

# 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

October 21, 2021

## 1 はじめに

- 本研究の目標とアプローチ
- 本発表の内容

## 2 KG 鎖でのシミュレーション結果

- ランダムネットワーク作成のアルゴリズム
- 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 CO<sub>2</sub> 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）

# 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

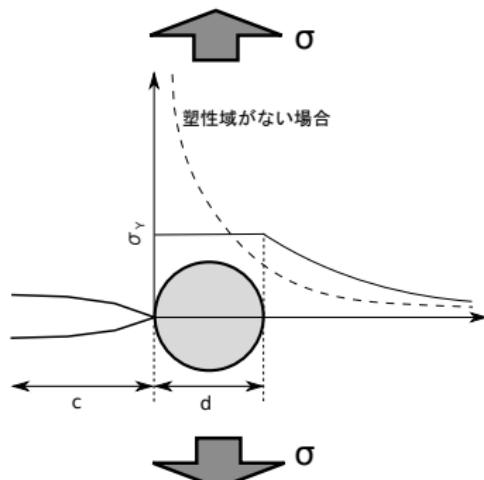
## 破壊工学の観点から（微視的）

- クラック先端の応力集中  
応力拡大係数  $K_I$  で評価

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

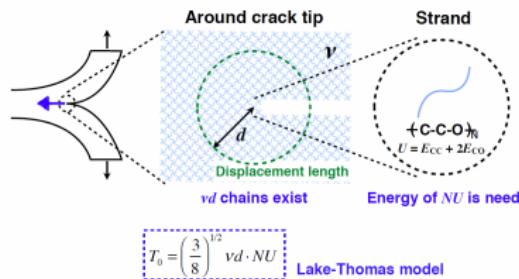
- クラック進展の抑制  
⇒ 先端での局所降伏  
降伏応力  $\sigma_Y$  に反比例

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



# 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

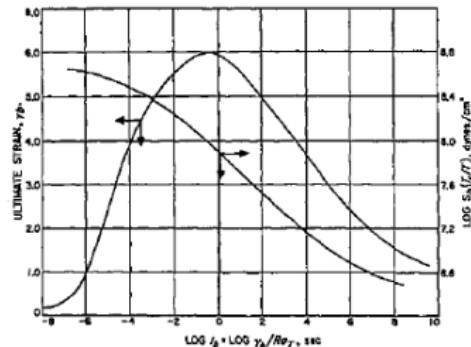


Fig. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_b$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

## ゴムの引き裂きエネルギー

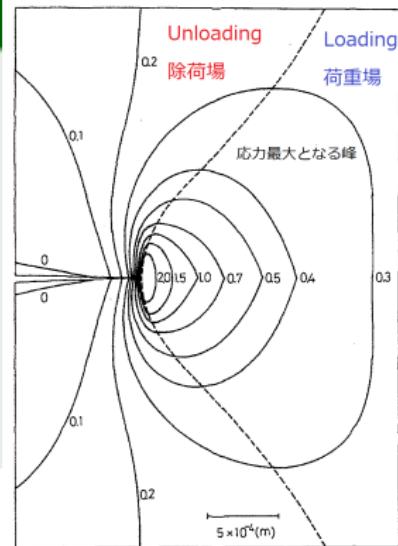
$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_0 \Phi(\dot{c}, T, \epsilon_0)$$

# 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、 $\Phi$  を求めている。

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

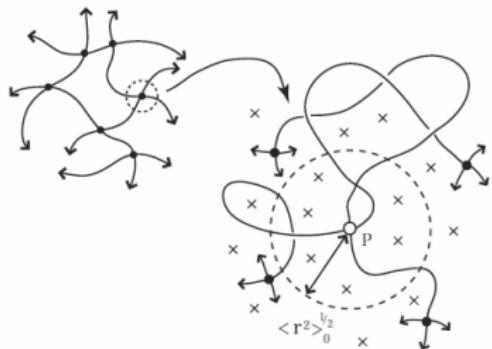


## クラック先端での力学的ヒステリシス

ミクロな緩和現象がマクロな耐久性向上と繋がる。

# 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）

$$G = \nu k_B T$$

$\nu$  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。

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

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

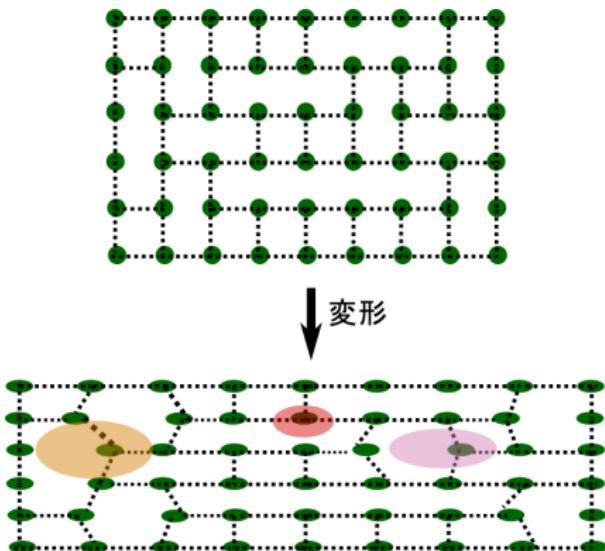
$f$  は架橋点の分岐数

# 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 KG 鎖でのシミュレーション結果

- ランダムネットワーク作成のアルゴリズム
- 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

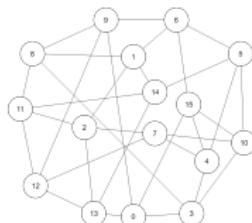
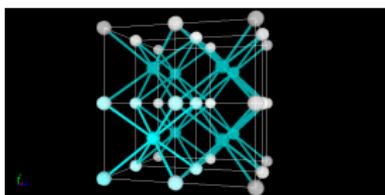
### ① 初期構造の作成

- 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

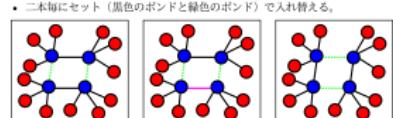
### ② トポロジー空間でランダム性の導入

- 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



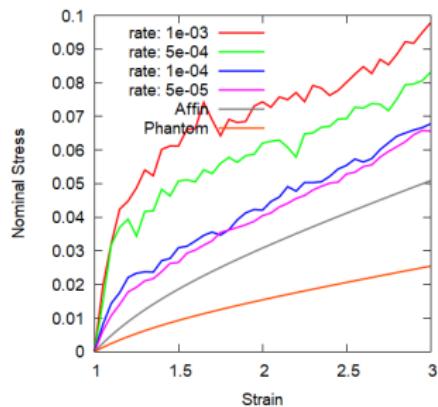
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択 : 真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを握る。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) に入れ替える。



# 四分岐ネットワークの力学応答

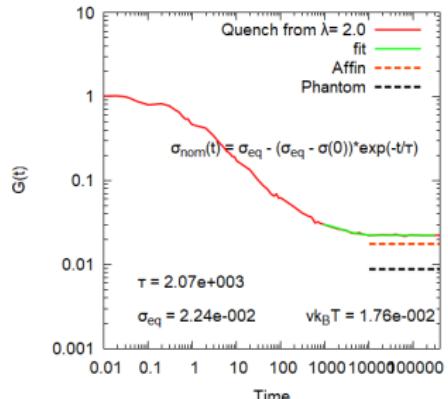
## 一軸伸張結果

- 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

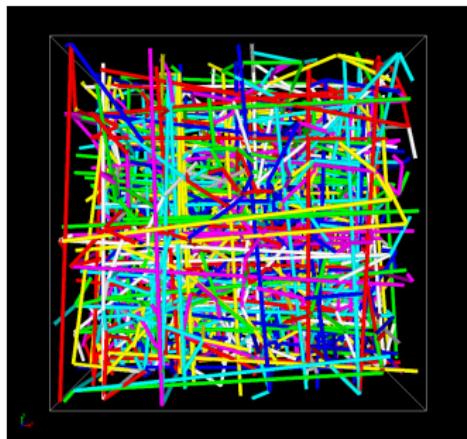


## 応力緩和関数 $G(t)$

- 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

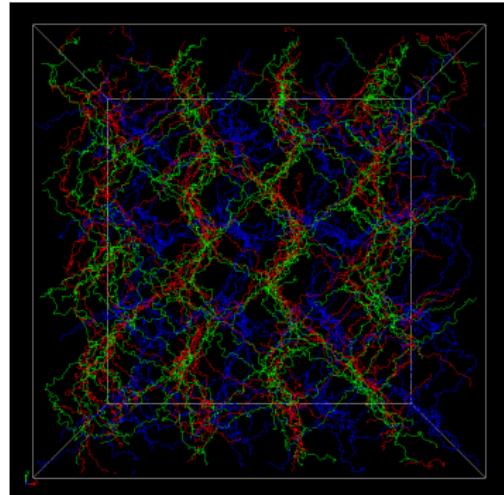
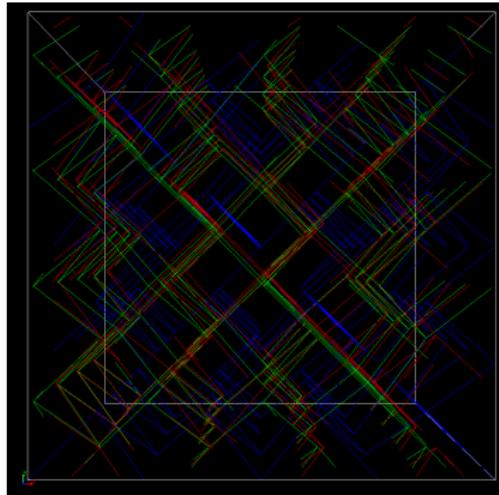
- 絡み合いを可視化するアルゴリズム<sup>a</sup>

<sup>a</sup>M. Kröger, Comput. Phys. Commun. 168, 209 (2005)

# 絡み合いを低減したネットワーク

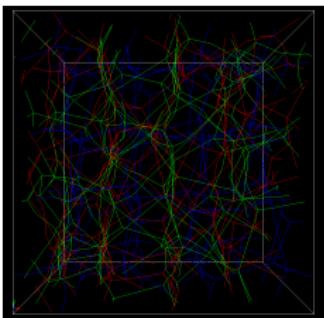
## NPT 計算での初期構造の緩和

- **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。

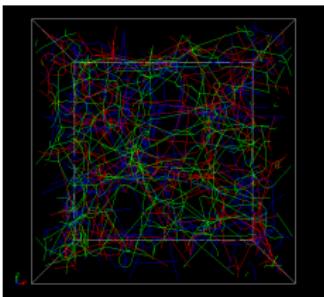


# 絡み合いを低減したネットワーク

- 4-Chain-NPT

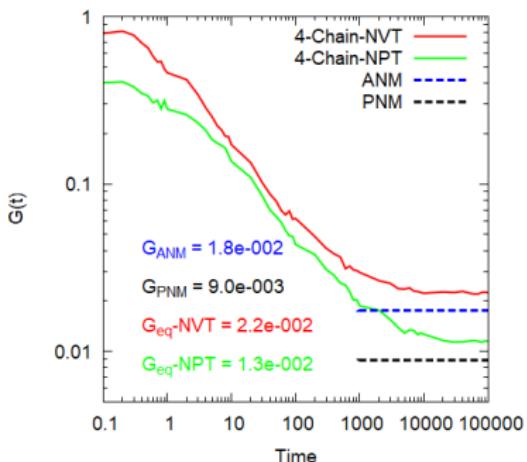


- 4-Chain-NVT



## 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

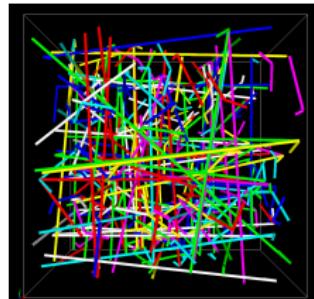


# 絡み合いの効果について

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  $\nu$  is the number density of network chains,  
and  $L$  is the number of slip-links per network chain



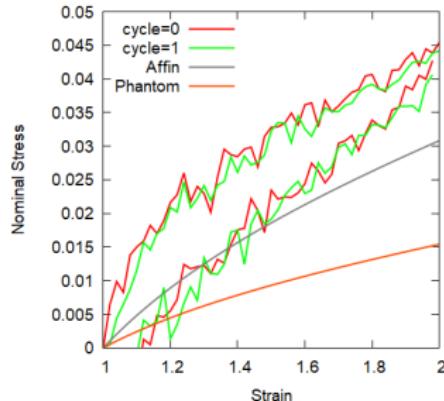
Z1-code for NPT

	NPT	NVT
Chains	768	
$\nu$	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

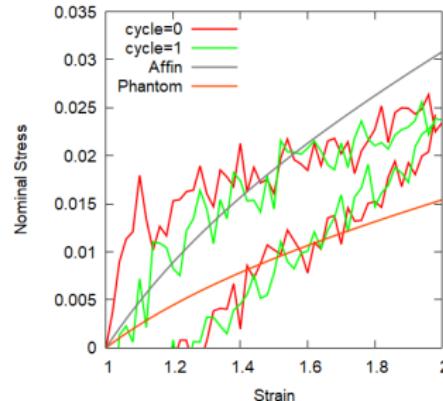
# ヒステリシスの検討

## 計算条件

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

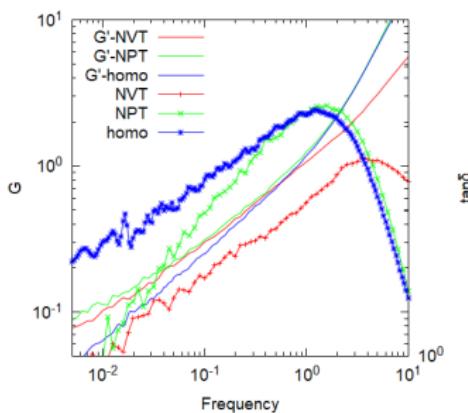


- 4-Chain-NPT



# 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

### ③ ランダムネットワークの作成

- ランダムネットワークの作成

### ④ 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
- ファントムネットワークの振る舞い

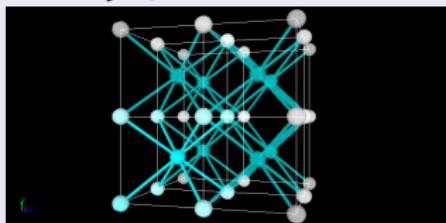
### ⑤ これまでの検討結果

- 初期構造の緩和

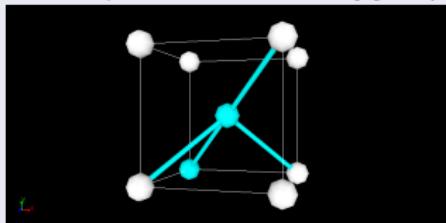
# トポロジーモデルへの変換

## 実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$  個の  
ユニットセル

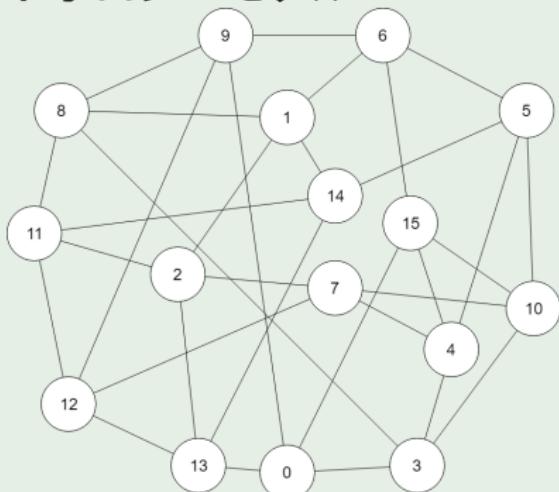


- ユニットセルから除去



## 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



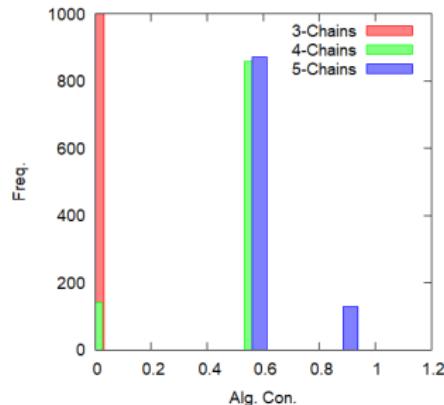
# それぞれの分岐数での初期構造

## 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

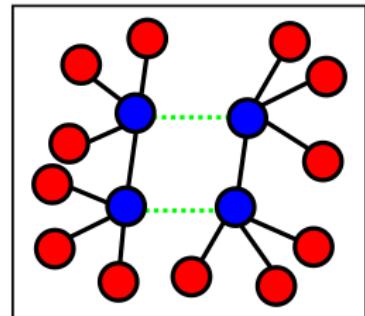
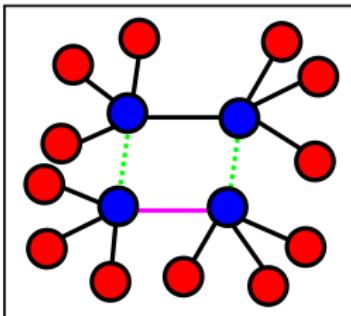
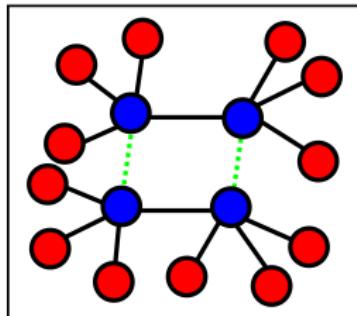
分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

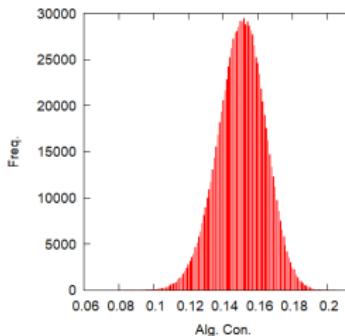
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド（8-Chain のときに存在）
- 任意のボンド（ピンクのボンド）を一つ選択：真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット（黒色のボンドと緑色のボンド）で入れ替える。



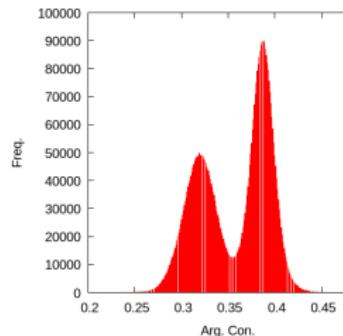
# 代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

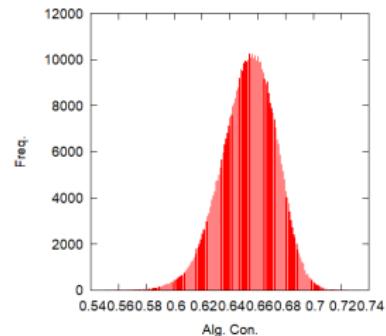
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
- 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性  
サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



4-Chain Model



5-Chain Model

③ ランダムネットワークの作成

- ランダムネットワークの作成

④ 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
- ファントムネットワークの振る舞い

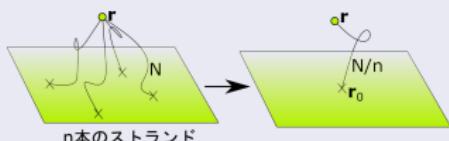
⑤ これまでの検討結果

- 初期構造の緩和

# 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

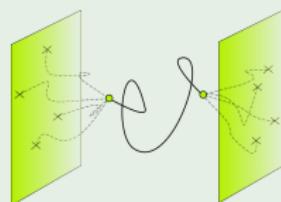


## 内部の鎖が受ける変形

- 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、

$$U = \frac{k}{2} \sum_{\langle nm \rangle} R_{nm}^2$$

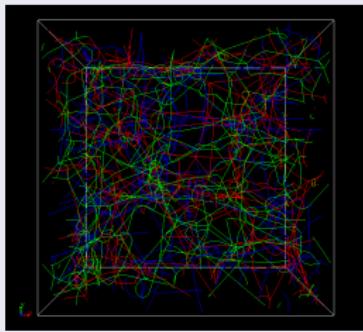
- これは、自然長で決まる定数項と、ゆらぎに起因した第二項に分割でき、その和で以下となる。

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

# ランダムネットワークの絡み合い解析

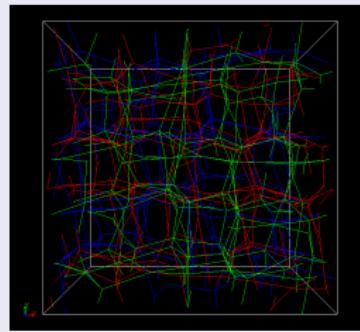
## N48 のネットワークの PPA

- 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

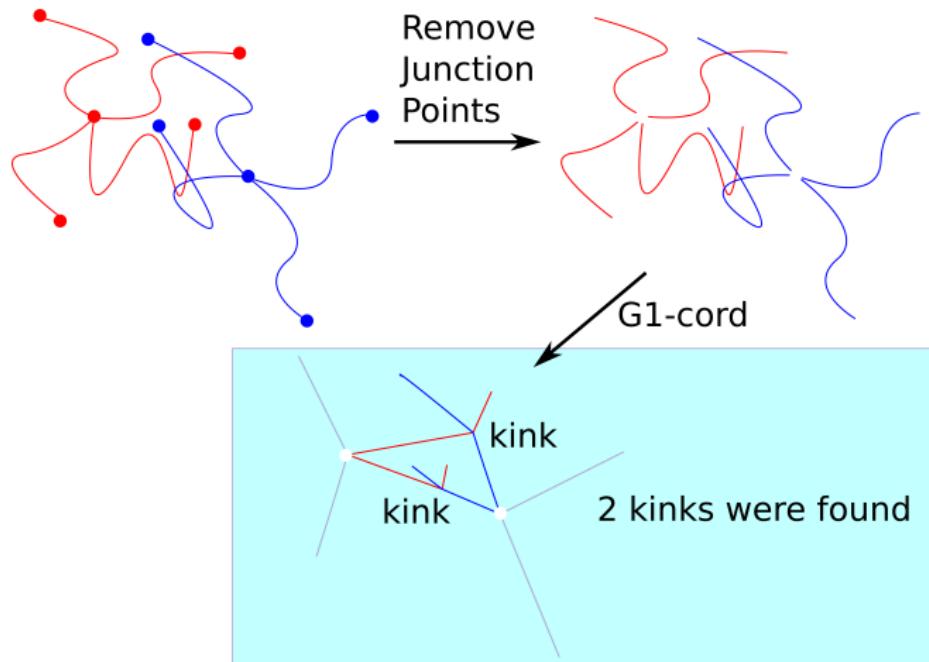
- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA



PPA: Primitive Path Analysis<sup>a</sup>

<sup>a</sup>S. K. Sukumaran, et al., J. of Polym. Sci., Part B, 43, 917 (2005)

# ネットワーク構造での G1-cord

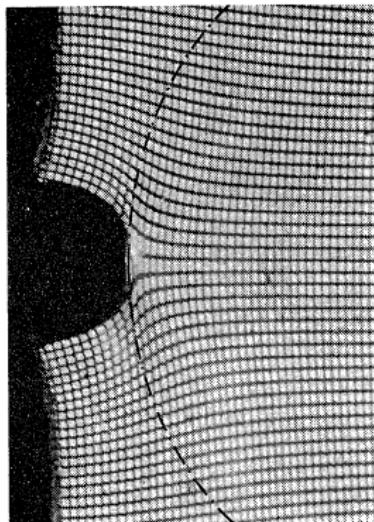


# ゴムの破壊と粘弾性

## 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

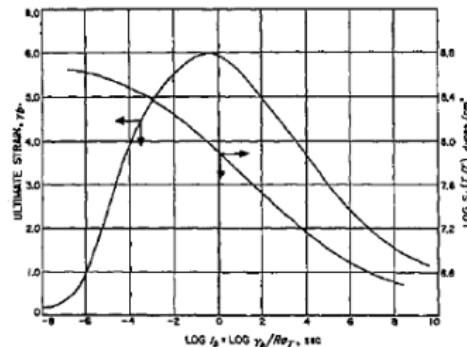


FIG. 1. Ultimate properties of an SBR rubber measured at different strain rates and temperatures. Data plotted against the logarithm of the time to break ( $t_0$ ) reduced to  $-10^\circ\text{C}$ . (Data from work cited in footnote 1.)

# SBRでの伸びきり効果

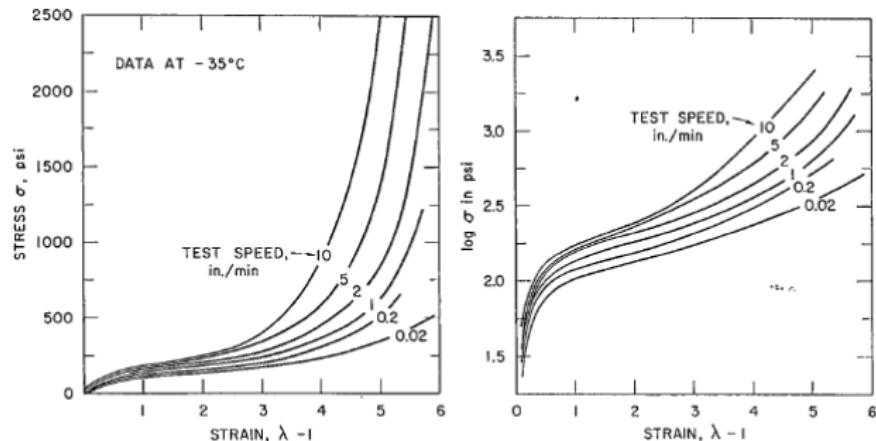


Fig. 3. Stress-strain curves at  $-35^{\circ}\text{C}$  and at various extension rates.

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？

### ③ ランダムネットワークの作成

- ランダムネットワークの作成

### ④ 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
- ファントムネットワークの振る舞い

### ⑤ これまでの検討結果

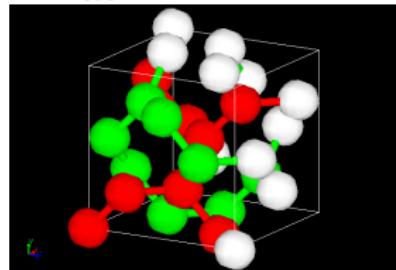
- 初期構造の緩和

# 規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

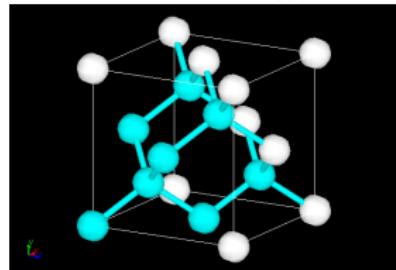
## ストランド長一定の規則構造

- 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

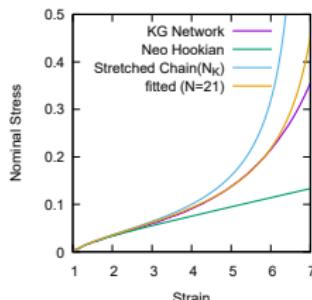


# 規則ネットワーク構造での検討結果

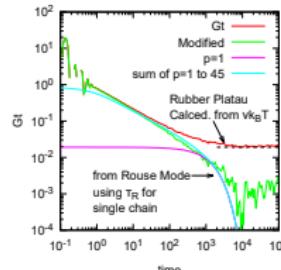
## 規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

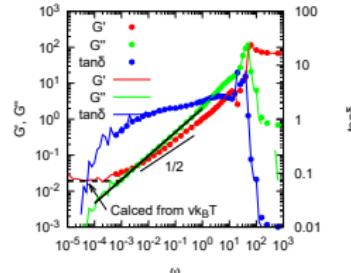
### 一軸伸長結果



### 応力緩和挙動



### 粘弾性スペクトル

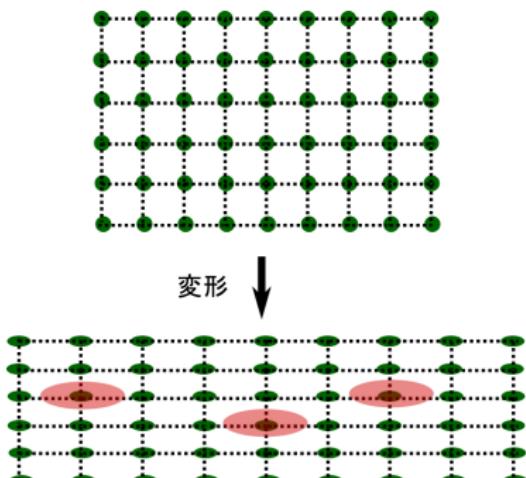


# 規則構造でのアフィン性

## 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



# 初期構造の緩和

## KG鎖をストランドとするネットワーク

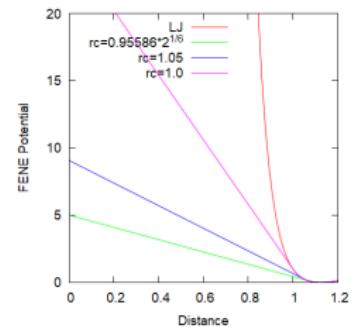
- KG鎖は「非素抜け」なので、**初期構造の緩和が重要。**

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

## 初期構造の緩和

- Auhl 等の方法<sup>a</sup>に従い、
  - force-capped-LJ ポテンシャル
  - Slow Push Off で初期構造を緩和

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



- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け ⇒ 絡み合い

<sup>a</sup>R. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)