

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

November 5, 2020

1 はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- これまでの検討結果
- 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
- 「素抜け鎖」のシミュレーション結果

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

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

ゴムの強靱性

破壊工学的な考え方

- クラックの進展を抑制
- Andrews 理論^a
 - クラックの応力場
 - クラック進展時に、**エネルギー散逸**
 - **ヒステリシスに由来**

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

ヒステリシスについて

- 発生の起源と効果
 - 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.
Macromolecules 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

ひずみ不変量に対して

- 自由エネルギー密度変化の一般式

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

- Mooney-Rivlin の式

$$\frac{F}{V} = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3)$$

- Neo-Hookean 固体

$$\frac{F}{V} = C_1 (I_1 - 3)$$

ミクロな変形モデル

Neo-Hookean 固体の
一軸伸張では、

- Affine Network Model
 - アフィン変形を仮定

$$\begin{aligned}\sigma_{nom} &= \nu k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ &= G_{affine} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)\end{aligned}$$

- Phantom Network Model
 - 架橋点ゆらぎを考慮
 - 架橋点の分岐数 f

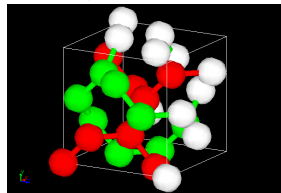
$$G_{phantom} = \nu k_B T \left(1 - \frac{2}{f} \right)$$

規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

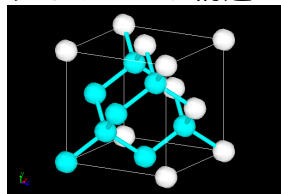
ストランド長一定の規則構造

- 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

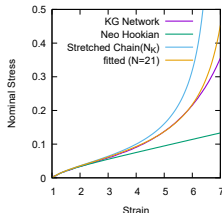


規則ネットワーク構造での検討結果

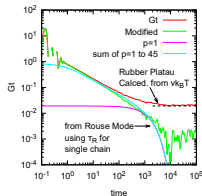
規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

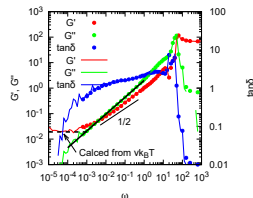
一軸伸長結果



応力緩和挙動



粘弾性スペクトル

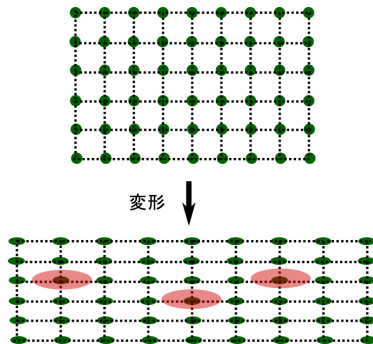


規則構造でのアフィン性

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



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

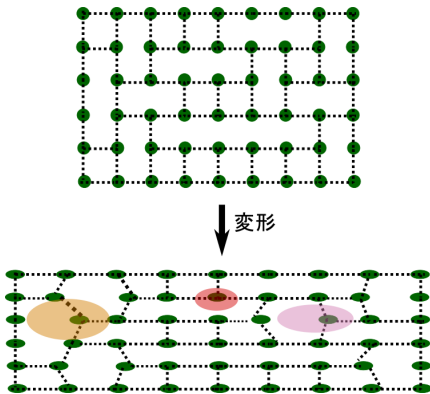
- ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
 - Flory のファントムネットワークの要件に合致
- ランダムネットワークモデルの特徴
 - アフィン変形を抑制？
 - 架橋点のゆらぎに起因した多様な緩和モードが発現？
 - 緩和強度の増大、あるいは、長時間化？

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trand長と結合数を一定

ランダム構造の模式図

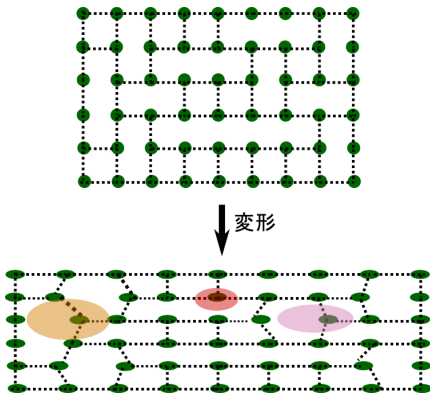


ランダム性の導入

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trand長と結合数を一定

ランダム構造の模式図



「素抜け鎖」でのランダムネットワークはすでに報告。

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
 - これまでの検討結果
 - 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
 - 「素抜け鎖」のシミュレーション結果
- 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

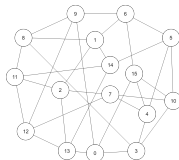
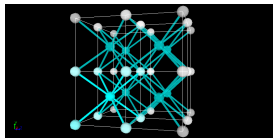
① 初期構造の作成

- **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**

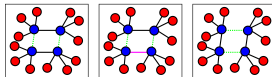
② トポロジー空間でランダム性の導入

- 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) で入れ替える。



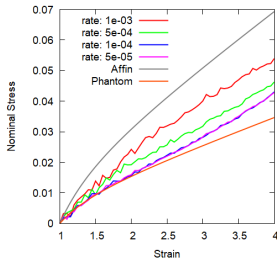
「素抜け鎖」の力学応答

「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

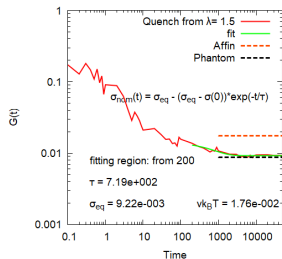
一軸伸張結果

- 伸張速度低下でファン
トム応答に漸近



ステップ変形の応力緩和

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



- ① はじめに
 - 本研究の目標とアプローチ
 - これまでの検討結果
 - 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
 - 「素抜け鎖」のシミュレーション結果
- 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。

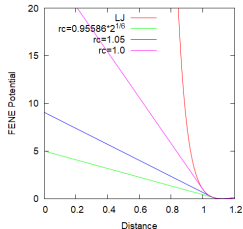
$$U_{KG}(r) = \begin{cases} U_{nonbond} = U_{LJ} \text{ where } r_c = 2^{(1/6)}\sigma \\ U_{bond} = U_{LJ} + U_{FENE} \end{cases}$$

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)

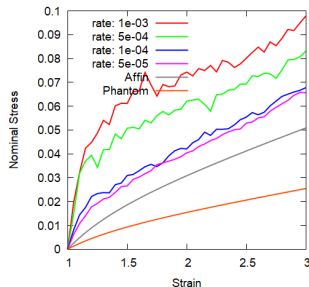


- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け⇒絡み合い

四分岐ネットワークの力学応答

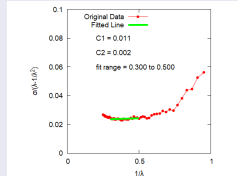
一軸伸張結果

- 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

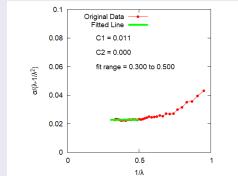


Moony-Rivlin Plot

- Shear Rate = 1e-4



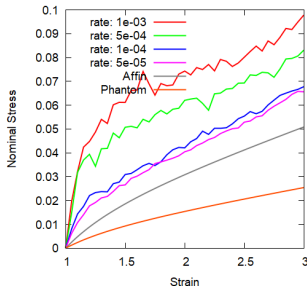
- Shear Rate = 5e-5



四分岐ネットワークの力学応答

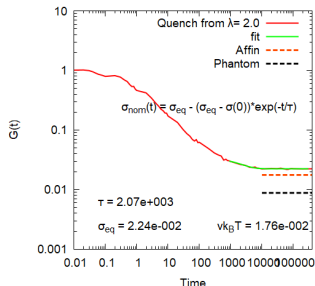
一軸伸張結果

- 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 $G(t)$

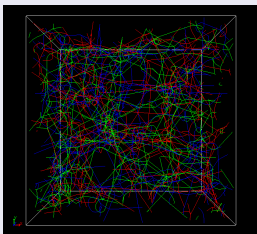
- ステップ変形 ($\lambda = 2.0$)
- 最長緩和の長時間化
- ANM よりも高弾性率



ランダムネットワークの絡み合い解析

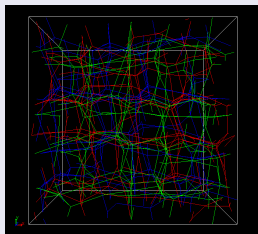
N48 のネットワークの PPA

- スtrand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

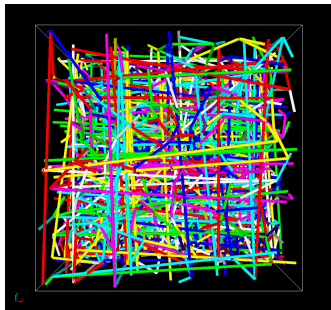
- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA



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

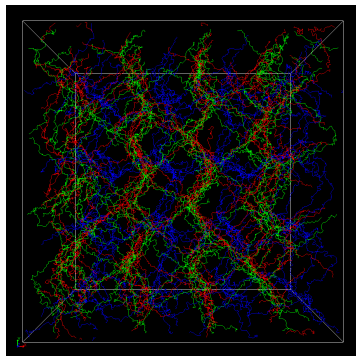
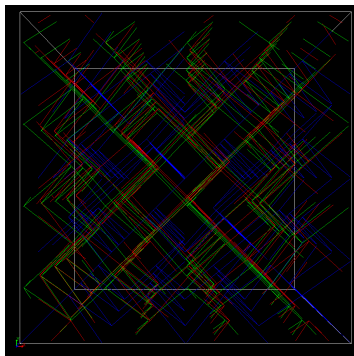
- 絡み合いを可視化するアルゴリズム^a

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

絡み合いを低減したネットワーク

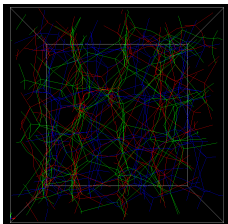
NPT 計算での初期構造の緩和

- 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。

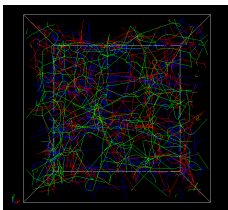


絡み合いを低減したネットワーク

- 4-Chain-NPT

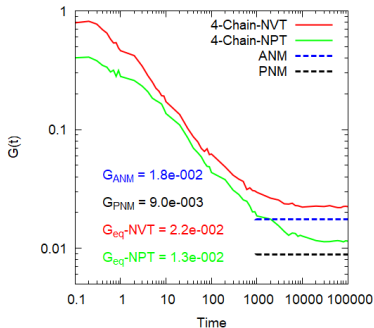


- 4-Chain-NVT

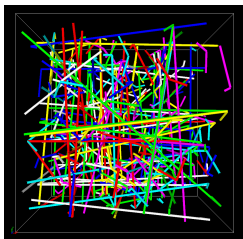
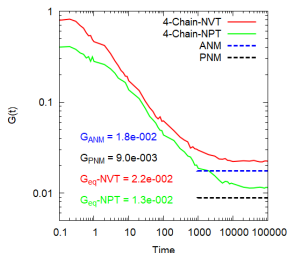


応力緩和関数 $G(t)$

- ステップ変形 ($\lambda = 2.0$)
- 弾性率が 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

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, $\hat{F}(1/\lambda) = \sigma/(\lambda - 1/\lambda^2)$. We find a simple expression for the Mooney stress, $\hat{F}(1/\lambda) = G_c + G_e/(0.74\lambda + 0.61\lambda^{-1/2} - 0.35)$, 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、増淵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のですが、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trand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ずれて、寄与の因子が $4/7$ よりも増加？

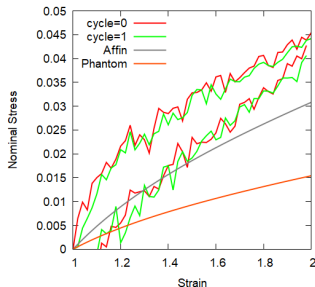
	NPT	NVT
Chains	768	
ν	0.018	
$G_c = \nu \times (1 - 2/4)$	0.009	
Entanglements	278	800
Entangled Chains	249	557
L	$278/768=0.36$	$800/768=1.04$
$G_e = 4/7 \times \nu \times L$	0.004	0.011
$G_{calcd.} = G_c + G_e$	0.013	0.020
$G_{measd.}$	0.013	0.022

ヒステリシスの検討

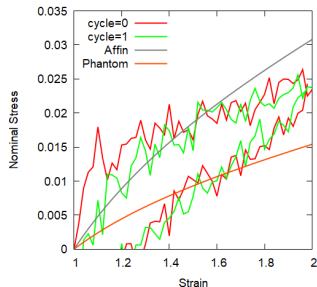
計算条件

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

● 4-Chain-NVT



● 4-Chain-NPT



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