

粗視化分子動力学法を用いた高分子の相構造とバルクの関係性の解明

Coarse-grained Molecular Dynamics Investigation of the Relationship between Phase Structure and Bulk of Polymers

兵庫県立大・情報(院) *小川 雄大 九大(非)樋口 裕次 兵庫県立大・情報(正)鷲津 仁志

Yudai Ogawa*, Yuji Higuchi**, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo, **Kyushu University

1. はじめに

高分子は数千以上から数百万に達する非常に巨大な分子であり、摺動部材として今後の発展が期待されている軽量・高機能な材料である¹⁾。高分子材料はすべて結晶化することなく、結晶と非晶質が混ざった半結晶性高分子である場合が多い。耐熱性や耐摩耗性に優れたエンジニアリング・プラスチックの代表であるポリアセタール(POM)や、もっとも単純なモノマーからなるポリエチレン(PE)は、ラメラ構造や球晶を示す複雑な高次構造を有する。トライボロジーの観点からの分子シミュレーションでは、アモルファス相高分子を中心に行われてきた²⁾。先行研究において、アモルファス相・結晶相の両者を有する粗視化分子動力学法のハイブリッドモデルの作成に成功し³⁾、摩擦挙動の違いを明らかにした⁴⁾。さらに硬質材料の添加が低摩擦化に有効であることが分かった⁵⁾。本研究では複雑な相構造を有する高分子において摩擦発現機構を明らかにする。とくに、バルクの分子構造と粘弾性との関係を解析する。

2. シミュレーション手法

本研究においては、z軸方向にアモルファス相と結晶相が連続するような半結晶性高分子を対象とする。モデル高分子としては、簡単のためポリエチレンを用いるが、大きな系を検討するためメチル基モノマーを1つの粒子としてみなすことで粒子数を減らすことができ、相互作用などの計算が少なくなる United Atom(UA) モデルによる粗視化分子動力学法を行う。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。

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

粒子間の結合角相互作用は以下の式を表す。

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

二面角の相互作用は以下の式を表す。

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

各々の係数は Table 1 に示す値を用いる⁶⁾。 d_0 は平衡結合長、 d は実結合長、 θ_0 は平衡結合角、 θ は隣接する3つの原子間実結合角、 Φ 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。高分子のシミュレーション手法を次に示す。本研究において、対象にする高分子は z 軸方向にアモルファス相と結晶相が連続するような半結晶性高分子とした。シミュレーションセルの大きさは $(x, y, z) = (324.0, 215.6, 581.4)$ [Å]とする。NVT アンサンブル下において 300 K で 0.3 ns (30 万ステップ) 緩和計算を実施し、平衡化させる。MD シミュレーションにはオープンソースプログラムである LAMMPS (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)⁷⁾を用いた。

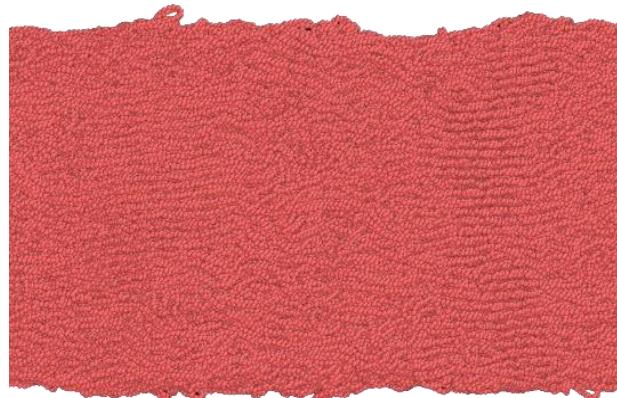


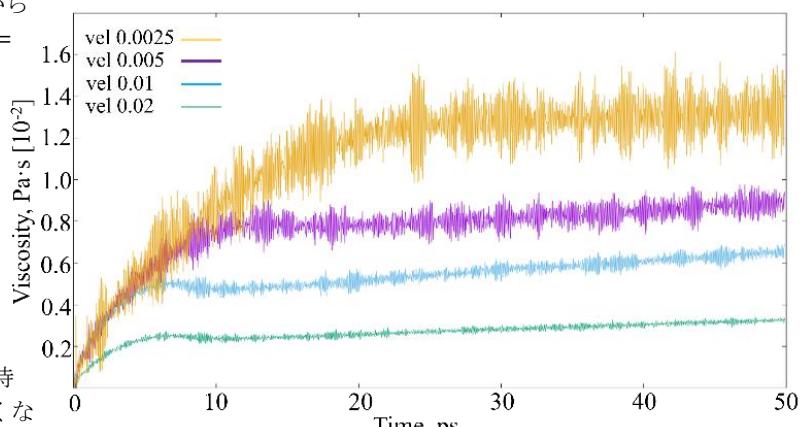
Fig.1 MD simulation side-viewing snapshot

Table1 Potential energy parameter

parameter	Value	Unit
d_0	0.153	nm
θ_0	1.231	rad
k_d	70000	kcal/nm ² mol
k_θ	100	kcal/rad ² mol
k_ϕ	2	kcal/mol
ϵ_{PP}	0.1984	kcal/mol
ϵ_{PM}	1.984	kcal/mol
σ	3.6234	Å
r_c (cutoff, PP MM)	10.5	Å
r_c (cutoff, PM)	4.068	Å

3. 結果と考察

系に定常せん断変形を適用し、平均せん断応力からせん断粘度を求める。流体内の平均速度勾配を $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$ 、勾配方向に沿った運動量の流れから生じる応力の時間平均成分を $\langle \Sigma P_{xy} \rangle$ とすると、有効剪断依存粘度は $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\langle \Sigma P_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$ と表す。4つのFigure 2に異なるせん断速度についてせん断粘度を示す。せん断速度が小さくなるにつれて粘度が大きくなり、ある程度の時間発展後に粘度が安定していることが分かる。これはせん断速度が小さい場合、分子鎖間の相互作用や絡み合いを緩和するだけの時間が取れるため、せん断変形に対する抵抗が大きくなり、せん断速度が大きい場合、応力は分子鎖間の局所的な相互作用に起因するようになるためと考えられる。



4. まとめと今後の展望

高分子について NEMD シミュレーションを実施し、系に定常せん断変形を適用し、異なるせん断速度についてせん断粘度を求めた。さらに、Green-Kubo の線形応答理論を適用し、自己相関関係の積分評価に基づく小さな摂動に対する系の応力緩和および摩擦との関係を明らかにしたい。

文献

- 1) 鶴津, bmt (ペアリング&モーション・テック), No.046, 2024 (1), 32-34 (2024).
- 2) 森田, トライボロジスト, 58 (9), 634 (2013).
- 3) Y. Higuchi, M. Kubo, Macromolecules, 50, 9, 3690 (2017).
- 4) M. Hayama, Y. Higuchi, H. Washizu, 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint International Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022), Nagoya Univ., Nagoya, Japan (2022).
- 5) K. Ito, M. Hayama, Y. Higuchi, H. Washizu, 9th International Tribology Conference (ITC), Fukuoka 2023, Fukuoka, Japan (2023).
- 6) S. Fujiwara, T. Sato, J. Chem. Phys., 107, 613 (1997).
- 7) S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).