

分子動力学シミュレーションによる高分子摩擦メカニズムの解明

Molecular Dynamics Simulations for Elucidating Polymer Friction Mechanisms

兵庫県大・情報 旭化成（正）*金城 知広 旭化成（非）山本 拳 旭化成（非）青柳 岳司

旭化成（非）三枝 俊亮 兵庫県大・情報（正）鷲津 仁志

Tomohiro Kinjo*, Aguru Yamamoto**, Takeshi Aoyagi**, Shunsuke Mieda**, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo, **Asahi Kasei Corporation

1. はじめに

高分子材料は、その軽量性や加工性から多くの産業用途に採用されている。摩擦や摩耗に関わる高分子のトライボロジー特性は、エネルギー消費や環境汚染に大きな影響を与えるため、重要な意味を持つ。持続可能な社会を目指す中で、エネルギー問題は早急に対処すべき課題である。製品の品質、生産性、エネルギー効率の向上に対する需要が急増しており、トライボロジー分野の研究の重要性が増している。最近の研究では、世界の総エネルギー消費量の約 23% が産業用途における摩擦接触に起因していることが報告されている¹⁾。また、摩擦低減技術の強化により、中長期的に摩擦によるエネルギー損失を著しく減少させる可能性があることが示されている。高分子の摩擦低減技術の進歩には、その根底にある摩擦メカニズムを包括的に理解することが不可欠である。メカニズムが解明されなければ、高度な分子設計やプロセス設計は困難であり、ひいては高い信頼性が要求される部品への技術応用を妨げることになる。摩擦・摩耗の研究分野では、マクロからミクロスケールへの焦点の移行に伴い、顕著な進展が見られている。これにより、摩擦と摩耗のメカニズムがより深く理解されるようになった。最近では、摩擦メカニズム解明のための計算科学技術の利用も進んでいる。しかし、対象が特定のポリマー種に限定されるなどの未解決の問題が残っており、これらのメカニズムを完全に理解するためにはさらなる研究が必要である。本研究では、摩擦のミクロメカニズムに関する理解を深め、ポリマーのより効率的な摩擦低減技術の開発を促進し、関連するエネルギー消費の削減を目指す。

2. 方法

高分子の摩擦メカニズムを分子レベルで解明するため、全原子分子動力学(MD)シミュレーションを実施した。高分子材料は Polytetrafluoroethylene (PTFE)、Polyacetal(POM)、Polyvinyl chloride(PVC)、Polymethyl methacrylate(PMMA) の 4 種を計算対象とし、金属は銅を模擬して Fe 原子でモデル化した。シミュレーションでは重合度 40 の高分子鎖をパッキングしたアモルファス層の上部に Fe 固相を配置した。計算モデルを Fig. 1 に示す。アモルファス層の下部 10Å は固定し、Fe 固相は剛体として取り扱った。MD シミュレーションには LAMMPS(Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)を使用し、力場には pcff 力場を用いた。計算は①Fig. 1 の状態から Z 軸負の方向に荷重をかけ、温度制御下で 1 ns の間、平衡化し、②荷重をかけたまま Fe 固相を X 軸正方向に一定速度(約 1.5 m/s)で摩擦力が平衡に至るまで摺動させる 2 段階で実施した。①は 300 K の温度制御下で 100 MPa の荷重をかけ、②は摩擦熱の影響を加味するため、アモルファス層下部から 10-15Å の領域は温度制御(300 K)したまま、残りの領域(>15Å アモルファス層)はミクロカノニカルアンサンブル(NVE)とした。

計算モデルの妥当性は動摩擦係数から評価した。動摩擦係数は総計算時間の後半 4 ns の垂直抗力と摩擦力の平均値から算出した。また高分子の摩擦の特徴として摺動後に高分子が金属へ移着することが知られており²⁾、本シミュレーションモデルにおいても摺動開始から 8 ns 経過後、Fe 固相を Fig. 1 の Z 軸正方向に Fe 固相を移動させることで移着の観察をした。そのほか摩擦メカニズム解明のため、Fe-高分子間の界面張力、分子鎖配向、摩擦熱、ガラス転移温度、摩擦によるエネルギー変化(結合エネルギー、結合角エネルギー、二面角エネルギー、および非結合エネルギー(静電相互作用、vdW 相互作用))を解析した。分子鎖の配向は(1)式から求めた。

$$P_{2,i} = \frac{1}{2}(3(\cos^2 \theta_{ij}) - 1) \quad (1)$$

θ_{ij} は、i 番目の原子と j (= i+n) 番目の原子の間の角度である。摩擦熱は Fig. 1 の Z 軸方向に一定刻みでスライスした領域の温度を解析することで評価した。ガラス転移温度(T_g)は Z 軸方向に領域を分割し、各温度における平均自乗変位(MSD)から運動性を評価し、温度変化に伴い運動性が大きく変化する屈曲点を T_g として、表層、金属-高分子界面、バルク中でそれぞれ評価した。

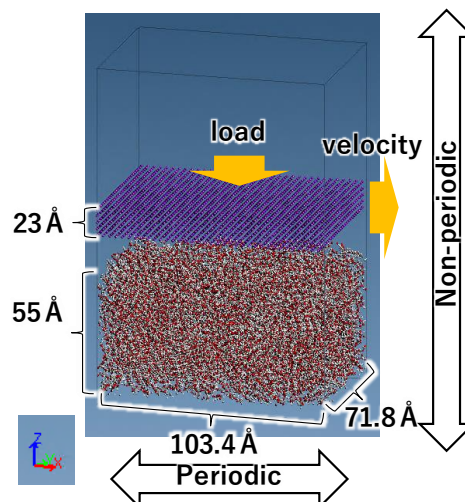


Fig. 1 Simulation model for friction test

3. 結果と考察

Figure 2 には、計算から求めた各ポリマーの動摩擦係数を示している。各ポリマーの摩擦係数は実験から得られたマクロな摩擦係数を定性的に再現しており、これは高分子の摩擦現象を模擬する妥当なシミュレーションモデルが構築できたことを示している。また、金属層への移着を観察したところ、全てのポリマーで相手材への移着が認められた。

まず、分子鎖の配向度と摩擦力の関係を調べた結果、摩擦力と分子鎖の配向度が平衡に至るタイミングがほぼ同時であることが分かった。次に、摩擦熱の解析および摩擦界面の観察のため、Z 軸方向に一定刻みでスライスした領域の温度を解析した。その結果、摩擦は金属-高分子界面だけでなく、ポリマーバルク層でも生じることが明らかとなった。摩擦による温度上昇は平均で約 10°C、局所的には数十°Cに達することが観察された。また、壁 (Fe 層) の有無によるガラス転移温度 (T_g) の違いを解析し、壁が無い場合には表層の T_g が低くなる一方、壁がある場合には表層の T_g が上昇し、摩擦時にはバルク層の方が高流動となることが分かった。これらの結果から、高分子一般の摩擦メカニズムに関する仮説を立案した。高分子の摩擦は、動摩擦へ移行する前後の 2 つのフェーズに分けられる。前半の摩擦初期では表面が支配的となり、移着が起こり、表面近傍の分子鎖が配向することで動摩擦へ移行する。動摩擦移行後の後半では荷重がかかることで表層の T_g がバルク層より高くなり、バルク層の方が滑りやすくなる。摩擦熱が伝播し、高分子の状態が変化することで、バルク中の低粘度の領域が滑る。

次に、摩擦時のエネルギー変化を解析した。Figure 3 には、各ポリマー種におけるトータルエネルギーの変化を示している。摩擦係数が比較的大きい PVC と PMMA は、摩擦初期にトータルエネルギーが大きくなり、時間を経るにつれて僅かに減少する傾向を示した。一方、摩擦係数が小さい PTFE と POM は、摩擦初期からトータルエネルギーが下がる傾向を示した。これは、低摩擦性を示す高分子は摩擦によってエネルギーが安定化する傾向があることを示唆している。さらに、PTFE と POM のエネルギー変化を成分毎に解析した結果、PTFE では非結合相互作用由来のエネルギー、POM では角度エネルギーと二面角エネルギーがエネルギー減少に寄与していることが分かった (Fig. 4)。これは、PTFE と POM では摩擦メカニズムが異なることを示している。

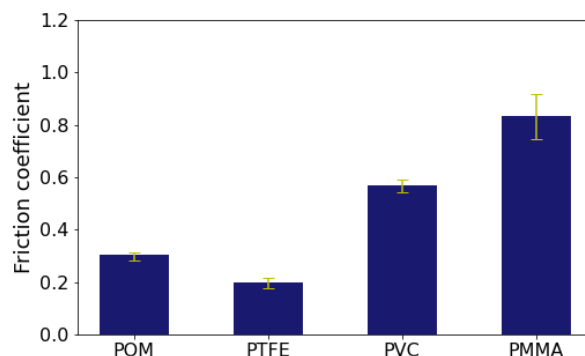


Fig. 2 A comparative analysis of the friction coefficient exhibited by each polymer

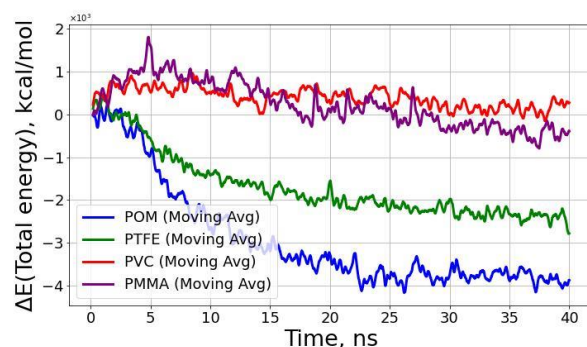


Fig. 3 Total energy displacement in polymers over time

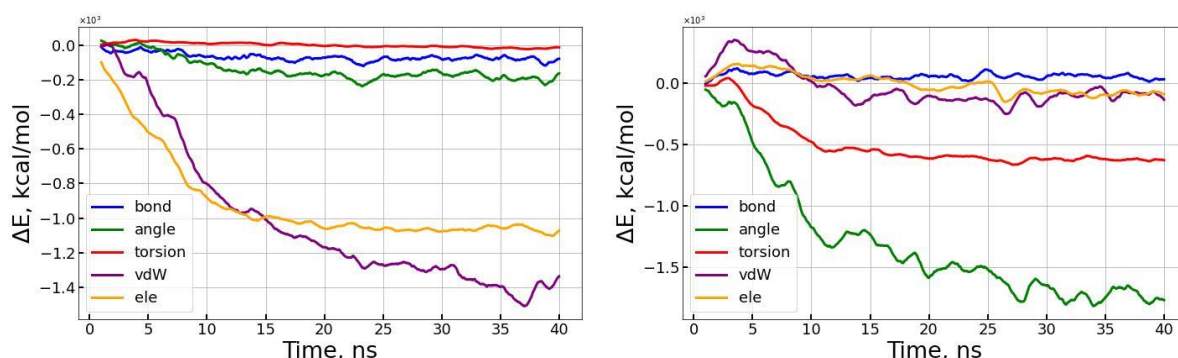


Fig. 4 Component-wise energy displacement in polymers: PTFE (Left) vs. POM (Right)

4. おわりに

高分子と金属の摩擦現象を模擬する全原子 MD シミュレーションモデルを構築した。構築したモデルは実験で得られる摩擦係数を再現した。界面現象に関する各種解析から高分子一般の摩擦メカニズムを提言した。エネルギー変化に焦点を当てた解析からは低摩擦性を示す高分子は摩擦によって安定化する特徴があることを見出した。また安定化に寄与する因子が分子種毎に異なる可能性も示した。現在は摩擦によって引き起こされる PTFE、POM の詳細な構造変化の解析と絡み合いを有する高分子量系の検討を進めており、本会当日は先行研究の紹介と共に併せて報告したい。

文献

- 1) K. Holmberg, *et. al.*: Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 5(3), 263-284 (2017)
- 2) Bahadur S.: The development of transfer layers and their role in polymer tribology, *Wear*, 245, 92-99 (2000)