

高分子ブラシ系のナノトライボロジー

TRIBOLOGY OF POLYMER BRUSH: NANOSCALE MODELING AND SIMULATION

- 梶並 信彦, 京都大学, 京都市西京区京都大学桂, E-mail: kajinami.nobuhiko.82a@st.kyoto-u.ac.jp
 松本 充弘, 京都大学, 京都市西京区京都大学桂, E-mail: matsumoto@kues.kyoto-u.ac.jp
 Nobuhiko Kajinami, Kyoto University, Kyoto University Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto City
 Mitsuhiro Matsumoto, Kyoto University, Kyoto University Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto City

Human knee joints move smoothly under high load conditions due to the articular cartilage that covers the tip of the bone. The articular cartilage consists of collagen, proteoglycan, and hyaluronic acid. Recently, much attention is paid to the role of proteoglycans. A part of proteoglycan forms aggregate, making a polymer brush, which has an important role in lubrication. In order to examine the lubrication mechanism of articular cartilage, we have constructed a nanoscale particle model of a polymer brush system, and have carried out a series of molecular dynamics simulations to analyze its frictional properties.

1. 緒言

人間の膝関節は高荷重、低相対速度という厳しい条件においても非常に滑らかに動くことができる。これは、関節を構成する骨の先端を覆っている関節軟骨によるものである。関節軟骨は、複雑な構造をしており、その主要部分である細胞外マトリックスはコラーゲン繊維、プロテオグリカン、ヒアルロン酸といった物質で構成されている。これらの構造によって、二つの関節軟骨間の動摩擦係数は約 0.001 と非常に低い値をとる⁽¹⁾。

より優れた人工関節の作成のためはこの低摩擦機構のメカニズム解明は重要であり、様々な視点からの議論がされてきたが⁽²⁾ ナノスケールでの理解は十分には成されていない。特に近年、軟骨の構成物質の一つであるプロテオグリカンの役割が注目されている。この物質は、ヒアルロン酸により凝集し、一部分がポリマーブラシを形成して、関節軟骨表面に存在していると考えられている。このようなポリマーブラシの潤滑メカニズムについての報告がされている⁽³⁾。

本研究では、生体を模擬した環境におけるポリマーブラシの役割に注目する。滑液(ポリマーブラシの周辺に存在している潤滑液)とポリマーブラシからなるモデルを作成し、せん断応力下でのポリマーブラシおよび滑液と、潤滑挙動の関係に関して、分子動力学法を用いて解析した。

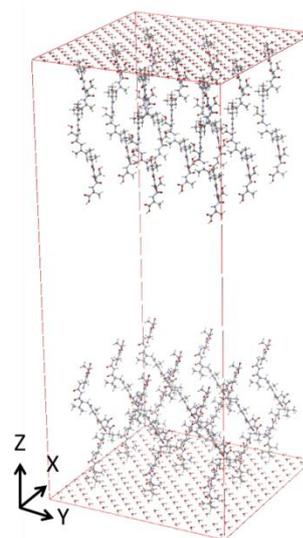


Figure 1. 計算系の初期原子配置。ブラシ長さが 35Å の例。壁面以外の水分子は示していない。

2. 計算モデル

プロテオグリカンによって構成されるポリマーブラシは、複雑な構造を持った高分子である。本計算においては時間を節約するために、ポリマーブラシの一部を再現した。構成分子として Figure 1 に示すペプチドなどの生体高分子を用いて計算を行った。また、滑液として、水分子[TIP3P]⁽⁴⁾などを用いた。

ブラシおよび滑液を構成する原子に作用する力として、LJReidinger モデル⁽⁵⁾を採用した。このモデルでは、各原子が以下のポテンシャルによる力を受ける。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{LJ}} + E_{\text{coul}} + E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} \quad (1)$$

$E_{\text{LJ}}, E_{\text{coul}}$ は分子間での相互作用に寄与しており、以下の式の通りである。

Table 1. 計算条件

Boundary condition	x, y, z : Periodic
Ensemble	NVT
Temperature	298K
Δt	0.05fs
Total steps	14×10^5 step
Slide speed	0.005 Å/fs

$$E_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

$$E_{coul}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

r_{ij} は原子間距離を表す。 ε, σ はそれぞれエネルギー、長さのパラメータであり、 Q_i, Q_j は原子 i, j が持つ電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

$E_{bond}, E_{angle}, E_{dihedral}$ は分子内ポテンシャルを表しており、

E_{bond} は結合距離ポテンシャル、 E_{angle} は結合角ポテンシャルであり、 $E_{dihedral}$ は二面角相互作用を表すポテンシャルである。

$$E_{bond}(b) = K_{bond} (b - b_0)^2$$

$$E_{angle}(\theta) = K_{angle} [\cos \theta - \cos \theta_0]^2 \quad (3)$$

$$E_{dihedral}(\phi) = K_{dihedral} [1 + \cos(n\phi - d)]$$

b は共有結合距離、 θ は共有結合角、 ϕ は共有結合のねじり角である。

$K_{bond}, K_{angle}, K_{dihedral}$ はエネルギーパラメータである。

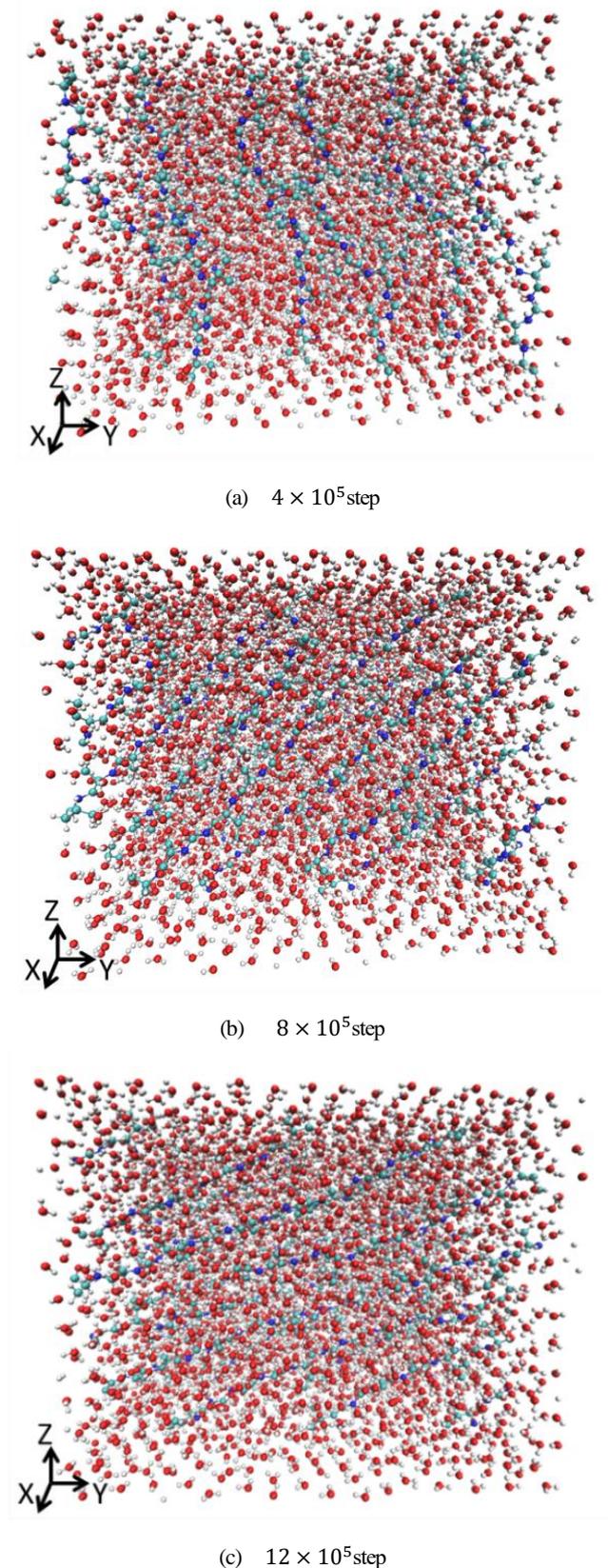
作成したモデルを Figure 1 に示す。図に示した通り、軟骨表面を想定した上下の壁の間を滑液で満たした。なお、ポリマーブラシに関して、9 本ずつ上下の壁面付近に並び、壁面付近の末端の原子を固定している。原子の固定方法に関して、本来弾性変形が生じると考えられる軟骨表面を再現するために、元の位置からの変位に対して、変位方向にバネによる復元力が作用するとした。

計算に関して、まず上下の壁面を近づけて、加圧した。その後、下部のブラシおよび壁面を固定して、速度一定で上の壁面にずりをかけてポリマーブラシの摩擦応答、および滑液の挙動に関して、解析を行った。計算には、分子動力学法ソルバである LAMMPS⁶⁾を用いた。計算条件は Table 1 に示す。長距離相互作用の計算には、pppm 法を用いた。

3. 計算結果

Figure 2 に、ブラシ長さが 35 Å のモデルにおけるシミュレーションの過程のスナップショットを示す。図から、ずりによって、壁面間の水分子による流れが生じて、ポリマーが流れ方向に伸長していることが分かる。

Figure 3 に速度プロファイルを示す。これは、z 方向に、等間隔に計算領域を分割し、各領域における平均流速を求めて最終ステップにおける平均流速をプロットすることによって作成した。図から、壁面間に生じた流れがブラシの影響を受けていることが分かる。壁面付近ではブラシが水分子を伴って移動しているため、壁面付近の流速がブラシの移動速さに近い値をとっている。原愛、壁面にはたらく平均力から、摩擦挙動の解析を進めている。



(a) 4×10^5 step
(b) 8×10^5 step
(c) 12×10^5 step
Figure 2. 摩擦計算のスナップショット

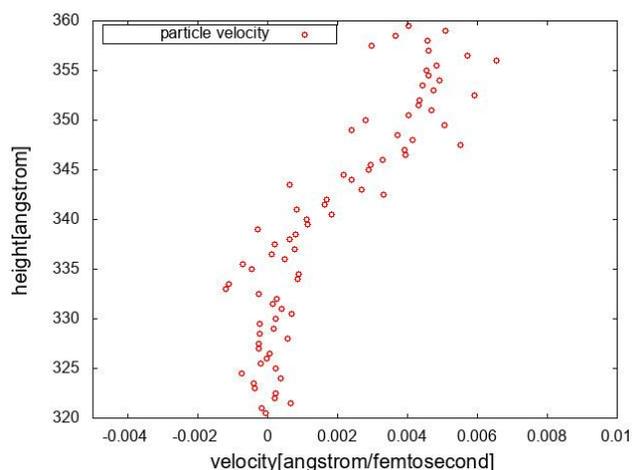


Figure 3. 流速プロファイル

4. 結言

本研究では、関節軟骨におけるポリマーブラシおよび滑液が関節の潤滑や摩擦特性に与える影響について調べるためのナノスケールのモデルを構築した。このモデルには、ずり速度や、ポリマーブラシの長さなどの様々なパラメータが存在している。ずりをかけている間、これらのパラメータがどのように依存しているかを検討している。また、滑液についても Na^+ や Cl^- を加えた、成分の異なる、より現実的なモデルに関する検討も行う。

参考文献

- (1) 笹田直, バイオトライボロジー, 産業図書(1988),
- (2) D. Dowson, "Bio-tribology", *Faraday Discuss.*, Vol. 156, pp. 9-30 (2012).
- (3) J. Klein, "Polymers in living systems: from biological Lubrication to tissue engineering and biological devices", *Polymers Adv. Tech.*, Vol. 23, pp.729-735 (2012),
- (4) W. L. Jorgensen, et al., "Comparison of simple potential functions for simulating water", *J. Phys. Chem.*, Vol. 78, pp.926-935 (1983).
- (5) B. D. Olafson, S. L. Mayo, W. A. Goddard, "Dreiding: A generic force field for molecular simulations", *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, pp.8897-8909 (1990),
- (6) <http://lammmps.sandia.gov/>