

吸着膜厚の直接測定による高分子添加剤ポリアルキルメタクリレートの 吸着エネルギーの定量化

Quantification of Adsorption Energy of Polymer Additive Polyalkylmethacrylate by Direct Measurement of Adsorption Film Thickness

名大・工（学）*黒田 雅也 名大・工（非）田辺 翔矢 名大・情（正）Song Yuxi

名大・工（正）福澤 健二 名大・工（正）伊藤 伸太郎 名大・工（正）東 直輝 名大・情（正）張 賀東

Masaya Kuroda, Shoya Tanabe, Yuxi Song, Kenji Fukuzawa, Shintaro Itoh, Hedong Zhang

Nagoya University

1. はじめに

近年、とくに自動車産業において、内燃エンジン車、EVともに、摩擦低減のため潤滑剤の超低粘度化が進められている。これに伴い、しゅう動面を分離するための動圧が低下し、動作条件によっては流体潤滑が機能しなくなる。そのため、添加剤分子をしゅう動面に吸着させ、しゅう動面同士の直接接触を回避する境界潤滑が重要になっている。添加剤分子の設計には、吸着特性を定量化し、摩擦・摩耗特性との関係を解明することが重要であるが、吸着はナノスケールの現象であり、特性の測定・定量化は容易ではない。

吸着エネルギーは、添加剤分子の吸着特性を理解するための基本的な物性値である。吸着エネルギーが得られれば、吸着性能の温度依存性や吸着膜のせん断特性について予想でき、しゅう動面との吸着に関する分子間相互作用も推定できる。そして、吸着エネルギーは吸着量を測定することで得られる。一般に吸着量測定で用いられる方法としては、水晶振動子法がある。この方法では、溶媒からしゅう動面へ吸着した分子の重さにより、振動子の共振周波数が変化することを用いている。ただ溶媒の粘度によっても共振周波数が変化してしまうため温度の精密な制御が必要となる。そして粘度の高い潤滑油では変化量が大きくなるので、水のような低粘度溶媒では精密な測定が可能であるが、比較的粘度の高い潤滑油への適用は限られてしまう。

われわれは、独自に開発したナノすきま測定法（垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡：VEM）を用いて、ナノ厚さの吸着膜厚を測定する方法を開発し、高分子添加剤の吸着過程および吸着膜の摩擦・摩耗特性が測定可能であることを示した¹⁾²⁾。本法は適用可能な溶媒の粘度に制限がなく、潤滑油中の添加剤吸着測定に適している。本報告では、吸着膜厚測定法を用いた高分子添加剤の吸着エネルギー定量化の試みについて述べる。なお、本報告では、吸着エネルギーとして吸着エンタルピーを定量化した。

2. 試料

基油としてグループⅢの鉱油を用いた。添加剤として、ポリアルキルメタクリレート(PAMA)を用いた。高分子 PAMA は、四種類のモノマ（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⁾。C1, EH, LA および ST の比率は等しくなるようにし、分子量は 90,000 g/mol とした。吸着エネルギー定量化のため、添加剤濃度 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 wt% の潤滑剤試料を用意した。なお、添加剤濃度 2.0 wt% の潤滑剤の粘度は、25℃で 21 mPa s であった。

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、板厚は 0.8 mm とした。平凸レンズをガラス板に対向させ、ナノすきまを形成した。レンズ面には、厚さ 53 nm のステンレス膜をスパッタリングでコーティングした。レンズの曲率半径は 15.6 mm である。AFM で測定したガラス板の表面粗さは Rq で 0.4 nm、レンズ表面の粗さは Rq で 1.1 nm であった。

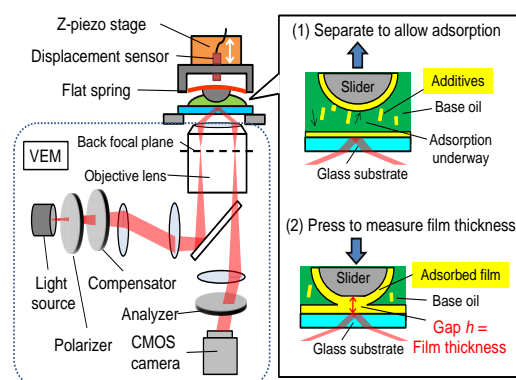


Fig. 1 Schematic setup for thickness measurement of adsorbed film with VEM

3. 垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡（VEM）を用いた吸着膜厚測定法

Figure 1 に VEM による吸着膜厚測定の概略を示す。VEM はエリプソメトリーに基づいており、偏光をしゅう動すきまに照射し、反射光の偏光状態がすきまの大きさに依存して変化することを用いる。VEM では、事前に取得した校正曲線を用いて偏光像の光強度をすきまの大きさに直接変換することで、ガラス板とレンズ間の nm オーダのすきま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な方法では難しい。そこで以下の方法で、吸着膜厚を測定した¹⁾。まずレンズをガラス板から離し、添加剤を表面に吸着させる。その後、レンズをガラス板に押付け、すきまから基油を絞り出す。このときすきまには吸着膜だけが残っているため、VEMで測定したすきまは吸着膜の厚さに等しい。この分離と押付けを繰り返すことで、吸着膜厚の時間変化を定量化する。このすきま測定による吸着膜厚定量化のため、水晶振動子法のような基油粘度の制限がなく、吸着膜厚を直接測定できる。

本研究では、吸着膜厚の温度依存性を測定するために、ガラス板を温度制御ステージに固定した。温度制御ステージはペルチェ素子を用いており、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で温度制御できる。

4. 吸着エネルギー定量化

液体－固体間の相平衡に関して得られる式(1)を用いた。ここで、VEMで測定した吸着膜厚が等しいときは、吸着量は等しいと仮定した。温度 T_1 で濃度 C_1 としたときの平衡時の吸着量（飽和吸着量）すなわち飽和膜厚 h_1 と、温度 T_2 で濃度 C_2 のときの飽和膜厚 h_2 が等しくなったとする ($h_1 = h_2$)。このとき吸着エンタルピー ΔH と濃度 C 、温度 T の間には以下の関係が成り立つ⁴⁾。

$$\log \frac{C_1}{C_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数である。すなわち、温度を変え、VEMを用いて吸着膜厚を測定し、飽和吸着膜厚が等しくなった時の濃度を得る。そして、式(1)を用いれば、吸着エンタルピー ΔH を定量化できる。

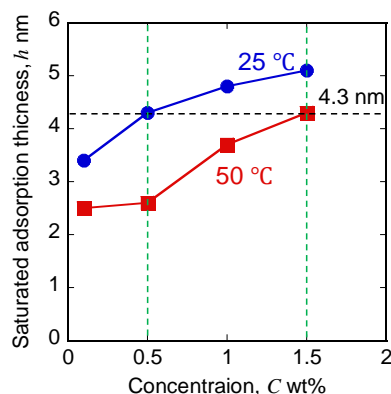


Fig. 2 Measured relationship between saturated adsorption film thickness and concentration of PAMA additives at 25 and 50 °C.

5. 実験結果と考察

Figure 2 に温度 25 °C と 50 °C としたときに、各濃度での飽和吸着膜厚の測定結果を示す。温度 $T_1 = 25^\circ\text{C}$ 、濃度 $C_1 = 0.5 \text{ wt}\%$ 、温度 $T_2 = 50^\circ\text{C}$ 、濃度 $C_2 = 1.5 \text{ wt}\%$ としたとき、それぞれの飽和吸着膜厚 h_1, h_2 は等しく 4.3 nm となった ($h_1 = h_2 = 4.3 \text{ nm}$)。この T_1, C_1, T_2, C_2 を式(1)に代入して得た吸着エンタルピーは、 $\Delta H = 35.1 \text{ kJ/mol}$ となった。

求めた吸着エンタルピーは添加剤分子 1 モル当たりの値である。1 モルあるいは 1 分子あたりの吸着点数が分かれば、求めた吸着エンタルピーから添加剤分子としゅう動面の分子間相互作用を推定できる。例えば、本添加剤分子について吸着サイト数が 1 程度なら、分子間相互作用は水素結合と推定できる。本研究では高分子添加剤を用いたため、1 分子あたり吸着点数が不明であり分子間相互作用の特定は難しかったが、吸着点数が特定しやすい低分子添加剤の場合、分子間相互作用の推定が可能と考えられる。

6. おわりに

垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡 (VEM) を用い、温度を変えて高分子添加剤 PAMA の吸着膜厚の濃度依存性を測定することで、吸着エネルギー (吸着エンタルピー) の定量化を試み、原理的な可能性を示した。本法は、添加剤分子の設計論確立の一助となることが期待される。

謝辞

PAMA 高分子試料は ENEOS 株式会社から提供された。また、本研究の一部はシーシーアイ株式会社の研究助成プログラムの支援を受けた。ここに謝意を表する。

文献

- 1) Y. Song, K. Fukuzawa, S. Itoh, H. Zhang, & N. Azuma: In-situ measurement of temporal changes in thickness of polymer adsorbed films from lubricant oil by vertical-objective-based ellipsometric microscopy, *Tribology International*, 165, (2022) 107341.
- 2) Y. Song, K. Fukuzawa, T. Hirayama, N. Yamashita, N. L. Yamada, S. Itoh, N. Azuma, & H. Zhang: Effect of Polarity of Polymers on Conformation and Lubricating Film Formation of Adsorbed Films, *Macromolecules*, 56, (2023) 1954–1964.
- 3) 田川一生, 村木正芳: 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, (2015) 342–348.
- 4) P. アトキンス: 物理化学, 第 10 版, 東京化学同人 (2014).