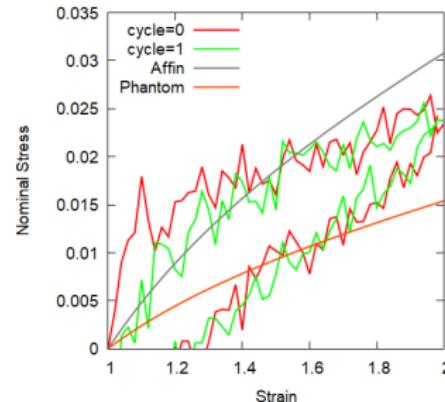
ヒステリシスの検討

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



Rubinstein の先行研究

Macromolecules 2002, 35, 6670–6686

Elasticity of Polymer Networks

Michael Rubinstein*

Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27599-3290

Sergei Panyukov

P. N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia 117924

Received March 13, 2002

ABSTRACT: We develop and solve a new molecular model for nonlinear elasticity of entangled polymer networks. This model combines and generalizes several successful ideas introduced over the years in the field of the rubber elasticity. The topological constraints imposed by the neighboring network chains on a given network are represented by the confining potential that changes upon network deformation. This topological potential restricts fluctuations of the network chain to the nonaffinely deformed confining tube. Network chains are allowed to fluctuate and redistribute their length along the contour of their confining tubes. The dependence of the stress σ on the elongation coefficient λ for the uniaxially deformed network is usually represented in the form of the Mooney stress, $f(1/\lambda) = \sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$. We find a simple expression for the Mooney stress, $f(1/\lambda) = G_c + G_e/(0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35)$, where G_c and G_e are phantom and entangled network moduli. This allows one to analyze the experimental data in the form of the universal plot and to obtain the two moduli G_c and G_e related to the densities of cross-links and entanglements of the individual networks. The predictions of our new model are in good agreement with experimental data for uniaxially deformed polybutadiene, poly(dimethylsiloxane), and natural rubber networks, as well as with recent computer simulations.

Rubinstein の先行研究

この論文は、難解で全然読めていないのですが、増渕先生に以下の部分だけを紹介してもらって、まずの見積もりをしました。

本当は、アブストラクトに書いてある、絡み合いの緩和のほうが重要なんですが、そこまではできていません。

where the phantom and entanglement contributions to the elastic modulus of the network are

$$G_c = \nu k T \left(1 - \frac{2}{\phi}\right), \quad G_e = \frac{4}{7} \nu k T L \quad (55)$$

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

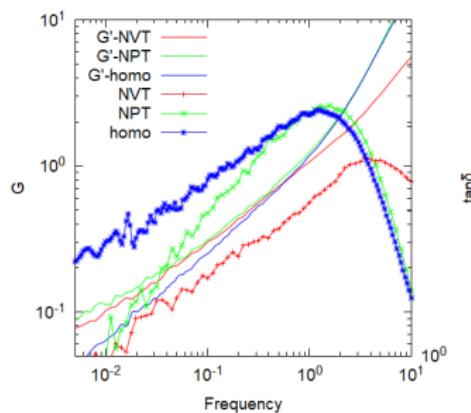
絡み合いの効果について

- ストランドごとの絡み合いが少なければほぼ一致。
- 絡み合いが増えると、ガウス鎖として振る舞うという仮定からすれば、寄与の因子が $4/7$ よりも増加？

	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

緩和状態の比較

- 初期状態の異なるネットワークをホモポリマーと比較
 - 絡み合いを抑制した NPT のほうが、ホモポリマーに類似
 - NVT では、ストランドの自由な運動が抑制？



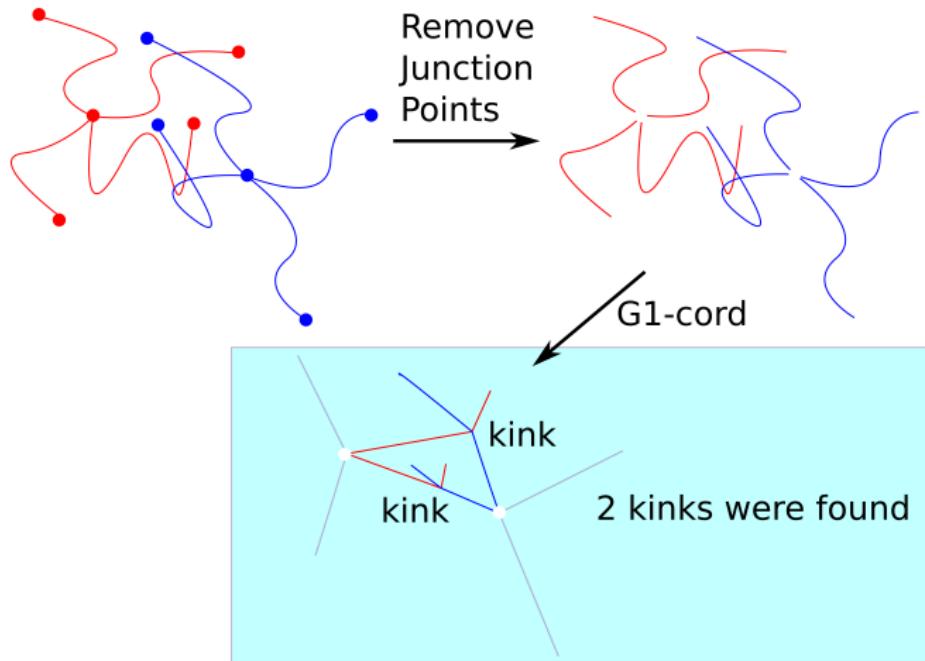
補足資料

4 補足

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
- これまでの検討結果

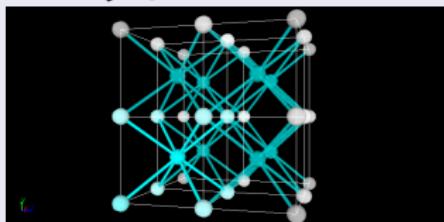
ネットワーク構造での G1-cord



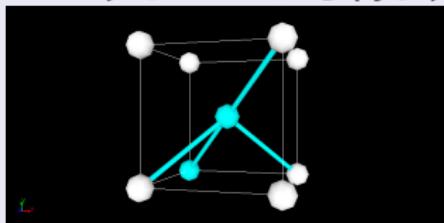
トポロジーモデルへの変換

実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$ 個の
ユニットセル

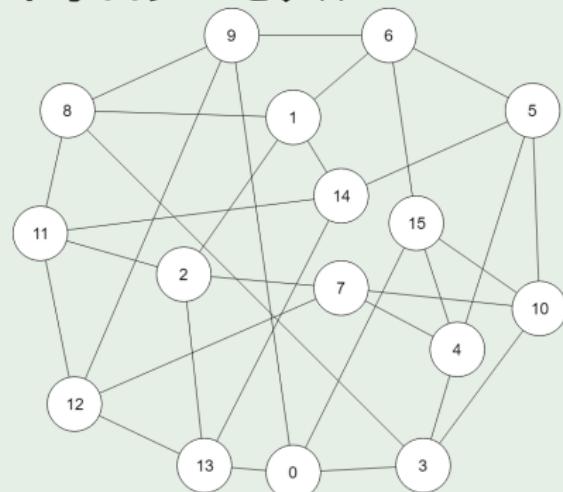


- ユニットセルから除去



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



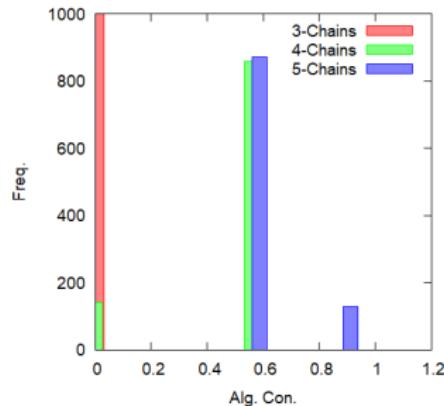
それぞれの分岐数での初期構造

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

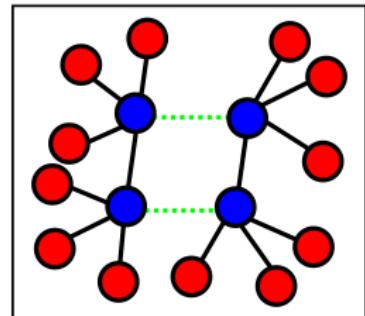
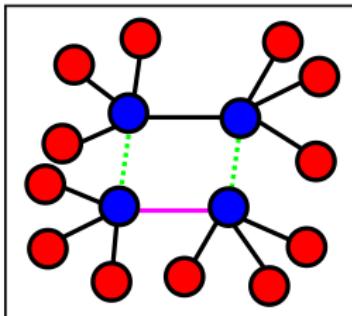
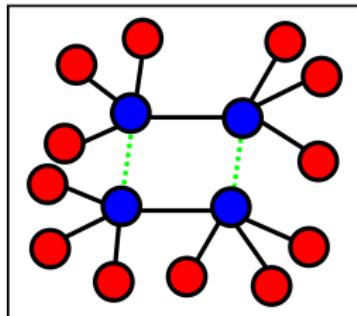
分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

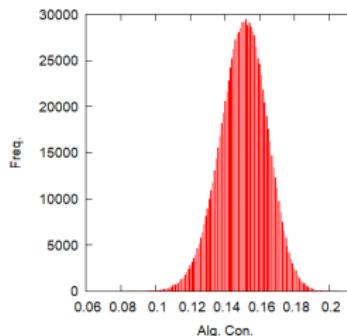
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（ピンクのボンド）を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット（黒色のボンドと緑色のボンド）で入れ替える。



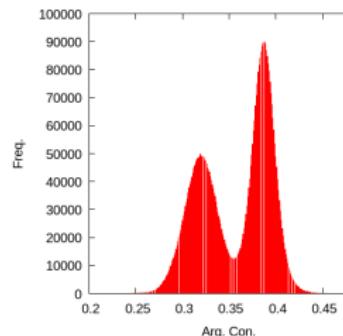
代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

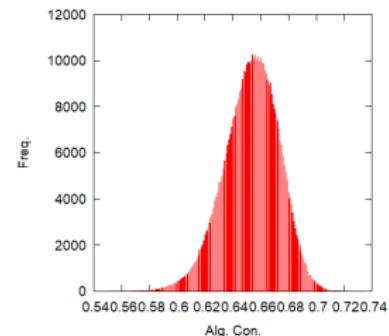
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



4-Chain Model



5-Chain Model

4 補足

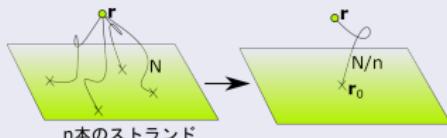
5 ファントムネットワークの理論

- ファントムネットワークの理論
- これまでの検討結果

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

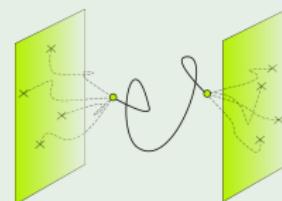


内部の鎖が受ける変形

- 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том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。

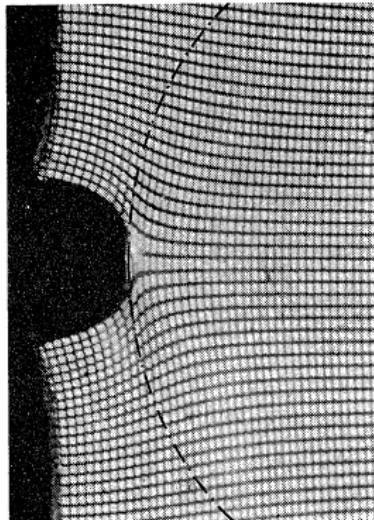
$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} R_{nm}^{(0)2} + \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} \Delta R_{nm}^2$$

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

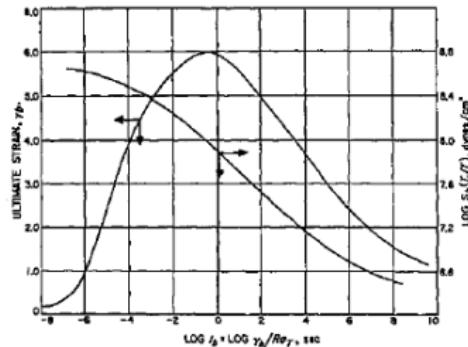


FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break (t_b) reduced to -10°C . (Data from work cited in footnote 1.)

SBRでの伸びきり効果

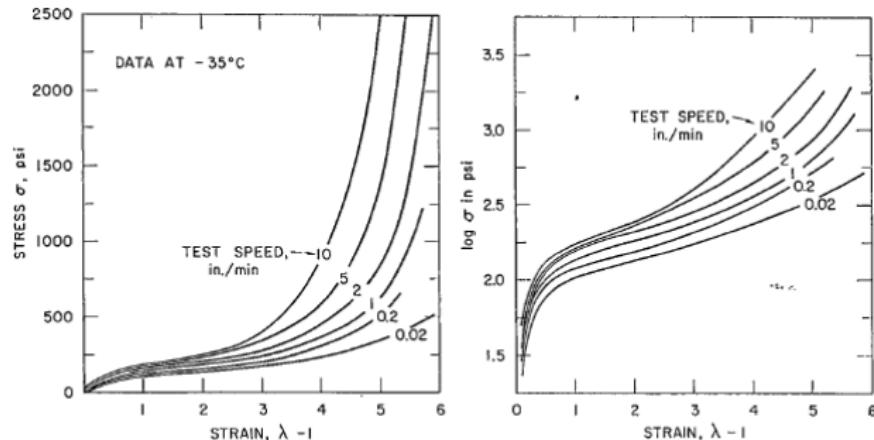


Fig. 3. Stress-strain curves at -35°C and at various extension rates.

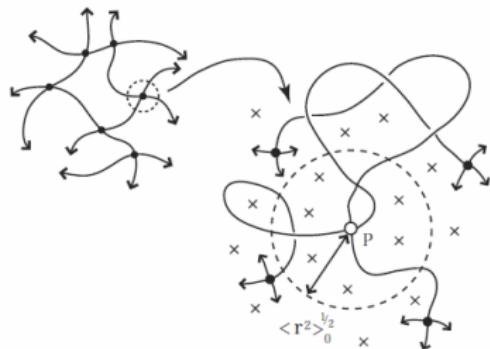
Smith TL., Dickie RA., J. Pol. Sci. part A-2 (1969) 7 635

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？

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。

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

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

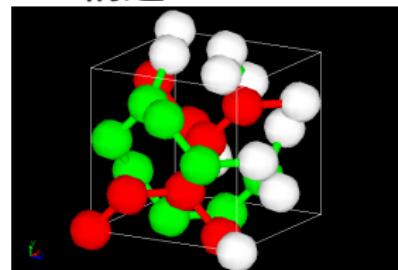
f は架橋点の分岐数

規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

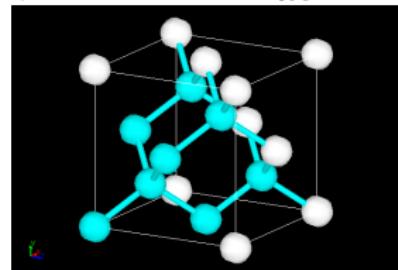
ストランド長一定の規則構造

- 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

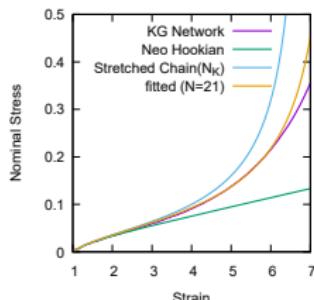


規則ネットワーク構造での検討結果

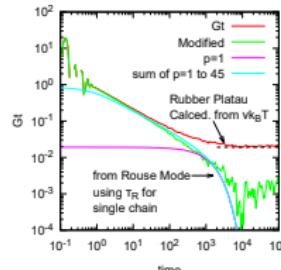
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

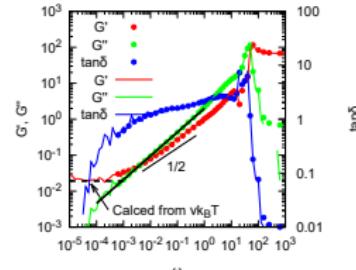
一軸伸長結果



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

