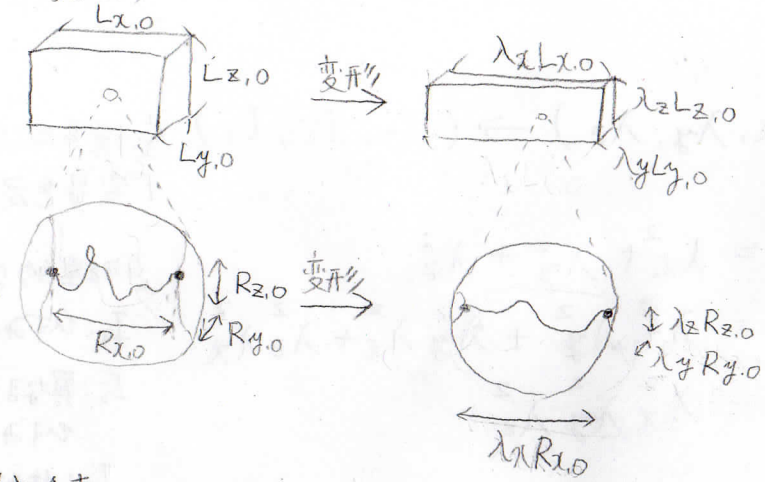


高分子ネットワークのモデル

☆アフィン変形

網目鎖の変形量が試料全体の变形量と相似になる変形



体積一定のとき $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ $\frac{L_1 + L_2 - 2}{L_0} \neq \frac{L_2 - 1}{L_0}$

引張りひずみ $\epsilon_c = \frac{L - L_0}{L_0} = \lambda - 1$ 加減性なし

ランキンひずみ $\epsilon = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \lambda$ 加減性あり

$$\epsilon = \ln(1 + \epsilon_c)$$

ポアソン比 $\mu = -\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}$ ϵ_{\perp} < 垂直方向のランキンひずみ
 ϵ_{\parallel} < 伸長方向のランキンひずみ

等方的な試料をx軸方向の伸長で $\lambda_y = \lambda_z$

体積一定のとき, $\mu = -\frac{\ln(\sqrt{\lambda})}{\ln \lambda} = 0.5$

-1 < μ < 0.5 の範囲をとるが、負の値をとる試料は珍しい。

☆エントロピー弾性

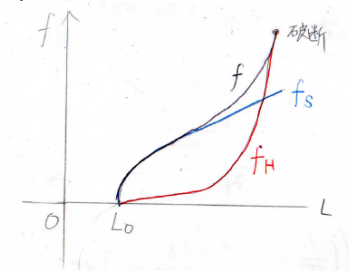
$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial L}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial L}\right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P}$$

$$= f_H + f_S$$

一般的なゴム $f_S/f > 0.8$

第一近似を使うことも多い

$$f_H = 0, f_S = cT \quad (c = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,P} = \text{一定と仮定})$$



エントロピーの伸長比依存性は?

三次元カウス鎖の|R|の分布 P(R)

$$P(R) = \left(\frac{3}{2\pi N b_s^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2 N b_s^2}\right)$$

b_s : セグメント長
 N : セグメント数

とりうる微視的状態の数 W(R)

$$W(R) = C' P(R), \quad C' \text{ は定数}$$

(特定のRについてのコンフォメーションを考慮)

エントロピー S(R)

$$S(R) = k_B \ln W(R)$$

$$= -\frac{3}{2} k_B \frac{R^2}{N b_s^2} + k_B \ln \left[C' \left(\frac{3}{2\pi N b_s^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$= -\frac{3}{2} \frac{k_B}{N b_s^2} (\lambda_x^2 R_{x,0}^2 + \lambda_y^2 R_{y,0}^2 + \lambda_z^2 R_{z,0}^2) + C''$$

等方的な試料のため, $R_{x,0}^2 = R_{y,0}^2 = R_{z,0}^2 = \frac{1}{3} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{3} N b_s^2$

$$S(R) = -\frac{k_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2) + C''$$

体積一定のとき, $\lambda_x = \lambda$ とすると, $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$

$$S(R) = -\frac{k_B}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) + C''$$

$\lambda=1$ のとき、 $S_0' = -\frac{3}{2}k_B + C''$, $C'' = S_0 + \frac{3}{2}k_B$

$$S(R) = -\frac{k_B}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + S_0'$$

全体のエントロピーは、網目鎖の本数に比例

$$S(R) = -\frac{\nu V k_B}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + S_0 \quad (\nu: \text{網目鎖の数密度})$$

$f = f_s$ とすると、

$$\begin{aligned} f &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial L_x} \right)_{T,P} \\ &= -\frac{T}{L_{x,0}} \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,P} \\ &= \frac{\nu V k_B T}{L_{x,0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \end{aligned}$$

f_s を変形前の断面積 $L_{y,0} L_{z,0}$ で割ると、

$$\begin{aligned} \sigma_{nom} &= \frac{f}{L_{y,0} L_{z,0}} \\ &= \nu k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \end{aligned}$$

σ_{nom} のことを公称応力という。

f を変形中の断面積 $L_y L_z$ で割った応力は真応力という。

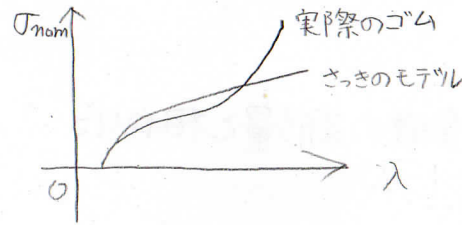
$$\begin{aligned} \sigma_{true} &= \frac{f}{L_y L_z} \\ &= \nu k_B T \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \end{aligned}$$

弾性率 $G = \nu k_B T = \frac{\rho R T}{M_c}$

ヤング率 $E = \left. \frac{\partial \sigma_{true}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 3G$

ρ : 試料の密度
 M_c : 網目鎖の平均モル質量
 R : 気体定数

★ 高分子ネットワークモデル



$\lambda \gg 1$ のとき、 $\lambda^{-1} \approx 0$

$\sigma_{nom} \propto \lambda$

伸びきりを表現できない

中間領域では、結果が下になる

$(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z) \rightarrow (I_1, I_2, I_3)$ 座標系に依存しない不変量を定義

$$I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$$

物理的な意味

$$I_2 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2$$

I_1 : 伸びの総量

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2$$

I_2 : 異なる軸方向の伸び間の相関

I_3 : 体積変化

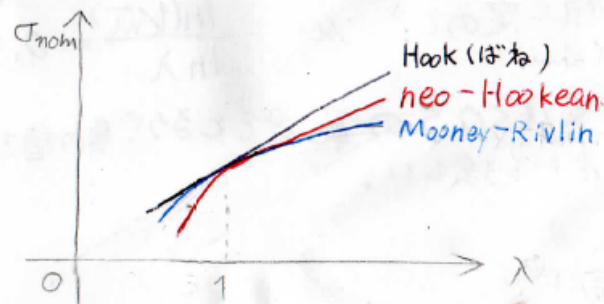
単位体積あたりの自由エネルギー F とすると、体積一定のとき、

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

C_1 以外すべて 0 の材料を neo-Hookean 固体と呼ぶ。

$$C_1 = G/2$$

C_1 と C_2 以外すべて 0 の材料を Mooney-Rivlin 固体という。



伸びきを考慮するためには、より高次の項も無視できなくなる。

ひずみの最大量を導入することでも伸びきは表現できる。

Gent モデル

$$\frac{\Delta F}{V} = -\frac{G(I_m - 3)}{2} \ln\left(1 - \frac{I_1 - 3}{I_m - 3}\right)$$

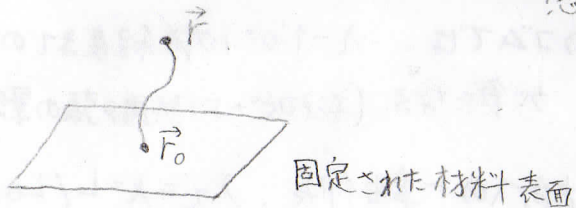
I_m : I_1 の上限

$I_m \rightarrow \infty$ のとき $\ln(1-x) \approx -x$

$$\frac{\Delta F}{V} \approx \frac{G}{2} (I_1 - 3) \quad \text{neo-Hookean}$$

★ フォントネットワークモデル

架橋点の座標の熱的なゆらぎを考慮



$$P(\vec{r}) \propto \exp\left[-\frac{3(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{2Nbs^2}\right]$$

複数の鎖が材料表面のある点 \vec{r}_i に結合し、同一の架橋点 \vec{r} に繋がっていたとき、

n : 鎖の本数

$$P(\vec{r}, n) \propto \exp\left[-\frac{3}{2Nbs^2} \sum_{i=1}^n (\vec{r}-\vec{r}_i)^2\right]$$

材料表面の結合点の平均的な位置 $\langle \vec{r}_0 \rangle$

$$\langle \vec{r}_0 \rangle = \frac{1}{n} \sum \vec{r}_i$$

材料表面から見て、架橋点が十分に遠いとき、

$$|\vec{r} - \langle \vec{r}_0 \rangle| \gg |\vec{r}_i - \langle \vec{r}_0 \rangle|$$

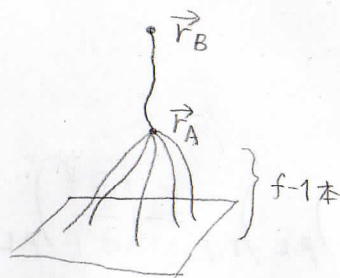
$$\sum_{i=1}^n (\vec{r} - \vec{r}_i)^2 \approx n(\vec{r} - \langle \vec{r}_0 \rangle)^2$$

平均場近似
個々の位置については考えない

$$P(\vec{r}) \propto \exp\left[-\frac{3(\vec{r} - \langle \vec{r}_0 \rangle)^2}{2(N/n)bs^2}\right]$$

セグメント数 N/n の鎖 1本の式に等しい

分岐数 f とすると、



架橋点 A に繋がれた仮想的な鎖体のセグメント数 $N/(f-1)$

架橋点 B については、

$$\frac{1}{f-1} \left(N + \frac{N}{f-1}\right) = N \left[\frac{1}{f-1} + \frac{1}{(f-1)^2}\right]$$

材料表面から十分に離れた架橋点に繋がれた仮想的な鎖 1本のセグメント数は、

$$N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(f-1)^n} = N \frac{f-1}{1 - \frac{1}{f-1}} = \frac{N}{f-2}$$

両端が固定されている仮想的な鎖体のセグメント数は、

$$N + \frac{2N}{f-2} = \frac{Nf}{f-2}$$

$$S(R) - S_0 = -\frac{3}{2} k_B \frac{R^2}{Nbs^2} \left(1 - \frac{2}{f}\right) (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2 - R_0^2)$$

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

フォントネットワークも低い

