

## 粗視化分子動力学法を用いた濃厚ポリマーブラシの摩耗挙動の解析

## Analysis of Wear Process in Concentrated Polymer Brushes via Coarse-Grained Molecular Dynamics Method

東北大金研(学)\*千葉 ありさ 東北大金研(学)工藤 龍太郎 東北大金研(学)横井 瑞穂

東北大金研(学)川浦 正之 東北大 NiChe(非)陳 茜 東北大金研(非)浅野 優太

東北大金研(正)大谷 優介 東北大 NiChe(正)尾澤 伸樹 東北大金研(正)久保 百司

Arisa Chiba\*, Ryutaro Kudo\*, Mizuho Yokoi\*, Masayuki Kawaura\*, Qian Chen\*\*, Yuta Asano\*, Yusuke Ootani\*,

Nobuki Ozawa\*\*, Momoji Kubo\*

\* Institute for Materials Research, Tohoku University, \*\* New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

## 1. 緒言

近年、持続可能社会に向けて、エネルギー消費量と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の削減が求められている。その中でも、摩擦損失は年間 GDP の 2%~7% を占めると言われており、新たな耐摩耗・潤滑技術の開発はエネルギー資源の節約および環境汚染の緩和、生態系の改善のために重要な課題となっている<sup>1)</sup>。高分子材料は軽量で比強度が高く、化学的に安定で、設計の自由度や成型加工性等が良いことが知られている。このことから、高分子トライボロジー分野の重要性が高まり、機械、自動車、航空宇宙や生体材料、ロボットなど幅広い分野のトライボマテリアルに利用されている<sup>2)</sup>。

本研究で取り扱うポリマーブラシは、トライボロジー特性と生体適合性に優れており、生態環境や海洋工学での防汚・潤滑膜として注目されている<sup>3)</sup>。中でも、グラフト鎖の表面占有率が 0.1 chains/nm<sup>2</sup> を超える濃厚ポリマーブラシは、大きな膨潤膜厚と高い圧縮抵抗を与えること、熔融状態中でも明確な排除体積効果を示すこと、相互貫入が起これば、膨潤ブラシ間の摩擦係数が極度に低くなることなどが実証されている。そのため、新たな低摩擦材料としてだけでなく、多様な応用分野への展開に期待が高まっている<sup>4)</sup>。しかし、ポリマーブラシは繰り返しの使用により摩耗しやすくなり、ポリマー鎖密度の減少によってトライボロジー特性が低下することが知られているが、摩耗のメカニズムについては明らかになっていない<sup>5)</sup>。

そこで本研究では、濃厚ポリマーブラシの摩耗メカニズムを明らかにすることを目的とし、ポリマー鎖の切断メカニズムについて解析を行った。高分子は大きな分子量を持つため、全原子モデルを用いた分子動力学法は計算コスト上難しい。そのため、高分子シミュレーション分野では数個の原子やモノマーを 1 つの相互作用点と考える粗視化モデルがよく用いられる<sup>6)</sup>。本研究においても、粗視化モデルを用いて摩耗シミュレーションを行い、解析を行った。

## 2. 計算方法およびモデル

Fig. 1 に摩擦シミュレーションモデルを示す。水色の粒子は溶媒、赤い粒子は基板およびチップ、灰色の粒子はポリマーブラシを表している。ポリマーブラシはビーズスプリングモデルを適用し、CH<sub>3</sub>もしくはCH<sub>2</sub>を 1 つのビーズとして取り扱った。シミュレーションモデルは、ポリマーブラシがグラフト密度 0.3 chains/nm<sup>2</sup> で基板の上に固定されており、溶媒(Lennard-Jones :LJ 粒子)中でポリマーブラシ上をチップが摺動するモデルとし、周期境界条件を適用した。温度は Langevin 熱浴により温度制御を行い、347.66 K とした。チップは z 方向に 46 MPa で加圧し、摺動速度は x 方向に 14 m/s としてシミュレーションを行った。また、ポリマーブラシの摩耗と絡み合いの影響を検討するため、ポリマー鎖長を変え、30 nm, 60 nm, 90 nm とした。なお、いずれも鎖長の分散度を 5 とした。モデルには直方体セルを用い、x=80 nm, y=20 nm であり、z はポリマー鎖長に応じて 120~240 nm とした。本研究ではポリマー鎖の切断を扱うため、この現象を扱うことができる結合ポテンシャルを用いて計算を行い、非結合に関する相互作用については LJ ポテンシャルを用いた<sup>7)</sup>。本研究ではポリマー鎖の切断の解析を行うが、Uehara らが用いた結合エネルギーの値ではポリマー鎖の切断が発生しなかったため、Uehara らが用いた値<sup>8)</sup>の約 1/4 となるようにパラメータ調整を行った。また、計算には当研究室で開発した分子動力学プログラム Laich を使用した。

## 3. 結果と考察

Fig. 2 にポリマー鎖の平均長が 30 nm のポリマーブラシにおけるポリマー鎖の切断の様子を示す(溶媒は省略)。なお、青色で示した粒子がポリマー鎖の切断が起こった箇所を表している。(a)~(e)は各時間におけるポリマー鎖の切断が起こった箇所、(f)はシミュレーション終了時までポリマー鎖の切断が起こった箇所を示す(0 ns における座標で表示)。

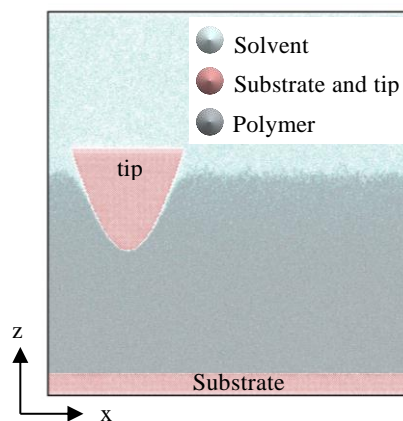


Fig. 1 Wear simulation model of concentrated polymer brushes.

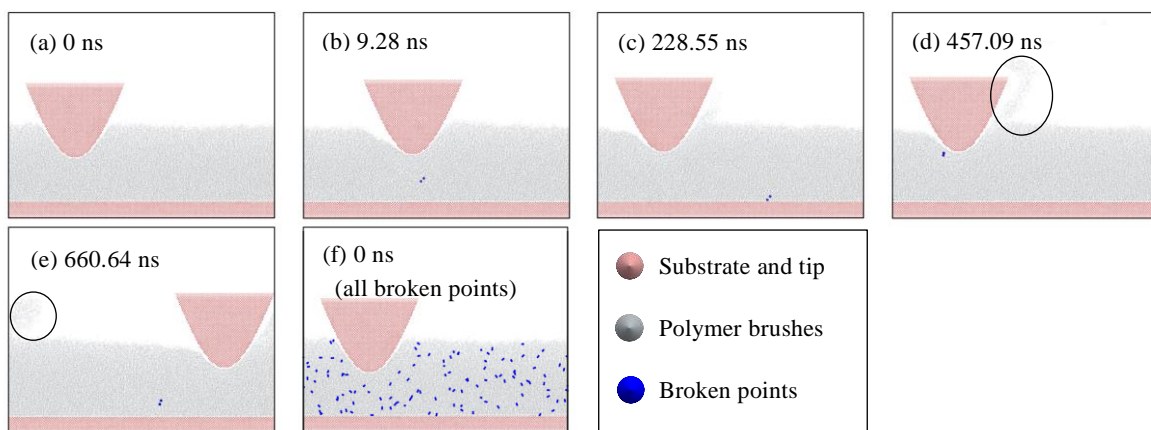


Fig. 2 (a)~(e) The polymer chain breaking point at each elapsed time, and (f) all polymer chain breaking points shown in the initial configuration.

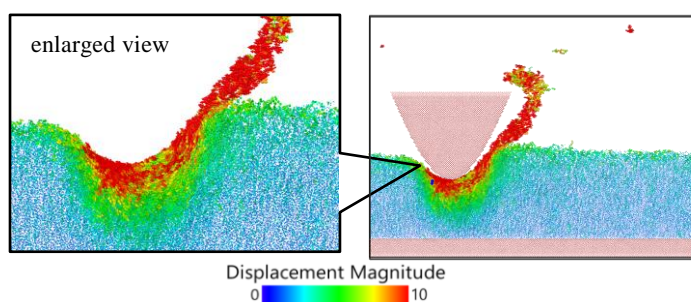


Fig. 3 Displacement vector display of polymer chains.

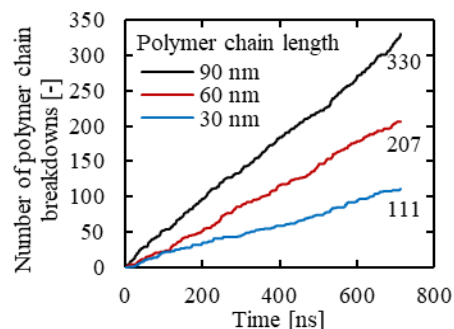


Fig. 4 Number of polymer chain breakdowns in sliding simulations with different polymer chain length.

(a)~(e) より、摺動するチップから離れた位置でもポリマー鎖の切断が起こっていることが分かる。(d)および(e)の丸で囲んだ領域は、溶媒中に出てきたポリマー鎖を示している。切れたポリマー鎖の一部はポリマーブラシから追い出され、溶媒中に出ていくことが分かった。加えて、切れたポリマー鎖が溶媒中に出てくる際、複数のポリマー鎖が絡み合った状態で出てくることが確認できた。また、(f)より、ポリマー鎖の切断の発生箇所は一樣に分布していることが分かり、ポリマー鎖の根本、先端のいずれにおいてもポリマー鎖の切断が生じることが明らかとなった。また、ポリマー鎖長を長くした場合にも同様の結果が得られた。

Fig. 3 にポリマー鎖の変位ベクトルを示す。変位ベクトルは、3.57 ns 前の粒子の位置を元に算出した。チップ付近はポリマー鎖の+x 方向への移動が見られるが、基板付近ではあまりポリマー鎖の変位は生じていないことが分かる。また、チップ通過後は基板に対して垂直な状態に戻ろうとすることが確認できた。

Fig. 4 に各ポリマー鎖長におけるポリマー鎖の切断数と時間変化を示す。Fig. 4 より、ポリマー鎖長が長いほど、ポリマー鎖の切断が起こりやすくなっていることが分かる。絡み合い点数がポリマー鎖長に依存することから<sup>6)</sup>、ポリマー鎖が長くなることでポリマー鎖同士の絡み合いが起こりやすくなったことが原因と考えられる。また、いずれのポリマー鎖長においても急激なポリマー鎖の切断数の増加は見られず、線形的な増加を示した。

詳細な摩擦メカニズムの解析結果は当日報告する。

#### 4. 結言

濃厚ポリマーブラシの摩擦メカニズムを明らかにするため、粗視化分子動力学法に基づいた摩擦シミュレーションを行った結果、ポリマー鎖の切断はポリマー鎖根本及び先端のいずれにおいても生じ、ポリマー鎖長が長いほど起こりやすことが明らかになった。

#### 文献

- 1) J. Luo, X. Zhou: Friction, 8(2020), 643–665.
- 2) 西谷要介: トライボロジスト, 64(2019), 29-30.
- 3) Z. Liu, Y. Ootani, S. Uehara, J. Xu, Y. Wang, N. Miyazaki, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo: Chemistry Letters, 49(2020), 1185-1188.
- 4) 辻井 敬亘: 繊維と工業, 64(2008), 144-146.
- 5) S. Uehara, W. Yang, Y. Ootani, N. Ozawa, M. Kubo: Macromolecules, 55(2022), 1946-1956.
- 6) 内藤圭史, 落合優介, 坪井伶以, 二村晟平, 屋代如月: Journal of Fiber Science and Technology, 76(2020), 267-274.