

粗視化分子動力学シミュレーションによる架橋ポリマーブラシの摩耗挙動の解析

Analysis of Wear Behavior of Cross-linked Polymer Brush
via Coarse-grained Molecular Dynamics Simulations

東北大・金研（学）*原 幸日 東北大・金研（非）蘇 怡心 東北大・金研（非）福島 省吾

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

Yukihi Hara^{*,**}, Su Yixin^{***,*}, Syogo Fukushima^{*}, Yusuke Ootani^{*}, Nobuki Ozawa^{***,*}, Momoji Kubo^{*,***}^{*}Institute for Materials Research, Tohoku University^{**}Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University^{***}New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

1. 緒言

ポリマーブラシは、その優れたトライボロジー特性と生体適合性により、生体環境や海洋工学における防汚・潤滑膜としての利用が期待されている¹⁾。特に、グラフト鎖の表面占有率が 0.1 chains/nm^2 を超えるものは濃厚ポリマーブラシと呼ばれ、大きな膨潤膜厚と高い圧縮抵抗を示すこと、熔融状態においても明確な排除体積効果を得られること、相互貫入が起こらず、膨潤したブラシ間の摩擦係数が極めて低くなることなどが実証されている。これらの特性により、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が見込まれている²⁾。

一方で、従来のポリマーブラシの応用においては耐摩耗性の向上が課題となっている³⁾。耐摩耗性の改善のために、疎水性セグメントの導入、ボトルブラシ構造、架橋構造など実験的に様々な手法が開発されてきた。特に架橋ポリマーブラシでは直鎖ポリマーブラシと比較して、荷重の増加に伴って摩擦係数が減少し、高荷重における耐摩耗性が向上すること、長時間の摩擦に対しても一定以下の摩擦係数を保つことができることなどが報告されている³⁾。しかし、摩擦界面におけるその場観察は難しく、ポリマー鎖の立体構造や溶媒に関する分子レベルの情報はほとんど明らかにされていない⁴⁾。そこで本研究では、架橋ポリマーブラシの微視的な摩耗現象を解明することを目的とし、粗視化分子動力学法を用いてポリマーブラシの摩耗メカニズムについて解析した。

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。ここで、単位長さ、単位エネルギー、単位時間は、それぞれ σ , ϵ , τ とした。シミュレーションモデルは、ポリマー鎖密度 $0.3 \text{ chains}/\sigma^2$ で基板上にグラフトし、良溶媒中に浸漬させ、ポリマーブラシ上を直径 100σ の半円柱状の圧子が摺動するモデルとし、周期境界条件を適用した。ポリマー鎖長は 120σ とし、溶媒中でのブラシの緩和と圧子による加圧を十分な時間行ったのち、摺動を開始した。荷重力は $1564.2 \epsilon/\sigma$ 、摺動速度は x 方向に $0.8 \sigma/\tau$ とした。温度制御は Langevin 熱浴により行った。架橋の影響を調べるために、すべてのポリマー粒子のうち、架橋を形成する粒子（以下では架橋粒子とする）の割合が、0, 5, 10 mol% の各条件で摺動シミュレーションを行った。ポリマーブラシの摩耗メカニズムを解析するために、ポリマー鎖を構成するビーズ間の結合には、切断現象を扱うことができる結合ポテンシャルを用いて計算を行った。非結合相互作用については LJ ポテンシャルを用いた⁵⁾。結果の解析には、圧子の摺動開始からポリマー鎖の切断が累計 100 回生じるまでのデータを用いた。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。

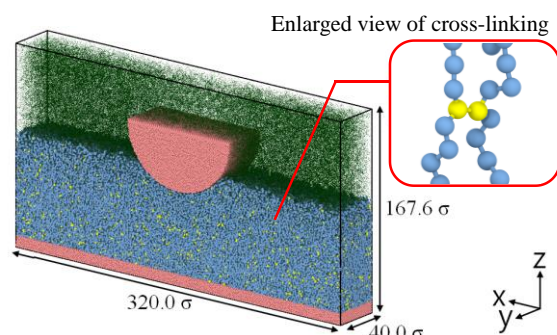


Fig. 1 Wear simulation model of cross-linked polymer brushes. Light pink, blue, yellow, and green particles represent the tip and substrate, brushes, cross-linker in brushes, and solvent, respectively.

3. 結果及びその考察

Fig. 2 に架橋粒子の割合が 5% のポリマーブラシの摺動開始直後、摺動 3 回終了直後、切断 100 回発生直後のスナップショットを示す（溶媒は省略）。摺動開始直後と比較して、摺動 3 回終了直後および切断 100 回発生直後には、ブラシの表面が大きく変形していることが明らかとなった。さらに、切断 100 回発生直後には、多くのブラシ粒子の断片が溶媒中に遊離していることが確認された。

Fig. 3 に架橋粒子の割合が 0, 5, 10% のときの圧子の摺動回数とブラシの累積切断数の関係を示す。Fig. 2 より、架橋粒子の割合が 5% または 10% のポリマーブラシでは、摺動回数が約 3 回以上の範囲において、架橋粒子を含まないポリマーブラシよりも圧子の摺動回数あたりの切断数が減少することが明らかとなった。さらに、切断が 100 回に達する

摺動回数は、架橋粒子の割合が 0, 5, 10% のブラシにおいて、それぞれ 5.2, 5.7, 6.0 回となり、架橋粒子の割合が増えるほど、切断までの摺動回数が増加することが分かった。以上の結果から、架橋構造の導入によってポリマーブラシの

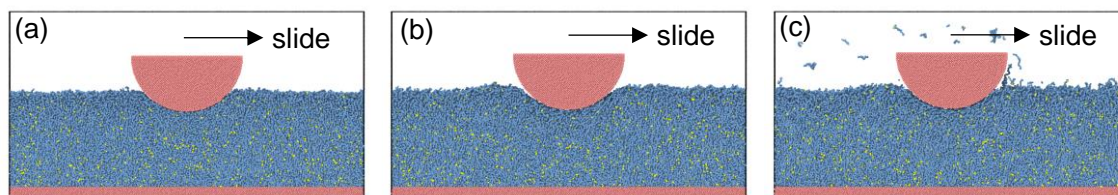


Fig. 2 Snapshots of simulation for cross-linker particle density of 5% (a) at the start of sliding, (b) after 3 sliding cycles, and (c) after 100 breaks.

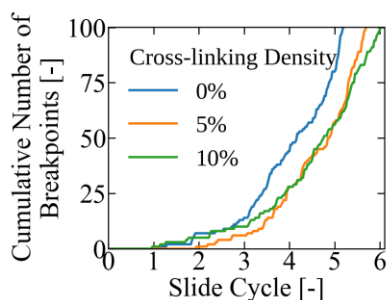


Fig. 3 Cumulative number of breakpoints as a function of sliding cycles.

切断を低減できることを確認できた。

Fig. 4 (a) ~ (c) に、架橋粒子の割合が 0, 5, 10% の各条件において、圧子の位置を x 座標の中心としたときの切断箇所を示す。シミュレーションセルの zx 平面に、切断が生じた座標をプロットした。Fig. 4 (a) ~ (c) より、すべての条件において、圧子の進行方向前方で圧子とブラシが接触する領域において切断が集中して生じることが確認された (Fig. 4 (a) ~ (c) 緑丸部分)。また、切断は圧子と接触する領域だけでなく、ブラシの表面全体に生じることが分かった。

Fig. 4 (d) ~ (f) に切断箇所の z 方向の分布を示す。架橋粒子の割合が 5% または 10% のブラシでは、架橋粒子の割合が 0% のブラシと比較して $z = 90$ σ 以上の表面領域で見られる切断が減少することが明らかとなった。さらに、架橋粒子の割合が 10% の場合、5% の場合と比較して、 $z = 70 \sim 90$ σ の領域で見られる切断が減少することが確認できた。以上より、架橋構造の導入により、表面付近における切断が抑制されると推察された。詳細な摩耗メカニズムの解析結果については当日報告する。

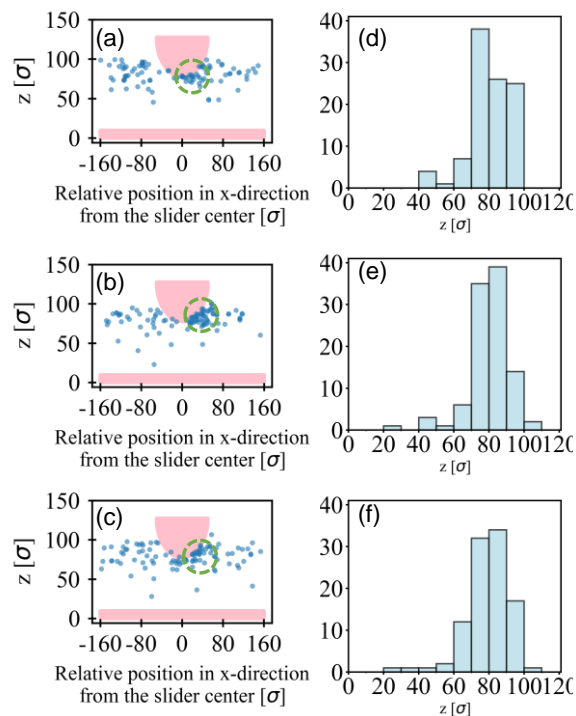


Fig. 4 Distribution of breakpoints for cross-linker particle densities of (a) 0%, (b) 5%, and (c) 10% cases and distribution of breakpoints in z -direction for cross-linker particle densities of (d) 0%, (e) 5%, and (f) 10% cases.

4. 結言

架橋ポリマーブラシの摩耗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耗シミュレーションを行った。その結果、圧子前方の集中的な切断と表面での散発的な切断が起こること、また架橋構造によりポリマー鎖の切断が抑制され、特に最表面付近で抑制され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: Chem. Lett., 49 (2020), 1185-1188.
2. 辻井 敬亘: 繊維と工業, 64 (2008), 144-146.
3. J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, B. Wu, S. Xiao, F. Chen, P. Fan, M. Zhong, J. Tan & J. Yang: Prog. Org. Coat., 134 (2019) 153-161.
4. Y. Tang, Y. LiuDong & Z. Zheng: Langmuir, 40 (2024) 1487-1502.
5. 内藤圭史, 落合優介, 坪井伶以, 二村晟平, 屋代如月: J. Fiber. Sci. Technol., 76 (2020), 267-274.