

## 粗視化分子動力学シミュレーションによる不均一構造ポリマーブラシの 摩耗挙動の解析

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

東北大・金研（学）\*原 幸日 東北大・金研（学）鈴木 千尋 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\*, Chihiro Suzuki\*, Yixin Su\*\*, \*, Shogo Fukushima\*, Yusuke Ootani\*,

Nobuki Ozawa\*\*, \*, Momoji Kubo\*, \*\*

\*Institute for Materials Research, Tohoku University

\*\*New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University

### 1. 緒言

ポリマーブラシはポリマー鎖の一端が基板表面に固定され、他端が隣接するポリマー鎖との重なりを避けながら伸長することで、ブラシ状の構造を形成する超薄膜のポリマーコーティングである<sup>1)</sup>。特にポリマー鎖のグラフト密度が 0.1 chains/nm<sup>2</sup> を越えるものは濃厚ポリマーブラシ (Concentrated Polymer Brush, CPB) と呼ばれ、良溶媒中で膨潤させることで高い圧縮耐性や低摩擦といった優れたトライボロジー特性を示すことから、新たな摺動材料としての応用が期待されている<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伴う密度減少が進行するため、長期的なトライボロジー特性の維持が課題となっている<sup>3)</sup>。

実用化を見据えた耐摩耗性向上の方策として、架橋構造や基板表面のテクスチャリングといった不均一構造の導入が効果的であることが実験的に示されてきた<sup>3,4)</sup>。一方で、CPB の摩耗挙動を実験で直接観察することは困難であり、不均一構造による耐摩耗性向上の微視的メカニズムを解明するためには、シミュレーションによる解析が不可欠である。これまで我々は、CPB に導入する架橋の数を変化させながら摩擦シミュレーションを行い、架橋構造が CPB の摩耗挙動に与える影響を解析してきた。その結果、架橋によって CPB を構成するポリマー鎖が協調的に動くことで、それぞれのポリマー鎖の変形が抑制され、ポリマー鎖の切断が減少することが明らかとなった。

そこで本研究では、さらなる高耐久な CPB の設計に向けて、粗視化分子動力学法を用いて、架橋導入位置の異なる CPB モデルの摩擦シミュレーションを行い、架橋導入位置が CPB の耐久性に与える影響の解析を行った。

### 2. 計算方法およびモデル

本研究では、複数のモノマーユニットを 1 つのビーズとし、ビーズ同士の結合を仮想的なバネとして取り扱うビーズスプリングモデルを適用した。本研究で用いたシミュレーションモデルを Fig. 1 に示す。単位長さ、単位エネルギー、単位時間を、それぞれ  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\tau$  とした。グラフト密度 0.3 chains/ $\sigma^2$  で基板上にポリマー鎖をグラフトした CPB を良溶媒中で膨潤させた後、曲率半径 100  $\sigma$  の部分円柱状の圧子を CPB 上で荷重 3,910.5  $\epsilon/\sigma$ 、摺動速度 1.2  $\sigma/\tau$  (+x 方向) で摺動させた。シミュレーションセルには周期境界条件を適用した。摺動時間は 800  $\tau$  とし、温度制御は Langevin 熱浴により行った。架橋を導入する位置の影響を調べるために、CPB 中に全く架橋を導入しないもの（以下 None）、CPB 全体に架橋を導入するもの（以下 All）、CPB を構成する粒子のうち、z 座標の上位と下位それぞれ 50%までの位置の粒子に架橋を導入するもの（以下 Top50%, Bottom50%）、の 4 条件でシミュレーションを行った。なお、各条件において架橋の対象となる粒子のうち、20 mol% の粒子が架橋を形成するものとした。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。非結合相互作用として LJ ポテンシャルを用いた<sup>5)</sup>。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である Laich を使用した。

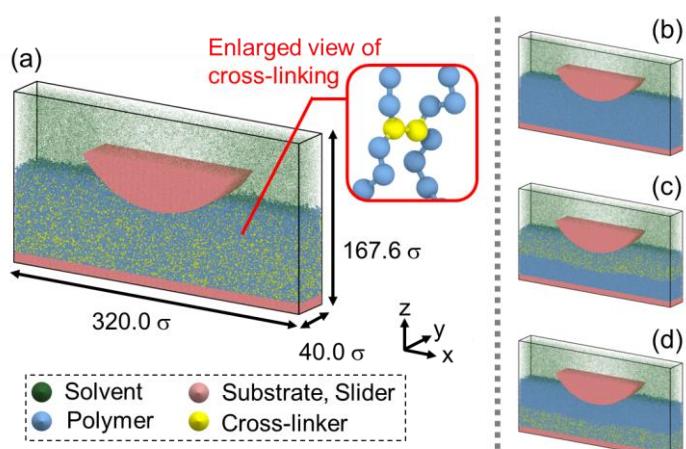


Fig. 1 Wear simulation model of CPB ((a) All, (b) None, (c) Top50%, (d) Bottom50%).

### 3. 結果及びその考察

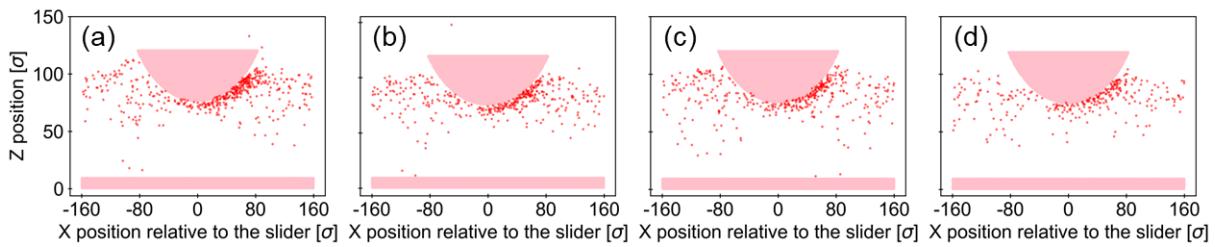


Fig. 2 Relative position to the slider of breakpoints after sliding simulations for each condition ((a) None, (b) Top50%, (c) Bottom50%, (d) All).

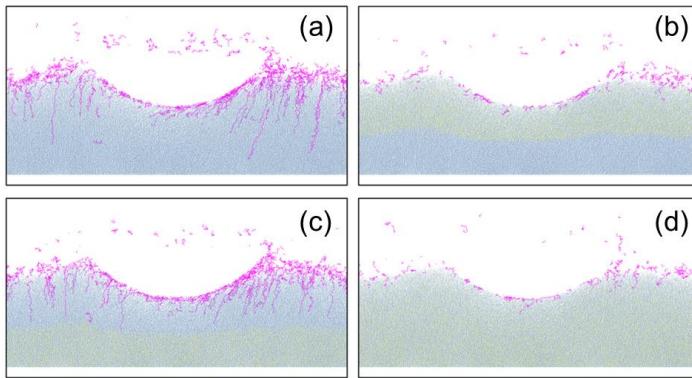


Fig. 3 Snapshots of the sliding simulation ((a) None, (b) Top50%, (c) Bottom50%, (d) All). Purple particles correspond to the detached chain.

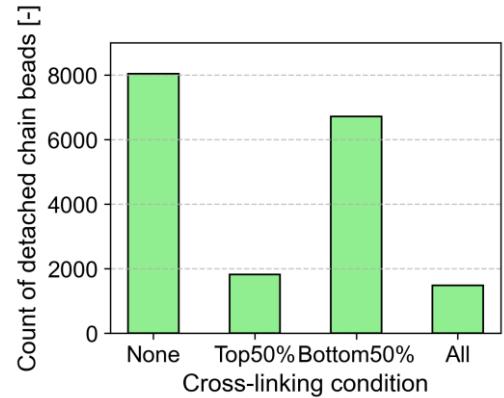


Fig. 4 Detached chain beads after sliding simulations for each condition.

Figure 2 に各条件における圧子の位置を基準とした摺動中のポリマー鎖の切断位置の分布を示す。すべての条件で、切断は表面全体に分布し、特に圧子前方で集中的に発生することが確認された。一方、切断位置の分布には、架橋位置による顕著な違いは見られなかった。Figure 3 に、各条件における摺動シミュレーション終了直後の浮遊ポリマー鎖の分布（紫色部分）を示す。ここで、浮遊ポリマー鎖とは、ポリマー鎖の切断によって CPB 本体から完全に分離したポリマー鎖として定義した。Figure 3 の結果から、上部に架橋のない None および Bottom50% では、CPB の深部からポリマー鎖が分離している一方、Top50% および All では、比較的浅い位置からポリマー鎖が分離していることが確認された。さらに、Fig. 4 に各条件における摺動シミュレーション終了後の浮遊ポリマー鎖に含まれるビーズの総数を示す。Figure 3 および Figure 4 の結果から、CPB の上部に架橋がある Top50% および All の条件では、上部に架橋のない None および Bottom50% の条件と比較して、浮遊ポリマー鎖の発生が顕著に抑制されたことが明らかとなった。CPB 中の 1 本のポリマー鎖の切断を考えると、切断点より上の部分に架橋がない場合、その部分は切断によって本体の鎖から分離し、浮遊ポリマー鎖が発生する。一方、切断点より上の部分に架橋がある場合、ポリマー鎖が切断されても、架橋による結合によってその部分が CPB の内部に保持され、浮遊ポリマー鎖の発生が抑制される。浮遊ポリマー鎖が増加すると CPB の密度が低下し、結果として摩耗が進行すると考えられる。したがって、CPB の上部に架橋を導入することで、浮遊ポリマー鎖の発生を抑制し、摩耗を低減できることが示唆された。

### 4. 結言

CPB 中の架橋位置が摩耗挙動に及ぼす影響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、CPB の上部に架橋がある場合、ポリマー鎖の切断が起こっても架橋によってポリマー鎖が CPB 中に留まり、摩耗が抑制されることが明らかとなった。より詳細な解析結果については当日報告する。

### 文献

- 1) Y. Liu, Y. Wu & F. Zhou: *Langmuir*, 39 (2022) 37–44.
- 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) M. Miyazaki, K. Nakano, C. Tadokoro, S.C. Vlădescu, T. Reddyhoff, S. Sasaki & Y. Tsujii: *Wear*, 482–483 (2021) 203984.