

ポリアルキルメタクリレートの高分子材料表面への吸着が トライボロジー特性に及ぼす効果

Adsorption of polyalkyl methacrylate on the surface of polymer materials and its effect on tribological properties

群馬大・院（正）樋口 敦也（非）攬上 将規（正）*上原 宏樹（非）山延 健

ENEOS（株）（正）大沼田 靖之（正）田川 一生

Atsuya Higuchi*, Masaki Kakiage*, Hiroki Uehara*, Takeshi Yamanobe*

Yasushi Onumata**, Kazuo Tagawa**

*Gunma University, **ENEOS Corporation

1. はじめに

近年、地球温暖化などの地球環境問題への関心が高まっており、二酸化炭素排出量削減が求められている。自動車業界においては、燃費・環境性能の向上を実現するための対策として、車体の軽量化が行われている。これに伴い、摺動部材についても金属材料から高分子材料への代替がより一層進むことが予想される。これまで、高分子材料のトライボロジー特性評価については、主に無潤滑条件で検討してきた。しかし、金属材料に比べて、耐熱性や機械的特性が劣る高分子材料では、摩擦熱による焼き付きや移着を引き起こしてしまう。そのため、自動車エンジンのモーター、工業用ポンプなど、高温かつ長時間での使用環境下で金属材料と同等の摩擦特性を発揮させるためには、潤滑油を用いることが必要であると考えられる。

一方、これらの潤滑油についても、現在、機械のエネルギー効率向上や環境負荷低減を実現するための改良が求められており、その1つとして分子量数十万程度のポリマーを添加する手法が用いられている。特に、ポリアルキルメタクリレート（PAMA）は、Fig. 1に示したように、金属材料表面に吸着し、摩擦係数を低くすることが知られている¹⁾。

そこで、本研究では、エンジニアリングプラスチックとして優れた摩擦特性を有する超高分子量ポリエチレン（UHMW-PE）および自動車部品として実使用されているポリアミド6（PA6）を対象として、組成が異なるPAMAを添加した潤滑油が、これら高分子基材のトライボロジー特性にどのような効果を与えるのかを検討した。

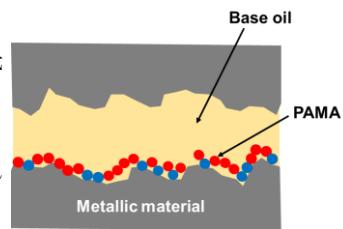


Fig. 1 PAMA adsorption mechanism in base oil for metallic materials.

2. 実験方法

2.1 摩擦試験

溶融プレスによりUHMW-PEとPA6のフィルムを作製し、相手材に高炭素クロム軸受鋼ボールを用いて摩擦試験を行った。この際、摺動部に組成の異なる潤滑油（Lubricant 1：基油のみ、Lubricant 2：基油+PAMA2、Lubricant 3：基油+PAMA3）を10 μL塗布した。添加したPAMA2とPAMA3の構造式をFig. 2に示した。PAMA2は側鎖アルキル基が長く、PAMA3は側鎖のアルキル基が短いという特徴がある。

2.2 QCM測定

基油のみのLubricant 1をポンプにより移送して、振動数が安定したところを原点とし、その後、PAMA配合油のLubricant 2, 3に代え、吸着による振動数の変化が安定することを確認した。これらの操作により、吸着量を推定した。QCMのセンサーには、低密度ポリエチレン（LDPE）センサーとPA6センサーを用いた。

2.3 潤滑油への浸漬と洗浄

作製したUHMW-PEとPA6の未摺動フィルムを各潤滑油中に浸漬させた後、即座にこれを取り出し、さらに、ヘキサン溶剤中で5分間超音波処理して基油および未吸着成分を選択除去した。

2.4 SPMナノスクランチ試験²⁾

上記のフィルムに対して、まず、低荷重で1.0 μm × 1.0 μmの領域を観察した（1st scan）。中心領域で探針を20 nNで試料表面に押し当て、カンチレバー軸に対して垂直方向に0.5 μm幅で走査する動作を、カンチレバーの軸方向に平行に少しずつ移動させながら256走査を行った。これにより、0.5 μm × 0.5 μmの領域をスクラッチした。その後、測定範囲を再び1.0 μm × 1.0 μmに拡大して低荷重スキャンし、スクラッチされた領域の形状観察を行った（2nd scan）。

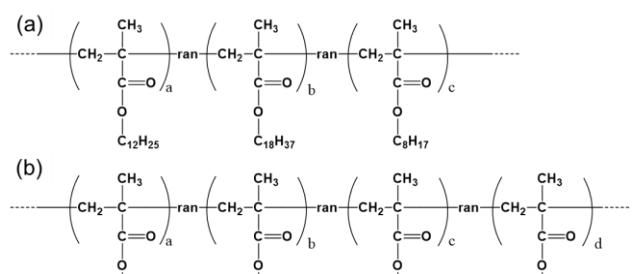


Fig. 2 Chemical structures of PAMA2 (a) and PAMA3 (b) used in this study.

3. 実験結果・考察

摩擦試験により得られた平均摩擦係数を Table 1 に示した。UHMW-PE, PA6 どちらの表面においても、基油の介在によって摩擦係数が大幅に低減しているが、特に、PA6においては基油にPAMAを添加することにより、さらに摩擦係数が低下した。その中でも、側鎖のアルキル基が短いPAMA3を含むLubricant3が最も摩擦係数低減効果を示すことがわかる。これらのことから、金属材料同様、高分子材料表面においてもPAMAの効果があることが確認された。

次に、QCM測定によってこれら添加剤分子のフィルム表面への吸着性評価を行った(Fig.3)。PEセンサー表面において吸着量を見積もったところ、Lubricant2,3のどちらも吸着を確認することはできなかったが、PA6センサー表面では、両潤滑油とともに、PAMA2およびPAMA3の吸着が認められた。

また、PAMA中の側鎖のアルキル基が短いPAMA3の方が、吸着速度が速く、吸着量が多いことが明らかとなつた。

続いて、PAMAの吸着状態を観察するために基油を除去した状態でSPM観察を試みた。その結果、UHMW-PE表面に関しては、明瞭なPAMAの吸着は認められなかつた。この表面に対してナノスクラッチ試験を行ったところ、Lubricant3に浸漬した表面でのみ、スクラッチによる堆積物が観察された。これは、表面に吸着していたPAMA3が探針によって削られて堆積したものと考えられる。

一方、PA6表面について、側鎖アルキル基が短いPAMA3を含むLubricant3に浸漬させた場合、吸着処理前に存在していたPA6結晶ドメイン構造が認められず、平滑化していた。これは、Lubricant3中のPAMA3がPA6表面に吸着したためだと考えられる。これらPA6表面に対してもナノスクラッチ試験を行ったところ(Fig.4)，潤滑油に浸漬させていないPA6表面(a)や、基油のみのLubricant1(b)あるいは側鎖のアルキル基が長いPAMA2を含むLubricant2(c)に浸漬させた場合、スクラッチ領域の最下部の外側に白く写った盛り上がり領域が観察された。QCM測定から、PAMA2はPAMA3に比べてPA6表面に吸着しにくいことが示唆されているので、この堆積物はナノスクラッチによりPA6自体が破壊されたものであると考えられる。これに対して、Lubricant3に浸漬後、ナノスクラッチした場合(d)では、明瞭な像を得ることができなかつた。これは、多量に吸着していたPAMA3がSPMのカンチレバーに付着したためと考えられる。これらのことから、特にPAMA3に含まれる側鎖が短いC1の部分が、UHMW-PEやPA6表面への吸着サイトとなっていると考えられる。

本研究から予想されるPAMA3の吸着モデルをFig.5に示した。UHMW-PEではPAMA3との相互作用が弱く、基油共存下では表面に吸着する分子はごくわずかであり、多くの分子は吸着せずに浮遊していると考えられる。一方、PA6のアミド基とPAMAのカルボニル基の相互作用が強いため、PA6は均一な吸着膜を形成し、これにより明確な摩擦係数低減効果を示したと考えられる。

4. おわりに

PAMAの吸着量や吸着膜形成能は、基材となる高分子材料の化学構造、およびPAMAの化学組成の影響を受けることが明らかとなつた。また、SPMナノスクラッチ試験は、高分子材料の表面に形成された吸着膜の評価にも有効であることが示された。

文献

- 1) 田川一生・村木正芳：ポリアルキルメタクリレート系添加剤の構造と摩擦低減機構、トライボロジスト、60(2015)342.
- 2) 樋口敦也・撫上将規・上原宏樹・山延健・大沼田靖之・田川一生：ポリアルキルメタクリレートのポリマー表面への吸着が摩擦低減に及ぼす効果、日本トライボロジー学会 トライボロジー会議 2021秋 松江、(2021)F19.

Table 1 Friction coefficients for UHMW-PE and PA6 films with various lubricants

| Lubricant | UHMW-PE | PA6 |
|-----------------------------------|---------|-------|
| None | 0.049 | 0.14 |
| Lubricant 1 (Base Oil) | 0.025 | 0.023 |
| Lubricant 2 (Base Oil + PAMA2) | 0.022 | 0.019 |
| Lubricant 3 (Base Oil + PAMA3) | 0.021 | 0.009 |

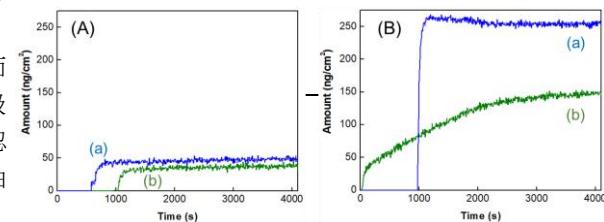


Fig. 3 Changes in amounts of PAMA 2 (a) and PAMA 3 (b) on PE (A) and PA6 (B) surfaces estimated by QCM measurement.

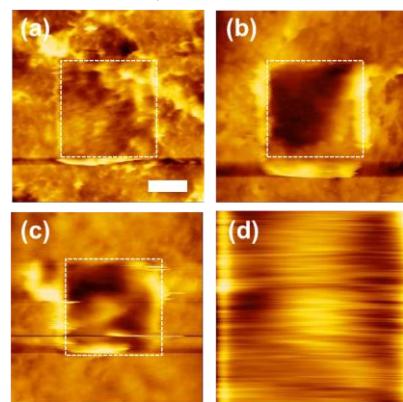


Fig.4 SPM images observed after nano-scratch tests for original PA6 surface (a) and those soaked in the lubricants 1 (b), 2 (c) and 3 (d). The regions surrounded by dashed rectangles are corresponding scratched areas. These samples were washed by hexane with ultrasonic treatment before nano-scratch tests.

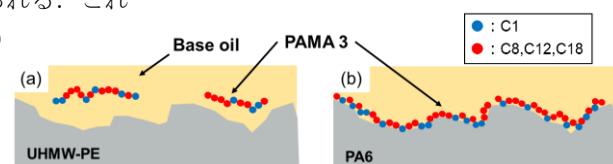


Fig. 5 PAMA adsorption models on UHMW-PE (a) and PA6 (b) surfaces in base oil. Illustrated molecules are PAMA 3.