

# 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 補足資料

佐々木裕

東亜合成

October 21, 2021

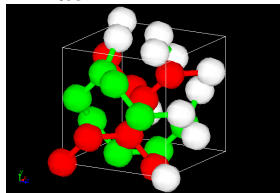
- ① これまでの検討結果
  - 規則ネットワークでの検討
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
  - ファントムネットワークの理論
- ② ランダムネットワークの作成
  - ランダムネットワークの作成
  - ネットワークのトポロジー
  - 初期構造の緩和
- ③ その他
  - 絡み合いの評価
  - ゴムの破断について
  - 補足のデータ

# 規則ネットワーク構造 MD シミュレーション

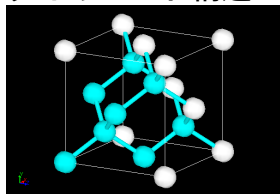
## ストランド長一定の規則構造

- 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

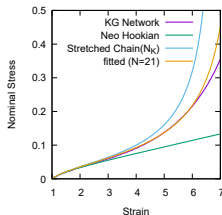


# 規則ネットワーク構造での検討結果

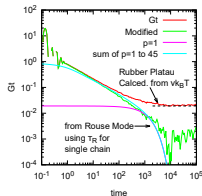
## 規則ネットワーク構造の振る舞い

- 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

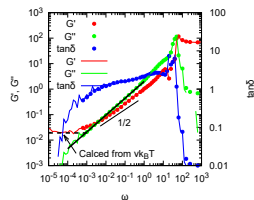
### 一軸伸長結果



### 応力緩和挙動



### 粘弾性スペクトル

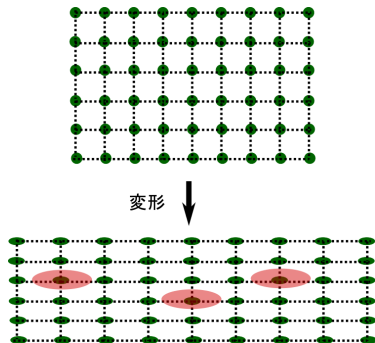


# 規則構造でのアフィン性

## 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



緩和モードも単純

# 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
  - ゆらぎの異方性が少ないためか？

## ランダムネットワークの検討

- ゆらぎの異方性を多様化したい
  - ネットワーク構造の連結性にランダム性を導入
- 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？

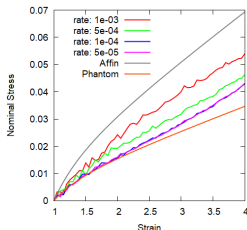
# 「す抜け鎖」の力学応答

## 「す抜け鎖」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

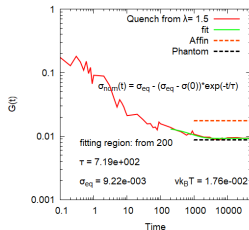
### 一軸伸張結果

- 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

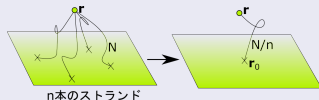
- 高速伸長： $\dot{\gamma} = 1e^{-3}$
- 変位： $\lambda = 1.5$



# 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

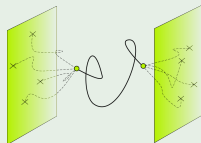


## 内部の鎖が受ける変形

- 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、

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

$$\begin{cases} \xi_{\infty} = 1 - \frac{2}{f} & \text{System} \sim \infty \\ \xi_s = \frac{f-1}{f+1} & \text{Small Limit} \end{cases}$$





# ファントム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。

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

# ファントムネットワークのゆらぎ

## アンサンブル平均の二つの表式

$$\begin{cases} \langle U \rangle = N_{strands} \frac{k}{2} \langle \Delta R^2 \rangle \\ \langle U \rangle = 3(N_{nodes} - 1) \frac{1}{2} k_B T \end{cases}$$

なお、第二式は等分配側より導出した。

## ファントムネットワークでのゆらぎ

- 架橋点数  $N_{nodes}$ 、架橋点官能基数  $f$  とすれば、

$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{3k_B T}{k} \frac{2}{f} \left( 1 - \frac{1}{N_{nodes}} \right)$$

- 適切な条件で、ストランドの自然長  $R_0$  を用いて、

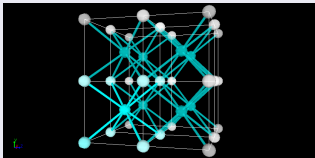
$$\langle \Delta R^2 \rangle = \frac{2}{f} R_0^2$$

- ① これまでの検討結果
  - 規則ネットワークでの検討
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
  - ファントムネットワークの理論
- ② 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
  - ネットワークのトポロジー
  - 初期構造の緩和
- ③ その他
  - 絡み合いの評価
  - ゴムの破断について
  - 補足のデータ

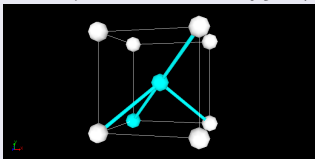
# トポロジーモデルへの変換

## 実空間での初期構造

- $2 \times 2 \times 2$  個の  
ユニットセル

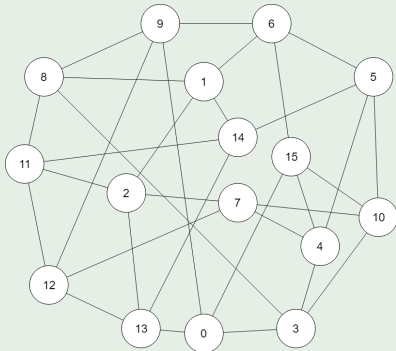


- ユニットセルから除去



## 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



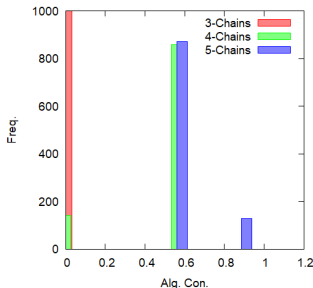
# それぞれの分岐数での初期構造

## 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**

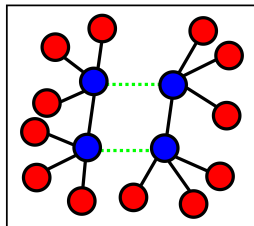
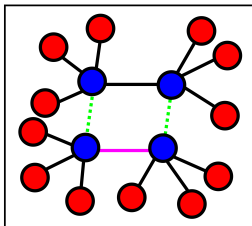
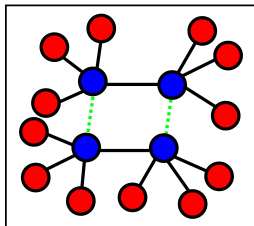
## 分岐数： 3, 4, 5 分岐

- 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

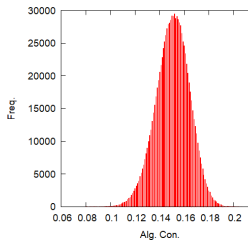
- 初期状態は、黒色のボンドと潜在的な緑色のボンド (8-Chain のときに存在)
- 任意のボンド (ピンクのボンド) を一つ選択 : 真ん中の状態
- そのボンドを含んだ平行四辺形のトポロジーを探す。
- 二本毎にセット (黒色のボンドと緑色のボンド) で入れ替える。



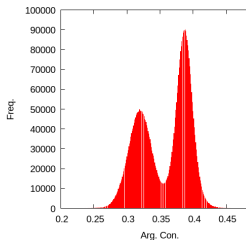
# 代数的連結性の分布関数

サンプリング数の増加 (> 1000,000 times)

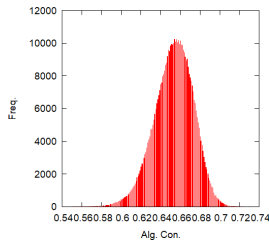
- 3, 5 分岐トポロジーモデルは、単峰性に
  - 4 分岐のトポロジーモデルでは、二峰性
- サンプリング数を増やすと若干変化



3-Chain Model



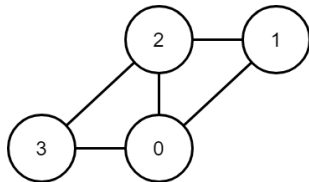
4-Chain Model



5-Chain Model

## ネットワークの分岐数の処理

以下のようにノード番号を付与したネットワークを考えると、



隣接行列、および、次数行列は、

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, D = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

となる。



# ラプラシアン行列

ラプラシアン行列は、隣接行列  $A$  と次数行列  $D$  により以下のように定義される。

$$L \equiv D - A$$

4つのノードからなるネットワークの例であれば、

$$L = \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 3 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

となり、非負の固有値。

グラフが非連結であるとき、連結した成分ごとにブロック対角化できるので、固有値 0 の重複数がグラフの連結成分ブロックの総数となる。

## 「代数的連結性」

「グラフが連結である場合、ラプラシアン行列の固有値 0 の重複数は 1」となる。固有値を昇順にみた時、0 に次ぐ二番目の固有値がグラフの連結性の強さを示す指標となり、「代数的連結性」と呼ばれる。

# 初期構造の緩和

## KG 鎖をストランドとするネットワーク

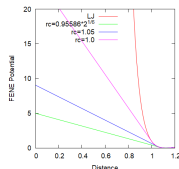
- KG 鎖は「非素抜け」なので、初期構造の緩和が重要。

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

## 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

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



- force-capped-LJ Pot.
- 素抜け⇒絡み合い

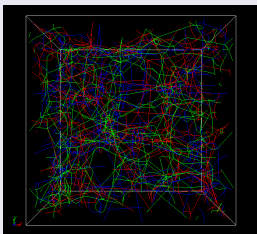
R. Auhl et al. J. of Chem. Phys., 119, 12718 (2003)

- ① これまでの検討結果
  - 規則ネットワークでの検討
  - 「す抜け鎖」のシミュレーション結果
  - ファントムネットワークの理論
- ② 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
  - ネットワークのトポロジー
  - 初期構造の緩和
- ③ その他
  - 絡み合いの評価
  - ゴムの破断について
  - 補足のデータ

# ランダムネットワークの絡み合い解析

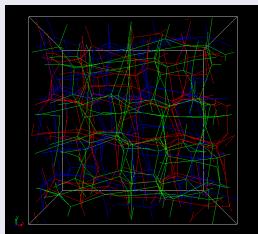
## N48 のネットワークの PPA

- 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

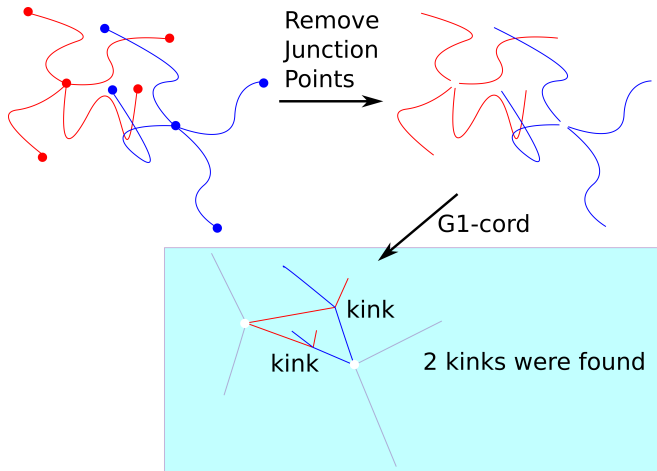
- 全ての非結合ポテンシャルを無効
- す抜けに設定した PPA



PPA: Primitive Path Analysis<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



# SBRでの伸びきり効果

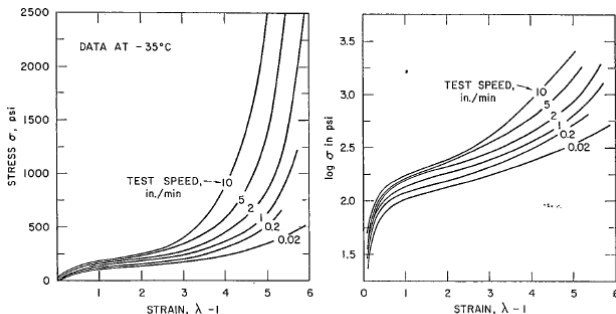


Fig. 3. Stress-strain curves at  $-35^{\circ}\text{C}$  and at various extension rates.

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？

# ヒステリシスと破断エネルギーとの関係

## ヒステリシス ( $H$ ) と破断エネルギー ( $U_B$ ) との関係

$$U_B = 3.9H^{2/3}$$

for SBR over a temperature range of  $-40$  to  $144^\circ\text{C}$

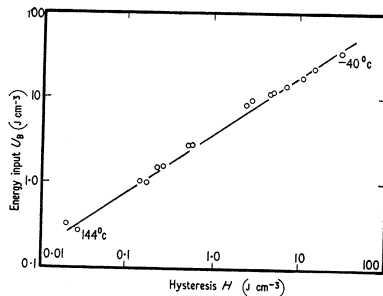
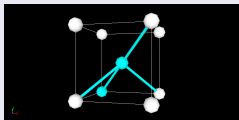


Fig. 1.—Energy input at break  $U_B$  against hysteresis  $H$  at break for SBR gum vulcanizates over a temperature range of  $-40$  to  $144^\circ\text{C}$ .

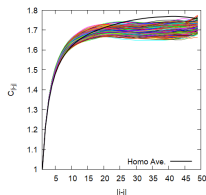
# 四分岐ネットワークの平衡構造 (NVT)

## 四分岐ネットワークの作成

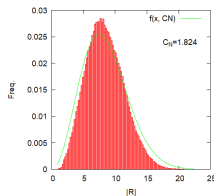
- スtrandの末端間距離がホモポリマーと同等となるように、
- セグメント数  $N=48$  のストランドを選択し、
- 多重度を 3 とした四分岐ネットワークを作成。



- 鎖に沿ったセグメント間距離のトラジェクトリ



- 末端間距離の分布関数

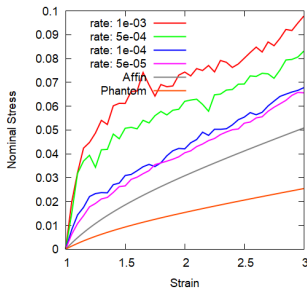




# 四分岐ネットワークの力学応答

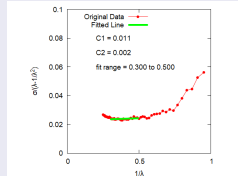
## 一軸伸張結果

- 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

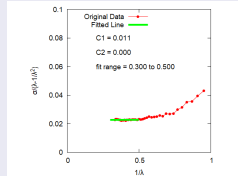


## Moony-Rivlin Plot

- Shear Rate = 1e-4



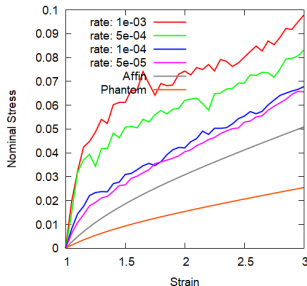
- Shear Rate = 5e-5



# 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

