

(メタ)アクリル系グラフト共重合体のトライボロジー特性

Tribological Properties of (Meth)acrylic Graft Copolymers

三菱ケミカル（正）*松村 一成 三菱ケミカル（非）川合 絵理 濱本 博己 山田 直子

Kazunari Matsumura*, Eri Kawai*, Hiroki Hamamoto*, Naoko Yamada*

*Mitsubishi Chemical Corporation

1. はじめに

近年、自動車に用いられる潤滑油は、流体抵抗の抑制による省燃費化を目的として低粘度化が進行している。一方で、低粘度化によって自動車駆動時における境界潤滑や混合潤滑の頻度が多くなるため、摩擦によるエネルギー損失が高まることが懸念されており、摺動部の摩擦を低減する添加剤への注目が高まっている。

このような添加剤の1つとしてポリマー材料が提案されており、ポリアルキル（メタ）アクリレートのランダム共重合体やブロック共重合体が摺動金属表面に吸着膜を形成することで、摩擦低減効果を発現する研究事例が報告されている¹⁾²⁾³⁾。本研究では、摩擦低減能を有する潤滑油添加剤向けに、新たに（メタ）アクリル系グラフト共重合体を設計・合成し、摩擦特性を評価した。また、基油中の形態観察や金属表面への吸着挙動の評価から、性能発現のメカニズムについて考察した。各評価を従来のランダム共重合体との比較で行い、グラフト共重合体の特長を確認した。

2. 共重合体の合成

各共重合体は、「金属への吸着性」の付与を目的とした高極性の（メタ）アクリレートモノマーと、「基油への溶解性」の付与を目的とした低極性の（メタ）アクリレートモノマーとを基油中でラジカル重合することで得た。得られた各共重合体の構造をFigure 1に示す。グラフト共重合体は、主鎖に高極性モノマー、側鎖に低極性モノマーを配した構造を設計・合成した。グラフト共重合体は基油への溶解性に優れており、グラフト共重合体を含む基油溶液は高透明であった。一方で、同様のモノマー組成比率で重合したランダム共重合体は溶解性が低位であり、重合反応中に基油から析出したため、共重合する高極性モノマーの比率を下げることで、基油への溶解性に優れるランダム共重合体を得て各評価を行った。評価には、重合反応で使用した基油（グループIII+、100°Cの動粘度=4.2cSt）によって、各共重合体を後述の濃度に希釈した試料油を用いた。

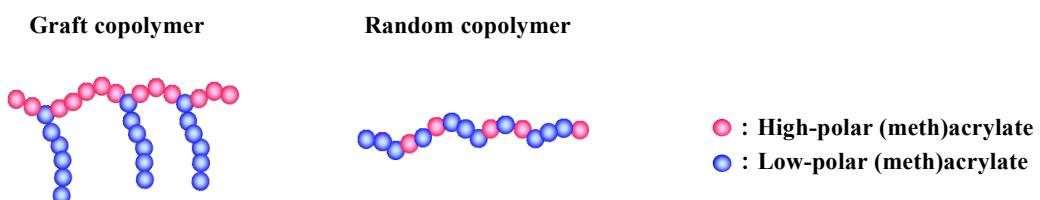


Fig. 1 Structure of (meth)acrylic copolymers

3. 基油中における共重合体の形態観察

各共重合体を3重量%の濃度で基油に溶解し、小角X線散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) の測定を行った。測定には、SAXS point 2.0 System (Anton Paar社製) を用いた。各試料油の散乱プロファイルは、基油のみの散乱プロファイルをバックグラウンドとして減算することで得た。

50°Cで実施したSAXSの測定結果をFigure 2に示す。グラフト共重合体は、散乱強度の増加が確認されたことから、基油中で粒子構造を形成していることが明らかとなった。球状粒子を仮定したプロファイルフィッティングにより算出したグラフト共重合体粒子の半径は「約30nm」であり、複数のポリマー分子の凝集体であることが示唆された。一方で、ランダム共重合体は、散乱強度が低く、溶解した高分子鎖由来の散乱のみが観測されていることから、基油に相溶状態であることが確認できた。

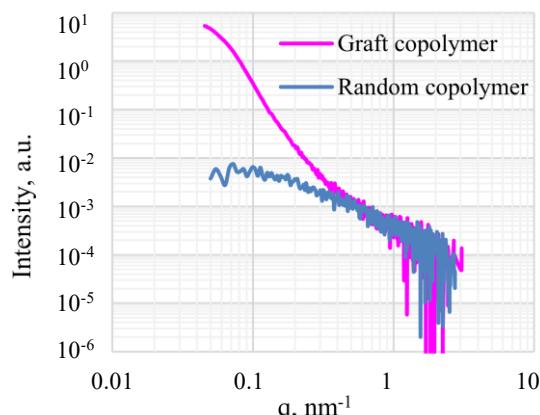


Fig. 2 SAXS results at 50°C

4. 金属表面への吸着挙動の評価

周波数変調原子力顕微鏡 (Frequency Modulation AFM, FM-AFM) による吸着膜の観察と、水晶振動子微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) による吸着膜量の測定を行い、各共重合体の金属表面への吸着挙動を評価した。評価結果を Figure 3 にまとめた。

FM-AFM の測定には、SPM-8100FM (島津製作所製) を用いた。基油、または各共重合体を 2 重量% の濃度で基油に溶解した試料油中に、試験基材 (酸化鉄を蒸着したシリコンウエハ) を浸漬し、常温で測定を行った。基油のみでは試験基材表面に明確な吸着物は観察されなかったが、各共重合体を溶解した試料油では、厚さ数 nm の吸着膜を観察することができた。グラフト共重合体は、ランダム共重合体よりも厚く均一な吸着膜を形成していることが確認できた。

QCM 測定には、AFFINIX Q8 (ピエゾパートツ社製) を用い、QCM センサー (直径 2.5mm の Au 電極) への吸着量を評価した。センサーカップに基油を $50 \mu\text{l}$ 供給し、液温を 40°C とした後、各共重合体を 2 重量% の濃度で基油に溶解した試料油を 20 分毎に $10 \mu\text{l}$ ずつ、吸着重量が飽和するまで添加した。また、試料油を添加せずに基油のみの吸着重量の経時変化も測定した。各測定の飽和値を吸着量とした。基油のみと比較して、各共重合体を添加した場合は、10 倍以上の吸着量となることが確認された。グラフト共重合体は、ランダム共重合体の約 2 倍の吸着量となり、顕著に吸着量が多い結果となった。

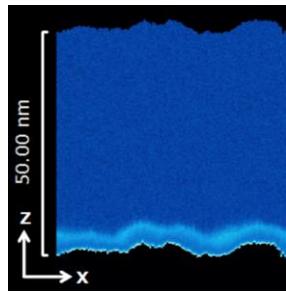
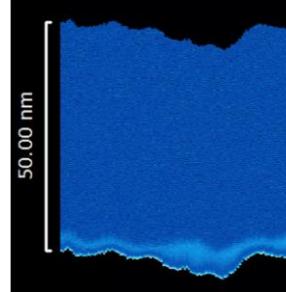
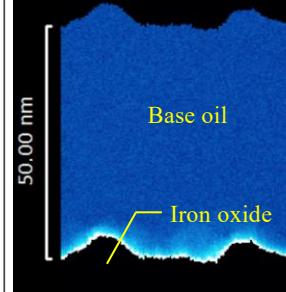
	Graft copolymer	Random copolymer	Base oil
FM-AFM image			
Adsorption amount	81 ng	38 ng	3.7 ng

Fig 3. Evaluation of adsorption behavior by FM-AFM and QCM

5. 摩擦特性の評価

摩擦特性は SRV5 試験機 (オプチモール社製) を用いて、往復動摩擦試験で評価した。試験はボールオンディスクで行い、試験片には材質が SUJ2 のディスクおよびボール (直径 10mm) を使用した。試験条件は、荷重=200N、振幅=1mm、周波数=50Hz、温度= 40°C とした。同条件で基油のみを試験すると、試験開始後数秒で試験片が焼き付いた。

共重合体の試験には、各共重合体を 2 重量% の濃度で基油に溶解した試料油を用いた。共重合体の添加により、焼き付くことなく 60 分間の試験を完了することができた。試験時間 60 分におけるグラフト共重合体の摩擦係数は「0.123」、ランダム共重合体は「0.184」であった。グラフト共重合体は、従来のランダム共重合体と比較して、優れた摩擦低減効果を示した。

6. まとめ

摩擦低減能を有する潤滑油添加剤向けに、新たに (メタ) アクリル系グラフト共重合体を設計・重合し、各種評価を行った。グラフト共重合体は、高極性モノマーを含むモノマー組成とした場合でも、凝集体を形成することによって、析出せずに基油中に存在できることが明らかとなった。また、ランダム共重合体と比較して摩擦低減効果に優れる結果が得られており、その効果は金属表面に厚い吸着膜を形成することによって発現していることが示唆された。

文献

- 中村・村木・成田・林・高橋：メチルメタクリレート系コポリマーのトライボロジー特性、トライボロジスト, **68**, 10(2023) 713.
- 植野：高分子添加剤の基礎と最新動向、トライボロジスト, **69**, 3(2024) 163.
- 上田：表面吸着ポリマーが潤滑油性能に与える影響、トライボロジスト, **69**, 3(2024) 169.

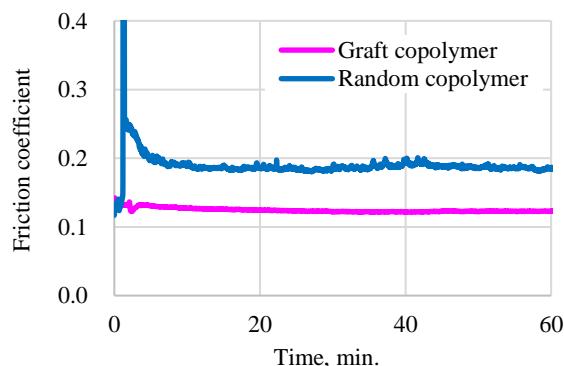


Fig 4. Friction properties of copolymers