

# 濃厚ポリマーブラシの高耐摩耗化に向けた粗視化分子動力学シミュレーション解析

## Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation Analysis for Enhancing Wear Resistance of Concentrated Polymer Brush

東北大・金研（学）\*原 幸日 東北大・金研（正）大谷 優介 東北大・金研（学）鈴木 千尋

東北大・NICHe（非）蘇 怡心 東北大・金研（非）福島 省吾

東北大・NICHe（正）尾澤 伸樹 東北大・金研（正）久保 百司

Yukihi Hara\*, Yusuke Ootani\*, Chihiro Suzuki\*, Yixin Su\*\*, \*, Shogo Fukushima\*,

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 (Polymer Brush, PB) 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  $0.1 \text{ chains/nm}^2$  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、PB 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ため、架橋の導入が効果的であることが実験的に示されてきた<sup>4,5)</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、架橋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 CPB ではポリマー鎖が協調的に動くようになることで、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を明らかにした。

本研究では、さらなる高耐久な架橋 CPB の設計に向けて、粗視化分子動力学法を用いて、架橋の長さが異なる CPB モデルの摩擦シミュレーションを行い、架橋の長さが CPB の摩耗挙動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、ビーズ間の結合を仮想的なバネとして扱うビーズ-スプリングモデルを用いた。

Figure 1 に本研究で用いたシミュレーションモデルを示す。単位系は、長さを  $\sigma$ 、エネルギーを  $\epsilon$ 、時間を  $\tau$  と定義した。モデリングの詳細は著者らの先行研究に示されている<sup>6)</sup>。CPB 中に導入する架橋の長さが CPB の摩耗特性に与える影響を調べるため、CPB 中に架橋を導入しないモデル (以下 None) と長さの異なる架橋を導入するモデル (L\_1, L\_2, L\_3, L\_4) を用いた。

Figure 2 に示すように、L\_N ( $N=1, 2, 3, 4$ ) モデルでは、架橋の平衡長を  $N\sigma$  とし、架橋内に  $(N-1)$  個の中間粒子を含むものとした。L\_1~L\_4 では、20 mol% のポリマー粒子がランダムに架橋を形成するものとした。摺動シミュレーションでは、グラフト密度  $0.3 \text{ chains}/\sigma^2$  で基板の上にグラフトしたポリマー鎖を良溶媒中で緩和した後、サインカーブ状の圧子を荷重力  $400.3 \epsilon/\sigma$ 、摺動速度  $0.8 \sigma/\tau$  (+x 方向) で CPB 上を摺動させた。ポリマー鎖の長さは  $30 \sigma$  (標準偏差  $5 \sigma$ ) とした。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  $3000 \tau$  (タイムステップ  $0.005 \tau$ , 計算ステップ数 600,000) とし、温度制御は Langevin 熱浴により行った。PB の摩耗メカニズムを解析するため、CPB 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導入した。一方、それ以外の結合に対しては、切断を伴わないハーモニックポテンシャルを用いた。非結合相互作用には LJ ポテンシャルを用いた。また、本研究のシミュレーションは当研究室で開発した分子動力学プログラムである Laich を用いて実施した。

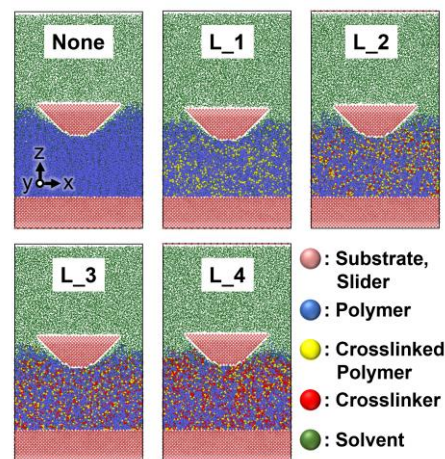


Fig. 1 Wear simulation models.

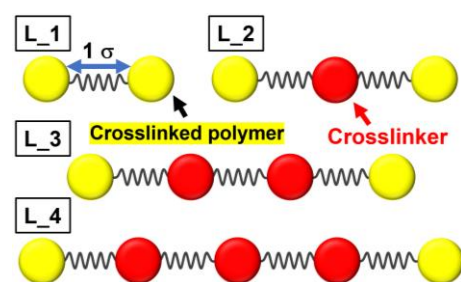


Fig. 2 Crosslinker chains induced in each crosslinked model.

### 3. 結果およびその考察

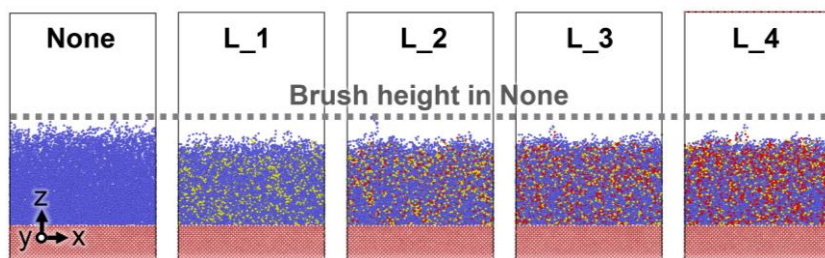


Fig. 3 Snapshots of the CPB models after structural relaxation.

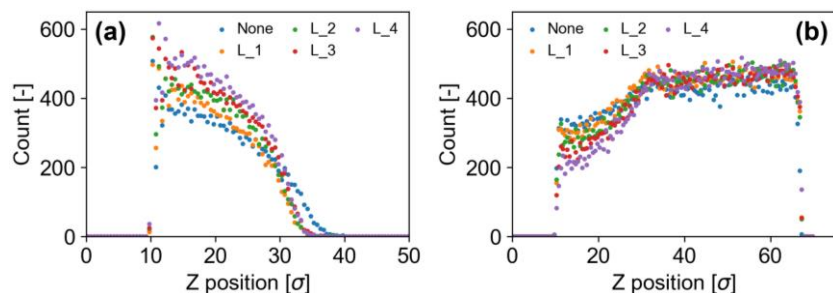


Fig. 4 Distribution of the (a) brush and (b) solvent particles along the z-axis after structural relaxation.

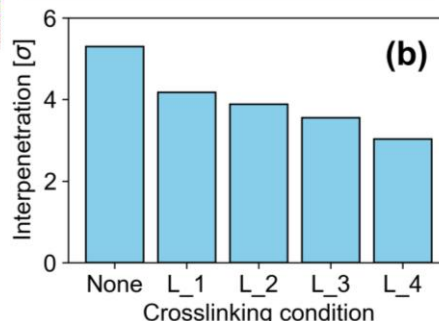
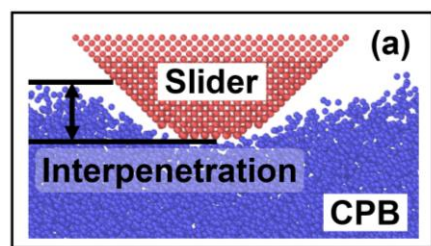


Fig. 5 (a) A snapshot showing interpenetration and (b) comparison of interpenetration during sliding simulations across different crosslinking conditions.

Figure 3 に良溶媒中で構造を緩和した後の CPB モデルのスナップショットを示す。架橋を導入したモデル (L\_1~L\_4) では、None と比較してブラシの膨潤が抑制され、より収縮した構造をとることが確認された。Dehghani らは分光エリゾメータを用いて PHEMA (poly(hydroxyethyl methacrylate)) - PB の乾燥膜厚および純水中での膨潤膜厚を測定し、架橋の導入により膨潤度が減少すると述べている<sup>7)</sup>。また、Singh らは粗視化分子動力学法を用いた PB-平板モデルによる摺動シミュレーションにおいて、架橋 PB は非架橋 PB と比較してブラシの高さが低下し、ブラシ粒子が基板近傍に堆積する傾向があることを示している<sup>8)</sup>。以上より、本研究で得られた架橋 CPB の構造は、既報の実験・シミュレーションによる結果とよく一致していることが確認された。Figure 4 に各モデルにおける緩和後のブラシおよび溶媒粒子の z 方向に対する粒子数分布を示す。架橋を導入したモデルでは、非架橋モデルと比較して z 方向におけるブラシの広がりや溶媒粒子の浸透が抑制されていることが確認された。さらに、架橋の長さを増加させると、架橋内粒子数の増加により全体としてブラシ密度は上昇するが、z 方向の広がりには有意な差は見られなかった。一方、溶媒分布に着目すると、架橋の導入によりブラシ下部の溶媒密度が減少し、ブラシ上部やブラシ外部の溶媒密度が増加する傾向が見られた。この傾向は、架橋の長さが増加するほど顕著となった。この結果は、架橋の導入によりブラシが収縮構造をとるとともに、架橋内粒子の増加によって CPB が高密度化し、ブラシ内部への溶媒粒子の浸透が抑制されるためであると考えられる。Figure 5 に摺動中の圧子の貫入量を示す。Figure 5(a) に示すように、圧子の下端とブラシの上端の z 座標の差を圧子の貫入量と定義し、200,000 step から 400,000 step における時間平均を摺動中の貫入量として評価した。Figure 5(b) より、架橋 CPB では非架橋 CPB に比べて圧子の貫入量が小さいことが明らかとなった。この結果は、架橋の導入によりブラシ密度が増加することに加え、ポリマー鎖の可動性が低下することにより、圧子の侵入が抑制されたためであると考えられる<sup>7,9)</sup>。

### 4. 結言

CPB 中の架橋の長さが摩耗挙動に及ぼす影響を明らかにするため、架橋の長さの異なる CPB モデルを用いて、粗視化分子動力学法による摩耗シミュレーションを行った。その結果、架橋の導入によりブラシの膨潤が抑制され、架橋の長さが増加すると圧子の貫入量が減少す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, *et al.*: Langmuir, 39 (2022) 37–44.
- 2) 辻井 敬亘: 繊維と工業, 64 (2008) 144–146.
- 3) J. Wu, *et al.*: Prog. Org. Coat., 134 (2019) 153–161.
- 4) H. Nakano, *et al.*: ACS Appl. Bio Mater., 3 (2020) 1071–1078.
- 5) J. Zhang, *et al.*: RSC Adv., 6 (2016) 21961–21968.
- 6) Y. Hara, *et al.*: J. Comput. Chem. Jpn. Int. Ed., in press.
- 7) E. S. Dehghani, *et al.*: Langmuir, 32 (2016) 10317–10327.
- 8) M. K. Singh, *et al.*: Macromolecules, 51 (2018) 10174–10183.
- 9) A. Li, *et al.*: Soft Matter, 8 (2012) 9092–9100.