

## 粗視化分子動力学シミュレーションによる欠陥を含む 濃厚ポリマーブラシの連続的摩耗メカニズムの解析

Analysis of Consecutive Wear Mechanism of Concentrated Polymer Brush  
Containing Defects via Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation

東北大 (学) \*千葉 ありさ 東北大 (学) 工藤 龍太郎 東北大 (学) 横井 瑞穂 東北大 (学) 川浦 正之  
東北大 (正) 浅野 優太 東北大 (正) 大谷 優介 東北大 (正) 尾澤 伸樹 東北大 (正) 久保 百司  
Arisa Chiba, Ryutaro Kudo, Mizuho Yokoi, Masayuki Kawaura, Yuta Asano, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo  
Tohoku University

### 1. 緒言

ポリマーブラシは優れたトライボロジー特性や生体適合性を持っており、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>1)</sup>。その中でも、グラフト鎖表面占有率が  $0.1 \text{ chains/nm}^2$  を超えるものを濃厚ポリマーブラシと呼ぶ。この濃厚ポリマーブラシは、大きな膨潤膜厚、高い圧縮抵抗、排除体積効果、低摩擦といった特徴を持つことから、新たな低摩擦材料としてだけでなく、様々な応用分野への展開に期待が高まっている<sup>2)</sup>。しかし、ポリマーブラシは繰り返しの使用によって摩耗し、ポリマー鎖の切断による密度減少でトライボロジー特性が低下してしまう<sup>1)</sup>。ポリマー鎖の切断は実験的に観測することが難しく、このメカニズムを解明するにはシミュレーションによる解析が必要となってくる。これまで我々は、良溶媒中のポリマーブラシの摩擦シミュレーションを行い摩耗メカニズムの解析を行ってきた。その結果、摺動材の摺動によって発生するせん断流によって、摺動材後方のポリマー鎖が引っ張られるため切断が生じることが明らかとなった。Miyazaki らによる実験による研究<sup>3)</sup>では、ポリマーブラシを付与した基板に傷(欠陥)がある場合、そこから摩耗が連続的に伝播していく現象が確認された。しかしながら、これまでのシミュレーションによる研究では摩耗が連続的に進行する様子は確認できていない。

そこで本研究では、ポリマーブラシの連続的な摩耗現象について明らかにすることを目的とし、粗視化分子動力学法を用い、連続的な摩耗が生じやすいとされるポリマーブラシの欠陥周辺での摩擦シミュレーションを行った<sup>3)</sup>。

### 2. 計算方法およびモデル

本研究では、高分子の複数のモノマーユニットを1つの粒子とみなし、それを仮想的なバネでつなぐビーズスプリングモデルを適用した。Figure 1に摩擦シミュレーションモデルを示す。水色部は良溶媒、赤色部は基板および摺動チップ、灰色部はポリマーを表している。また、連続的摩耗を発生しやすくするため、基板にポリマーがグラフトされていない、すなわち欠陥の領域を B とし、その左右をそれぞれ A, C とした。このとき、B の大きさは  $150 \text{ nm}$  とした。ポリマー鎖のグラフト密度は  $0.3 \text{ chains/nm}^2$  とし、ポリマー鎖長は平均  $60 \text{ nm}$  で分散度は 5 とした。摺動チップには-z 方向に  $134 \text{ MPa}$  の圧力をかけ、x 方向に速度  $9.6 \text{ m/s}$  で摺動させた。計算セルは直方体とし、各方向の長さは  $L_x=500 \text{ nm}$ ,  $L_y=20 \text{ nm}$ ,  $L_z=86 \text{ nm}$  とした。全方向に周期境界条件を適用した。ポリマー鎖を構成するビーズ間の結合相互作用には、切断現象を扱うことができる結合ポテンシャルを用いた。このポテンシャルでは、ビーズ間の距離が閾値より大きくなった際に切断が起こったとみなす。非結合相互作用については Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。このとき、ポリマーと摺動チップの凝着力は小さいと仮定し、その相互作用には Weeks-Chandler-Andersen ポテンシャルを用いた。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

Figure 2 にポリマー鎖の切断箇所の分布を示す。ポリマー鎖の切断は B と C の境界付近で起こっていることが分かった。この結果は、実験における摩耗発生箇所と一致している<sup>3)</sup>。また、ポリマー鎖の切断は先端よりも根元で起こりやすいことも確認された。Figure 3 に切断数の経時変化を示す。切断数は階段状に増加しており、複数のポリマー鎖

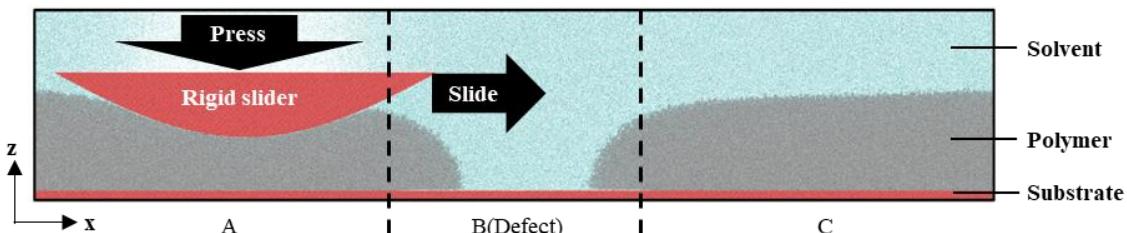


Fig. 1 Wear simulation model of concentrated polymer brush having defect.

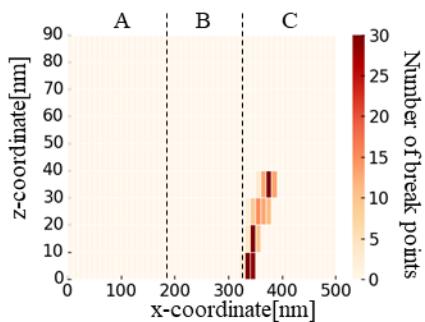


Fig. 2 Distribution of number of breaks in each area.

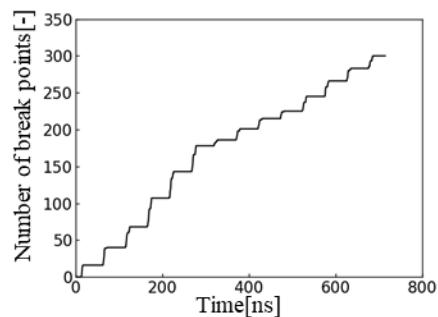


Fig. 3 Relationship between number of break points and sliding time.

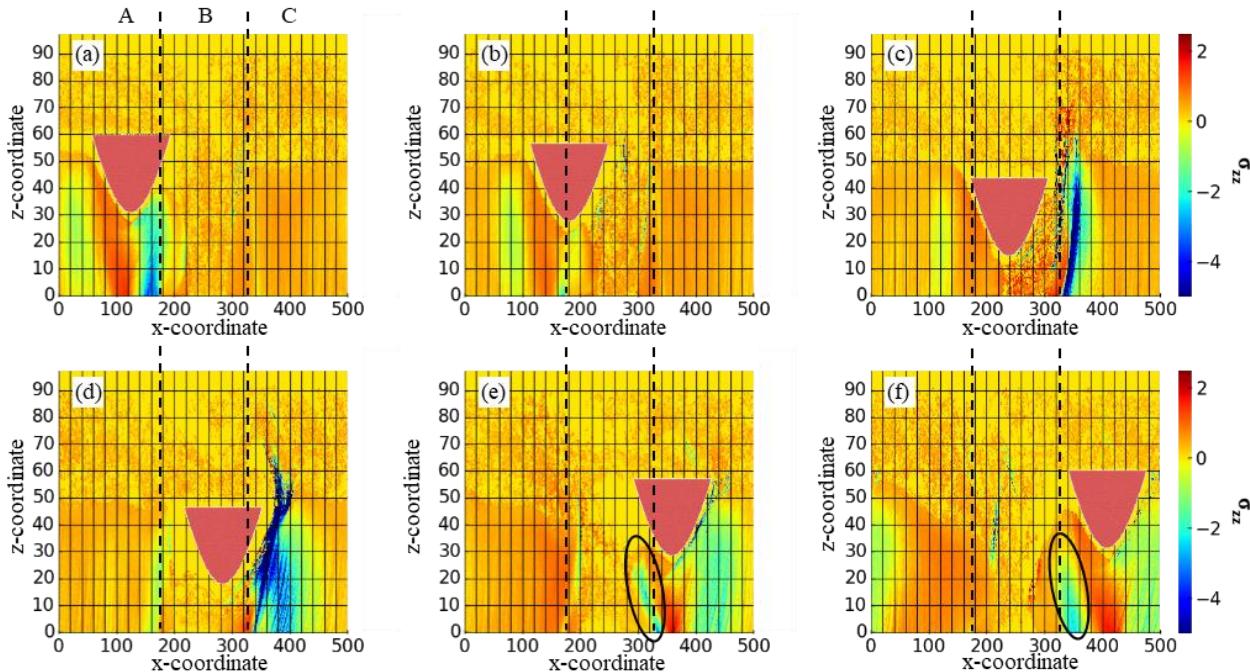


Fig. 4 zz-component of atomic stress ( $\sigma_{zz}$ ). The circle indicates the polymer being pulled toward the boundary between B and C.

がまとめて切断されたことが分かった。また、一定の間隔で切断が起こっていることから、摺動チップが特定の位置にあるときに切断が起こるものと考えられる。Figure 4 に摺動チップが B を通過する際の z 方向に対するポリマーの原子応力( $\sigma_{zz}$ )の分布を示す。Figure 4において、負の値は引張力を、正の値は圧縮力を示す。摺動チップが A にあるとき(Figure 4(a))は、A と B の境界付近のポリマーに引張力が作用した。その後、摺動チップが C に向かって進んでいく(Figure 4(c),(d))と、摺動チップ前方に大きな引張力が作用していることが確認された。摺動チップが B を通過する際、摺動チップが沈みこみ、C の領域に入った際に再び浮き上がった。そのため、この引張力は浮き上がる際に摺動チップがポリマーを引っ張ったためであると考えられる。摺動チップが B の領域を抜ける(Figure 4(e),(f))と、摺動チップ後方で B と C の境界付近に存在するポリマー（黒丸で囲まれた領域）が引っ張られている様子が確認された。また、x 方向の原子応力( $\sigma_{xx}$ )も同様に引っ張りが作用する傾向が見られた。これまでの欠陥のないモデルでは、引張力が発生する箇所が摺動チップの後方のみであったのに対し、欠陥を含む場合、さらに欠陥の境界付近で引張力が発生するようになるため、摩耗の連鎖が発生しやすくなると考えられる。

#### 4. 結言

濃厚ポリマーブラシの連続的な摩耗メカニズムを明らかにするため、欠陥を含むモデルにおいて粗視化分子動力学による摩耗シミュレーションを行った。その結果、欠陥領域とポリマー領域の境界においてポリマー鎖の切断が生じることが分かり、摺動チップが欠陥を通過後、境界付近のポリマーに引張力が生じることが明らかとなった。

#### 文献

- 1) Z. Liu, Y. Ootani, S. Uehara, J. Xu, Y. Wang, N. Miyazaki, Y. Higuchi, N. Ozawa, M. Kubo: Chemistry Letters, 49 (2020), 1185-1188.
- 2) 辻井 敬亘：繊維と工業, 64 (2008), 144-146.
- 3) M. Miyazaki, K. Nakano, C. Tadokoro, S. C. Vladescu, T. Raddyhoff, S. Sakaki, Y. Tsujii: Wear, 482-483 (2021), 203984.