

高分子の層別摩擦機構：POM と PTFE における界面配向とバルク緩和の対比

Layer-Resolved Friction Mechanisms in Polymers: Comparative Analysis of Interfacial and Bulk Behavior in POM and PTFE

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

高分子材料は軽量で加工性に優れ、耐食性や低摩擦性を持つことから、幅広い産業分野で活用されている。中でもポリアセタール（POM）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、異なる分子構造ながら低摩擦性を示す代表的な材料である。摩擦損失は世界のエネルギー消費の約 23%に影響するとされており、摩擦低減技術の進展は持続可能な社会の実現に不可欠である。高分子の摩擦メカニズムには未解明な点が多く、特に異なる高分子間の比較や長時間せん断時のバルク応答に関する知見は限られている。近年、分子動力学（MD）シミュレーションによる微視的な摩擦挙動の研究が進展しており、分子レベルでの理解が求められている。本研究では、実験条件に即した全原子分子動力学（AAMD）シミュレーションを用いて、POM と PTFE の摩擦挙動を比較した。分子配向、層ごとの運動性、局所的なガラス転移温度（ T_g ）に着目し、摩擦エネルギー散逸メカニズムの違いを検討した。

2. 方法

本研究では、POM および PTFE の摩擦挙動を比較するため、AAMD シミュレーションを実施した。まず、40 モノマーからなる高分子鎖に基づき、Kremer-Grest モデルによる粗視化構造を構築し、密度と特性比を基準に平衡化した後、リバースマッピングにより分子スケールモデルへ変換した²⁾。この手法により、構造の忠実性を保ちつつ、解像度を段階的に向上させた。得られた高分子スラブは $10.34 \times 7.18 \times 15.0 \text{ nm}^3$ に調整し、Fe 原子からなる金属スラブ（厚み: 2.3 nm）を上部に配置した (Fig. 1)。両者を接触させた二層摩擦モデルに $x \cdot y$ 方向の周期境界条件を適用した。モデルは J-OCTA および OCTA を用いて作成した。

摩擦シミュレーションは LAMMPS を用い、PCFF 力場を適用した。まず、Fe スラブを高分子スラブ上方に配置し、100 MPa の垂直荷重を加えて 1 ns 間の圧縮平衡化を行った。続いて、Fe スラブを x 方向に 1.47 m/s でせん断し、80 ns 間の滑り挙動を再現した。高分子スラブの底部 1.0 nm は剛体として固定し、その直上 0.5 nm は 300 K に温度制御された NVT 領域とし、残りは NVE アンサンブルとして扱った。

解析では、摩擦力、分子配向、ガラス転移温度（ T_g ）、速度分布、摩擦熱を層ごとに評価した。摩擦力は、固定層に作用する x 方向の原子力を 2 ps 間隔で平均化して算出した。分子配向は配向パラメータ $P_2(\text{式}(1))$ を用いて評価し、15 層に分類した各層について、配向度およびその到達時間を解析した。

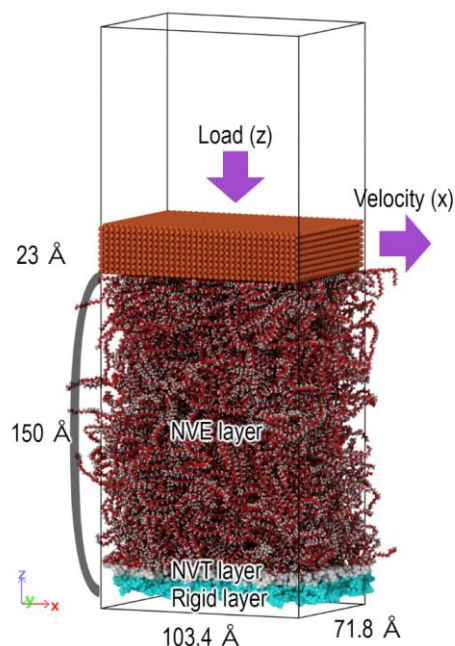


Fig. 1 Simulation Model of Friction Test

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

θ_{ij} は、 i 番目の原子と $j (= i+n)$ 番目の原子の間の角度を示す。

T_g は平均自乗変位（MSD）の温度依存性に基づき、MSD-温度依存性曲線の屈曲点を T_g として定義した。速度および温度は 3 Å 厚の層単位で計算し、重心速度と熱運動エネルギーから導出した。

3. 結果と考察

POM および PTFE の摩擦係数は、実験結果と定性的に一致し、シミュレーションモデルの妥当性が確認された(Fig.2). 摩擦係数は、80 ns の計算時間のうち後半 4 ns の摩擦力と垂直抗力の平均から算出した。さらに、全ての高分子で金属表面への移着が確認され、摩擦低減に寄与する可能性が示唆された。

分子鎖配向の解析では、PTFE および POM は摺動に伴い分子配向度が急速に上昇し、飽和することで動摩擦状態へ移行する傾向が見られた。特に、配向しやすい高分子ほど摩擦係数が低く、分子配向が摩擦応答に密接に関与していることが示された。

摩擦熱の解析では、Z 軸方向にスライスした領域の温度分布から、摩擦面が金属-高分子界面だけでなく、バルク層にも広が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℃、局所的には数十℃に達し、バルクの粘弾性応答が摩擦挙動に影響することが示唆された。

ガラス転移温度 (T_g) の評価では、Fe 壁の有無によって表層とバルク層の T_g に差が生じることが確認された。摩擦時には表層の T_g が高くなり、バルク層の方が滑りやすくなる傾向が見られた。これは、摩擦熱の伝播によりバルク中の低粘度領域が滑りやすくなることを意味し、摩擦後期にはバルクが支配的になることを示している。

エネルギー解析では、POM および PTFE は摩擦に伴い Total Energy が減少する傾向を示した(Fig. 3)。これは、低摩擦性を示す高分子が摩擦によってエネルギー的に安定化することを示唆する。さらに、POM では角度および二面角エネルギーの低下が主因(Fig. 3a)であり、PTFE では van der Waals 力や静電相互作用の減少が寄与(Fig. 3b)していた。これにより、両者の摩擦メカニズムが本質的に異なることが明らかとなった。

当日は、これらの結果に加えて、層ごとの運動性および局所的なガラス転移温度 (T_g) に基づく摩擦エネルギー散逸メカニズムの違いについても発表予定である。

4. おわりに

本研究では、POM および PTFE における摩擦エネルギー散逸機構を AAMD シミュレーションにより解析した。摩擦応答には、界面での分子配向とエネルギー低下が進行する第 1 段階 (界面主導プロセス)、摩擦熱の伝播と構造緩和が進む第 2 段階 (バルク適応プロセス) の二段階が存在することが示された。POM はバルク内部の構造緩和を通じてエネルギーを分散する一方、PTFE は界面主導で局所的にエネルギーを散逸する傾向が見られた。これらの違いは分子構造に起因する摩擦応答の本質的差異を反映しており、分子設計や界面制御によるトライボロジー特性の最適化に資する知見を提供する。構造的特徴に基づく応答の違いについては、当日発表にて詳述する予定である。

参考文献

- 1) K. Holmberg, et. al., Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 5(3), (2017)
- 2) Nitta, H.; Ozawa, T.; Yasuoka, K. Construction of Full-Atomistic Polymer Amorphous Structures Using Reverse-Mapping from Kremer–Grest Models. *J. Chem. Phys.*, (2023), 159, 19
- 3) Y. Yamaguchi. *Tribology of Plastic Materials: Their Characteristics and Applications to Sliding Components*; Elsevier, (1990)
- 4) Park, J. S.; Lee, S. M.; Joo, B. S.; Jang, H. The Effect of Material Properties on the Stick–Slip Behavior of Polymers: A Case Study with PMMA, PC, PTFE, and PVC. *Wear*, (2017), 378–379, 11–16

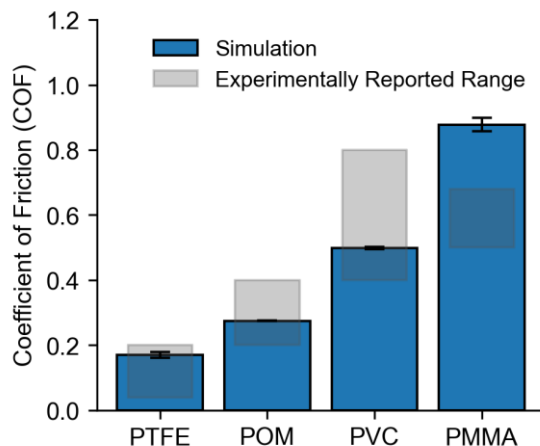


Fig. 2 Coefficient of Friction for each polymer

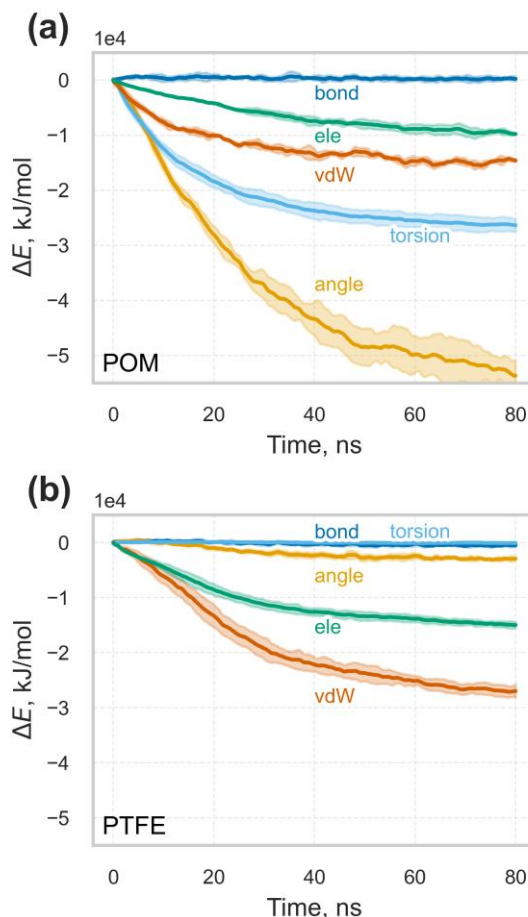


Fig. 3 Time Evolution of Potential Energy Components for POM and PTFE