

温度依存測定による潤滑油中のポリアルキルメタクリレート (PAMA) 系 高分子添加剤の構造が吸着特性に及ぼす影響

Effect of the Structure of Polyalkyl Methacrylate (PAMA) Polymer Additives in Lubricants on
Adsorption Properties Revealed by Temperature-Dependent Measurements

名大・情(正)*宋 玉璽, 名大・工(院)田辺 翔矢, 京大・複合研(非)佐藤 信浩, 名大・工(正)福澤 健
二, 名大・情(正)張 賀東, 京大・工(正)平山 朋子, 名大・工(兼)JST さきがけ(正)伊藤 伸太郎,
名大・工(兼)JST 創発(正)東 直輝

Yuxi Song*, Shoya Tanabe*, Nobuhiro Sato**, Kenji Fukuzawa*, Hedong Zhang*,

Tomoko Hirayama*, Shintaro Itoh***, Naoki Azuma****

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

1. はじめに

機械システムの高効率化と省エネルギー化が求められる中、潤滑油の低粘度化によってエネルギー損失の一因である摩擦を低減する技術が注目されている。潤滑油の粘度を下げることで流動抵抗を抑えることができる一方で、潤滑膜の支持力も低下するため、接触面は容易に境界潤滑あるいは混合潤滑の状態に移移しやすくなる。これにより、金属などの固体表面同士が直接接触し、過剰な摩擦や摩耗を引き起こす可能性が高まる。

このような厳しい潤滑条件下における摩擦制御手段として、潤滑油中に摩擦調整機能を持つ有機添加剤を配合するアプローチが広く用いられている。添加剤分子はすべり面への選択的な吸着を通じて、表面間の直接接触を回避し、摩擦および摩耗の抑制に寄与する。特に、添加剤が形成する吸着膜の構造や安定性は、その潤滑性能を大きく左右する重要な因子と考えられている。高分子型添加剤は分子設計の自由度が高く、多様な分子構造の制御が可能である点から、有望な材料として研究が進められている。高分子鎖は長大な構造を持ち、表面に対して多様な吸着形態を取り得るが、その吸着構造が潤滑特性にどのように関与するのかについては、依然として不明な点が多い。

これまでの研究では、高分子の極性が吸着膜のコンフォメーションに影響を及ぼすことが示唆されており、これは非極性潤滑油中における高分子の溶解性の違いに起因すると考えられている¹⁾。本研究では、潤滑油中における高分子の状態が、吸着挙動および摩擦特性に与える影響を詳細に調べた。高分子の構造変化を誘起するために、潤滑油中の高分子溶液を異なる温度で熱処理し、X線小角散乱法(SAXS)により高分子の潤滑油中の構造を解析した。また、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、吸着膜の厚さおよび摩擦特性の評価を行った。

2. 実験方法と試料

2.1 X線小角散乱法(SAXS)

潤滑油中における高分子のサイズおよび構造の温度依存性を明らかにするため、X線小角散乱法(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)を用いた解析を行った。測定には、京都大学複合原子力科学研究所に設置されたCu線源のSAXS装置(NANOPIX、リガク製)を使用した。まず、厚さ1.2 mmの石英セルに基油である基油(Group III 鉱油)を充填し、25°Cから80°Cまで複数の温度条件で順次測定を行ってバックグラウンド散乱プロファイルを取得した。次に、高分子を添加した潤滑油試料をセルに充填した上で、同様の温度範囲でSAXS測定を実施した。各温度における試料の散乱プロファイルから対応する基油のバックグラウンドを減算することで、高分子の構造に起因する純粋な散乱信号を抽出した。これにより、温度変化が高分子の状態や構造に及ぼす影響を定量的に評価することが可能となった。

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摩擦特性の測定

Figure 1に、垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡(VEM)を用いた吸着膜厚およびしゅう動すきまの測定概略を示す²⁾。本手法はエリプソメトリー原理に基づいており、しゅう動すきまに偏光光を照射し、反射光の偏光状態の変化からすきまの厚さを非接触で測定することができる。従来のエリプソメトリーでは、潤滑油と添加剤の屈折率が近いこと、潤滑油中における吸着膜と油の界面での反射が弱く、膜厚の定量測定が困難であった。本研究では、しゅう動子とガラス基板を接触させてすきま内の潤滑油を排除することで、吸着膜を油から分離し、膜厚を高精度に測定可能とした。測定手順は以下の通りである(Fig. 1参照)。まず、しゅう動子をガラス基板から一旦離し、添加剤が基板表面に吸着する状態を形成する。その後、約10秒間静置したのち、しゅう動子を再び基板に押し付け、すきま内の潤滑油を

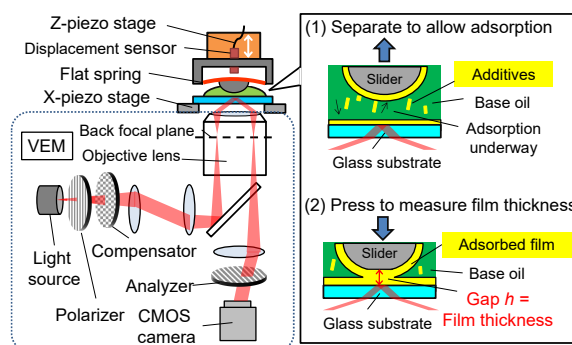


Fig. 1 Schematic setup for adsorbed film thickness and sliding gaps measurement with VEM

絞り出す。このとき、残存するすきまは吸着膜の厚さに対応しており、VEMによりその厚さを直接測定できる。このプロセスを繰り返すことで、吸着経過に伴う膜厚の時間変化を追跡することが可能となる。さらに、吸着が飽和した後は、X 軸方向のピエゾステージを用いてガラス基板を水平方向に変位させ、往復しゅう動条件下での摩擦特性の評価も併せて行った。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 (Ra) はそれぞれ 0.8 nm および 0.3 nm であった。

本研究で使用した基油は Group III 鉱油である。高分子添加剤としては、ポリアルキルメタクリレート (PAMA) を用いた。PAMA は、4 種類のメタクリレートモノマー、すなわち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)、およびステアリルメタクリレート (ST) を等量混合して合成された。本研究では、分子量が 90,000 (90k) g/mol の PAMA を使用した。PAMA 高分子添加剤の濃度は 0.5 wt% である。

3. 実験結果と考察

Figure 2 に、SAXS 測定結果を正規化 Kratky プロットで解析した結果を示す。25°C では、プロットは高 q 領域にかけて比較的平坦あるいは減衰傾向を示しており、これはポリマー鎖が比較的コンパクトかつ剛直な構造をとっていることを示唆する。一方、60°C および 80°C では、高 q 領域に向かってプロットが上昇しており、分子内部構造の緩みや鎖の柔軟化、あるいは非球状構造への変化が生じている可能性が示される。これらの結果から、温度の上昇に伴って PAMA 高分子鎖は潤滑油中で膨潤し、これまで部分的に折りたたまれていた構造が解かれて広がる傾向にあることが示唆される。

Figure 3 に、異なる温度条件下における SUS 表面上の PAMA 吸着膜厚さの測定結果を示す。実験開始前には、ガラス基板にしゅう動子を固定し、加熱ステージによって所定の温度に加熱した。また、添加剤を含む潤滑油も同様に加熱処理を行った。測定結果から、温度が高くなるにつれて吸着膜の厚さが薄くなる傾向が確認された。

この膜厚の変化は、潤滑油中での高分子鎖の構造変化に起因すると考えられる。吸着過程において、高分子鎖はコンフォメーション自由度の損失によるエントロピー減少を補うために、可能な限り吸着部位から吸着エネルギーを得ようとし、鎖全体を表面に平坦化させる傾向がある。高温条件下では、潤滑油中での高分子鎖の拡張が進むため、より多くの鎖セグメントが表面に接触可能となり、結果として吸着膜はより薄くなる。このことから、温度上昇が吸着挙動と膜構造に顕著な影響を及ぼしていることが示される。

4. おわりに

本研究では、潤滑油中における高分子添加剤 (PAMA) の構造変化およびその吸着挙動への影響を明らかにすることを目的として、温度依存性に着目した解析を行った。その結果、温度の上昇に伴い、潤滑油中の高分子鎖はコンパクトな構造から緩やかに広がった柔軟な構造へと変化することが確認された。また、垂直観測型エリプソメトリー顕微鏡 (VEM) を用いて、温度変化が吸着膜の膜厚に及ぼす影響を定量的に評価した。その結果、潤滑油中で拡張した高分子鎖は、より多くのセグメントを表面に接触させやすくなるため、吸着時には薄く平坦な膜を形成する傾向があることが明らかとなった。

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

- 1) Song, Y., Fukuzawa, K., Hirayama, T., Yamashita, N., Yamada, N. L., Itoh, S., ... & Zhang, H. (2023). Effects of polarity of polymers on conformation and lubricating film formation of adsorbed films. *Macromolecules*, 56(5), 1954-1964.
- 2) Song, Y., Fukuzawa, K., Itoh, S., Zhang, H., & Azuma, N. (2022). In-situ measurement of temporal changes in thickness of polymer adsorbed films from lubricant oil by vertical-objective-based ellipsometric microscopy. *Tribology International*, 165, 107341.

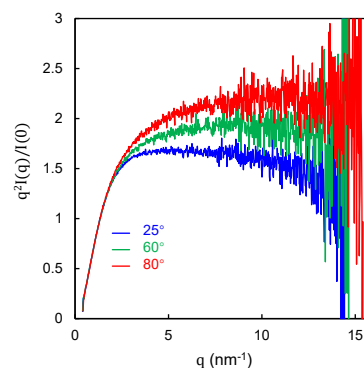


Fig. 2 Normalized Kratky plot from SAXS measurement, different colors represent results at different temperatures.

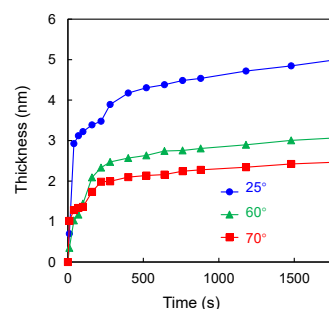


Fig. 3 Temporal changes in thickness of adsorbed PAMA films on SUS surfaces under different temperatures measured by VEM.