

## 粗視化分子動力学シミュレーションによる結晶性高分子の摩擦の解析

Analysis of Friction in Crystalline Polymers by Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation

兵県大院(学) \*端山 昌樹 東京大(非) 樋口祐次 兵県大院(正) 鶴津仁志

Masaki Hayama\*, Yuji Higuchi\*\*, Hitoshi Washizu\*

\*University of Hyogo, \*\* The University of Tokyo

### 1. はじめに

高分子材料は、軽量・高機能の摺動部材であり、環境対応や分子設計の観点から今後の発展が期待されている。今後の持続可能な社会において、高分子の摩擦摩耗などによる破壊挙動を理解することは大変重要であり、材料の軽量化、高強度化により新たな機械要素の開発に繋がる。

高分子材料は同一の素材であっても複数の相が材料内に存在する場合があり、アモルファスだけで構成されたアモルファス高分子、アモルファス層と結晶層が交互に積層した結晶性高分子に分けられる。機能性あるいは構造材料としての高分子の研究は進んでいるが、摩擦や破壊プロセスのような力学特性においてナノスケールの解析は進んでいなかった<sup>1)</sup>。その解析を行うために分子シミュレーションが活用され、アモルファス高分子を中心に解析が行われてきた<sup>2)</sup>。結晶性高分子については複雑な構造であることから、そもそも初期構造の構築が容易ではないため、研究が困難であった。しかし近年、結晶性高分子のラメラ構造が作成可能となり、結晶性高分子のポリエチレンの破壊挙動について報告されている<sup>3)</sup>。

本研究ではトライボロジー解析に至っていない結晶性高分子であるポリエチレンの粗視化分子動力学シミュレーションによる摩擦特性の解析を行う。材料としては一般的な結晶性高分子としてポリエチレンを用いる。

### 2. シミュレーション手法

高分子の分子シミュレーションを全原子レベルで実施すると、粒子数が膨大になり、動摩擦係数を得るためにダイナミクスの計算には大変時間がかかる。そこで、粒子数を減らし計算時間短縮するため分子モデルの粗視化を行う。本研究では、粒子モデルはポリエチレン(CH<sub>2</sub>)を粗視化粒子とみなした United Atom(UA)モデルによる粗視化分子動力学を行う。粗視化粒子間の相互作用は以下の Lennard-Jones(LJ)相互作用で表す。

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (1)$$

ここで、 $r$  は高分子セグメント間距離、 $\epsilon$  は相互作用の強さのパラメータ、 $\sigma$  は相互作用の単位の長さ、 $r_c$  はカットオフ距離を表す。

粗視化粒子間の結合は以下の式で表す。

$$E_{bond}(d) = \frac{1}{2}k_d(d - d_0)^2 \quad (2)$$

粒子間の結合角相互作用は以下の式を表す。

$$E_{angle}(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

二面角の相互作用は以下の式を表す。

$$E_{dihedral}(\phi) = \frac{1}{2}k_\phi[1 - \cos 3\phi] \quad (4)$$

Table.1 Potential energy parameter

parameter	Value	Unit
$d_0$	0.153	nm
$\theta_0$	1.2310	rad
$k_d$	70000	kcal/nm <sup>2</sup> · mol
$k_\theta$	100	kcal/rad <sup>2</sup> · mol
$k_\phi$	2.0	kcal/mol
$\epsilon_{PP}$ $\epsilon_{MM}$	0.1984	kcal/mol
$\epsilon_{PM}$	1.984	kcal/mol
$\sigma$	3.6239	Å
$r_c(cutoff, PP MM)$	10.5	Å
$r_c(cutoff, PM)$	4.068	Å

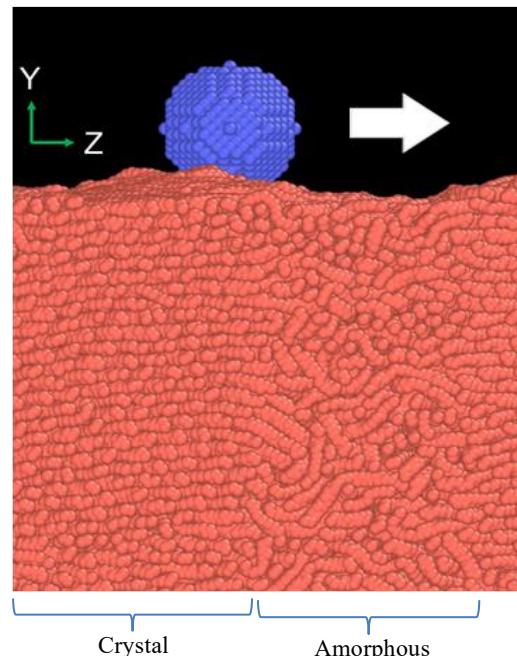


Fig. 1 Arrangement of macromolecules and metal spheres

各々の係数の値は以下の Table. 1 で取り扱う<sup>4)</sup>.

$d_0$ は平衡結合長,  $d$ は実結合長,  $\theta_0$ は平衡結合角,  $\theta$ は隣接する3つの原子間実結合角,  $\phi$ は4つの連続原子の二面角である。PPは高分子同士, PMは高分子と金属, MMは金属同士を表す。

高分子と金属球の摩擦のシミュレーションについて次に示す。初期構造は、粗視化ラメラモデルを使用した。Figure 1 のように、z 軸方向にアモルファス層と結晶層が連続するように結晶性高分子を配置し、その上に任意の金属球を配置し高分子の垂直方向の下部分の一部を固定した。高分子と金属球の相互作用は前述の LJ 相互作用(Table 1 の PM の値参照)を使用し、球を垂直方向に応力を加えながら平行方向に移動させ 300K の NVT 緩和計算を行い、高分子と金属球の摩擦を試みる。進行中金属球の応力を測定し、摩擦係数の導出を行う。速度や進行方向は逐次変更して行っている。

粗視化分子動力学シミュレーションには米国 Sandia 国立研究所で開発された LAMMPS (“Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator”<sup>5)</sup>を用いた。

### 3. 結果と考察

まず摩擦が働いているか確認するため z 方向に 250 m/s の速さ、y 方向に 0.04 kcal/mol·Å (2.78 pN)の応力を働くさせてシミュレーションを行う。

Figure 2 に球の z 方向の応力を示す。z 方向の球の応力に注目すると、特徴的な応力変化がみられる。最初 z 方向の応力が高いのは、高分子が安定する前に両者が接触したことによると考えられる。高分子構造が安定化してから、表面は粗さを有する。これは、アモルファス層は柔らかく、結晶層は固いためと考えられる。一定の周期で応力が増減していることが確認でき、100 ps ごとの周期で変化している。Figure 4 は時間とスナップショットの図である。応力が低下しているとき、金属球はアモルファス層に移行しており(Fig 4 の b) 210 ps), 応力が上昇しているとき金属球は結晶層に移行しているとき(Fig 4 の d) 240 ps)である。今回高分子のアモルファス層部分が凹んだ状態で安定化する。x 方向に動かせば、同じ領域を移動することができるため、その層での摩擦係数をとることができると考えられる。

垂直成分である y 方向の応力を Figure 3 に示す。こちらのほうも、周期性があることが確認できる。

### 4. まとめと今後の展望

高分子と金属球の摩擦シミュレーションを実施し、球の応力の変化から摩擦が発生していることが確認できた。

今後の展望として同一領域内ののみの摩擦や速度を落とした長時間の摩擦の実行、摩擦相手の材料の変更などさまざまな物性、条件で高分子との摩擦を行っていき、より細かな情報を提示する。

### 文献

- 1) 森田:摩擦に関わる高分子表面・界面の粗視化シミュレーション, トライボロジスト, 58, 9 (2013) 634.
- 2) K. Yashiro, A. Furuta & Y. Tomita: Nanoindentation on crystal/amorphous polyethylene: Molecular dynamics study, Computational Materials Science, 38, (2006) 136.
- 3) Y. Higuchi: Stress Transmitters at the Molecular Level in the Deformation and Fracture Processes of the Lamellar Structure of Polyethylene via Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations, Macromolecules, 52, (2019) 6201.
- 4) S. Fujiwara and T. Sato: Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects. J. Chem. Phys., 107, (1997) 613.
- 5) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, (1995) 1.

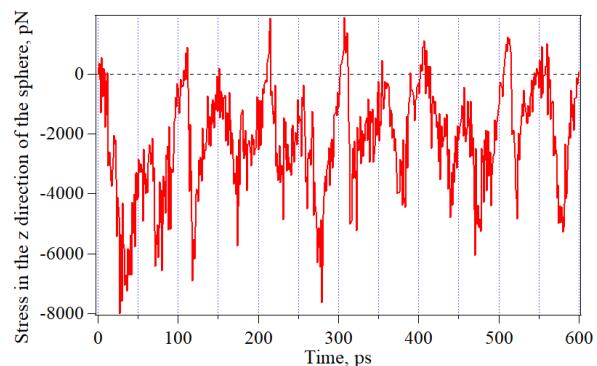


Fig. 2 Stress in the z direction of the sphere

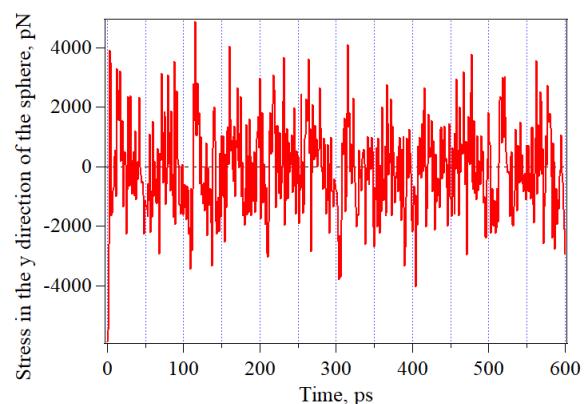


Fig. 3 Friction in the y direction of the sphere

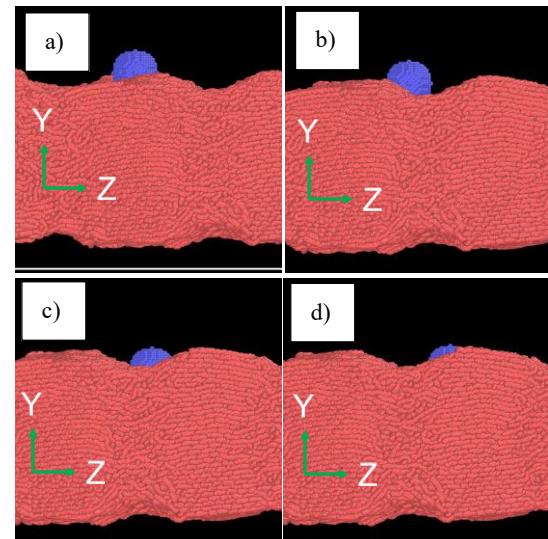


Fig. 4 Friction Simulation snapshot  
a) 190 ps b) 210 ps c) 220 ps d) 230 ps)