

## 粗視化分子動力学法を用いたカーボンナノチューブ含有の有無による 結晶性ポリマーの摩擦挙動

Friction Behavior of Crystalline Polymer with and without Carbon Nanotubes Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation

兵県大・情報（学）\*伊藤 和輝 兵県大・情報（学）端山 昌樹

九大・情セ（非）樋口 祐次 兵県大・情報（正）鷺津 仁志

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

\*University of Hyogo, \*\*Kyushu University

### 1. はじめに

近年、製品の軽量化・高機能化を実現するにあたり、金属材料から高分子材料への転換が求められている。近年は高分子材料の機械的特性を向上させるため、2種類以上の材料を組み合わせた複合高分子材料の研究が行われている<sup>1)</sup>。複合材料を開発するにあたり、分子スケールにおける機械的特性の解明が課題となっている。結晶性高分子と硬質材料の組み合わせの一般的な特性の解明が材料設計に繋がると考えた。

本研究では、上記の結晶性高分子材料への硬質粒子添加の効果を普遍的に理解するため、高分子、硬質粒子ともに単純なモデル系によって解析を実施する。高分子モデルとしてはポリエチレンを用いる。これは結晶性を示す高分子の中では最も単純であることと、実際に工業的にも広く使われているためである。硬質粒子としてはカーボンナノチューブ（CNT）を用いる。これは、サイズが小さく分子構造が比較的明瞭であり多くのモデル実験および解析が行われていることと、実際に高強度材料としての可能性も有するためである。当研究室における先行研究では、研究事例がほとんど存在しなかった結晶性高分子の摩擦を解析し、アモルファスよりも結晶部分の摩擦が低いことを明らかにした<sup>2)</sup>。この結晶性高分子に対して、さらに CNT を添加し、粗視化分子動力学シミュレーションを行った。

### 2. シミュレーション手法

ポリエチレンはモノマーを粗視化粒子とみなした United Atom (UA) モデルを、CNT は力場を Dreiding とした全原子モデルを、金属球は粒子同士を斥力ポテンシャルで密集させたモデルを使用して分子動力学計算を行う。各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で表す。

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

二面角の相互作用は以下の式で表す。

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

各係数について高分子は先行研究と同様にする<sup>2,7)</sup>。CNT の係数について、 $d_0 = 0.142 \text{ nm}$ ,  $\theta_0 = 120 \text{ rad}$ ,  $k_d = 70,000 \text{ kcal}/\text{nm}^2 \cdot \text{mol}$ ,  $k_\theta = 100 \text{ kcal}/\text{nm}^2 \cdot \text{mol}$ ,  $k_\phi = 0.05 \text{ kcal}/\text{mol}$ ,  $\epsilon = 2.397 \text{ kcal}/\text{mol}$ ,  $\sigma = 3.412 \text{ \AA}$ ,  $r_c = 10.5 \text{ \AA}$  とする<sup>3,4)</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。また、ポリエチレンと CNT 間の相互作用について  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 0.0646 \text{ kcal/mol}$  と設定する<sup>5)</sup>。

本研究では CNT 無添加の高分子と、長さ  $L = 5.33 \text{ nm}$ 、直径  $d = 0.48 \text{ nm}$  の CNT を埋め込んだ高分子のモデルを用いて金属球による摩擦シミュレーションを行う。金属球と高分子、CNT の配置スナップショットを Fig. 1 に示す。

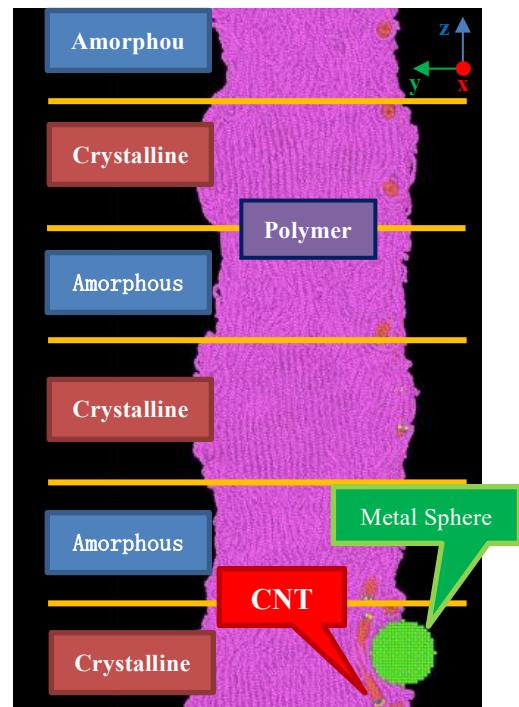


Fig. 1 Friction simulation model.

緑の粒子が金属球、紫の粒子が高分子、赤の粒子が CNT を示している。高分子モデルについて初期構造はラメラモデルを使用し、 $z$  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する。作成した CNT モデルを複数個ランダムに高分子の  $y$  方向下部に配置し、 $y$  の正方向に荷重を加えながら移動させて高分子内に配置する。金属球は CNT モデルと同様に  $y$  方向下部に配置後、 $y$  の正方向に荷重をかけながら高分子表面を  $x$  の正方向に摺動させる。シミュレーション進行中は金属球の  $x$  の負方向にかかる応力（動摩擦力）を算出する。分子動力学シミュレーションにはオープンソースのプログラムである LAMMPS (“Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator”)<sup>6)</sup>を用いた。

### 3. 結果と考察

CNT を添加していない高分子モデルと CNT を 100 個高分子内に埋め込んだモデルを使用した。金属球には  $x$  の正方向に 250 m/s の速さ、 $y$  の正方向に 44.3 nN の応力を働かせ、1.0 ns 間摺動試験を行った。摺動箇所について、各モデルともアモルファス層と結晶層の 2 か所を摩擦した。Fig. 2 に無添加高分子の試験、Fig. 3 に CNT 含有高分子の試験での動摩擦力の比較を示す。Fig. 3 では Fig. 2 と比較して層の条件に関係なく約 0.2  $\mu$ N の動摩擦力の減少が発生し、試験終了まで動摩擦力の値がほぼ等しく推移した。つまり一般的な実験と同じく<sup>1)</sup>、硬質材料の含有により摩擦と耗耗が抑制された結果となった。

また Fig. 4 にアモルファス層摺動時の、Fig. 5 に結晶層摺動時のスナップショットを示す。2 つのスナップショットから先行研究とは異なり<sup>2,7)</sup>、両層とも高分子モデル内に陷入する結果となった。先行研究において金属球にかける最大荷重は 14.7 nN で、結晶層深部への陷入は発生しなかった。本研究では垂直荷重が大きかったため結晶層への陷入が発生したと考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、結晶性高分子への硬質粒子 (CNT) の添加の摩擦への影響を粗視化分子動力学によって調べた。実験的には良く知られている現象である、硬質粒子の添加により摩擦力が低下し耗耗が抑制されることが、はじめて分子レベルにおいて示すことができた。硬質粒子の添加は高分子のアモルファス、結晶の双方の領域に対して効果を示した。プラスチックの低摩擦特性は、相手材への凝着効果も加味することで総合的には解明されるものと期待されるが、この点は別途、全原子分子動力学によって当研究室において解析している<sup>8)</sup>。本研究では、金属球に斥力ポテンシャルのみを設定することにより、この凝着の影響を取り除いて被摺動側を解析することにより明瞭に示すことができたものと考える。

### 文献

- 1) 前川：先端高分子系複合材料の技術動向、材料、38, 435 (1989), 1365.
- 2) 端山・樋口・鷲津、トライボロジー会議 2022 春東京 (2022).
- 3) L. A. Girifalco, Miroslav Hodak, and Roland S. Lee: Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential, Phys. Rev. B, 62, 19 (2000) 13104.
- 4) Y. Jin and F. G. Yuan: Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes, Composites Science and Technology, 63, 11 (2003) 1507.
- 5) Q. Liao, Z. Liu, W. Liu, C. Deng, and N. Yang: Extremely High Thermal Conductivity of Aligned Carbon Nanotube-Polyethylene Composites, Scientific Reports, 5, 16543 (2015) 1.
- 6) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995) 1.
- 7) 端山・樋口・鷲津、トライボロジー会議 2022 秋福井 (2022).
- 8) 金城・山本・三枝・鷲津、トライボロジー会議 2022 秋福井 (2022).

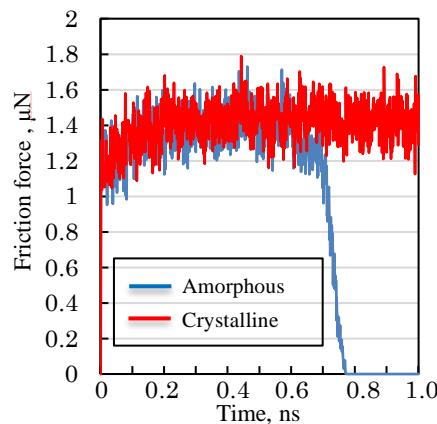


Fig. 2 Friction force of crystalline polymer without CNT.

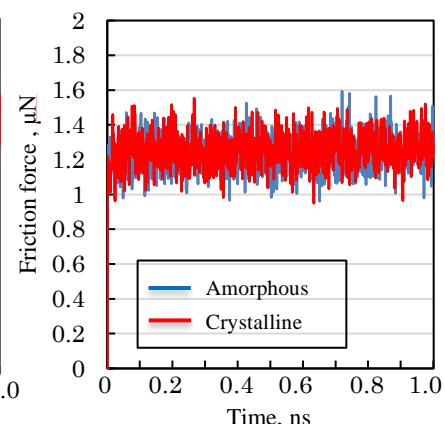


Fig. 3 Friction force of crystalline polymer with CNT.

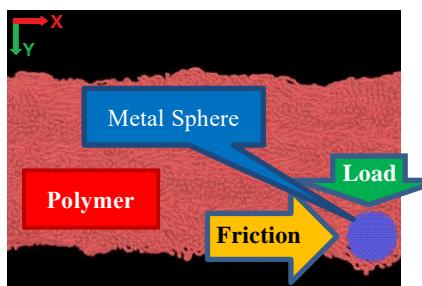


Fig. 4 Friction simulation of amorphous layer ( $s = 0.59$ ).

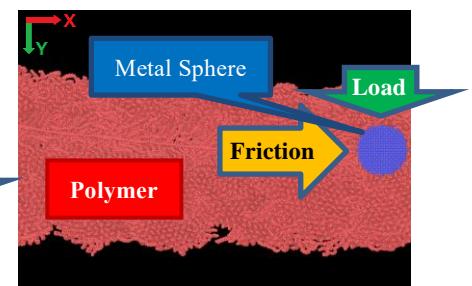


Fig. 5 Friction simulation of crystalline layer ( $s = 0.59$ ).