

分子動力学シミュレーションによる氷-高分子界面の摩擦および熱・融解挙動の解析

Molecular Dynamics Study on Friction and Interfacial Melting at the Ice-polymer Contact

慶應大・理工（正）*佐藤 碧海 慶應大・理工（正）荒井 規允 慶應大・理工（正）泰岡 顕治

Takumi Sato*, Noriyoshi Arai*, Kenji Yasuoka*

*Keio University

1. 背景

氷は融点以下の温度においても、表面がわずかに融解し、「プレメルト層（premelting layer）」と呼ばれる準液体層を形成する。このプレメルト層は、氷表面の摩擦や付着などの物性に大きな影響を与えることが知られている¹⁾。特に氷-蒸気界面におけるプレメルト層の存在や性質については、これまでにポリマーの種類を変更した研究²⁾など多くの研究が行われてきた。このプレメルト層の厚さは氷と接触する材料によって異なることが知られているが、この領域における水の分子レベルでの挙動は十分に解明されていない。

2. 目的

本研究では、氷-高分子界面に形成されるプレメルト層の構造と融解挙動を原子レベルで解明することを目的とし、全原子分子動力学（MD）シミュレーションによる解析を行った。氷モデルとして TIP4P/Ice ポテンシャルを採用し、高分子材料として疎水性高分子のポリスチレン（PS）と、親水性高分子のポリエチレンオキシド（PEO）、およびポリビニルアルコール（PVA）を用いた。各高分子の平衡構造は分子シミュレーションにより構築し、氷との界面モデルを作成した (Fig. 1)。

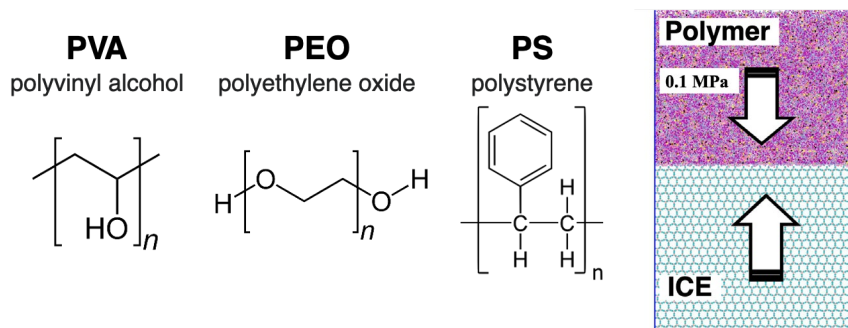


Fig. 1 Initial configuration

3. 結果

はじめに、プレメルト層の厚さを検討するため氷の密度分布を計算した。Figure 2 は ICE-PEO 界面における各温度の氷の密度分布を計算した図である。界面から離れた氷内部 ($Y = 20 \sim 30$) では氷構造が保たれているため明確な密度分布のピークが確認出来る。一方で界面付近においては温度が上昇するにつれてピークの減少が確認出来た。特に融点付近である 264 K に置けば 1~3 層目までのピークで減少(氷構造の崩壊)が確認された。この傾向はすべてのポリマーで同様であった。

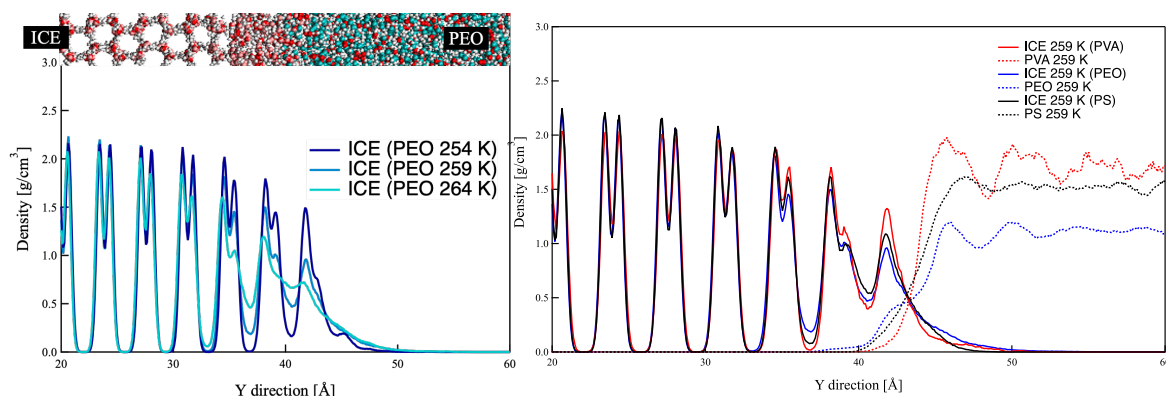


Fig. 2 Density distribution of ice

また、同一温度におけるポリマーの差異について検討を行った。Figure 3 は 259 K における密度分布を示した図である。同一温度においてもポリマーの種類によって密度分布の 1 つ目の高さが変化することが確認された。特に、親水性高分子である PEO は、疎水性高分子の PS に比べて氷の融解を顕著に促進した。つまりポリマーの種類によってプレメルト層の厚さが変化することが示唆されている。次に、親水性と疎水性の影響を調べるため、ポリマー内部に存在する水分子の数を比較した。Figure 3 は横軸にシミュレーション時間、縦軸に各ポリマー内部に存在する水分子の数を示している。親水性ポリマーである PEO、PVA においてはポリマー内部への水分子の侵入が確認された。一方で疎水性ポリマーである PS において水分子はポリマー内部に侵入しなかった。これはポリマーの種類によって界面付近での水分子の挙動が異なることを示している。

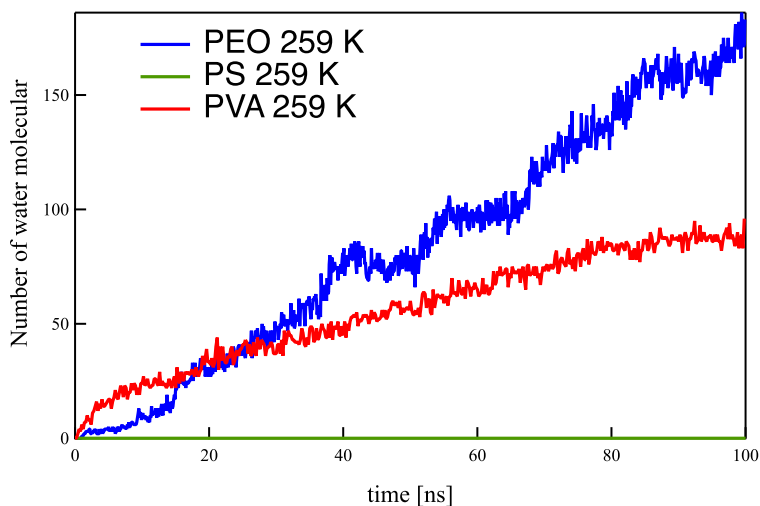


Fig. 3 Number of water molecular inside the polymer

さらに、氷-高分子界面の摩擦挙動に関する知見を得るため、高分子上面に加速度を与えるせん断シミュレーションを実施した (Fig. 4)。せん断速度は 0.04~0.9 m/s の範囲で変化させ、界面温度の変化を評価した。その結果、0.04~0.1 m/s の低速度域では界面温度が上昇する傾向が見られたが、それ以上の速度域では温度が徐々に低下することが分かった。これは、低速度域ではせん断運動による摩擦熱がプレメルティング層の厚み増加を引き起こす一方、高速度域では界面の水分子が排除されるなどの構造変化により熱伝達効率が低下する可能性を示唆している。本研究により、氷-高分子界面におけるプレメルティング層の形成・発達が、高分子の親水性や界面せん断条件に大きく依存することが明らかとなった。これらの知見は、氷上で使用される材料の設計指針を提供し、冬季の交通安全等への展開が期待される。

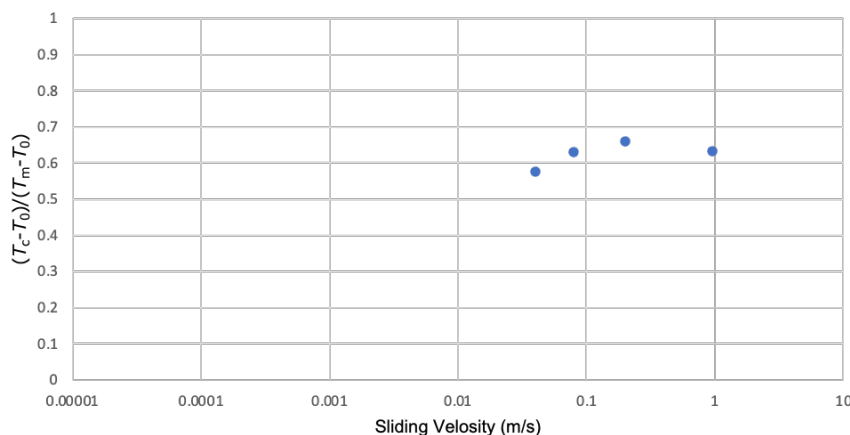


Fig. 4 Variation of interfacial temperature with sliding

文献

- 1) Michaelides, A.; Slater, B. Melting the ice one layer at a time. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2017, 114, 195–197.
- 2) Chen, D.; Gelenter, M. D.; Hong, M.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H. Icephobic Surfaces Induced by Interfacial Nonfrozen Water. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017, 9, 4202–4214.