

(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）中田 颯弥 濱本 博己 山田 直子

Kazunari Matsumura*, Fuuya Nakada*, Hiroki Hamamoto*, Naoko Yamada*

*Mitsubishi Chemical Corporation

1. はじめに

近年、自動車の省燃費化を目的として、各種潤滑油の低粘度化が進行している。低粘度化によって摺動部の境界潤滑や混合潤滑の頻度が高くなるため、摩擦や摩耗を抑制する添加剤の重要性が高まっている。近年、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、アルキル基や水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー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、摩擦低減や摩耗防止の効果を発現する研究例が報告されている^{1) 2) 3)}。

本研究では、新たなポリマー系添加剤として、（メタ）アクリル系グラフト共重合体を設計・合成し、トライボロジー特性を評価した。また、基油中で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うことで、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 Fig. 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た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+の鉱油、100℃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。

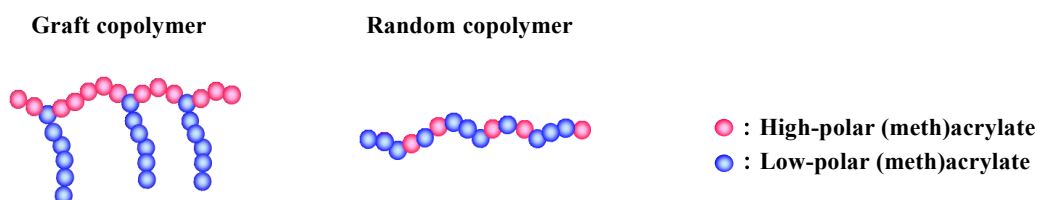


Fig. 1 Structure of (meth)acrylic copolymers

3. 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 Fig. 2 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 2wt% 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 μ l 供給し、液温を 40℃ とした後、各共重合体を 2wt% の濃度で基油に溶解した試料油を 20 分毎に 10 μ l ずつ、吸着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.2 Evaluation of adsorption behavior by FM-AFM and QCM

4. トライボロジー特性の評価

40℃と100℃における摩擦特性を「UMT TriboLab 試験機による回転摺動試験(荷重:20N≒面圧:1.3GPa, ディスクの周速:20mm/s)」と、「SRV5 試験機による往復動摩擦試験(荷重:200N≒面圧:2.7GPa, 周波数:50Hz, ストローク幅:1mm)」によって評価した。両試験とも、試験片にSUJ2のディスクおよびボール(直径10mm)を用い、試験時間60分時の摩擦係数を評価した。摩耗防止性能は、シェル四球式耐摩耗性試験(ASTM D4172に準拠)によって評価した。

評価した試料油の配合と動粘度をTable1に示す。評価には、各共重合体を2wt%で溶解させた試料油(No.1,2)と、動粘度調整基油(No.3,4:グラフト共重合体の試料油と同等以上の動粘度に調整した基油)を用いた。

トライボロジー特性の評価結果をFig.3とFig.4に示す。摩擦特性の評価では、いずれの試験条件においてもグラフト共重合体の試料油(Sample No.1)の摩擦係数が、ランダム共重合体(No.2)や粘度調整基油(No.3,4)の試料油よりも低い結果だった。摩耗防止性能の評価においては、グラフト共重合体の試料油の摩耗痕直径が最も小さかった。

Table1 Composition (wt%) and KV of test samples

Sample No.		1	2	3	4
wt%	Graft copolymer	2	-	-	-
	Random copolymer	-	2	-	-
	Base oil KV,100℃=4.2cSt	98	98	73	66
	Base oil KV,100℃=6.5cSt	-	-	27	34
	Total	100	100	100	100
Kinetic Viscosity at 40℃, cSt		20.2	25.3	21.4	-
Kinetic Viscosity at 100℃, cSt		4.77	5.84	-	4.82

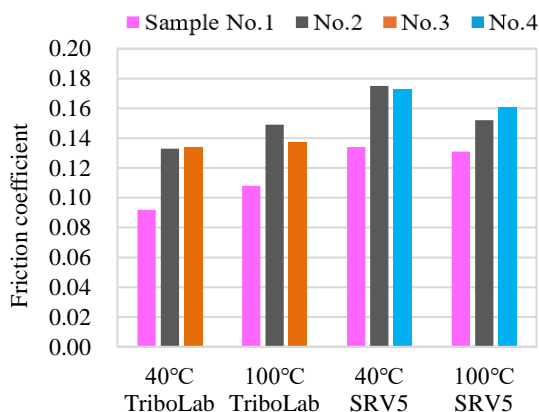


Fig.3 Results of friction test

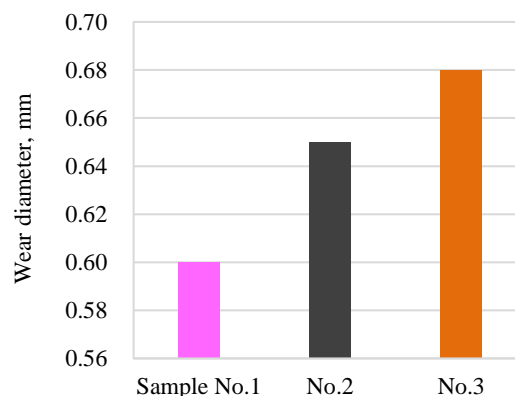


Fig.4 Results of Shell four-ball test

5. まとめ

摩擦や摩耗を抑制する潤滑油添加剤として、「高極性の主鎖と低極性の側鎖を有する(メタ)アクリル系グラフト共重合体」を新たに設計・合成した。グラフト共重合体は、高極性モノマーを多く含む組成とした場合でも、析出せずに基油中に存在することができた。また、ランダム共重合体と比較して摩擦低減や摩耗防止効果に優れる結果が得られており、こ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

- 1) 田川・村木: ポリアルキルメタクリレ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.
- 2) 村木・中村・鈴木・瀬上・山本: ヒドロキシエチル基導入型ポリラウリルアクリレート添加油のトライボロジー特性, トライボロジスト, 59, 8(2014) 507.
- 3) 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.