

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04254

研究課題名(和文)油溶性ポリマーの極圧性の発現機構と他の添加剤に対する反応促進機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of the mechanism of extreme pressure properties of oil-soluble polymers and the combination effect of polymers and other functional additives

研究代表者

中村 健太(Nakamura, Kenta)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・研究開発本部機能化学材料技術部マテリアル技術グループ・
上席研究員

研究者番号：20556849

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水酸基導入型ポリアクリレートPLA/HEAは、シビアな境界潤滑下で焼付きを抑制することが知られている。PLA/HEAの吸着による可能性を、吸着型ポリマーのトライボロジー特性とPLA/HEAのトライボロジー特性と比較することで調べた結果、PLA/HEAの吸着性は低く、化学的な反応により焼付きを抑制していることが示唆された。また、PLA/HEAを他の添加剤と併用した場合であっても、他の添加剤の効果を阻害しないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

油溶性添加剤における環境負荷低減の観点から、極圧剤・摩擦調整剤としての期待が高まるポリマーの、化学構造とトライボロジー特性の関係を明確にすることが求められている。本研究により、ポリマーの反応性と吸着性を分類した上で、化学構造と吸着性やトライボロジー特性を関連付けたこと、他の添加剤との併用効果を明らかにしたことは、環境適応型潤滑剤の開発における添加剤の設計指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：It was known that polylaurylacrylate/acrylate (PLA/HEA) inhibited seizure in severe condition of boundary lubrication like an extreme pressure additive. From the results of comparing tribological properties both PLA/HEA and absorption type polymer, it was inferred that mechanism of inhibiting seizure with PLA/HEA was not adsorption, but reaction. Meanwhile, it was found that PLA/HEA did not obstruct tribological function of friction modifier or wear inhibitor.

研究分野：トライボロジー

キーワード：油溶性ポリマー 吸着 AFM 部分EHL 境界潤滑 SRV MoDTC ZnDTP

1. 研究開始当初の背景

現在、主鎖がポリアクリレートで一部にヒドロキシエチルアクリレートを含むポリマー (PLA/HEA) は、超低環境負荷型の極圧剤としての性能が見出されており、ステンレスの絞り・しごき加工における性能としても、PLA/HEA の化学構造に基づく反応性が、凝着の抑制に寄与している¹⁾。PLA/HEA の絞り加工における極圧性は、粘性による加工性の向上が期待できない動粘度で得られている¹⁾ことから、摩擦・摩耗に与えるトライボフィルムの影響が支配的になる境界潤滑で発現したと考えられる。従来の境界潤滑におけるポリマーの化学構造に着目した研究では、ポリマーは一般的な添加剤に比べて多点で吸着するため、強固な吸着膜を形成し、摩擦による接触域の拡大を抑制し、境界摩擦係数と摩耗を低減したと結論付けている²⁾。一方、PLA/HEA は構造内の水酸基の存在によりトライボフィルムが形成されたことで、境界摩擦係数が低減したと考えられている¹⁾。しかしながら、水酸基と表面の反応機構については十分に考察することができず、他の添加剤の反応へのPLA/HEAの寄与の仕方も明らかになっていない。

2. 研究の目的

PLA/HEA の摩擦面における反応機構とトライボフィルム形成に関わる他の添加剤との相互作用を調べ、その機構を明らかにすることで、摩擦・摩耗特性が向上する添加剤の設計指針を示すことが本研究の目的である。特に、従来粘度指数向上剤としての性能しか持たなかったポリマーにおける、極圧性の発現と他の添加剤との反応機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ポリマー分子の吸着がトライボロジー特性に与える影響の明確化

一次構造と高次構造を精密に制御したポリマーを準備して、構造に基づく吸着性を評価し、吸着が境界潤滑におけるトライボロジー特性に与える影響を調べる。

(2) ポリマーの吸着が支配的な摩擦面のトライボロジー特性に与える影響の検討

摩擦面に吸着するポリマーを用いて、境界潤滑が支配的な摩擦面のトライボロジー特性に与えるポリマーによる吸着膜の影響を調べる。

(3) ポリマーと他の添加剤との組合せ効果の検証

ポリマーの添加剤としての利用にあたっては、まずは従来型添加剤との併用が想定される。そこで、代表的な添加剤である ZnDTP (Zinc dialkyldithiophosphates) と MoDTC (Molybdenum dialkyl dithiocarbamate) と併用した時のトライボロジー特性を調べる。

4. 研究成果

(1) ポリマー分子の吸着がトライボロジー特性に与える影響の明確化

① 吸着型ポリマーの合成

ポリアルキルメタクリレートにおいて、添加油の油膜厚さをアルキル基の構造に着目して比較すると、メチルメタクリレートの存在割合が高いほど、鋼表面への吸着性が高くなることが見出されている³⁾。また、アルキル基の代わりに官能基を導入した場合には、ジブロック構造にすることでランダム構造に比べて高い吸着性が得られることを見出されている⁴⁾。本研究では、ポリマー分子の吸着がトライボロジー特性に与える影響を明確にすることを目的の一つとしているため、吸着性に優れるポリマーを用いてトライボロジー特性を調べる。

そこで、メチルメタクリレートが主体のポリアルキルメタクリレート PAMA を用いて、吸着性が高いと考えられるジブロック構造の PAMA を合成した。合成方法は、リビングアニオン重合法で、一次構造が同一で高次構造が異なる 2 種類のポリアルキルメタクリレートを合成した。

すなわち、に示すような手法で原料モノマーのメチルメタクリレート (MMA)、ラウリルメタクリレート (LMA)、ステアリルメタクリレート (SMA) をランダム共重合させて得た PMMA-r、一方、原料モノマーの LMA と SMA をランダム共重合させて得た PLSMA の片末端に、別の重合反応により得た PMMA を付加させて得たブロック共重合体 PMMA-b である。なお、PMMA-r と PMMA-b の原料モノマー (MMA, LMA, SMA) のモル比は同じとした。なお、GPC による分子量 M_w は、C1-r が 18,000、C1-b が 19,000、 M_w/M_n で示す分散度はいずれも概ね 1.1 であった。

② 吸着型ポリマーの粘度-濃度特性

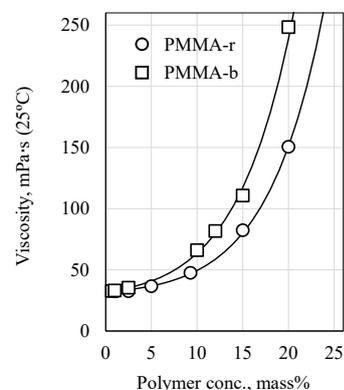


Fig.1 Vis. - con. curve of PMMAs

ポリマー添加油のせん断粘度を、コーンプレートタイプの回転粘度計を用いて測定した。試料油には、水素化分解型鉱油 HC (25°C で 29.6 mPa·s) に、ポリマーを添加したものをを用いた。

Figure 1 に、せん断粘度の測定結果を Cross の式⁴⁾にフィッティングすることで得たゼロせん断粘度を、ポリマー濃度に対してプロットして示す。いずれも濃度の増大に伴って粘度は増大傾向を示すが、高濃度では C1-b の方が C1-r より増粘効果が大きいことがわかる。図中に示す実線は、Martin 式⁵⁾を基に計算した結果であって、測定値の変化をよく表現している。また、Martin 式から求められる固有粘度 $[\eta]$ (m³/kg) は、ポリマー分子 1 個当たりの流体力学的体積と関係づけられる量であって、PMMA-b の $[\eta]$ は 0.044 で、0.024 の PMMA-r より大きい。また、高濃度化に伴って増粘効果が大きくなったのは、ランダム構造に比べてジブロック構造の方が凝集しやすいためと推察される。

③ 吸着型ポリマーの吸着性

ポリマーの金属表面での存在形態を、原子間力顕微鏡 AFM (Atomic Force Microscope) を用いて調べた。試料は基板にヘキサンを滴下して風乾させた酸化鉄 (Fe₃O₄) と、酸化鉄上にポリマー濃度 1% の PMMA-r 溶液または PMMA-b 溶液を滴下し、続いてヘキサンを滴下することで基油 HC を流出させた後、風乾させたものである。

凹凸像を Fig. 2 に示す。酸化鉄の表面は一様であるが、PMMA-r を滴下した表面では酸化鉄とは異なる形態を示す箇所が認められ、PMMA-b を滴下した表面では明らかに凹凸が異なる形態である。同図に、凹凸像と対応する弾性率像、吸着力像を示す。PMMA-r では、吸着力像より、中央上部および下部に吸着力の高い円形領域が認められ、ポリマーの吸着部と推察されるが、同じ領域の凹凸像と弾性率像では対応した円形領域が明確に観察されないため、ポリマーは非常に薄いと推察される。PMMA-b では、凹凸像で周囲より高い領域が点状あるいはリング状で認められ、対応する箇所の弾性率は低く、吸着力が比較的高いことがわかる。また、凹凸像における面内の高さ分布を調べたところ、PMMA-r は概ね基板と同様の分布形状であり、最大高さも 14 nm と基板と同じで、PMMA-b では、最大高さ 24 nm まで分布していた。すなわち、ランダム構造の場合、吸着しているにしてもその厚みは極めて薄く、ブロック構造の場合、約 10 nm 程度の厚い吸着膜が存在していることが推察される。

④ 吸着型ポリマーの油膜形成能

油膜厚さの測定には、ディスクオンローラ型 EHL 試験機³⁾を用いた。ローラは材質が JIS SUJ2 で、ディスクの材質は硬質ガラスで、試験片の合成表面粗さは 10nm である。試験条件は、周速 0.001~0.1 m/s、すべり率 0%、試料油供給温度 25°C、荷重 14N (平均ヘルツ圧 P_{mean} 0.24 GPa) である。

Figure 3 に、周速 U—油膜厚さ h を示す。図中の記号は測定膜厚 h_{exp}、破線と実線は、それぞれ基油 HC とポリマー添加油 2 種の Hamrock & Dowson の理論式⁶⁾から求めた理論膜厚 h_{cal} である。まず、基油においては、図中の周速全域にわたって h_{exp} は h_{cal} と一致しているが、ポリマー添加油の h_{exp} の周速による変化は、ポリマーの種類によって異なる。すなわち、0.01 m/s 以下では、PMMA-r では理論値よりわずかに厚くなる程度であるが、PMMA-b では周速の変化によらずほぼ一定の、理論値に比べて過大値を示していることがわかる。ここで、測定油膜厚さを用いて

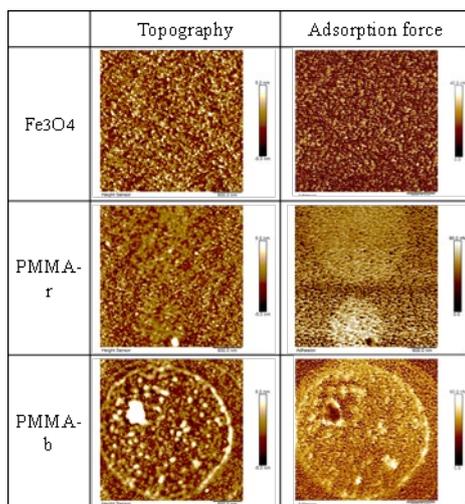


Fig.2 Image of Topography and adsorption force measured by AFM

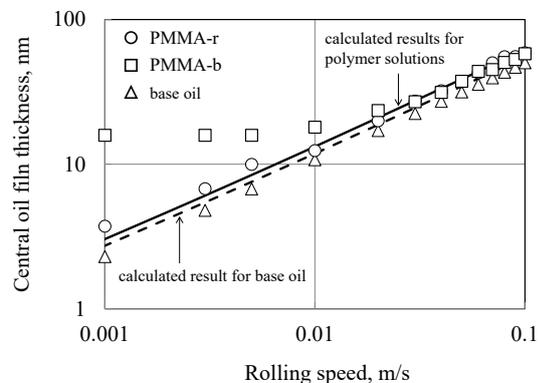


Fig.3 Oil-film formability of PMMAs

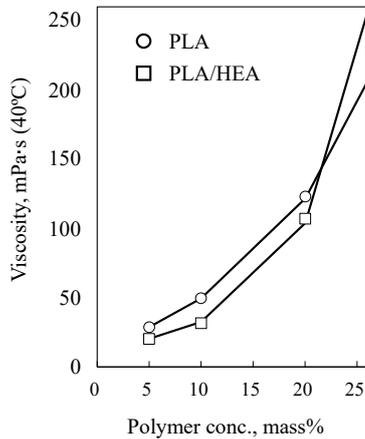


Fig.4 Vis. - con. curve of PLA and PLA/HEA

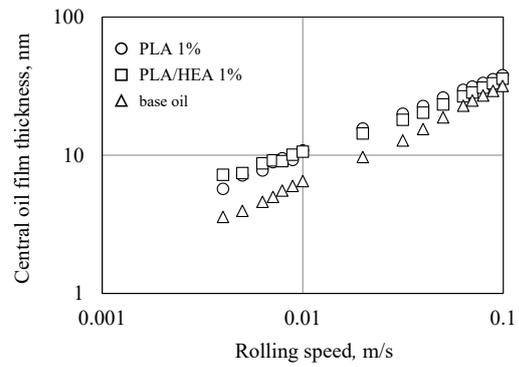


Fig.5 Oil-film formability of PLA and PLA/HEA

Hamrock & Dowson の理論式と Martin の式を連立させて求めた接触部におけるポリマー濃度は、周速 0.001m/s において PMMA-b では約 24% であり、PMMA-r の約 10% に比べて著しく高濃度化していることを確認した。

⑤ PLA/HEA の吸着性に対する考察

ここまで述べてきた PMMA-r ならびに PMMA-b の構造と吸着性の結果に基づいて、PLA/HEA の吸着性に対する考察を加える。

Figure 4 に PLA/HEA と官能基を含まない PLA (polylaurylacrylate) の粘度-濃度関係を示す。同図の実線は Martin 式による計算結果であって、この時の $[\eta]$ は PLA が 0.196, PLA/HEA が 0.063 であり、PLA/HEA の流体力学的体積は PLA に比べて小さい。低濃度側では PLA/HEA に比べて PLA の方が増粘効果は大きく、高濃度になるにしたがって PLA/HEA の増粘効果の方が大きくなる。しかしながら、ポリマー濃度 20mass% までは PLA の増粘効果が大きいことが分かる。

Figure 5 にポリマー濃度 1% の 40°C で測定した油膜厚さを示す。添加油は周速の低下に伴って基油よりも厚膜化するが、構造による違いは認められない。なお、④と同様の手法で求めた周速 0.004m/s のポリマー濃度は高々 10% 程度であった。すなわち、PLA/HEA は構造に親水基を持つものの、吸着型のポリマー (PMMA-b) に比べて吸着性は低いと考えることができ、凝集性も低いと推察される。

(2) ポリマーの吸着が支配的な摩擦面のトライボロジー特性に与える影響の検討

① 境界潤滑における吸着膜の効果の検証

ポリマーによる吸着膜は物理的な吸着と考えられることから、境界潤滑の摩擦のシビアリテイに着目して、境界潤滑における吸着膜の効果を検証した。

Figure 6 には、トラクション試験機³⁾を用いて測定したトラクション曲線を示す。トラクション係数を PMMA-r と PMMA-b で比較すると、厚い吸着膜を形成する PMMA-b の方が著しく低いことから、トラクション係数が小さくなったと考えられる。一方で、PLA/HEA は周速が高い条件にも関わらず、トラクション係数は PMMA-b よりも高めとなる。PLA/HEA は平均周速 0.01m/s の結果であって、PMMA-r と PMMA-b に比べて油膜の引き込み効果が期待できる条件で測定していることから、PMMA-b に比べて PLA/HEA のトラクション係数が大きいのは接触割合が高いためと考えられる。なお、どちらの条件であっても膜厚比は 2 より小さく、潤滑状態は部分 EHL であると考えられる。

次いで、往復動摩擦試験機を用いた摩擦係数と摩耗痕を Fig. 7 に示す。接触形態はボールオンディスク (材質は共に JIS SUJ2) で、ディスクの温度 50°C、振幅 1mm、周波数 5Hz、接触圧力 1.45GPa (100N) の条件で 40 分間の試験である。摩擦係数は、PMMA-b に比べて PLA/HEA の方が小さく、摩擦係数の上下の変化幅も小さい。また、PLA/HEA の接触電気抵抗は PMMA-b に比べて大きい。摩耗痕も PLA/HEA の方で凝着が少ないことが分かる。なお、PLA/HEA の接触電気抵抗が大きくなったのは、既報²⁾で述べた通り、ポリマーと金属表面が化学的に反応したためであると考えられる。

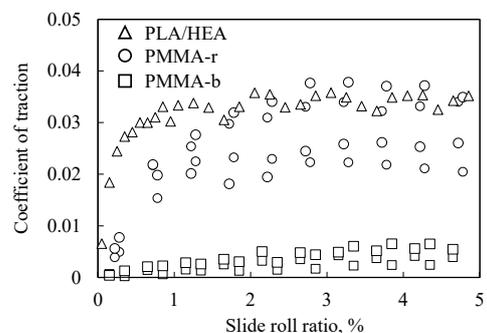


Fig.6 Traction curve of polymers in partial EHL (Elasto-hydrodynamic lubrication)

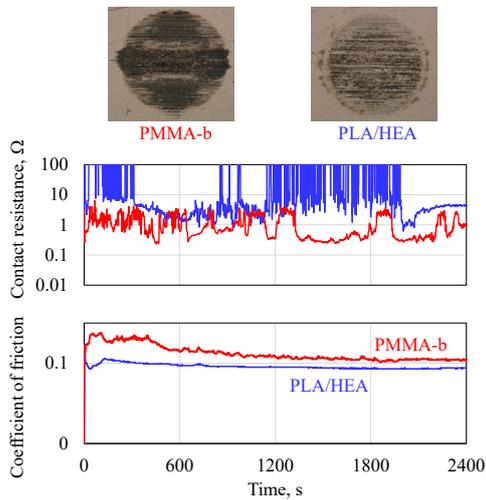


Fig.7 Tribological properties of polymers in boundary lubrication

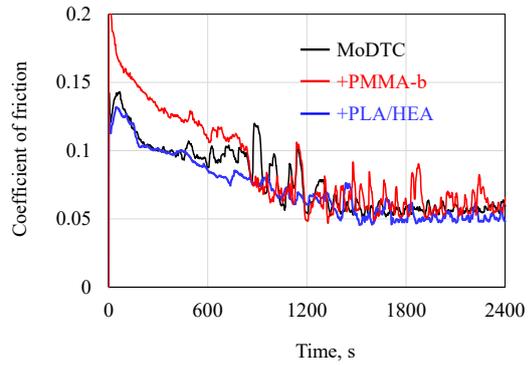


Fig.8 Combination effect of polymer and MoDTC on tribological properties

② PLA/HEA の境界潤滑におけるトライボロジー特性向上に関する考察

吸着型のポリマーは、比較的圧力が小さく、すべり率も小さい境界潤滑におけるトライボロジー特性を向上できることが分かった。一方で、圧力が高く純すべり状態にある境界潤滑におけるトライボロジー特性は、PLA/HEAの方が優れることが分かった。

すなわち、PLA/HEAは既報²⁾にも示した通り、シビアな条件でトライボロジー特性の向上に貢献するものであり、本研究により、PLA/HEAの吸着に基づいて特性が向上するものではないことが示唆された。

(3) ポリマーとMoDTCまたはZDDPとの併用の影響

前出の往復動摩擦試験機を用いて、荷重100N、温度80°C、振幅1mm、周波数50Hzの条件で摩擦試験を実施した。

試料油には、基油にMoDTCをMo濃度が500ppmまたはZnDTPをZn濃度500ppmとなるように配合した試料油と、Mo濃度またはZn濃度は500ppmのまま、ポリマーを0.05mass%になるように配合した試料油を準備した。MoDTCはアルキル基が炭素数8~13のプライマリータイプで、ZnDTPはアルキル基が炭素数4または6のセカンダリータイプと炭素数12のプライマリータイプの2種類を準備した。

測定結果をFig.8とFig.9に示す。摩擦係数はMoDTC、ZnDTPのいずれを用いた場合であっても、併用油の単独油と同程度である。また、耐摩耗性について併用油と単独油での違いは認められなかった。すなわち、PLA/HEAを他の添加剤と併用した場合であっても、他の添加剤の反応を阻害しないことが示唆された。

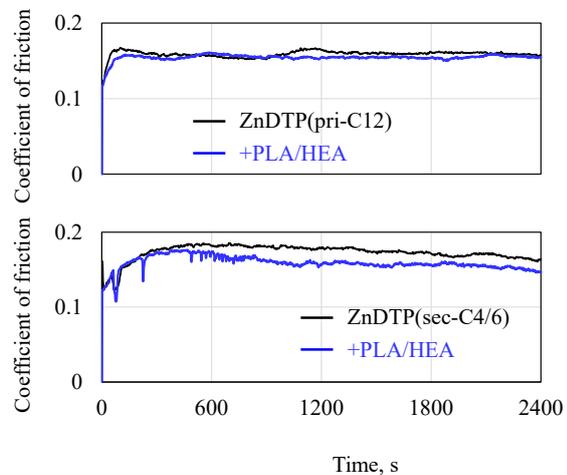


Fig.9 Combination effect of PLA/HEA and ZnDTPs on tribological properties

参考文献

- 1) 村木・中村・鈴木・瀬上・山本：トライボロジスト，59，8（2014）507.
- 2) 遠山護，大森俊英，益子正文：日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集，佐賀（2007-9）251.
- 3) 中村・村木：トライボロジスト，52，9（2007）687.
- 4) M. M. Cross：J. Colloid Sci.，20，（1965）417.
- 5) 後藤・平井・花井：レオロジーとその応用，共立出版（1979）162.
- 6) B. J. HAMROCK & D. DOWSON：Trans. ASME, J. Lub. Tech.，99，2（1977）264.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村健太・村木正芳
2. 発表標題 ポリメチルメタクリレート添加油の摩擦特性に与える化学構造の影響
3. 学会等名 日本トライボロジー学会，トライボロジー会議2021秋松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 成田武文・中村健太・村木正芳・林孝星・高橋享
2. 発表標題 ポリメチルメタクリレート共重合体のトライボロジー特性 (1)ポリメチルメタクリレート共重合体の構造解析と吸着性の評価
3. 学会等名 日本トライボロジー学会，トライボロジー会議2023春東京
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村健太・村木正芳・成田武文・林孝星・高橋享
2. 発表標題 ポリメチルメタクリレート共重合体のトライボロジー特性 (2)極低速下の摩擦特性と部分EHL解析
3. 学会等名 日本トライボロジー学会，トライボロジー会議2023春東京
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 潤滑油添加剤および潤滑油組成物	発明者 高橋享，岡田達也， 中村健太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-167779	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------