

添加剤の吸着特性から見た樹脂材の摩擦 ~新しいAI シミュレータによる解析~

Frictional properties of polymer in the aspect of the adsorption characteristics of lubricant additives

~Analysis with novel AI simulator~

ENEOS (正) *緒方 塁 ENEOS (非) 田中 悠太 ENEOS (非) 名児耶 彰洋 ENEOS (正) 小野寺 拓

Rui Ogata*, Yuta Tanaka, Akihiro Nagoya, Tasuku Onodera

*ENEOS Corporation

1. はじめに

樹脂（プラスチック）材料は、軽量・低騒音などの利点から、様々な産業製品においてしゅう動部位への適用が進んでいる。しかし、金属材料と比べ機械的特性や耐熱性に劣ることから、過酷な条件下で使用される場合には、摩耗や疲労、熔融といった課題を生じる場合が多い。樹脂には自己潤滑性を持つものも多く、無潤滑で使用される場合があるが、しゅう動特性の更なる改善には、水やオイル、グリースなどの潤滑剤の適用が有効な手段となる。例えば、オイル潤滑下での樹脂しゅう動に関する報告はいくつかあるが^{1,2)}、潤滑により摩擦が逆に悪化する事例もあるなど、その効果および作用機構は十分に解明されていない。作用機構解明には分子シミュレーションが有効な手段ではあるが、精密な第一原理計算を樹脂に適用する場合、扱う原子数が増え、膨大な計算コストがかかるなど課題が山積していた。

そこで、本研究では人工知能の技術に基づき飛躍的に計算速度を向上した分子シミュレーション技術を用いて、樹脂しゅう動における潤滑油添加剤の作用機構解明を試みた。樹脂としては極性樹脂であるポリアセタール(POM)と、無極性樹脂であるポリエチレン(PE)を検討した。樹脂に対する摩擦低減効果が認められている添加剤として、オレイン酸(OAc)とN-オレオイルサルコシン(OSa)を検討した²⁾。

これらの樹脂および添加剤について、MTM ミニトラクション試験機(MTM 試験機)により、その摩擦特性を実験的に評価した。また、上記の分子シミュレーション技術を用いて、樹脂に対する添加剤の吸着エネルギーを計算した。そして、摩擦特性の実験結果と吸着エネルギーの計算結果について、その関係性を考察した。

2. 実験方法

2.1 摩擦試験

樹脂同士の摩擦特性の評価には、MTM 試験機を用いた。POM または PE からなる、サイズ 1/2 インチのボールと、POM, PE でそれぞれ被覆されたディスクを用いて、ボールオンディスク形式で POM/POM, PE/PE をしゅう動させた。測定条件は、すべり率 50%，荷重 50 N，温度 25 °C とし、速度を 0.005 m s⁻¹ から 1 m s⁻¹ まで徐々に大きくし、それぞれの速度における摩擦係数を測定した。評価油にはポリ- α -オレフィン(PAO)と、PAO に OAc, OSa をそれぞれ 1 mass% 添加したもの、合計 3 サンプルを調整した。

2.2 分子シミュレーション

材料間の摩擦には、添加剤の吸着特性が大きな影響力を有していると推定される。そこで、添加剤の吸着構造および吸着エネルギーを明らかにするため、汎用原子レベルシミュレータ Matlantis^{TM3)}を用いて分子動力学(MD)計算を行った。本シミュレータは、第一原理計算の結果を機械学習したニューラルネットワークポテンシャル(NNP)に基づく。第一原理計算と同レベルの高い精度に加え、かつ数万倍以上の超高速で表面・界面の現象を追跡できる^{3,4)}。樹脂結晶の表面に対して、OAc および OSa のモデル分子を配置した計算モデルを用いた。モデル分子は、実際の OAc および OSa よりも炭化水素鎖が短い。ハイパーパラメータ自動探索フレームワーク Optuna⁵⁾を用いて、エネルギー的に最安定となる吸着構造を探索した後に、吸着前後のエネルギー差から吸着エネルギーを算出した。吸着エネルギーは負に大きいほど(吸着エネルギーの絶対値が大きいほど)、分子が強い吸着状態にあることを意味する。

3. 結果と考察

3.1 摩擦特性評価結果

供試サンプルについて樹脂同士の摩擦特性を評価した結果を Fig. 1 に示す。POM 同士のしゅう動について、低速域(0.005~0.1 m/s)では、摩擦係数の大小関係は以下の通りとなった。

(小) PAO+OSa < PAO+OAc \leq PAO (大)

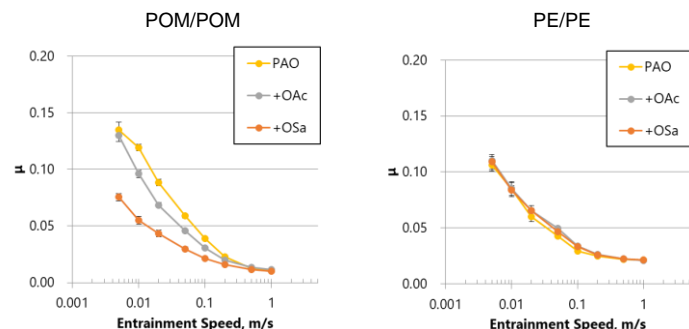


Fig. 1 Stribeck curves for polymer-polymer contact lubricated with PAO and PAO + additive

PE 同士のしゅう動の場合、検討した全ての速度域において摩擦係数に明確な差異はなかった。樹脂種がもたらす差異について、次のように考察した。OAc や OSa などの添加剤は極性基を有する。これらは、表面構造にエーテル結合由来の極性を有する POM には吸着しやすく、吸着被膜が形成される。一方、表面構造に極性がない PE にはほとんど吸着せず、吸着被膜も形成されなかったと推察される。従って、本試験の低速域での摩擦特性の差異は、添加剤の吸着被膜による影響であると考えられる。

3.2 樹脂材に対する添加剤の吸着エネルギー計算

次に、分子シミュレーションを用いて吸着構造を解析したところ、OAc および OSa の極性基部分が POM 表面に配向している構造が得られた (Fig. 2)。特に、OAc よりも OSa の方が多くの吸着サイトと相互作用する分子構造を有しているため、極性部位を有する POM 表面に強く吸着すると考えられる。これらの構造に対応して、算出された吸着エネルギーは、POM に対する吸着の方が、PE に対する吸着よりも負に大きな値となった (Tab. 1)。このことから、極性樹脂である POM の方が、無極性樹脂である PE よりも添加剤の極性基部分が配向しやすいことが伺える。ここで、PAO 単独の速度 0.01 m s^{-1} における摩擦係数を基準として算出した場合の添加剤による摩擦係数の低減率と、吸着エネルギーの計算結果を比較してみると、両者の間には一定の相関関係が認められる。具体的には、吸着エネルギーが負に大きいほど、摩擦係数の低減率は大きくなる傾向であった。

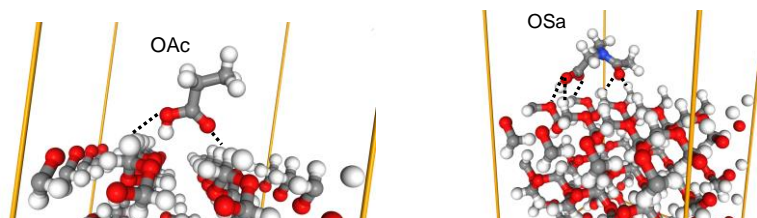


Fig. 2 Adsorption structure of additives on POM

上記検討結果は、他の樹脂および添加剤についても上記の関係性を整理していくことで、容易な吸着エネルギーの計算のみで、樹脂しゅう動における摩擦係数の傾向を予測し、それによって最適材料を選定できるようになる可能性を示唆している。

Tab. 1 Results of reduction rate of friction coefficient and adsorption energy

樹脂 供試サンプル	POM			PE		
	PAO	+ OAc	+ OSa	PAO	+ OAc	+ OSa
μ : しゅう動速度 0.01 m s^{-1}	0.119	0.096	0.055	0.085	0.085	0.084
摩擦係数の低減率 : しゅう動速度 0.01 m s^{-1} $\Delta \mu$ (%)	—	19	54	—	0.0	0.1
吸着エネルギー計算結果 (kJ mol^{-1})	—	-45.1	-94.8	—	-29.6	-37.0

4. おわりに

樹脂/樹脂の摺動における潤滑油添加剤の摩擦低減効果と、樹脂表面に対する添加剤の吸着エネルギーについて、両者の間に一定の相関関係があることを確認した。また、上述のように吸着エネルギーの計算から摩擦係数の大きさを予測できるようになると、添加剤のスクリーニングにかかる工数を大幅に削減でき、潤滑油開発の効率化につながる。さらには、負に大きな吸着エネルギーを示す添加剤に特徴的な構造を抽出することで、新規添加剤の分子構造設計への展開も期待される。

文献

- 1) G. Tatsumi et al.: Effect of Lubrication on Friction and Wear Properties of PEEK with Steel Counterparts, Tribology Online, 14, 5 (2019) 345-352.
- 2) G. Tatsumi et al.: Effect of organic friction modifiers on lubrication of PEEK-steel contact, Tribology International, 151 (2020) 106513.
- 3) S. Takamoto et al.: Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements, Nat. Commun., 13, 2991 (2022).
- 4) 小野寺, 入口, 矢山, 渡邊, 高本, 品川 : ニューラルネットワークポテンシャルに基づく汎用原子レベルシミュレータの開発と表面・界面系材料探索への応用, フロンティア, 3 (2021) 161-170.
- 5) T. Akiba et al.: Optuna: A Next-generation Hyperparameter Optimization Framework, The 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining, Anchorage, Alaska, USA, August 4-8 (2019) 2623-2631.