

粗視化分子動力学法を用いた高分子界面における相構造と摩擦発現

Phase Structure and Friction Development at Polymer Interfaces Using Coarse-Grained Molecular Dynamics

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

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

*University of Hyogo, **Kyushu University

1. はじめに

高分子はモノマーが規則的、あるいは不規則的に多数つながっている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高分子の摩擦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、アモルファス層・結晶層の両者を有する粗視化分子動力学法のラメラ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⁾。本研究では複雑な層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. 手法

本研究においては、z 軸方向にアモルファス層と結晶層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⁶⁾。本手法では、UA 間の結合、結合角、二面角などの内部自由度および遠隔 UA および分子をまたいだ van der Waals 相互作用を Lennard Jones 力として導入している。

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層と結晶層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 0.5 ns (50 万ステップ) 緩和計算を実施し、平衡化させる。

本研究では非平衡分子動力学 (NEMD)、および平衡分子動力学 (EMD) を用いて粘度を求める。まず NEMD については、Fig. 2 のように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、有効せん断依存粘度は次のように計算される。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\langle \Sigma P_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$$

次に EMD については、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より粘度を求める。時刻 t における応力テンソルを $P(t)$ とすると、系のせん断粘度は次のように表す。

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P(t) \cdot P(0) \rangle dt$$

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。

3. 結果と考察

NEMD では平衡安定化を行った後、NVT アンサンブル下で 50 万ステップ (0.5 ns) のシミュレーションを行った。4つの異なるせん断速度についてせん断粘度を Fig. 3 に、粘度のせん断速度の依存性を Fig. 4 に示す。せん断速度が大きくなるにつれて粘度が小さくなること分かる。せん断速度が小さい場

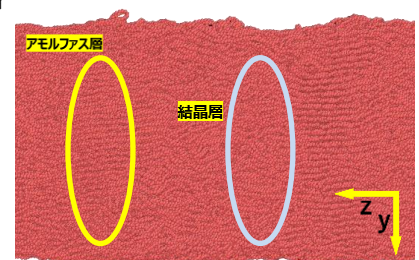


Fig.1 Simulation model including both amorphous and crystalline layer

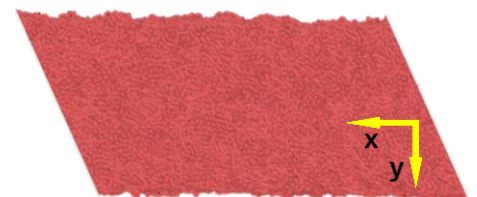


Fig.2 Snapshot at steady shear state

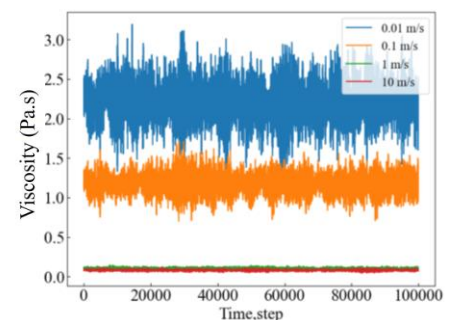


Fig.3 Viscosity at several shear rates

合、分子鎖間の相互作用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るためと考えられ、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であると考えられる。また、アモルファス層と結晶層のそれぞれの領域について同様にせん断変形を与えシミュレーションを実施した。アモルファス層のせん断粘度は Fig. 5、結晶層のせん断粘度は Fig. 6 に示す。アモルファス層の粘度は結晶層の粘度に対して高い粘度を示した。これは、アモルファス層は密度が小さいため自由に動ける一方、結晶層は引力相互作用で自由に動きにくいためであると考えられる。

EMD では、平衡安定化を行った後、NVT アンサンブル下で 500 万ステップ (5 ns) のシミュレーションを行った。複数温度における粘度の時間発展を Fig. 7 に示す。温度の上昇につれて粘度が低下する傾向があることが分かる。これは温度が高いほど分子運動が活発になり、流動性が増すためであると考えられる。低温域では粘度が比較的高く、その後時間発展と共に減少し安定していること分かる。

先行研究において、高分子の結晶領域の方がアモルファス領域よりも摩擦が低いこと、また硬質粒子の添加に対してより摩擦摩擦が減ることが報告されている。このことと、本研究におけるバルクの粘度変化とは、とくに結晶とアモルファスの比較において対応関係が認められる。このことは、高分子においては動摩擦および摩擦発現の機構においてバルクの粘弾性が重要であることを示唆しており、ダイヤモンドを模したバルク固体の動摩擦発現においてはバルクの弾性が支配的であったこと⁸⁾ 異なり、高分子の摩擦発現を考える上で重要であるといえる。

4. まとめと今後の展望

高分子について NEMD、EMD シミュレーションを実施し、粘度を求めた。NEMD シミュレーションについては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。EMD シミュレーションについては Green-Kubo の線形応答理論を適用し、複数の異なる温度についてせん断粘度を求めた。今後は、NEMD については異なるせん断速度でシミュレーションを実施する。EMD については、結晶化温度(390 K)や、ガラス転移温度(240 K)付近の粘度を詳細に調べる。また、動摩擦力を測定し、粘度との関係性を解明する。

文献

- 1) 鷲津, bmt (ベアリング&モーショントック), 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).
- 8) S. Kajita, H. Washizu, T. Ohmori, *EPL (Europhys. Lett.)*, 87, 6, 66002(2009).

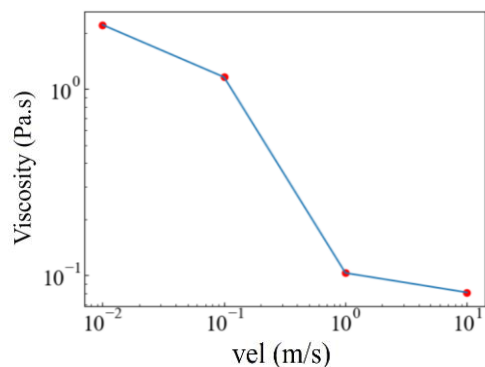


Fig.4 Shear rate dependence of viscosity

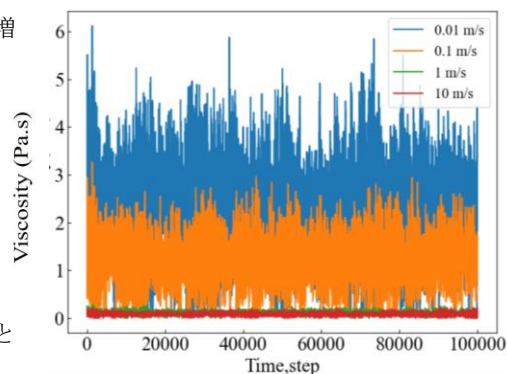


Fig.5 Viscosity of amor region

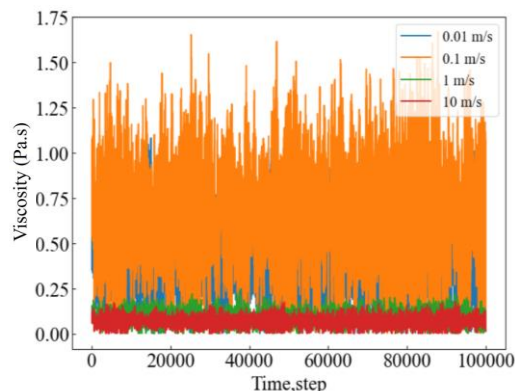


Fig.6 Viscosity of crystalline region

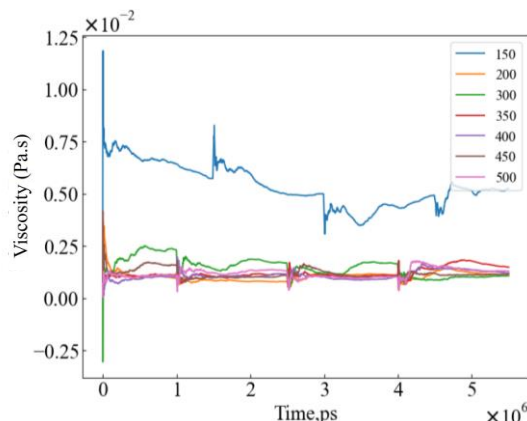


Fig.7 Time evolution of viscosity calculated by Green-Kubo equation