

粗視化分子動力学シミュレーションを用いたポリエチレンの摩擦プロセス Friction Process of Polyethylene by Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation

兵庫県・情報（院）*端山 昌樹 九大（非）樋口 祐次 兵庫県・情報（正）鷲津 仁志

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

*University of Hyogo, **Kyushu University

1. はじめに

高分子材料は、今後の発展が期待されている軽量かつ高機能な摺動部材である。摩擦・摩耗などによる破壊挙動を理解することで新たな機械要素の開発につながる。高分子材料にはアモルファス高分子、結晶性高分子があり、結晶性高分子は結晶層のみではなくアモルファス層も存在し、交互に積層した構造をとる。機能性あるいは構造材料としての高分子の研究はアモルファス高分子を中心に進んでいる。一方で、結晶性高分子は複雑な構造を持つことから、分子シミュレーションを用いた研究において初期構築が容易ではない。結晶層だけから構成される摩擦シミュレーション¹⁾など、ナノスケールの解析は限定的であった。近年、結晶性高分子のラメラ構造が作成可能になり、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²⁾。そこで本研究では、粗視化分子動力学シミュレーションを用いて、これまで扱うことのできなかったポリエチレンのラメラ構造の摩擦プロセスの解析を行う。

2. シミュレーション手法

高分子のシミュレーションを全原子レベルで実施すると、粒子数が膨大となり、動摩擦係数を得るための計算に時間がかかる。粒子数を減らし計算時間を短縮するために分子モデルの粗視化を行う。本研究では粒子モデルとしてポリエチレン(CH₂)を粗視化粒子とみなす 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。

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

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

高分子鎖の結合エネルギーは以下の式である。

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

高分子鎖の結合角相互作用は以下の式を用いる。

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

二面角の相互作用は以下の式を用いる。

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

各々の係数の値は以下の Table. 1 で取り扱う³⁾。PP は高分子同士、PM は高分子と金属、MM は金属同士を表す。

本研究では、金属粒子による高分子の摩擦シミュレーションを行う。金属粒子と高分子の配置を Fig. 1 に示す。青の粒子が金属粒子、赤の粒子が高分子の粒子である。z 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、y 方向上部に金属球を配置する。高分子が押し出されないように高分子の y 方向下部の一部を固定する。今回金属球は銅球を想定し半径を 1.08075 nm とする。

金属球を y の負方向に荷重をかけながら、高分子の表面を x の正方向に擦る。金属球の摩擦速度は 250 m/s、金属粒子の初期の荷重は 0.694786 pN で荷重は 0.3 ns ごとに定数倍ずつ増加させる。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

Table.1 Potential energy parameter

parameter	Value	Unit
d_0	0.153	nm
θ_0	1.2310	rad
k_d	70000	kcal/nm ² · mol
k_θ	100	kcal/rad ² · mol
k_ϕ	2.0	kcal/mol
ϵ_{PP} ϵ_{MM}	0.1984	kcal/mol
ϵ_{PM}	1.984	kcal/mol
σ	3.6239	Å
$r_c(\text{cutoff, PP MM})$	10.5	Å
$r_c(\text{cutoff, PM})$	4.068	Å

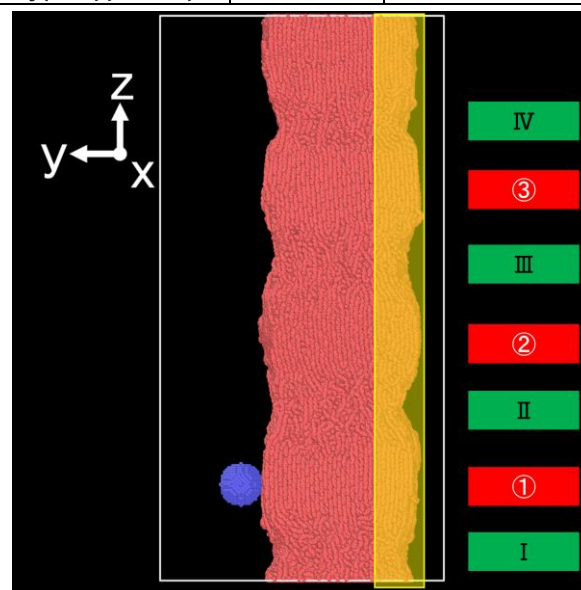


Fig. 1 Friction simulation model.
(Green: Amorphous, Red: Crystalline,
Yellow: fixed layer.)

Massively Parallel Simulator)⁴⁾を用いた。

3. 結果と考察

アモルファス層と結晶層の摩擦プロセスを明らかにするため、それぞれの層に金属球を配置し、摩擦シミュレーションを実行する(Fig. 1)。アモルファス層は緑色、結晶層は赤色の番号でしめし、複数の層で摩擦を試みる。

Fig. 2 はアモルファス層 II を摩擦した時の球と高分子の断面図である。シミュレーション開始前は高分子の y 軸上

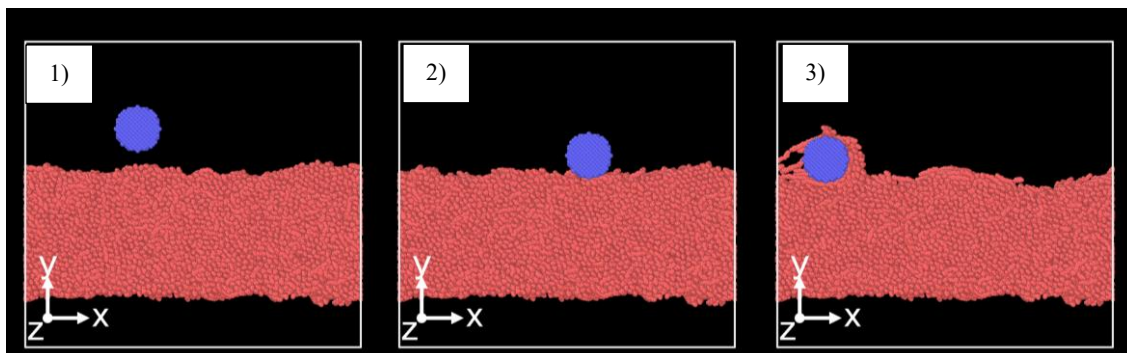


Fig.2 Snapshots of the metal sphere and crystalline polymers during a friction simulation at 1) 0 ns, 2) 0.905 ns, and 3) 1.980 ns.

部に金属球が設置されている(0 ns)。摩擦開始直後は、金属球は高分子上をバウンドする。荷重が 2.084 pN になり強くなると安定して高分子を摩擦する(0.905 ns)。荷重が強くなって摩擦を続けると最終的には金属球が高分子内に陥入し始める(1.980 ns)。

各層それぞれの摩擦係数を Fig.3 に示す。黒色がアモルファス層、赤色が結晶層の摩擦係数を示しており、球の平均 x 応力を球の平均 y 応力で割ったものである。アモルファス層では同じ種類の層での各摩擦係数の変化は同じ挙動をとる。荷重 2.084 ~ 4.169 pN では安定して摩擦しており、摩擦係数の平均は 0.334 となった。荷重 4.863 pN を超えると一部の層では金属球が高分子内に陥入し、摩擦係数が増加することが確認された。金属球が高分子の内部に入る陥入が発生し、多方向から力を受けるためと考えられる。

結晶層においても同一種類層での各摩擦係数の変化は同じ挙動をとり、荷重 2.084 ~ 4.169 pN では安定した摩擦を示している。平均摩擦係数は 0.224 となる、アモルファス層と比べると、低摩擦を示すことが示された。また、荷重が強くなっても陥入は確認されなかった。以上から、平均摩擦係数を比較すると結晶層において安定して低摩擦を示す。アモルファス層では高荷重になると陥入が確認される。

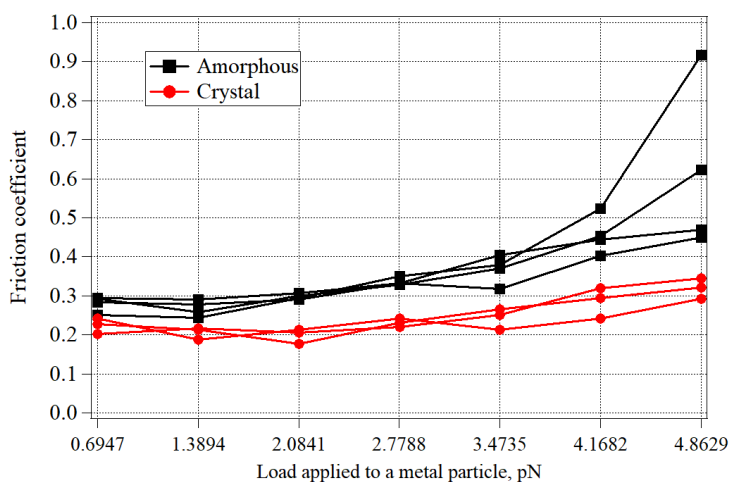


Fig. 3 Friction coefficients of amorphous and crystalline

4. まとめと今後の展望

粗視化分子動力学シミュレーションを活用し、結晶性高分子と金属球の摩擦シミュレーションを実現した。摩擦係数を測定し、結晶層が低摩擦を示すことを確認できた。理由として高分子の硬さが考えられる。今後の展望として、境界層の摩擦や摩擦方向の変更などのさまざまな条件での高分子との摩擦を行っていき、実験値と比較を行う。

文献

- 1) K. Yashiro, A. Furuta Y. Tomita: Nanoindentation on crystal/amorphous polyethylene: Molecular dynamics study, Computational Materials Science, 38, (2006) 136.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, (1995) 1.