

## 樹脂の摩擦特性を向上させる潤滑油添加剤の構造 ： シミュレーションによる吸着特性の解析

Structure of lubricant additives for improving polymer frictional properties  
： analysis of adsorption characteristics through molecular simulations

ENEOS (正) \*緒方 壘

Rui Ogata\*

\*ENEOS Corporation

### 1. はじめに

樹脂（プラスチック）材料は、軽量・低騒音などの利点から、様々な産業製品においてしゅう動部位への適用が進んでいる。しかし、金属材料と比べ機械的特性や耐熱性に劣ることから、過酷な条件下で使用される場合には、摩耗や疲労、溶融といった課題を生じる場合が多い。樹脂には自己潤滑性を持つものも多く、無潤滑で使用される場合があるが、しゅう動特性の更なる改善には、水やオイル、グリースなどの潤滑剤の適用が有効な手段となる。例えば、オイル潤滑下での樹脂しゅう動に関する報告はいくつかあるが<sup>1,2)</sup>、潤滑により摩耗が逆に悪化する事例もあるなど、その効果および作用機構は十分に解明されていない。作用機構解明には分子シミュレーションが有効な手段ではあるが、精密な第一原理計算を樹脂に適用する場合、扱う原子数が増え、膨大な計算コストがかかるなど課題が山積していた。

そこで、本研究では人工知能の技術に基づき飛躍的に計算速度を向上した分子シミュレーション技術を用いて、樹脂しゅう動における潤滑油添加剤の作用機構解明を試みた。具体的には、ボールオンディスク型摩擦試験機により樹脂のしゅう動に対する潤滑油添加剤の摩擦特性を評価した後に、上記の分子シミュレーション技術を用いて樹脂に対する添加剤の吸着エネルギーを計算した。そして、摩擦特性の実験結果と吸着エネルギーの計算結果について、その関係性を考察した<sup>3)</sup>。

本発表では、樹脂としてポリアセタール（POM）とポリエーテルエーテルケトン（PEEK）とポリエチレン（PE）、潤滑油添加剤としてオレイルアミン（OAm）とオレイン酸（OAc）と N-オレオイルサルコシン（OSa）を用いた場合の結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 摩擦試験

樹脂同士の摩擦特性の評価には、ボールオンディスク型摩擦試験機（PCS Instruments, UK）を用いた。試験片には、POM または PEEK または PE からなる直径 1/2 インチのボールと、POM, PEEK, PE でそれぞれ被覆されたディスクを用いた。測定条件は、すべり率 50 %, 荷重 50 N, 温度 25 °C とし、速度を 0.005 m s<sup>-1</sup> から 1 m s<sup>-1</sup> まで段階的に変化させ、それぞれの速度における摩擦係数を測定した。評価油にはポリ- $\alpha$ -オレフィン（PAO）と、PAO に OAm, OAc, OSa をそれぞれ 1wt.% 添加したもの、合計 4 サンプルを調整した。

#### 2.2 分子シミュレーション

材料間の摩擦には、添加剤の吸着特性が大きな影響力を有していると推定される。そこで、添加剤の吸着構造および吸着エネルギーを明らかにするため、汎用原子レベルシミュレータ Matlantis<sup>TM4)</sup>を用いて分子動力学（MD）計算を行った。本シミュレータは、第一原理計算の結果を機械学習したニューラルネットワークポテンシャル（NNP）に基づいている。第一原理計算と同レベルの高い精度に加え、数万倍以上の超高速で表面・界面の現象を追跡できる<sup>4,5)</sup>。樹脂結晶の表面に対して、OAm, OAc および OSa のモデル分子を配置した計算モデルを用いた。モデル分子は、実際の OAm, OAc および OSa よりも炭化水素鎖が短い。ハイパーパラメータ自動探索フレームワーク Optuna<sup>6)</sup>を用いて、エネルギー的に最安定となる吸着構造を探索した後に、吸着前後のエネルギー差を吸着エネルギーとして算出した。ここで、吸着エネルギーは負に大きいほど（吸着エネルギーの絶対値が大きいほど）、分子が強い吸着状態にあることを意味している。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 摩擦特性評価結果

供試サンプルについて樹脂同士の摩擦特性を評価した結果を Fig. 1 に示す。PAO 単独の場合の摩擦係数を基準とすると、POM/POM のしゅう動では OAm, OAc, OSa の効果により PAO 単独よりも摩擦係数が小さく、特に OSa で最も摩擦係数が小さかった。PEEK/PEEK では、OSa の場合は摩擦係数が減少していたものの、OAm, OAc ではほとんど効果が認められなかった。PE/PE では、いずれの場合でも摩擦係数はほぼ同一であった。速度 0.01 m s<sup>-1</sup> に着目し、PAO 単独を基準とした場合での摩擦係数の低減率を計算すると、Table 1 の通りとなる。樹脂種がもたらす差異について次のように推察した。OAm, OAc, OSa などの添加剤は極性基を有している。これらは、表面構造にエーテル基やカルボニル基由来の極性を有する POM や PEEK には吸着しやすく、吸着被膜が形成される。一方、表面構造に極性がない PE にはほとんど吸着せず、吸着被膜も形成されない。本試験の低速域での摩擦特性の差異は、それぞれの樹脂に対す

る添加剤の吸着のしやすさが影響していると考えられる。

### 3.2 樹脂材に対する添加剤の吸着エネルギー計算

次に、分子シミュレーションを用いて吸着エネルギーの計算と吸着構造の解析を実施した。各樹脂種表面に対する OAm, OAc, OSa の吸着エネルギーをそれぞれ計算したところ、いずれの樹脂種でも OSa の吸着エネルギーが最も負に大きかった (Table 1)。一例として、POM 表面に対する OAm, OAc および OSa の吸着構造を Fig.2 に示す。いずれの添加剤も分子構造のうち極性基部分が POM 表面に配向し、POM 表面の吸着サイトと相互作用している様子が認められた。また、OAm, OAc よりも OSa の方が多くの吸着サイトと相互作用する分子構造を有しているため、極性部位を有する POM 表面に強く吸着し、その吸着エネルギーも負に大きくなると考えられる。

ここで、3.1 で計算した PAO 単独の速度  $0.01 \text{ m s}^{-1}$  における摩擦係数を基準として算出した場合の添加剤による実測摩擦係数の低減率と、吸着エネルギーの計算結果とを比較したところ、吸着エネルギーが負に大きいほど摩擦係数の低減率も負に大きくなり、両者の間に相関関係があることが示唆された (Table 1)。吸着エネルギーを説明変数  $x$ 、摩擦係数の低減率を目的変数  $y$  にとって最小二乗法による線形回帰分析を行ったところ、その決定係数  $R^2$  は 0.9097 となり、その当てはまりの程度は非常に高かった (Fig. 3)。このことから吸着エネルギーの計算から、樹脂しゅう動における摩擦係数の傾向を予測し、最適材料を選定できるようになる可能性が示唆される。

## 4. おわりに

樹脂/樹脂の摺動における潤滑油添加剤の摩擦低減効果と、樹脂表面に対する添加剤の吸着エネルギーについて、両者の間に一定の相関関係があることを確認した。また、上述のように吸着エネルギーの計算から摩擦係数の大きさを予測できるようになると、添加剤のスクリーニングにかかる工数を大幅に削減でき、潤滑油開発の効率化につながる。さらには、負に大きな吸着エネルギーを示す添加剤に特徴的な構造を抽出することで、新規添加剤の分子構造設計への展開も期待される。

## 文献

- 1) G. Tatsumi, M. Ratoi, Y. Shitara, K. Sakamoto & B. G. Mellor: Effect of Lubrication on Friction and Wear Properties of PEEK with Steel Counterparts, Tribology Online, 14, 5 (2019) 345.
- 2) G. Tatsumi, M. Ratoi, Y. Shitara, K. Sakamoto & B. G. Mellor: Effect of organic friction modifiers on lubrication of PEEK-steel contact, Tribology International, 151 (2020) 106513.
- 3) 緒方, 田中, 名児耶, 小野寺: 添加剤の吸着特性から見た樹脂材の摩擦 ~新しい AI シミュレータによる解析~, トライボロジー会議 2022 秋 福井, B28.
- 4) S. Takamoto et al.: Towards universal neural network potential for material discovery applicable to arbitrary combination of 45 elements, Nat. Commun., 13, 2991 (2022).
- 5) 小野寺: AI 活用によるトライボ分子シミュレーション技術の革新, トライボロジスト, 67, 12 (2022) 821.
- 6) T. Akiba, S. Sano, T. Yanase, T. Ohta & M. Koyama: Optuna: A Next-generation Hyperparameter Optimization Framework, The 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery & Data Mining, Anchorage, Alaska, USA, August 4-8 (2019) 2623.

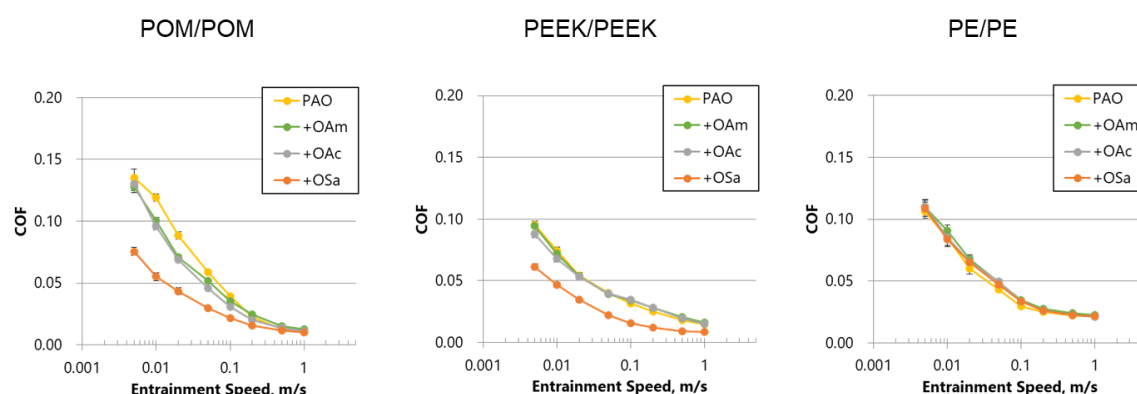


Fig. 1 Stribeck curves for polymer-polymer contact lubricated with PAO and PAO + additive

Table 1 Results of reduction rate of friction coefficient and adsorption energy

Polymer	POM				PEEK				PE			
Base oil	PAO											
Additives	—	OAm	OAc	OSa	—	OAm	OAc	OSa	—	OAm	OAc	OSa
Friction coefficient	0.119	0.100	0.096	0.055	0.074	0.072	0.068	0.047	0.085	0.091	0.085	0.084
Reduction rate of COF (%)	—	-16	-19	-54	—	-3.7	-8.9	-37	—	6.5	-0.0	-0.1
Adsorption energy (kJ mol <sup>-1</sup> )	—	-29.0	-45.1	-94.8	—	-30.4	-36.7	-66.5	—	-19.6	-29.6	-37.0

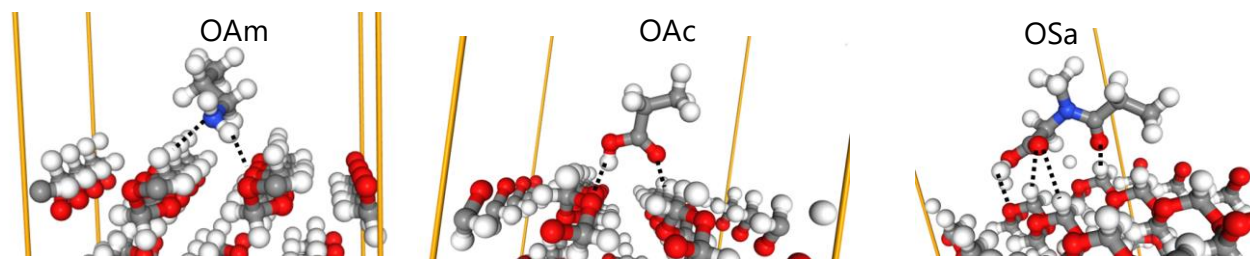


Fig. 2 Adsorption structure of additives on POM

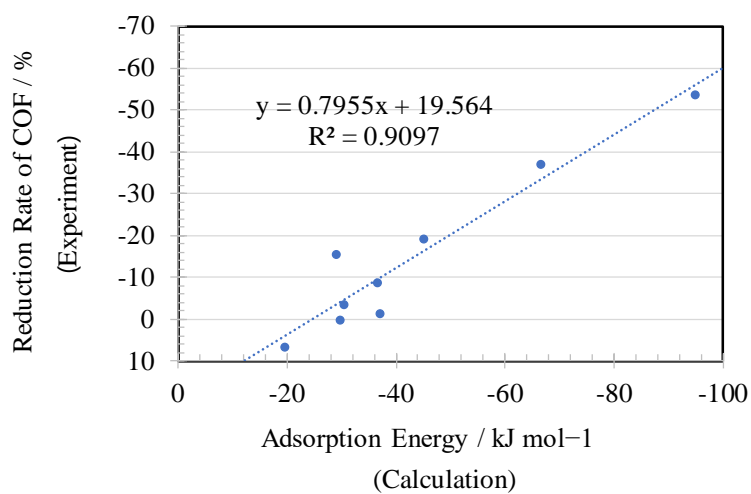


Fig. 3 Correlation between reduction rate of COF and adsorption energy