

油中分子半径と吸着膜厚測定によるポリアルキルメタクリレート (PAMA) 高分子添加剤の吸着過程の解明

Elucidation of Adsorption Process of Polyalkylmethacrylate (PAMA) Polymer Additives by
Measuring Molecular Radius in Oil and Adsorption Film Thickness

名大(院)・工(学)・*チャン ジュンヤン 名大(院)・工(学) ソン ユシ 名大・工(正) 福澤 健二

名大・工(兼) JST さきがけ(正) 伊藤 伸太郎 名大・工(正) 東 直輝 名大・情(正) 張 賀東

Zhang Junyan*, Song Yuxi*, Kenji Fukuzawa*, Shintaro Itoh*, **, Naoki Azuma*, Hedong Zhang*

*Nagoya University, ** JST PRESTO

1. はじめに

エネルギー効率を高めるため、潤滑油の大幅な低粘度化が要請されている。しかし、潤滑油の粘度が低いと、しゅう動面を分離するための動圧発生が十分でなくなってしまう。そこで、ポリアルキルメタクリレート (PAMA) 高分子のような添加剤を表面に吸着させることで、しゅう動面の直接接触を防ぎ、摩擦を低減させることが試みられている。吸着膜の潤滑性能を予測する上で吸着過程の解明は重要であるが、吸着膜の厚さは 1 nm オーダで計測が容易でないため、添加剤分子の吸着過程の解明は必ずしも十分でない¹⁾。

本研究では、PAMA 高分子の吸着過程解明のため、基油中での半径 (油中半径) を動的光散乱法 (DLS) により測定し、さらに吸着時における吸着膜の厚さを垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡 (VEM) を用いて測定し、それらの関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 DLS による油中半径測定

図 1 に DLS による油中半径の測定原理を示した。この方法は、液中の分子のランダム運動であるブラウン運動に基づいている。ブラウン運動の速度は、小さな粒子ほど速く、大きな粒子ほど遅くなる。測定手順としては、まず添加剤分子を溶かした基油をガラス製のセルに入れ、レーザ光を照射する。この時、添加剤分子からの散乱光強度は、ブラウン運動により時間について揺らぎを持つ。つまり、添加剤分子が大きいほど、散乱光強度の揺らぎの時間間隔は大きい。散乱光強度の時間的な揺らぎを自己相関関数 (auto correlation function) として定量化することで、油中での添加剤分子の拡散係数を得る。そして、基油の粘度を考慮して、アインシュタイン・ストークス理論に基づき、測定した拡散係数から添加剤分子の油中半径を求める。

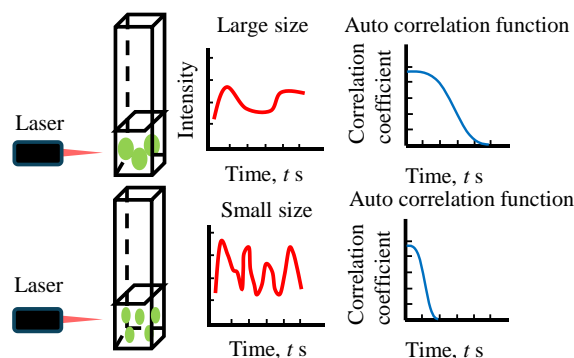


Fig. 1 Principle of molecular radius measurement with DLS

2.2 VEM による吸着膜厚測定

図 2 は VEM による吸着膜厚測定の概略を示した。本法はエリプソメトリーに基づいている。偏光を調整した光をしゅう動隙間に照射し、反射偏光像の光強度を隙間の大きさに変換することで、ガラス板とスライダ間のナノメートルオーダの隙間分布をリアルタイムに定量化する。基油と屈折率の近い添加剤吸着膜の弁別は光学的方法では難しい。そこで以下の方法で、吸着膜の厚さを測定する²⁾。まずスライダをガラス板から離し、添加剤を表面に吸着させる。分離は一定の時間 (~10 秒、30 秒、60 秒、120 秒) 保持する。その後、スライダをガラス板に押付けて隙間から基油を絞り出す。このとき隙間には吸着膜だけが残っているため、VEM で測定した隙間は吸着膜の厚さに等しい。この分離工程と押付け工程を繰り返すことで、吸着時の吸着膜厚の時間変化を定量化する。

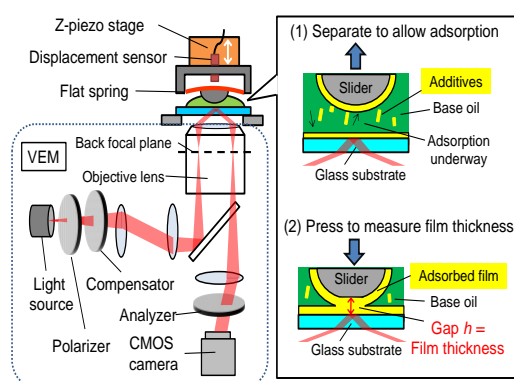


Fig. 2 Schematic setup for thickness measurement of adsorbed film with VEM

3. 試料

基油としてグループⅢの鉱油を用いた。添加剤はポリアルキルメタクリレート(PAMA)で、濃度は 2.0 wt%とした。

PAMA 高分子は、四種類の原料モノマ（メチルメタクリレート（C1）、2-エチルヘキシルメタクリレート（EH）、ラウリルメタクリレート（LA）およびステアシルメタクリレート（ST））をランダムな配列で重合させたものである³⁾。分子量の影響を調べるために、三種類の PAMA 高分子を用意した。分子量は 40,000 (Mw_40 k)、60,000 (Mw_60 k) と 90,000 (Mw_90 k) g/mol とした。C1、EH、LA および ST の比率は等しくなるように設定した。また、極性の影響を調べるために、三種類の高分子を用意した。分子量はいずれ 60,000 (60 k) g/mol で、C1 の比率をそれぞれ 5 % (C1_5 %)、10 % (C1_10 %)、18 % (C1_18 %) とした。この分子において C1 の比率が高いほど極性は高い。なお、C1 以外の EH、LA および ST の比率は等しくなるようにした。

VEM による吸着膜厚測定では、基板として屈折率 1.93 のガラス板を用い、その厚さは 0.8 mm とした。スライドは平凸レンズで、厚さ 53 nm のステンレス鋼をスパッタリングでコーティングした。その半径は 15.6 mm である。AFM で測定したガラス基板の粗さ Rq は 0.4 nm、スライド表面の粗さ Rq は 1.1 nm であった。

4. 結果と考察

図 3(a)に、分子量が異なる PAMA 高分子の油中半径の測定結果を示した。ピークの半径を分子の油中半径とした。Mw_40k、Mw_60k、Mw_90k の油中半径は、それぞれ 5.7 nm、7.7 nm、9.5 nm であった。図 3(b)に吸着時の膜厚の経時変化を示した。すべての吸着膜は吸着を開始してから 200 s 程度で飽和した。Mw_40k、Mw_60k、Mw_90k の吸着膜の飽和膜厚は、それぞれ 2.5 nm、3.0 nm、3.5 nm であった。PAMA の分子量が増加するにつれて、油中半径も吸着膜の厚さも増加した。

図 4 に、極性が異なる PAMA 高分子の油中半径と吸着膜厚の測定結果を示した。C1_5%、C1_10%、C1_18% の油中半径は、それぞれ 5.6 nm、5.2 nm、5.9 nm であった。また、吸着膜の飽和膜厚は、それぞれ 2.5 nm、2.7 nm、3.5 nm であった。分子の極性が増加するにつれて、吸着膜の厚さは増加したが、油中半径はほぼ変わらなかった。

本研究の分子量の異なる PAMA 高分子の極性は等しいため、基油への溶解性もおおむね等しい。そのため、油中では、分子は同様の分子形態となり、分子量が高いほど、サイズが多くなると考えられる。そのため、分子量が高いほど油中半径が大きく、厚い吸着膜を形成した。

一方、本研究で用いた基油は無極性のため、PAMA 高分子の極性が高いほど、基油への溶解性が低下し、油中ではより丸まった形になると考えられる。そして、モノマ C1 の比率が高いほど PAMA 高分子の極性が高い。四種類のモノマの中で C1 の長さは一番短い。そして、本研究の PAMA 分子では分子量を等しくしたため、C1 の比率が高いほど主鎖長が長くなる。すなわち、C1 の比率が高いほど、極性が高く分子の長さが長い。C1 の比率が高いほど、極性が高くなり油中の分子はより丸まって小さくなるが、分子長が長くなるため、極性の異なる分子間で油中半径がほぼ等しくなったと推察される。一方、吸着するとき、極性が高いほど、油中のより丸まった形態から金属表面で平坦な薄い形態になる必要があるため、飽和膜厚が大きくなったと考えられる。

5. おわりに

分子量と極性の異なる PAMA 高分子の油中半径と吸着時の膜厚変化を測定することで、高分子の油中形態が吸着過程に及ぼす影響を調べた。分子量が増加するにつれて、油中半径と形成される吸着膜の厚さは増加した。一方、極性の増加に従い、形成される吸着膜の厚さは増加したが、油中半径はほぼ変わらなかった。

謝辞

PAMA 高分子試料は ENEOS 株式会社から提供された。謝意を表する。

文献

- 1) Spikes, H. (2015). Friction modifier additives. *Tribology Letters*, 60(1), 1-26.
- 2) Song, Y., Fukuzawa, K., Itoh, S., Zhang, H., & Azuma, N. (2022). In-situ measurement of temporal changes in thickness of polymer adsorbed films from lubricant oil by vertical-objective-based ellipsometric microscopy. *Tribology International*, 165, 107341.
- 3) 田川一生, 村木正芳 (2015). ポリアルキルメタクリ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(5), 342-348.