

## ポリアルキルメタクリレートのせん断下のコンフォメーションに及ぼす ブロックとランダム共重合体構造の影響

Influence of Block and Random Copolymer Structures on poly(alkyl methacrylate) conformation  
under shear

名大・情（院）\*近澤 祐馬 名大・情（院）シェカー ヒマンシュ 名大・情（正）宋 玉璽  
名大・情（正）張 賀東

Yuma Chikazawa\*, Himanshu Shekhar\*, Song Yuxi\*, Hedong Zhang\*

\*Nagoya University

### 1. 緒言

全世界の全エネルギー消費のうち約 23%が摩擦・摩耗によるものであり<sup>1)</sup>、持続可能な社会の実現のために摩擦低減技術の発展は必要不可欠であると言える。高分子摩擦調整剤 (Polymeric Friction Modifiers: PFMs) は、接触面間の摩擦・摩耗を低減する添加剤として重要な役割を果たしている<sup>2)</sup>。摩擦調整剤は固体表面に吸着膜を形成することで表面間の直接接触を防ぎ、摩擦を低減する<sup>3)</sup>。過去の研究の多くは、静止状態における吸着膜に焦点を当てたものであったが、しゅう動時における吸着膜の摩擦低減メカニズムを理解するためには、せん断下における吸着膜のコンフォメーションを明らかにすることが重要である。

そこで、本研究では、分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) シミュレーションを用いて、ポリアルキルメタクリレート (PAMA) 吸着膜のせん断下でのコンフォメーションを解析した。PAMA のブロック共重合体とランダム共重合体を用いて、共重合体構造がせん断下でのコンフォメーションに及ぼす影響を調べた。

### 2. 試料及び方法

本研究では、PAMA ブロック共重合体とランダム共重合体の 2 種類を使用した。共重合体を構成するモノマーには、Fig. 1 に示す 4 種類を使用した。赤色で示した EH, LA, ST は低極性のモノマーであり、青色で示した C1 は高極性のモノマーである。モノマー比は各 25 wt% であり、分子量は約 23,000 g/mol とした。ランダム共重合体は、これら 4 つのモノマーをランダムに配置して全原子モデルを作成した (Fig. 2(a))。一方、ブロック共重合体は、Fig. 2(b) に赤色で示した低極性ブロックと青色で示した高極性ブロックが形成されるように作成した。基油にはヘキサデカンを使用した。PAMA の濃度は約 5 wt% とした。

Figure 3 に示すように、バルク溶液および固体表面における PAMA 吸着膜のせん断に関する MD シミュレーションを行った。温度は 298 K とした。せん断シミュレーションでの PAMA の初期構造には、バルクシミュレーションの最終状態を使用した。上部に配置した基板の上面に 0.1 GPa の押下圧と 20 m/s のせん断速度を加え、下部に配置した基板は静止させた。せん断時間は 20 ns とした。初期状態が異なる 10 個の系を作成し、比較を行った。MD シミュレーションは LAMMPS を用いて行い<sup>4)</sup>、可視化は OVITO を使用した<sup>5)</sup>。せん断下における PAMA の回転半径のせん断方向成分 ( $R_{gy}$ ) を計算することにより、コンフォメーション解析を行った。

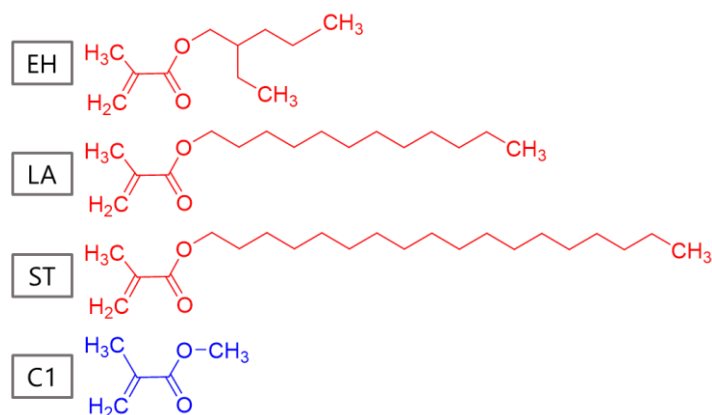


Fig. 1 Molecular structure of four monomers: 2-ethylhexyl methacrylate (EH), lauryl methacrylate (LA), stearyl methacrylate (ST), and methyl methacrylate (C1)

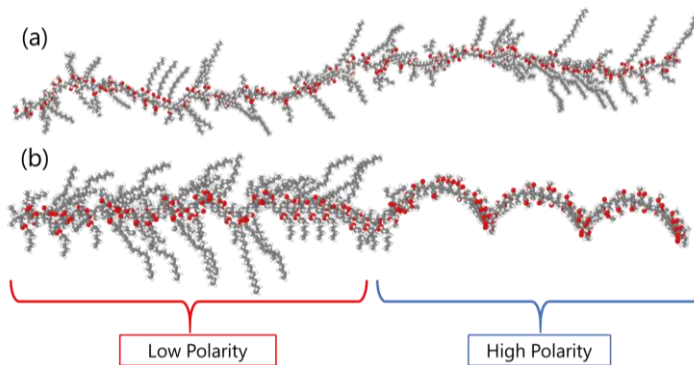


Fig. 2 Snapshots of the (a) Random copolymer and (b) Block copolymer

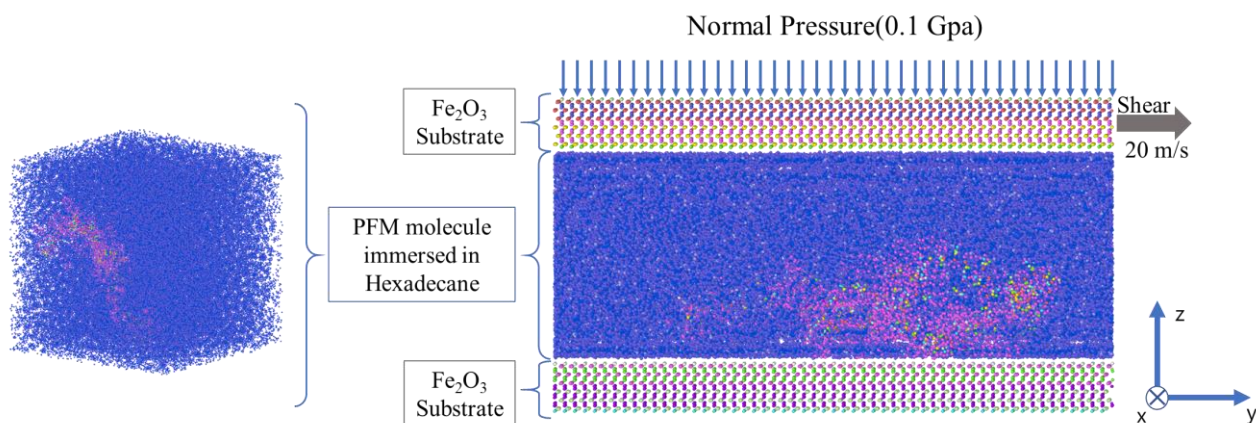


Fig. 3 Model of bulk (left) and shear (right) simulations

### 3. 結果と考察

せん断中に  $R_{gy}$  が増加するものについては、ランダム共重合体とブロック共重合体でその原因が異なっていた。ランダム共重合体では、基板に吸着していない部分がせん断方向に倒れることが原因であった。これに対し、ブロック共重合体では、丸まった高極性ブロックが展開することが原因であった (Fig. 4)。これは高極性ブロックの側鎖長が短く、柔軟であることに起因する。

また、せん断中に、ランダム共重合体は10個の初期状態全てで吸着現象が確認されたが、ブロック共重合体は6個の初期状態で吸着現象が確認され、その他の初期状態では吸着現象が確認されなかった。この結果から、せん断下ではランダム共重合体のほうが吸着が起りやすいことが示唆された。基板に吸着しやすい高極性ブロックはバルク中で丸まったコンフォメーションをとっているため、ブロック共重合体はせん断によって高極性ブロックが展開するまでは比較的吸着しにくいと考えられる。

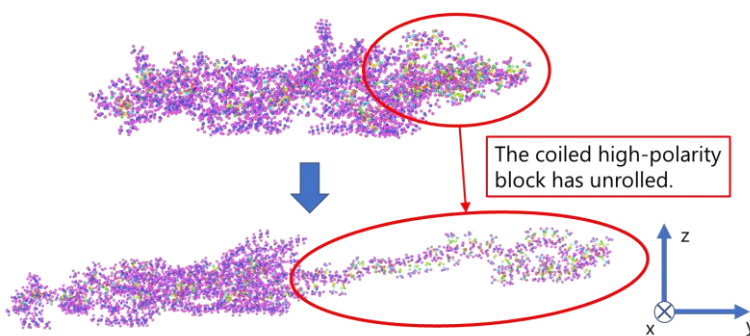


Fig. 4 Snapshots of the difference in conformation of block copolymer before and after shearing

### 4. まとめ

PAMA のブロック共重合体とランダム共重合体を用いて、せん断下における吸着膜のコンフォメーションを解析した。せん断中に  $R_{gy}$  が増加する原因は、それぞれの共重合体で異なっていることが分かった。また、吸着が起こる初期状態の数にも違いがあり、せん断下での吸着のしやすさにも差があることが分かった。

### 謝辞

本研究は、JSPS KAKENHI 24H00282 と 23H05448 の支援を受けたものである。

### 文献

- 1) H. Holmberg and A. Erdemir: Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 5, 3 (2017) 263
- 2) S. Delamarre, G. Tobias, N. D. Spencer & J. Cayer-Barrioz: Polymeric Friction Modifiers: Influence of Anchoring Chemistry on Their Adsorption and Effectiveness, *Langmuir*, 38, 37 (2022) 11451.
- 3) Tobias A. Gmur, Joydeb Mandal, Juliette Cayer-Barrioz, Nicholas D. Spencer: Towards a Polymer-Brush-Based Friction Modifier for Oil, *Tribology Letters* (2021)
- 4) A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott & S. J. Plimpton: LAMMPS - a Flexible Simulation Tool for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales, *Comput. Phys. Commun.*, 271 (2022) 108171.
- 5) A. Stukowski: Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Model. Simul. Mater. Sc.*, 18, 1 (2009) 015012.