

ポリメチルメタクリレート共重合体のトライボロジー特性 (1) ポリメチルメタクリレート共重合体の構造解析と吸着性の評価

Tribological properties of polymethylmethacrylate copolymers

(1) Structural analysis and adsorption evaluation of polymethylmethacrylate copolymers

都産技研（正）*成田 武文 都産技研（正）中村 健太 湘南工大（正）村木 正芳

都産技研（非）林 孝星 クラレ（非）高橋 亨

Takefumi Narita*, Kenta Nakamura*, Masayoshi Muraki**, Kosei Hayashi*, Toru Takahashi***

*Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, **Shonan Institute of Technology, ***Kuraray Co.,Ltd.

1. はじめに

潤滑油用添加剤として用いられる一部のポリマーが、EHL（Elasto Hydrodynamic Lubrication）において、油膜の薄膜化の抑制と摩擦低減の効果をもちることが明らかになった¹⁾。本研究では、特別に合成したポリメチルメタクリレートブロック共重合体とランダム共重合体の構造解析を行い、粘度-濃度特性と吸着性に与える構造の影響を調べた。

2. ポリマー

ポリマーは、リビングアニオン重合法により合成した2種類のポリアルキルメタクリレートである。原料モノマーのメチルメタクリレート（MMA）、ラウリルメタクリレート（LMA）、ステアリルメタクリレート（SMA）をランダム共重合させて得たものがC1-r、一方、原料モノマーのLMAとSMAをランダム共重合させて得たPLSMAの片末端に、別の重合反応により得たPMMAを付加させて得たブロック共重合体がC1-bである。なお、C1-rとC1-bの原料モノマー（MMA, LMA, SMA）のモル比は同じとした。

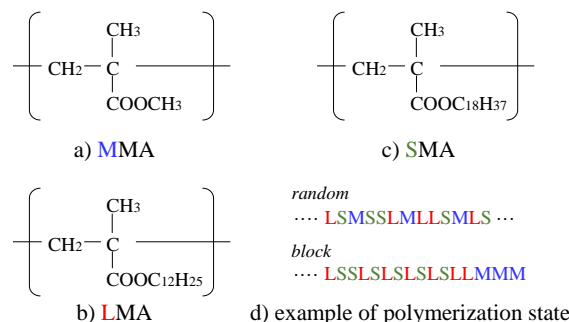


Fig. 1 Polymerization state of polymers

3. ポリマーの構造解析

重合反応により得たポリマーの一次構造を、炭素 13 核磁気共鳴分析により解析した。Figure 2 に、外部磁場 9.4 T の条件下で測定した 100MHz ^{13}C -NMR スペクトルを示す。図より C1-r の方が C1-b に比べてピークの数が多いことから、モノマー連鎖の組み合わせの種類が多いと考えられる。また、トリマーで想定される連鎖結合のカウント数の総数に対する比を、試料毎に調べた結果が Fig.3 である。なお、M は MMA を、X は LMA または SMA を示す。図中「homo」は M または X が連続しているトリマーを、「chained」は M または X の連鎖結合があるトリマーを、「unchained」は同一モノマーの連鎖がないトリマーを指す。C1-b ではホモトリマーの存在が支配的であるのに対して、C1-r では M と X の連鎖結合を持つトリマーが主体である。

なお、同じ連鎖結合であれば立体規則性の違いは考えずに同一のトリマーとしてカウントしている。本分析結果から、C1-b はメチル基がブロック構造で、C1-r はランダム構造であることが確認できたと考えられる。

また、GPC による分子量 M_w は、C1-r が 18,000、C1-b が 19,000、 M_w/M_n で示す分散度はいずれも概ね 1 であった。

4. ポリマー添加油の粘度-濃度特性

ポリマー添加油のせん断粘度を、コーンプレートタイプの回転粘度計を用いて測定した。試料油には、水素化分解型鉱油 HC（25℃で 28.0mPa·s）に、ポリマーを添加したものをを用いた。

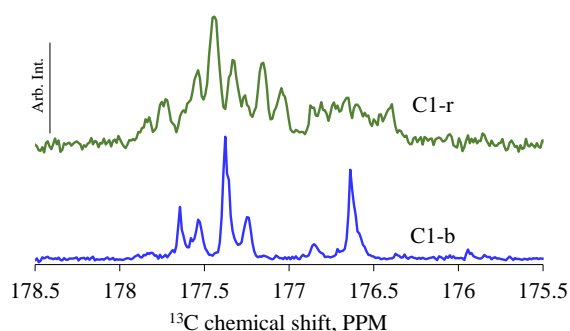


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of the polymers

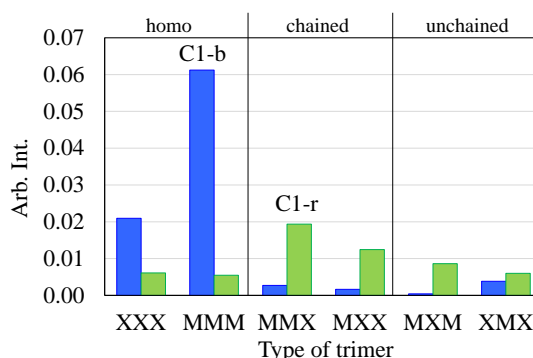


Fig. 3 Type of trimer of the polymers

Figure 4 にせん断速度 10 s^{-1} 下の 25°C における粘度を、ポリマー濃度に対してプロットして示す。いずれも、ポリマー濃度の増大に伴って粘度は増大し、5%以上の高濃度では C1-b の方が C1-r より粘度が高くなる。

図中に示す実線は、Martin 式¹⁾を基に計算した結果であって、図中に示す固有粘度 $[\eta]$ から、基油中のポリマーの流体力学的体積は、ブロック構造の C1-b の方がランダム構造の C1-r に比べて大きいことを示している。

5. SPM を用いたポリマーの吸着性の評価

ポリマーの金属表面での存在形態を、走査型プローブ顕微鏡 SPM (Scanning Probe Microscope) を用いて調べた。試料は基板にヘキサンを滴下して風乾させた酸化鉄 (Fe_3O_4) と、酸化鉄上にポリマー濃度 1% の C1-r または C1-b を滴下し、続いてヘキサンを滴下することで基油 HC を流出させた後、風乾させたものである。風乾後の C1-r と C1-b の試料表面を FT-IR で分析したところ、カルボニル基由来のピークが観測され、表面上のポリマーの存在が確認できた。

凹凸像を Fig.5 に示す。酸化鉄の表面は一樣であるが、C1-r を滴下した表面では酸化鉄とは異なる形態を示す箇所が認められ、C1-b を滴下した表面では明らかに凹凸が異なる形態である。同図の点線部のプロファイルから、異なる形態を示す箇所は C1-r では周辺よりも滑らかで、C1-b では周辺よりも高い形状である。また、これらの箇所では弾性率は周辺よりも低く、吸着力は周辺よりも高いことがわかる。酸化鉄の弾性率と吸着力は断面に対して一樣であることから、C1-r と C1-b で異なる形態を示した箇所にはポリマー分子が存在していると考えられる。また、C1-r のポリマー部の高さはそれ以外と同程度であるが、谷の深さは小さいことから、酸化鉄の谷部に堆積するように存在していると考えられ、C1-b はポリマー部の高さはそれ以外よりもずっと高いことから、C1-r よりも厚く存在していると考えられる。

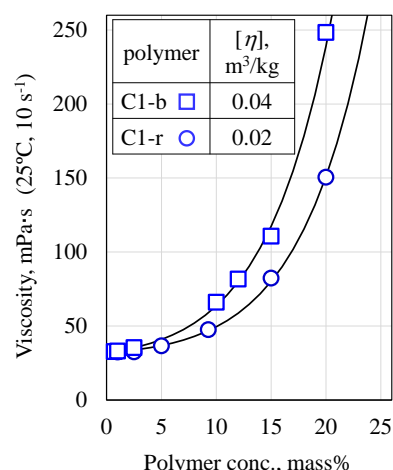


Fig. 4 Viscosity-polymer conc. relations

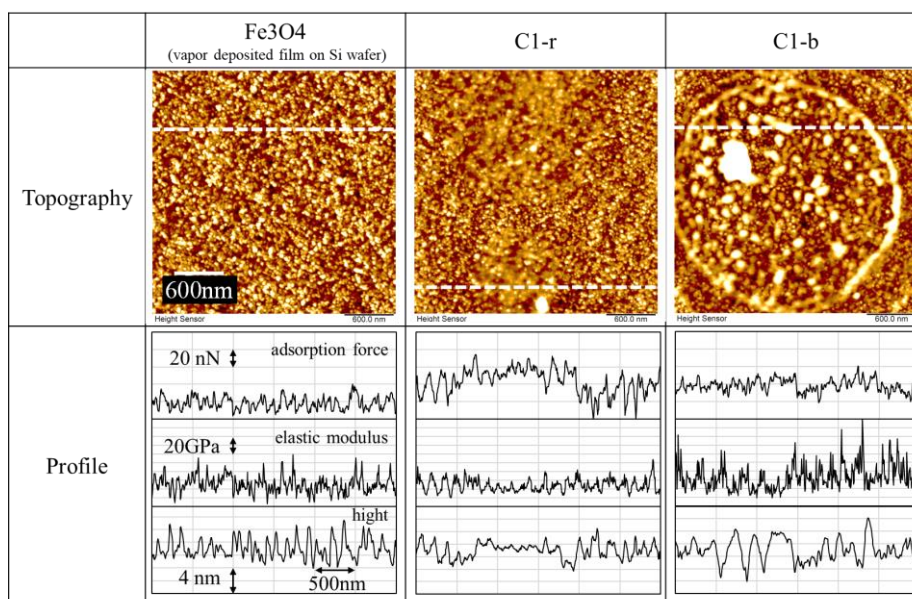


Fig. 5 Topography and profile of the adsorption film with polymer on Fe_3O_4

6. まとめ

リビングアニオン重合法により合成した 2 種類のポリメチルメタクリレート共重合体の構造を解析し、その添加油の粘度特性と酸化鉄への吸着性に与える構造の影響を、レオメータと SPM を用いて調べた。

- 1) 分析結果から、一方はメチル基が片末端ブロック構造、もう一方はランダム構造であることを確認した。
- 2) ポリマー濃度に対する粘度の増大効果は、ブロック共重合体の方が大きかった。これは、ランダム共重合体よりも流体力学的体積が大きくなったためと考えられる。
- 3) 添加油を供した酸化鉄の蒸着膜上には、ポリマーと考えられる吸着性のあるやわらかい物質が存在し、ブロック共重合体の方がランダム共重合体よりも厚く存在していた。

謝辞

本研究は科研費 (20K04254) の助成を受けて実施したものである。

文献

- 1) 中村健太・村木正芳：トライボロジスト, 52, 9 (2007) p. 687.