

粘度指数向上剤としてのくし型PMAのグロビュール-コイル転移におよぼす主鎖の共重合組成と分子運動の影響

Effect of Copolymer Composition and Molecular Motion of PMA Backbone on the Globule-Coil Transition of Comb-Shaped Polymers as Viscosity Index Improvers

出光興産（正）*平野 幸喜, (正)高嶋 賴由, (非)湯浅 仁奈子, (正)中野 妙子

Koki Hirano*, Yoriyuki Takashima, Ninako Yuasa, Taeko Nakano

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

くし形PMAの粘度指数向上メカニズムとして、低温域で自由体積の小さい球状（グロビュール）から高温域で空間的に広がり自由体積の大きいランダムコイルへの転移であることが、例えばメーカーの解説記事¹⁾で紹介されている。

これは分散粒子のサイズと粘度の関係を巧みに利用した事象のコントロールであり、粘度指数(VI)がAINシュタインの粘度式や固有粘度で説明される高分子科学の原理原則に関連することを示唆している。

周知のように粘度指数は40°Cと100°Cの動粘度の変化幅で決まるため、この温度間の理想的な位置でグロビュール-コイル転移を引き起こすような分子設計が、くし型PMAに要請されよう。

一般的に液中の高分子の広がりの温度依存性は、液との親和性および高分子鎖の分子運動（セグメント運動）が関係している。親和性の指標として溶解度パラメーター(SP)が用いられることが多いが、分子運動については情報が多くないようと思われる。筆者らは分子運動の指標としてバルク状態（常温固体）での高分子鎖のガラス転移温度(Tg)に着目し、粘度指数向上剤の作用メカニズムについて考察してきた^{2,3)}。本講演では、その一部について紹介したい。

2. 実験

2.1 試料：市場品およびラボで合成したものを用いた。目的に応じ、所定条件でゴム膜ろ過・乾燥して、バルクポリマーを得た。

2.2 評価・測定：共重合組成の影響について、溶解度パラメーター(SP)はFedorの式⁴⁾から、ガラス転移点(Tg)はFoxの式⁵⁾から、それぞれ計算した値を用いた。実験的に得たTgは、固体粘弾性(DMA, Dynamic Mechanical Analysis)による温度分散測定の損失正接 $\tan \delta$ (=損失弾性率 E''/E')が極大となる温度とした。なお、DMAの測定には、バルクポリマーを溶融プレス成形して得たシート(厚み1mm)を所定サイズの矩形に切り出した試験片を用いた。また、バルク状態のポリマーの相構造の情報を得るために、小角X線散乱(SAXS)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 PMAの共重合組成と溶解度パラメーター(SP)およびガラス転移点Tgの関係

メタクリル酸(MA)コモノマーのアルキル鎖Rを変えたPMAのSPとTgの関係をFig.1に示す。SPはRの炭素数の増加に従い、SPは減少していく。一方、Tgは短鎖(C1~C6)では低下していく、中鎖(C8~C12)で極小、準長鎖(C16~C18)で上昇に転じている。最もTgが高いR=C1は主鎖間の相互作用が強く、Rの炭素数增加につれて主鎖間の相互作用が阻害され、主鎖のセグメント運動が活発になると解釈される。他方、R炭素数が多くなるとバルキーな側鎖の効果で主鎖の運動が制限されると解釈される。

結果、Fig.1のようにV字型となり、適当な共重合組成を選べば、V字型の内側（網掛け）の任意のデザインでSP-Tgバランスを制御できることになる。なお、目安として炭素数1,000および代表的な基油のSPを示しておいた。また、任意の直鎖状PMAについて共重合組成から得られた計算結果（いくつかの仮定を含むため点線の楕円領域で表示）とDMA測定で得たTgの結果（■）はよく一致していた。

3.2 くし型PMAバルクポリマーの固体粘弾性(DMA)測定とTg

任意のくし型PMAバルクポリマーのDMA測定データ(温度分散、周波数1Hz、昇温速度2°C/min)およびSAXSの散乱パターン(室温、50、100、150°C)をFig.2に示す。 $\tan \delta (=E''/E')$ の温度依存性において、-66°Cの極大値は長鎖側鎖である炭化水素系ポリマーのTg、22°Cは主鎖PMAのTgとみてよい。主鎖のTgを超えた60~70°Cで $\tan \delta$ は急に立ち上がり、80°Cで安定している。また、SAXSにおいて、50°Cまでは明瞭なハローを示すが、100°Cでは消失しつつ

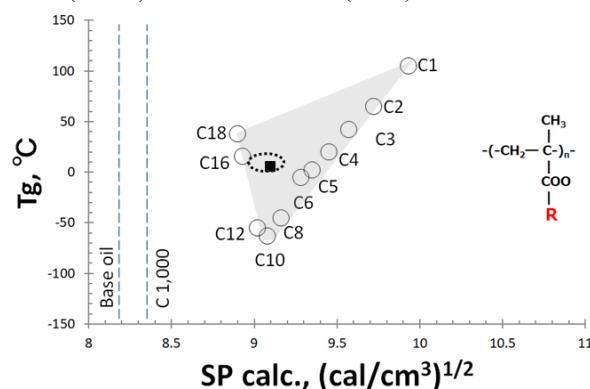


Fig.1 Combination design map of SP and Tg on copolymerized PMAs (cross-hatched) and an experimental data(■)

あり 150°C では消失している。ハローを示す規則構造の起源は、長鎖側鎖と主鎖の Tg が個別に観測されることに加えて熱力学的性質に配慮すると、グロビュール状の主鎖 PMA とそれを取り巻くように配置した長鎖炭化水素系側鎖による分子内相分離構造からなるカプセル状の形態をとると考えられる。このくし型 PMA バルクポリマーにおいて急に $\tan \delta$ が立ち上がる 60~70°C は VI 評価の基準となる 40~80°C の間に位置し、主鎖のセグメント運動の活性化がグロビュールコイル転移の起点となっていることが示唆される。

3.3 PMA バルクポリマーの相構造

上述の任意の直鎖状 PMA についてもくし型 PMA と同じ条件(Fig.1)で SAXS の温度依存性を調べた。しかしながら、直鎖状 PMA ではすべての測定温度でハローは観察されず、温度によらずランダムコイル状態で一様に存在していると考えられる。

さらに、室温において AFM による観察もおこなった。室温の SAXS とともに Fig.3 に模式図も含めた結果を示す。直鎖状の従来型 PMA では SAXS のハローが観察されないことにに対応し、AFM でも一様で平坦な画像が得られた。一方、くし型 PMA ではハローに対応するようにドット状の AFM 画像が得られた。ちなみに、このハローから求まる相関長 D は約 20 nm であった。20nm のスケールを AFM 画像上に表示すが、ドット状を含む空間スケールとよく相關している。

これらの結果から、室温において直鎖状 PMA はランダムコイル状態であるのに対し、くし型 PMA は分子内相分離によるカプセル状の構造をとることが支持された。なお、100°C と 160°C で溶融状態の動的粘弾性測定をおこなったところ、直鎖状とくし型の差はなく、いずれもランダムコイルの絡み合いに由来する緩和挙動を示した。このことから、くし型 PMA も 100°C 以上(VI 評価の基準温度の高温側)ではランダムコイルに転移していることがわかる。

3.4 くし型 PMA の主鎖の Tg と VI

同等の SP ながら異なる共重合組成を持つ 4 つについて、バルク状態の主鎖 PMA の Tg と所定の処方で基油に添加して得オイルの VI との関係を調べたところ、よい相関が得られた(Fig.4)。Tg は VI 評価の基準温度の低温側 40°C より低いが、分子運動の指標として相関があるものと考えられる。(本来、DMA データの $\tan \delta$ の立ち上がり付近の温度との相関を取りたかったが、この温度域ではばらつきも大きく、Tg ほどの相関が得られていない。)

4. おわりに

くし型 PMA のグロビュールコイル転移の解釈と制御を目的に、バルクポリマーの主鎖の分子運動性と温度の関係に着目した検討を実施した。粘度指数向上剤の機能発現の解釈やより高性能な品質設計のため、バルクポリマーの構造物性の視点での研究の発展を期したい。

文献

- 1) 三洋化成：省エネ型エンジンオイル用粘度指数向上剤、三洋化成ニュース 2019 初夏号 (2019) No. 514
- 2) 湯浅・坪川・平野・武部：くし型 PMA の構造と VI 向上メカニズム、出光興産 営業研究所 第 47 回 研究発表会、非公表 (2016 年 6 月)
- 3) 平野：ポリマー原体のバルク特性から考える粘度指数向上剤の構造と機能、出光興産 営業研究所 第 50 回 研究発表会、非公表 (2019 年 6 月)
- 4) R. F. Fedors: A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids Polym. Eng. Sci., 14 (2), 147 (1974)
- 5) T. G. Fox: Static Analysis of Dilute materials to study surrounding temperature for the polymer, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)

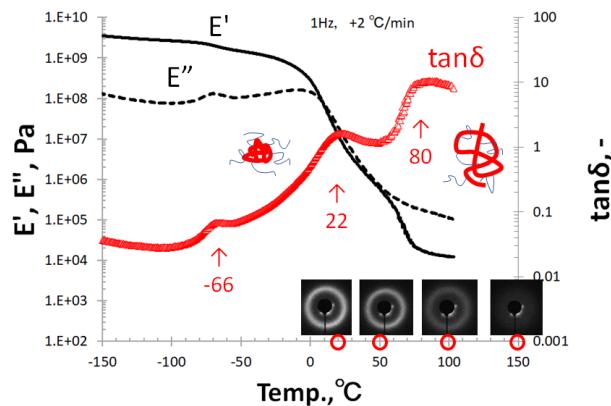


Fig. 2 Temperature dependence of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and SAXS patterns of a comb-shaped PMA bulk; $\tan \delta = E''/E'$

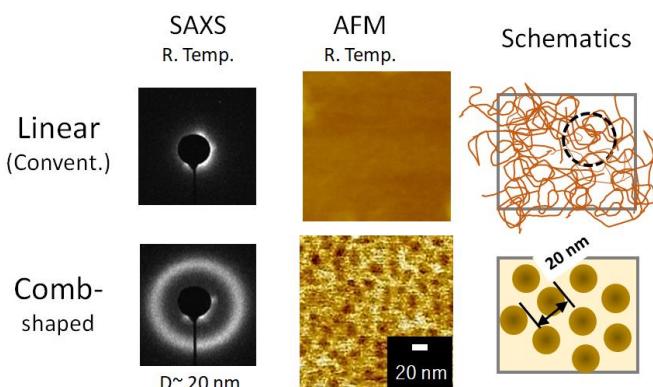


Fig. 3 Structures of typical PMAs for both the linear and comb obtained by SAXS and AFM

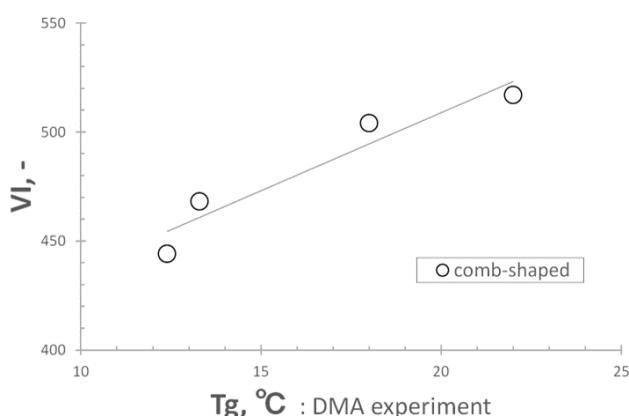


Fig. 4 Relationship between Tg of the PMA backbones and VI