

アクリル系グラフトポリマー添加剤共存下における ZnDTP の摩擦摩耗特性

Friction and Wear Properties of ZnDTP in the Coexistence of Acrylic Graft Polymer Additives

Science Tokyo・院（学）*鹿内 慈 Science Tokyo（正）青木 才子 三菱ケミカル（正）松村 一成

Itsuku Shikanai*, Saiko Aoki*, Kazunari Matsumura**

*Institute of Science Tokyo, **Mitsubishi Chemical Corporation

1. 緒言

CO₂排出量削減に向けて、自動車の燃費効率向上を達成するため、潤滑油の低粘度化による低フリクション化が要求されている。しかし、潤滑油の低粘度化に伴い、粘性による荷重支持効果が低減し油膜厚さが減少するため、摩耗・焼付きの発生や境界摩擦の増大が予測されることから、境界潤滑下における摩擦摩耗の低減は克服すべき課題である。エンジン油の主要添加剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP, zinc dialkyldithiophosphate）は、摩擦により鋼表面にポリリン酸塩を主体とする反応被膜（トライボフィルム）を形成し耐摩耗性を改善することができる。一方で、ZnDTP 由来のトライボフィルムは境界摩擦を増大させることが報告されており、ZnDTP の耐摩耗性能を失うことなく異種添加剤との併用効果により境界摩擦の低減を達成する必要がある。ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（MoDTC, molybdenum dithiocarbamate）はエンジン油の代表的な摩擦調整剤（FM, friction modifier）であり、境界摩擦の低減を達成するため、ZnDTP との併用効果について多数検証されてきた。近年では、環境負荷を低減するため、MoDTC の代替として有機 FM（OFM）やポリマー系 FM（PFM）に注目が集まっている。本研究では、新たなポリマー系 FM として、アクリル系グラフトポリマーに着目した。アクリル系グラフトポリマーは、高極性の（メタ）アクリレートモノマーと低極性の（メタ）アクリレートモノマーのラジカル重合により得られたグラフト共重合体であり、モノマーの種類や組成比率を変えることで極性官能基の導入や極性の制御が可能である。ZnDTP は併用添加剤の極性により油中での錯体構造を変化させることから、アクリル系グラフトポリマーとの併用系ではポリマーの構造や極性により ZnDTP トライボフィルムの形成状態が変化し、摩擦摩耗特性に影響を及ぼすことが推察される。そこで本研究では、モノマーの組成比率や種類を変化させて重合した数種類のアクリル系グラフトポリマーを用いて、ZnDTP との併用系において摩擦摩耗特性を評価するとともに、摩擦試験により形成したトライボフィルムに対して種々の表面分析を実施した。得られた結果より、ポリマーの構造や極性の差異が ZnDTP のトライボフィルム形成と摩擦摩耗特性に及ぼす影響を考察した。

2. 実験方法

2.1 試料油

無添加基油には市販のグループIIIの鉱油を用い、100℃における動粘度は4.23 mm²/sである。添加剤として、Primary C8 ZnDTP を使用し、リン濃度が0.1 mass%になるように調製した。本研究で使用したグラフトポリマーの基本構造をFig. 1に示す。Figure 1に示すグラフトポリマー（GP）、GPの主鎖にカルボキシ基含有モノマーを含むGP-COOH、主鎖に水酸基含有モノマーを含むGP-OHの3種類を使用し、ZnDTP 試料油にグラフトポリマーの質量濃度が3 mass%となるように調整した。ZnDTP とグラフトポリマーの併用系を+GP、+GP-COOH、+GP-OHと表記した。GP、GP-COOH、GP-OHの平均分子量はそれぞれ12万、15万、14万である。100℃における併用系（+GP、+GP-COOH、+GP-OH）の動粘度は、それぞれ5.79、5.49、5.65 mm²/sである。

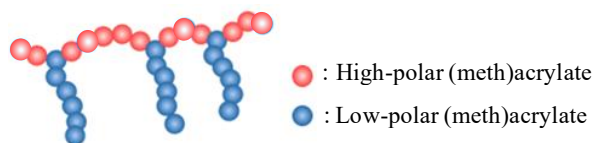


Fig. 1 Structure of acrylic graft polymer

2.2 摩擦試験

Ball-on-Disk 式摩擦試験機を用いて各試料油における摩擦摩耗特性の評価を行った。摩擦試験の供試材として、ボール試験片には軸受鋼球（SUJ2, φ9.525 mm）、ディスク試験片には、汎用のスラストワッシャ（SK5, D: φ28.5 mm, d: φ15 mm, t: 3 mm）を用いた。ディスク試験片は研磨機により鏡面研磨を施した。共焦点レーザ顕微鏡により測定したRaは約0.01 μmである。ボールおよびディスク試験片ともに試験前にトルエンによる15 min超音波洗浄を行い、UVオゾンクリーナーにより乾式洗浄を行った。上部にボール試験片、下部試料油カップ内にディスク試験片を設置した。試料油カップに装着したヒータにより加熱し、試料油が試験温度100℃に達した後、試験荷重29.2 N（最大接触圧力1.475 GPa）を負荷して、すべり速度0.314 m/sで摩擦試験を行った。試験時間は4 hとした。また、摩擦試験後にディスク試験片摩耗痕に形成されたトライボフィルムの膜厚を評価するため、共焦点レーザ顕微鏡を用いてトライボフィルム除去前後の摩耗痕内高さプロファイルを比較することで膜厚を概算した。0.05 mol/Lのエチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム溶液（EDTA）を摩耗痕上に滴下し、30秒間静置してトライボフィルムを溶解させて除去した。

3. 結果と考察

Figure 2は各試料油におけるすべり距離に対する摩擦係数の変化であり、Fig. 3は摩擦係数の試験終了5分間の平均をとった平均摩擦係数と摩擦試験後のボール試験片の摩耗量を示す。Fig. 2およびFig. 3より、グラフトポリマー併用

系では、摩擦試験開始後からすべり距離の増加に伴い摩擦係数は徐々に低下し、最終的に ZnDTP よりも低摩擦係数となった。グラフトポリマーの種類にかかわらず、併用系の摩擦係数には顕著な差異は見られなかった。また、Fig.3 より、併用系のうち+GP および+GP-OH では、ZnDTP よりも低いボール摩耗量を示し、中でも+GP-OH は優れた耐摩耗性能を示した。一方、+GP-COOH では ZnDTP よりも高い摩耗量となった。以上の結果より、グラフトポリマー併用系では ZnDTP よりも摩擦係数は低減するものの、耐摩耗性能には差異が生じていることから、グラフトポリマーとの共存により ZnDTP 由来のトライボフィルムの化学組成や構造に変化が生じた結果、摩擦摩耗特性に影響を及ぼしたことが伺える。

次に、各試料油によりディスク試験片摩耗痕に形成されたトライボフィルムの膜厚を Fig.4 に示す。ZnDTP と比べて、グラフトポリマー併用系の膜厚は全体的に減少した。ポリマー間で比較すると、+GP-COOH は最も膜厚が小さいことから、Fig. 3 で観測された高い摩耗量は膜厚に起因したと伺える。一方で、+GP や+GP-OH では ZnDTP よりも膜厚が小さいにもかかわらず低い摩耗量であったことから、耐摩耗性能は膜厚のみに依存しないと考えられる。さらに、各試料油の SAXS 測定により得られた小角領域 ($q=0.04 \text{ nm}^{-1}$) における散乱強度に対して、対応する試料油から得られた膜厚をプロットした図を Fig.5 に示す。グラフトポリマー併用系では、いずれも油中にポリマーの凝集構造が存在することが確認された。また、散乱強度の増加は凝集体のサイズや密度の増加を表すことから、ポリマーの凝集体のサイズや密度の増加に伴い、ZnDTP 由来のトライボフィルムの形成量は減少することが明らかになった。

4. 結言

- 1) グラフトポリマーとの併用系では、ZnDTP よりも低い摩擦係数であった。
- 2) ボール摩耗量は、ZnDTP と比較して、+GP、+GP-OH では減少し、+GP-COOH では増加した。
- 3) グラフトポリマー併用系での膜厚は ZnDTP よりも減少した。SAXS 散乱強度はポリマー凝集体のサイズや密度に関連し、ポリマーの凝集により ZnDTP 由来のトライボフィルムの形成量が減少することがわかった。

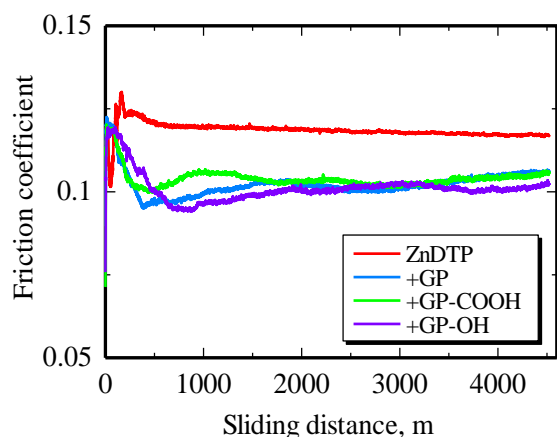


Fig. 2 Friction coefficient against sliding distance for ZnDTP and graft polymer + ZnDTP obtained by each test

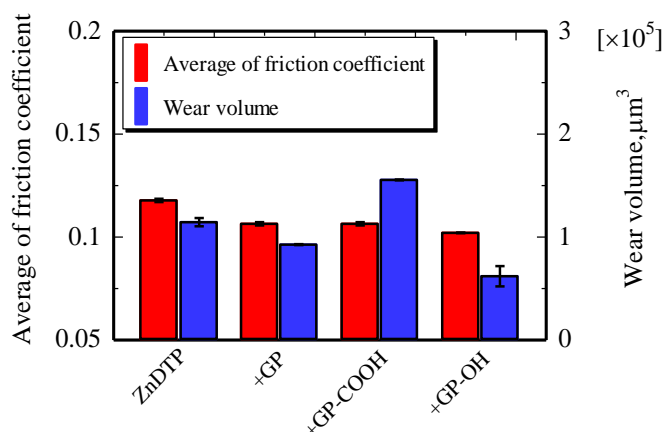


Fig. 3 Average of friction coefficient and wear volume of ZnDTP and graft polymer + ZnDTP

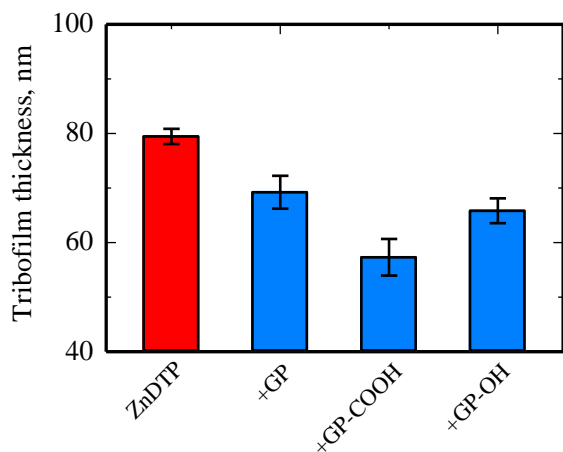


Fig. 4 Tribofilm thickness of ZnDTP and graft polymer + ZnDTP

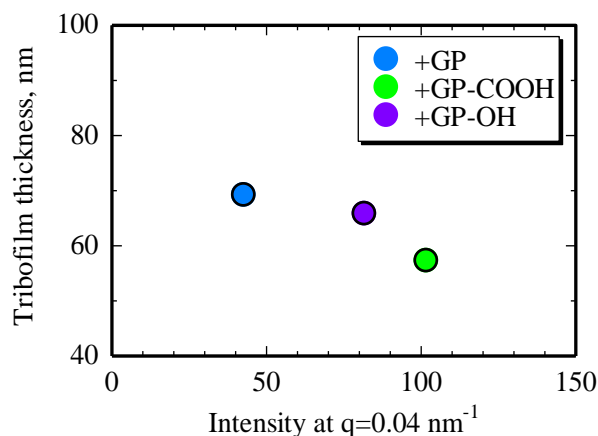


Fig. 5 Plot of Tribofilm thickness vs. scattering intensity at $q=0.04 \text{ nm}^{-1}$