

ポリアルキルメタクリレート系添加剤のナノ厚さ吸着膜のずり粘弾性計測

Shear viscoelasticity measurements of nano-thickness adsorption films of polyalkylmethacrylate additives

名大(院)・工(学) *野末 拓海, 名大・工(兼) JST さきがけ(正) 伊藤 伸太郎,
 名大・工(正) 福澤 健二, 名大・工(兼) JST ACT-X(正) 東 直輝, 名大・情(正) 張 賀東
 Takumi Nozue¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma^{1,3}, Hedong Zhang¹
¹Nagoya University, ²JST PRESTO, ³JST ACT-X

1. はじめに

潤滑油に高分子を添加することによって、境界潤滑における低摩擦化の効果があることが報告されている^{1,2)}。高分子添加剤は粘度指数向上剤としての役割が知られているが、低摩擦化に関しては固体表面への吸着層が寄与すると考えられ、そのメカニズムは未だ十分に解明されていない。メカニズム解明および高分子設計のためには、この吸着層の力学物性や吸着形態を知ることが基盤的な知見として重要である。ただし吸着層の厚さは高分子の分子サイズに依存し、数nm～数十nmオーダーと想定され、そのような薄膜の力学計測法は確立されていない。著者らは独自に開発したナノ力学計測法(FWM: Fiber wobbling method)を用いて、吸着層のずり粘弾性の定量化およびその結果に基づく吸着形態の推定が可能であることを示してきた³⁾。FWMはナノメートルオーダーのせん断すき間を高精度に設定したずり粘弾性計測が可能であり、潤滑設計の基礎となる薄膜の力学物性が定量化できる⁴⁾。本研究では高分子の側鎖の極性が力学物性と吸着形態に及ぼす影響について、FWMを用いたずり粘弾性計測により検証した。高分子添加剤にはポリアルキルメタクリレート系添加剤を用いた。

2. 供試試料

基油(Gr.III鉱油)に分子量60000(60k)のポリアルキルメタクリレート(PAMA)を添加した潤滑油を用いた(Fig.1)。添加濃度は2wt%とした。基板にはシリコン基板にステンレス薄膜(膜厚約60nm)をスパッタリングにより成膜したものを用いた。ステンレス表面の最小二乗表面粗さはシリコン基板と同程度の0.2～0.3nmであった。

ずり粘弾性に対する高分子側鎖の極性の影響を検証するために、Table 1に示す4種類の側鎖(R)を異なる割合でもつ試料を用いた²⁾。最も分子量が小さいメチル基をここではC1基とよぶ。C1基を含む割合(C1比率)が高いほど、表面への吸着性が高いことが報告されている。これはC1基の立体的な阻害が最も小さく、エステル結合(-COO-)部分がもつ極性が表面吸着に寄与するためと考えられる。基板に潤滑油を滴下後、吸着を促進するためにいずれのサンプルについても、約80°Cで10時間以上のアニール処理をした。

3. 測定装置構成と測定手順

FWM測定装置の概略をFig.2に示す。FWMでは先端を球形状に加工した光ファイバをしゅう動子として利用する。プローブ先端球の半径は約100μm、長さは約2mmである。ピエゾ素子によりファイバを正弦波加振して基板上の潤滑油をしゅう動し、その時の先端の振幅・位相変化を光学的に検出することで、プローブ先端と基板間のナノすき間に介在する潤滑油のずり粘弾性を測定できる。しゅう動すき間はピエゾステージにより0.1nmオーダーの精度で調整可能である。

プローブ先端と基板とのしゅう動すき間は、しゅう動子として用いる光ファイバープローブを利用して、光ファイバ干渉計により測定する。具体的には光ファイバープローブ内にレーザー光を導入し、プローブ先端と潤滑油との界面からの反射光と、基板表面からの反射光の光干渉によりしゅう動すき間を測定する(Fig.2の挿入図)。光路の分岐には光ファイバーカプラを用いる。

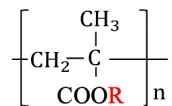


Fig. 1 Chemical structure of PAMA

Table 1 Composition and percentage of side chain R in each sample

Rの組成	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4
CH ₃ (C1)	0%	5%	10%	25%
C ₈ H ₁₇	33.3%	31.7%	30%	25%
C ₁₂ H ₂₅	33.3%	31.7%	30%	25%
C ₁₈ H ₃₇	33.3%	31.7%	30%	25%

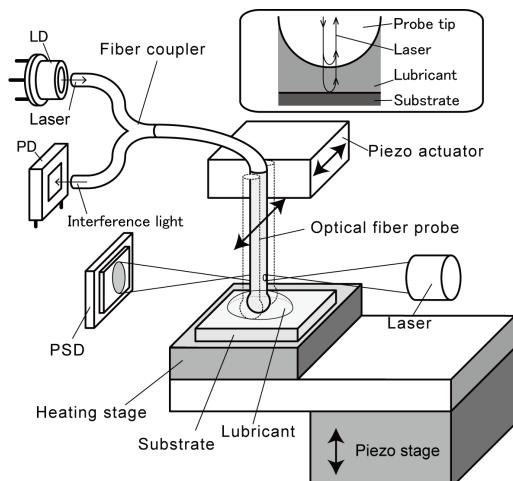


Fig. 2 Schematic of FWM measurement setup

測定手順について述べる。基板に塗布した潤滑油滴にプローブ先端を挿入して加振を開始する。潤滑油の液量はプローブ先端の球部のみが完全に浸漬する程度に調整する。本研究では、加振の周波数は1kHz、振幅は50 nmとした。また初期のしゅう動すき間（プローブ先端と基板のすき間）は1 μm 程度に設定し、それを一定の速さ（約10 nm/s）で狭小化した。その過程でのプローブ先端の振動振幅と位相遅れを、ロックインアンプを用いた同期検波により測定し、パソコンに記録した。同時に光干渉計の出力信号もパソコンに記録した。これらの測定結果から試料のすり粘弹性のすき間依存性について、C1比率への依存性を検証した。測定データからすり粘弹性として複素粘度 $\eta' - i\eta''$ を算出した。複素粘度の実部 η' は粘性を、虚部 η'' は弾性を表す。複素粘度の算出に用いた力学モデルはこれまでの研究と同じであり、詳細については文献 4)を参照されたい。

4. 実験結果と考察

C1比率の異なる試料で測定した複素粘度 $\eta' - i\eta''$ のすき間依存性を Fig. 3 (a)(b)に示す。 η' と η'' はいずれも 100 nm 以下のすき間領域においてすき間の狭小化とともに急増した。これらは基板表面に吸着した高分子吸着膜に起因するものと考えられる。基油と高分子は相溶性が高いため、吸着膜は基油を含んだ高分子膜であると想定される。すき間狭小化に伴って基油のみが排出され、吸着膜の高分子密度が相対的に増大したために、粘性と弾性がすき間の狭小化とともに増大したと推察される。また C1 比率が高いほど、ナノすき間における粘性・弾性の最大値は大きいことが明らかとなった。これは C1 比率が高いほど吸着性が高く、すき間から PAMA が排出されにくいうことが原因と考えられる。

すき間の狭小化に伴って、粘性と弾性がどの程度のすき間領域から増加するかを評価するために、すき間の広いバルク状態での測定値からの増分が測定データの標準偏差 σ の 3 倍を超えたすき間として、それぞれ粘性増加すき間 h_V 、弾性増加すき間 h_E を定義した。それぞれの測定データについて h_V と h_E を Fig. 4(a)(b)に示す。C1 比率が高いほど h_V と h_E は大きかった。特に弾性の発現は基板に吸着した高分子鎖の伸縮によるものと考えられる。C1 比率が低い場合には吸着点間の距離が広く、高分子鎖が平坦化したために h_E が小さく、C1 比率が高い場合には高分子鎖のループ部が嵩高く吸着したために h_E が高かったことが推察される。また C1 比率が高いほど h_V が h_E よりも大きいことが分かる。この原因として、基板上に吸着した一層目の吸着層に対して、二層目の吸着層が形成され、粘性が増大する要因になっていると考えられる。C1 比率が高いことは基板との吸着性も増大するだけでなく、高分子間の極性相互作用が高いため、より厚い二層目が形成された可能性がある。

5. まとめ

側鎖の C1 比率が異なる PAMA を添加した潤滑油を試料として、FWM によりすり粘弹性のすき間依存性を測定した。その結果から、C1 比率が高いほど膜厚が厚く、粘性・弾性が高い吸着層が形成されることが明らかとなった。また吸着層は粘弹性を発現する一層目と粘性のみを発現する二層目の層構造をもつことが示唆された。これらの知見は高分子吸着膜の潤滑効果を理解する基盤的な知見になるものと期待される。

謝 辞

本研究は JST さきがけ JPMJPR2092, JSPS 科学研究費補助金 20H02056, ENEOS 株式会社の支援を受けたものである。

文献

- 1) J. Fan, M. Muller, T. Stohr, H. A. Spikes: Tribology Letters, 28 (2007), pp. 287-298.
- 2) 田川・村木：トライボロジスト, 60 (2015), pp. 342-348.
- 3) 大久保・伊藤・福澤・張・東, トライボロジーカンファレンス 2021 春東京予稿集, E25.
- 4) S. Itoh, Y. Ohta, K. Fukuzawa, H. Zhang: Tribology International, 120 (2018), pp. 210-217.

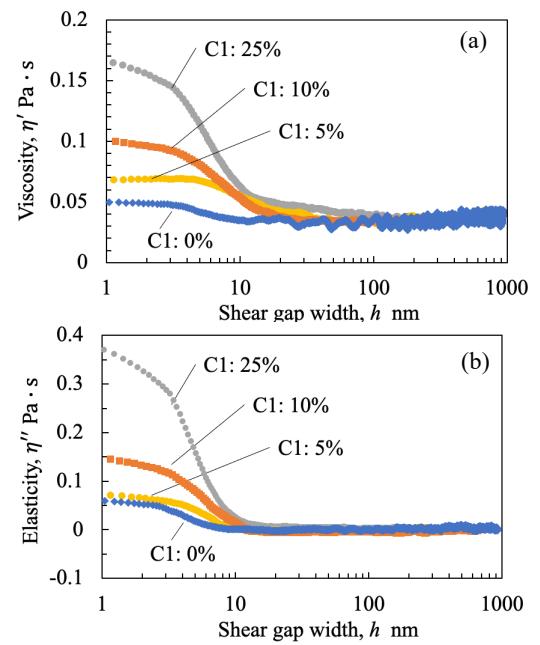


Fig. 3 Shear gap dependence of (a) viscosity η' and (b) elasticity η'' in samples with different C1 content ratios.

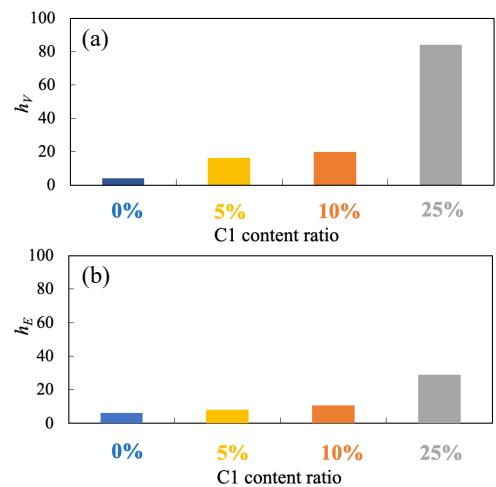


Fig. 4 Comparison of (a) h_V and (b) h_E in samples with different C1 content ratios.