

ポリアルキルメタクリレート(PAMA)系高分子添加剤の濃度が 吸着膜の構造とトライボロジー特性に及ぼす影響

Effect of concentration of poly (alkyl methacrylate) (PAMA) polymer additives
on the conformations and tribological properties of adsorbed films

名大・工（正）*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・情（正）張 賀東、名大・工（兼）JST 創発（正）東 直輝

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

*Nagoya University, **JST PRESTO, ***JST FOREST

1. はじめに

エネルギー効率の向上を目的として、潤滑油の粘度を低下させることで摩擦損失を低減する試みが進められている。しかし、粘度に比例する動圧の低下により、機械システムは境界潤滑および混合潤滑の状態になりやすくなり、固体表面間の直接接触が生じやすくなる。このような境界潤滑および混合潤滑の条件下で摩擦を低減する手段として、有機添加剤分子の添加が有望視されている。添加剤はしゅう動面に吸着し、直接的な接触を防ぐ役割を果たす。特に、高分子添加剤はその設計自由度の高さから注目されている。高分子鎖は長いため、さまざまな構造で表面に吸着することが可能である。しかし、高分子吸着膜の構造がトライボロジー特性を決定する上での役割については十分に解明されていない。

先行研究では、温度、エージング時間、高分子鎖長、および極性が吸着膜の構造に影響を与え、それに伴いトライボロジー特性が変化する可能性があることが示唆されている。しかし、これらの研究において吸着膜の構造は十分に明らかにされておらず、さらに、トライボロジー特性の変化が構造の変化によるものなのか、高分子や潤滑油自体の物性によるもののかを判別することは困難であった。本研究では、他の要因の影響を排除し、高分子吸着膜の構造がトライボロジー特性に及ぼす影響のみを調査した。具体的には、溶液中の高分子濃度を変化させることで、吸着膜の吸着膜を制御した。吸着した高分子膜の構造は、中性子反射率(NR)測定により評価した。また、トライボロジー特性および圧力下における吸着膜の厚さの時間変化を、独自に開発した垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡(VEM)を用いて測定した。

2. 実験方法と試料

2.1 中性子反射率法(NR)を用いた吸着膜構造の測定

吸着膜の厚さおよび密度分布を測定するために、中性子反射率(NR)実験を実施した。実験は、J-PARCの物質・生命科学実験施設に設置された試料水平型中性子反射率計 Soft Interface Analyzer (SOFIA)を用いて行った。基板として、鏡面研磨されたシリコンブロック ($50 \times 50 \times 10$ mm) 上にスパッタリングにより成膜された厚さ 35 nm の Fe 膜を使用した。試料として、Polymer Source, Inc.から購入したポリメタクリル酸オクチル(PMA-OC、重量平均分子量 $M_w = 18,000$ g/mol)を用い、重水素化ヘキサデカン(D-hexadecane)に溶解し、0.1 wt%、0.3 wt%、0.6 wt%の3種類の濃度で調製した。得られた反射率プロファイルは、GenXソフトウェアを用いて解析を行った。実験は 25°C において実施した。

2.2 垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡(VEM)を用いた吸着膜厚としゅう動すきまの測定

Figure 1 に VEM による吸着膜厚としゅう動すきま測定の概略を示す¹⁾。本法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、反射光の偏光状態からすきまを測定することができる。従来のエリプソメトリー測定では、添加剤と潤滑油の屈折率が類似しているため、入射光が潤滑油と吸着した添加剤膜の界面で反射せず、油中で吸着膜の厚さを測定することが困難であった。本研究で用いた手法では、潤滑油をすきまから排除することにより、吸着膜を潤滑油から分離する。吸着膜の厚さを測定する手順を以下に示す (Fig. 1)。まず、ガラス基板からしゅう動子を離し、添加剤が固体表面へ吸着するようになる。その後、一定時間 (~ 10 s) 放置した後、しゅう動子をガラス基板に押し付け、すきまから潤滑油を絞り出す。このとき、しゅう動子とガラス基板のすきま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。この分離と押付けのプロセスを繰り返すことで、吸着過程における吸着膜厚の時間変化を測定できる。さらに、吸着が飽和した後、X ピエゾステージによりガラス基板を水平方向に変位させることで、往復しゅう動時のすきま変化を測定した。VEM の測定には、極性が類

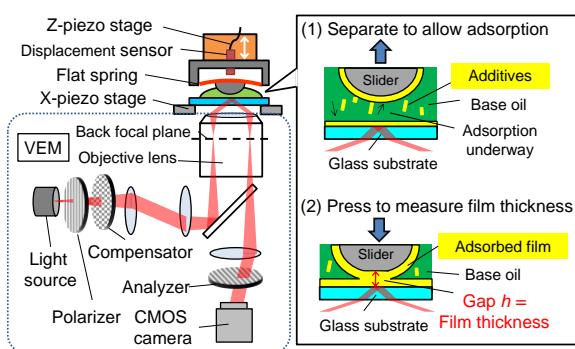


Fig. 1 Schematic setup for adsorbed film thickness and sliding gaps measurement with VEM

似した高分子ポリメタクリル酸 2-エチルヘキシル (PMA-EH、重量平均分子量 $M_w = 18,000 \text{ g/mol}$) を添加剤として使用し、異なる濃度 (0.1 wt%、0.3 wt%、0.5 wt%、1 wt%) で Group III 鉛油に溶解した。基板には屈折率 1.93 のガラスを用い、厚さは 0.8 mm であった。しゅう動子には平凸ガラスレンズを使用し、スパッタリング法により 100 nm のステンレス膜をコーティングした。しゅう動子の曲率半径は 15.6 mm であり、しゅう動子表面およびガラス基板の表面粗さ (R_a) はそれぞれ 0.8 nm および 0.3 nm であった。

3. 実験結果と考察

Figure 2 (a)に中性子反射率測定の結果を示す。ここで、白抜き記号は実験結果、実線は最適フィッティング結果を示す。Figure 2 (b)は、最適フィッティング結果から得られた Fe 表面法線方向に沿った試料の散乱長密度 (SLD) プロファイルを示す。高分子の体積分率 ϕ の分布は、以下の式を用いて求めることができる：

$$\text{SLD}_{\text{Measure}} = \text{SLD}_{\text{PMA}} \times \phi + \text{SLD}_{\text{D-hexadecane}} \times (1 - \phi)$$

低濃度 (0.1 wt% および 0.3 wt%) では、表面に厚さ 0.8 nm の高密度な PMA-OC 層が形成されており、その体積分率 ϕ は 99% 以上であった。これは、表面に強く吸着した高分子が平坦に広がり、高い表面被覆率を示していることを示唆している。一方で、濃度が 0.6 wt% の場合、吸着膜に二重層の構造が観察された。この場合、底層には厚さ 1.7 nm の高密度な層 ($\phi: > 99\%$) が存在し、その上に厚さ 4.7 nm のやや疎な層 ($\phi: 34\%$) が形成された。このやや疎な層は、ループやテール構造を示唆している。

Figure 3 に、異なる濃度の溶液から形成された吸着した PMA-EH 膜の厚さの時間変化を示す。濃度が増加するにつれて、吸着膜の形成速度も速くなったり。また、濃度の増加に伴い、30 秒以内の厚さの増加がより急峻になり、多くの高分子鎖が同時に表面へ到達することで吸着競合が生じ、ループやテール構造の形成が促進されることが示唆された。Figure 4 (a) に、異なる濃度から形成された吸着膜がしゅう動サイクルに伴うしゅう動すきまの変化を示す (圧力 : 9.75 mN)。また、Figure 4 (b) に、150 サイクル目のしゅう動方向に沿ったすきま分布を示す。しゅう動前に、高濃度 (0.5 wt% および 1 wt%) の溶液から形成された吸着膜の場合は、しゅう動面間の溶液を 0.1 wt% の溶液に置換した。高濃度 (0.5 wt% および 1 wt%) の溶液から形成された吸着膜は、しゅう動時のすきまが 7 nm までに増加し、すきま分布に凹形の形状が確認された。これは、厚い潤滑膜を形成する能力があることを示している。一方、低濃度 (0.1 wt% および 0.3 wt%) の溶液から形成された吸着膜では、しゅう動中に厚い潤滑膜を生成することができなかった。

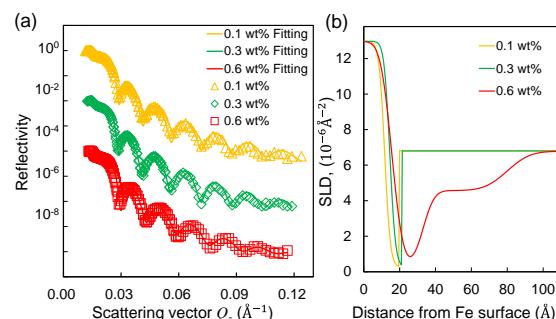


Fig. 2 (a) Reflectivity profiles, and (b) scattering length density (SLD) profiles for PMA-OC adsorbed on Fe surfaces with different concentrations measured by NR

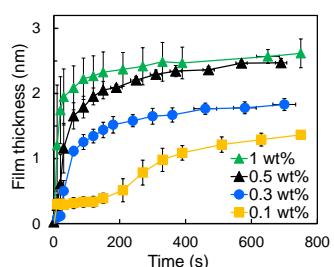


Fig. 3 Temporal changes in thickness of adsorbed PMA-EH films on SUS surfaces with different concentrations measured by VEM

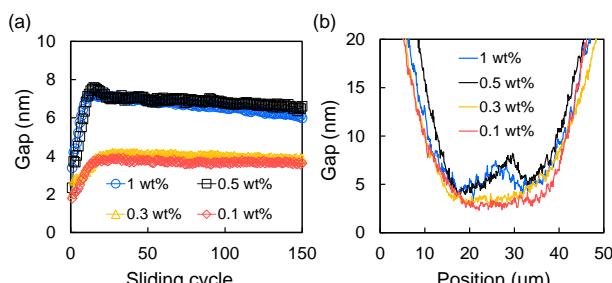


Fig. 4 (a) Relationship between sliding gaps with sliding cycles for adsorbed PMA-EH films formed by different concentrations, and (b) gap profiles at the 150th cycle of sliding for different adsorbed films (In the cases of 1 wt% and 0.5 wt%, solutions were changed to 0.1 wt% before sliding)

4. おわりに

本研究では、潤滑油の高分子濃度を変化させることで、吸着膜の構造を制御した。その結果、高濃度の溶液で形成された吸着膜では、吸着膜内にループやテール構造が多く形成され、しゅう動中に厚い潤滑膜をすることができた。一方、低濃度の場合では、高分子が表面上で完全に扁平化し、厚い潤滑膜を形成することができなかった。

謝辞

高分子試料の一部は ENEOS 株式会社から提供された。また、本研究の一部は、JSPS KAKENHI 24K22927 の支援を受けたものである。ここに謝意を表する。

文献

- 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.