

## 高分子添加剤吸着膜のずり粘弾性と境界潤滑における摩擦特性との関係

### Relationship between Shear Viscoelasticity of Polymer Additive Adsorbed Films and Frictional Properties in Boundary Lubrication

名大(院)・工(学) \*本多 智也, 名大・工(兼) JST さきがけ(正) 伊藤 伸太郎, 名大(院)・工(学) 野末 拓海

名大・工(正) 福澤 健二, 名大・工(正) 東 直輝, 名大・情(正) 張 賀東

Tomoya Honda<sup>1</sup>, Shintaro Itoh<sup>1,2</sup>, Takumi Nozue<sup>1</sup>, Kenji Fukuzawa<sup>1</sup>, Naoki Azuma<sup>1</sup>, Hedong Zhang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>JST PRESTO

#### 1. はじめに

電気自動車の開発において、電気駆動ユニット用フルード(E-Axle フルード)の高性能化が必要とされている。E-Axle フルードは油を主成分とし、将来的には減速機の潤滑と同時にモータの冷却を担うことが期待されている。粘性摩擦の低減と冷却効率の向上を両立するには、油の低粘度化が必須であるが、負荷容量が低下するために高摩擦な境界潤滑状態となりやすい。そこで油に高分子を添加する技術が注目されている。高分子は潤滑油の粘度指数を向上する添加剤として用いられてきた。一方で、高分子の吸着層が境界潤滑において低摩擦化に寄与することが報告されている<sup>1)</sup>。高分子の分子構造を最適化して、吸着層の構造や力学物性を制御することによって、潤滑性の向上が達成できる可能性がある。本研究では高分子添加剤としてポリアルキルメタクリレート(PAMA)に着目した。PAMA の側鎖の違いにより摩擦特性が変化することが報告されている<sup>2)</sup>。特に短い炭化水素鎖の場合に表面への吸着性が高く、潤滑性が高い要因になることが示唆されている<sup>3)</sup>。そこで本研究では側鎖として極性の高い水酸基とカルボキシル基をもつ PAMA について、独自のナノレオロジー計測法(Fiber wobbling method: FWM)<sup>4)</sup>を用いて吸着膜の力学特性を定量化し、摩擦特性との相関を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 試料と実験方法

鉱油に PAMA を 2.0 wt%で添加した。PAMA の分子構造およびサンプル一覧を Fig. 1 および Table 1 に示す。本実験で用いた PAMA は吸着性をもつ側鎖と吸着性のない側鎖がランダム共重合した直鎖状の高分子である。側鎖が炭化水素鎖(PAMA-CH<sub>3</sub>)、水酸基(PAMA-OH)、カルボキシル基(PAMA-COOH)の三種類を用いた。PAMA-CH<sub>3</sub> は田川らの先行研究において潤滑性が高いと報告されている。分子量はいずれも 20,000 である。極性の高い PAMA-OH と PAMA-COOH には粘度の低い基油を用いた。これは PAMA-CH<sub>3</sub> と同じ基油に対して溶解が困難であったためである。

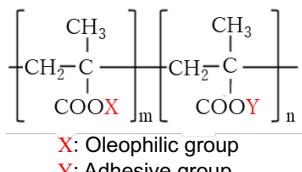


Fig. 1 Chemical structure of adhesive PAMA additive

Table 1 PAMA samples used in this study.			
Sample name	PAMA-CH <sub>3</sub>	PAMA-OH	PAMA-COOH
Adhesive group	-CH <sub>3</sub>	-OH	-COOH
Molecular weight	20,000	20,000	20,000
Viscosity (mPas)	29.1	12.4	12.4
Base oil	Gr. III base oil A	Gr. III base oil B	Gr. III base oil B

摩擦特性の測定にはピンオンディスク型摩擦試験機を用いた。基材には鏡面研磨した SUS304 を用い、しゅう動子には直径 20 mm の SUJ2 球を用いた。しゅう動速度は 7.5 mm/s、荷重を 1.0 N とした。これらの試験条件は境界潤滑状態に相当する。測定された摩擦力を荷重で除することで摩擦係数を得た。

境界潤滑特性は表面に吸着した高分子膜の力学特性に依存することが考えられる。そこで FWM を用いて高分子吸着膜のずり粘弾性を定量化することとした。FWM では先端を球形状に加工した光ファイバープローブを用いる (Fig. 2)。正弦加振したプローブで基板上の潤滑油をしゅう動し、その際の先端の振幅・位相変化を光学的に検出すると、先端球と基板間の隙間でせん断される潤滑油のずり粘弾性を定量化できる。せん断隙間は 1 nm オーダーの精度で調整できる。

#### 3. 実験結果と考察

ピンオンディスク摩擦試験において、しゅう動開始からの時間経過に伴う摩擦係数の変化を Fig. 3(a) に示す。測定の時間内では摩擦係数は概ね一定であり高分子吸着膜による低摩擦化が確認できた。しゅう動開始から 1000 秒後の摩擦係数の比較を Fig. 3(b) に示す。摩擦係数の大きさは PAMA-OH > PAMA-COOH > PAMA-CH<sub>3</sub> の順となった。PAMA-OH や PAMA-COOH の方が PAMA-CH<sub>3</sub> に比べ極性が高いために吸着膜が形成されやすく、潤滑性が高いと想定されたが、

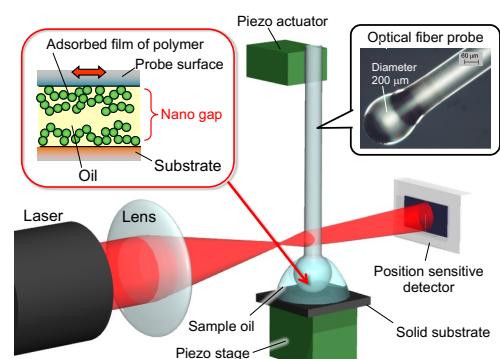


Fig. 2 Schematic of fiber wobbling method (FWM)

実験結果からはそのような傾向は見られなかった。

FWMによる高分子吸着膜のずり粘弾性の測定結果をFig.4(a)(b)に示す。ずり粘弾性はプローブ先端と基板間の隙間を一定の速度で狭小化させながら測定した。隙間狭小化に伴う粘性をFig.4(a)に、弾性をFig.4(b)にそれぞれ示す(ここで粘性と弾性はそれぞれ複素粘度の実部と虚部を指す。詳細については文献4)を参照されたい)。粘度は広い隙間においてはTable 1に示すバルク状態の粘度と概ね一致した。隙間が狭小化するとPAMAが添加された潤滑剤については粘度が増大した。弾性についても10 nm以下の隙間において急増した。弾性の発現は高分子が支配的に寄与すると考えられることから、10 nm程度の厚さの吸着膜が形成されたことが分かる。さらに弾性の大きさはPAMAの吸着基の種類によらず一定であった。これらの結果からPAMA-CH3程度の吸着性があれば吸着膜が形成され、その膜厚や弾性は側鎖の極性に依存せず、分子量が支配的であると考えられる。粘度の増大について、PAMA-CH3とPAMA-COOHは弾性と同様に10 nm以下の隙間から増大した。このことからPAMA-CH3とPAMA-COOHの粘性上昇は吸着層によるものと考えられる。一方でPAMA-OHの粘性は100 nm程度の隙間から増大した。弾性の増大よりも10倍程度広い隙間であることから、この粘度上昇は吸着膜の影響によるものではない。水酸基の極性が高いために高分子同士が会合体を形成し、微小隙間でその増粘効果が顕在化した可能性が考えられる。

摩擦係数とずり粘弾性の関係をみると、いずれのPAMAも基油のみの場合に比べて摩擦係数が低下したことから、約10 nm厚さの吸着層が潤滑性を担ったといえる。なかでもPAMA-OHの摩擦係数が高かった要因として、高分子同士の相互作用が強く、吸着膜が安定的に形成されない可能性が考えられる。PAMA-CH3の摩擦係数がPAMA-COOHよりも低い要因として、PAMA-CH3の方が10 nm以下の粘性が高いことが挙げられる。高分子吸着膜は基油で膨潤した状態であることが想定されるため、吸着膜の粘度の高さは高分子だけでなく基油の粘度にも依存する。すなわち境界潤滑状態においても、高分子吸着膜に含まれる基油の物性が摩擦特性に影響する可能性が考えられる。

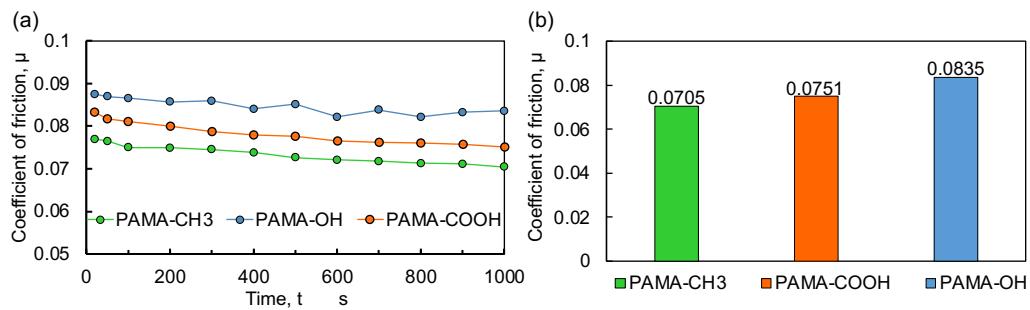


Fig. 3 Results of pin-on-disk friction test. (a) Change over time in coefficient of friction and (b) comparison of PAMAs with different adsorption group.

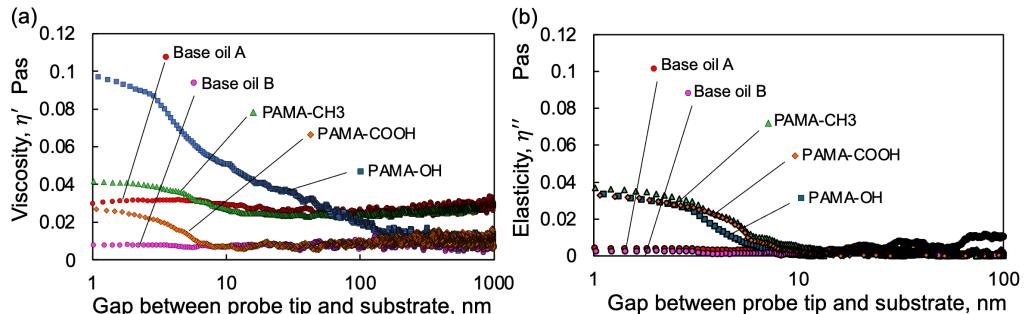


Fig. 4 Gap dependence of viscoelasticity measured with FWM. (a) Viscosity and (b) elasticity is real part and imaginal part of complex viscosity.

#### 4.まとめ

高分子添加剤PAMAの吸着膜による境界潤滑の低摩擦化に着目し、極性の異なる側鎖が摩擦特性へ及ぼす影響と力学物性との相関を検証した。いずれのPAMAも厚さ10 nm程度の吸着層を形成して潤滑性に寄与したことが示唆された。さらに極性の高い水酸基やカルボキシル基においても吸着膜の厚さや弾性は増加しないことが明らかになった。水酸基をもつPAMAでは高分子同士の会合体が形成されている可能性があり、摩擦係数の増加を引き起こす可能性がある。これらの知見は摩擦調整剤としての高分子添加剤の分子設計に基盤的な知見になるものと考えられる。

#### 文献

- 1) Fan, J., Müller, M., Stöhr, T., Spikes, H.A. Tribol. Lett. 28, 287–298 (2007).
- 2) Tagawa, K., Muraki, M. Toraibarojisuto J. Jpn. Soc. Tribol. 60, 342–348 (2015)
- 3) Song, Y., Fukuzawa, K., Hirayama, T., Yamashita, N., Yamada, N.L., Itoh, S., Azuma, N., Zhang, H. Macromolecules 56, 1954–1964 (2023).
- 4) Itoh, S., Ohta, Y., Fukuzawa, K., Zhang, H. Tribol. Int. 120, 210–217 (2018).