

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760130  
 研究課題名(和文) 有機高分子多点吸着膜と表面粗さ形状とのマッチングによる摩擦低減効果に関する研究  
 研究課題名(英文) Study on Friction-Reducing Mechanism by Combining a Multiple-Point Adsorbed Films of an Organic Polymer and Surface Roughness Texture  
 研究代表者  
 青木 才子 (Aoki Saiko)  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：30463053

## 研究成果の概要(和文)：

本研究では、高分子化合物の多点吸着膜と表面粗さに起因するマイクロ流体潤滑効果とのマッチングによる低摩擦メカニズムの構築を目的とする。高分子化合物として多数の官能基を有するポリメタクリレート(PMA, Polymethacrylate)を用いて、極低速を含む広い速度範囲における速度変化試験、および昇温試験など各種摩擦試験を実施した。得られた実験結果より、高分子多点吸着膜の摩擦低減効果を明らかにし、摩擦低減効果を発揮するための最適な高分子鎖構造モデルを提案した。また、表面粗さとして異方性粗さを導入し極低速を含む広い速度範囲における摩擦試験を実施した。その結果、直交粗さにおける摩擦低減効果は、粗さに起因する微視的な流体潤滑効果の発生のみならず、吸着膜の形成状態に依存する付加的な荷重支持効果の発生という双方の性質の相乗作用により発現することを明らかにした。

## 研究成果の概要(英文)：

The present study is aimed at construction of friction-reducing mechanism by combining a multiple-point adsorbed film of an organic polymer and the micro-EHL effect caused by surface roughness. Polymethacrylate was adopted as a multiple-point adsorptive organic polymer in this study. Two types of friction measurements were conducted; the first was a cylinder-on-disk tribometer under a varying sliding speed at constant load and temperature, and the other was a 3 ball-on-disk tribometer under an elevated temperature at constant load and speed. Experimental results indicated that the polymers showed friction-reducing effect due to multiple-point adsorption with a number of the functional groups, and thus the most appropriate structure of the polymer was suggested to exert the friction-reducing effect. In addition, anisotropic surface roughness was introduced to the friction measurement using the cylinder-on-disk tribometer for clarifying the friction-reducing effect of the multiple-point adsorbed film from the polymer at transverse direction. The results implied that the friction-reducing effect could be explained not only by the micro-EHL effect caused at transverse direction of the anisotropic roughness but also by some other load-bearing effect, which depends on the formation state of the adsorbed film.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー・境界潤滑・吸着膜・表面形状・有機高分子

## 1. 研究開始当初の背景

近年、自動車排ガス触媒の被毒防止への対策として、潤滑油添加剤の低SAPS化（リン（P）、硫黄（S）、灰分（SA））が求められている。例えば、ステアリン酸に代表される脂肪酸は、リン、硫黄、金属化合物を含有しない理想的な摩擦低減添加剤の一つであり、極性基であるカルボキシル基が摩擦面と物理吸着し、疎水性の直鎖炭化水素基が凝集して擬固体状の吸着分子膜を形成する。しかし、低速度、高温など厳しいしゅう動条件下では吸着分子の脱離や分子膜の配向性の消失により耐荷重性能が失われており、望むとおり摩擦低減効果を発揮するためには、分子吸着点の保持が鍵となる。

吸着点保持の手段として、高分子量化合物を利用して吸着点となる極性基の数を増加させる手法がM.Tohyamaら(Tribol. Int., 42, 2009, 926)により報告されている。例えば、ポリメタクリレート（PMA, polymethacrylate）のような高分子量化合物では、アミノ基等の極性基が分子内に多数存在し、それら極性基を吸着点として摩擦面に吸着（多点吸着）するため、複数の吸着点で支持された高分子吸着膜の形成が期待できる。

一方、無添加基油に添加された高分子は、溶媒分子である基油分子との相互作用が小さいため、分子内相互作用により糸まり状に凝集することから、複数の吸着点による多点吸着を保持するためには、高分子鎖との溶媒和が重要となる。特に、極性基を多数有する高分子化合物の場合、優れた親和性を示す良溶媒として極性基油を導入することにより、溶媒と高分子鎖の相互作用が増大し、高分子鎖の糸まりが解けて、分子吸着が促進される。さらに、高分子鎖の広がりに伴い基油粘度が上昇し、その増粘効果により吸着分子膜の摩擦低減効果を支持する付加的な荷重支持効果の発生が期待できる。

吸着点保持の間接的手段として、吸着膜の負荷荷重を分担支持する流体効果をもたらす表面粗さ形状の付与が効果的である。固体表面への粗さ付与により、極低速度領域においても、低分子脂肪酸吸着膜は低摩擦を維持することが確認されている。すなわち、粗さ突起先端における高圧粘性の発生により、極低速領域では期待できない潤滑油粘性のマイクロ流体潤滑効果が吸着膜の荷重支持能を補助する役割を果たし、摩擦が低減される。しかし、粗さの付与は部分的な応力集中や相手摩擦材への摩擦増大の原因となることから、吸着膜の摩擦挙動に及ぼす粗さの影響を明らかにして、摩擦低減に最適な粗さを付与する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、低速度・高荷重・高温などの厳しい摺動条件において吸着膜の脱離・配向性の消失を防止し優れた摩擦低減効果を発現させるために、多官能性高分子化合物の分子設計および表面粗さ付与によるマイクロ流体潤滑効果の発生とのマッチングにより、高分子の吸着挙動を制御し、高分子吸着膜による低摩擦メカニズムの構築を目的とする。

本研究では以下のことを明らかにすることを目的とする。

- (1) 粘度指数向上剤としても知られるPMAをモデル高分子化合物として、実際の摩擦面における高分子化合物の多点吸着挙動を評価する。多点吸着挙動に及ぼす官能基の種類、官能基数など分子構造の影響を明らかにする。
- (2) 高分子化合物の多点吸着と、その多点吸着膜における摩擦特性の関連性を明らかにして、優れた摩擦低減効果を発揮するための最適な高分子構造モデルを提案する。
- (3) 低分子の直鎖脂肪酸吸着膜の場合、特定の表面粗さにおいて低摩擦特性が得られることを応用し、表面粗さとのマッチング効果による多点吸着性高分子膜の摩擦低減機構を提案する。高分子鎖の多点吸着挙動に及ぼす表面形状の影響を評価して、粗さと多点吸着膜とのマッチング効果を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 添加剤

高分子化合物の多点吸着挙動と官能基種類および官能基数との関連性を明らかにするため、高分子化合物として、OH基を置換したモノマーの共重合によるPMA-OH、および3級アミン（-NR'R''）を置換したモノマーの共重合によるPMA-Nを使用した。また、各PMAと同じ官能基を分子内に一つ有し、かつ直鎖炭化水素鎖を有する有機化合物として、OH基の比較としてステアリルアルコール（StOH, stearyl alcohol）、3級アミンの比較としてN,N-dimethyl -octadecylamine（DMODA）、参考として直鎖脂肪酸であるステアリン酸（StA, stearic acid）を使用した。各添加剤の化学構造を図1に示す。

### (2) 3Balls-on-disk 式摩擦試験

3Balls-on-Disk型摩擦試験機を使用して、試料油温度を段階的に上昇させる昇温摩擦試験を実施し、温度上昇に伴う高分子の吸着状態とその吸着膜の摩擦低減効果を評価した。

供試材として、炭素工具鋼ディスク (SK5,  $\phi 28\text{mm} \times 3\text{mm}$ ), 相手摩擦材として高炭素クロム軸受鋼球 (SUJ2,  $\phi 9.525\text{mm}$ ) を使用した。回転する鋼ディスクと試料油カップに固定した 3 つの鋼球との間の摩擦力を測定した。慣らし運転として、試料油温度  $40^\circ\text{C}$ , 垂直荷重  $500\text{N}$ , すべり速度  $5\text{mm/s}$  で上部ディスク試験片を 20 分間回転させた後、荷重  $500\text{N}$  およびすべり速度  $5\text{mm/s}$  は変えず、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で試料油の温度を上昇させて  $130^\circ\text{C}$  に達するまで摩擦測定を実施した。

### (3) Cylinder-on-disk 式摩擦試験

極低速域を含む広い速度範囲において摩擦を任意の位置で正確に測定できる Cylinder-on-Disk 摩擦試験機を用いて、高分子吸着膜の摩擦低減効果、および摩擦低減効果に及ぼす表面粗さの影響を評価した。

供試材として、ディスク試験片には単列円すいころ軸受 30202 外輪 ( $d = 33.5\text{mm}$ ,  $W = 0.90\text{mm}$ ), シリンダ試験片にはころ軸受用棒状ころ ( $d = 10\text{mm}$ ,  $L = 40\text{mm}$ ) を使用した。材質はともに高炭素クロム軸受鋼 (JIS-SUJ2) である。ディスク試験片には、粒径の異なる数種の油性ダイヤモンドスラリにより鏡面研磨された等方性の面 (ISO, Isotropic roughness) と鏡面研磨後に平面研削盤により方向性のある異方性の面 (ANI, Anisotropic roughness) をそれぞれ作製した。

試料油温度  $40^\circ\text{C}$ , 垂直荷重  $143\text{N}$  (平均ヘルツ接触圧  $0.7\text{GPa}$ ) に設定し、モータにより回転する上部ディスク試験片と試料油カップ内に固定した下部シリンダ試験片間に生じる摩擦力を測定した。慣らし運転として、ディスク試験片を一定速度  $5\text{cm/s}$ , 120 回転 (すべり距離  $12\text{m}$ ) を実施した後、 $5.0\ \mu\text{m/s} \sim 8.5\text{cm/s}$  の範囲ですべり速度を段階的に変化させ摩擦係数を測定した。

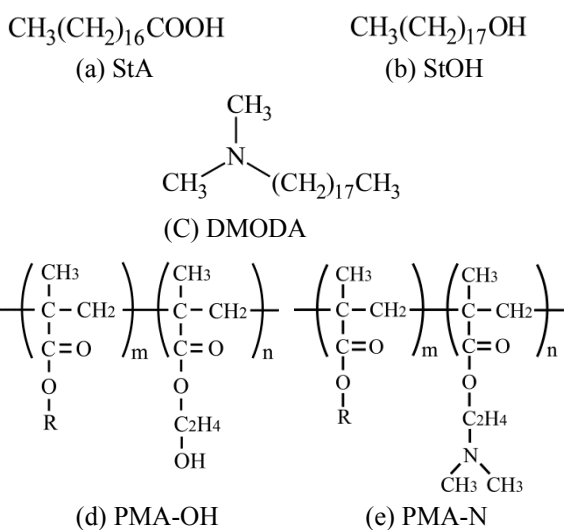


図 1 多官能性高分子化合物

## 4. 研究成果

### (1) 高分子の多点吸着挙動に及ぼす官能基の種類および官能基の数の影響

等方性粗さにおいて、極性基の種類が異なる 3 種類の直鎖有機分子 (StA, StOH, DMOA) より得られた摩擦試験結果を図 2 に示す。図 2 より、StA はすべての速度域で他の有機分子よりも低い摩擦係数を示した。StA は高吸着性の COOH 基により摩擦面と強固に高密度の吸着膜を形成し、摩擦を低減すると考えられる。一方、StOH, DMOA は、低吸着性の極性基により、速度低下に伴い吸着分子は脱離して吸着膜は破断するため、低摩擦を維持できないと考えられる。

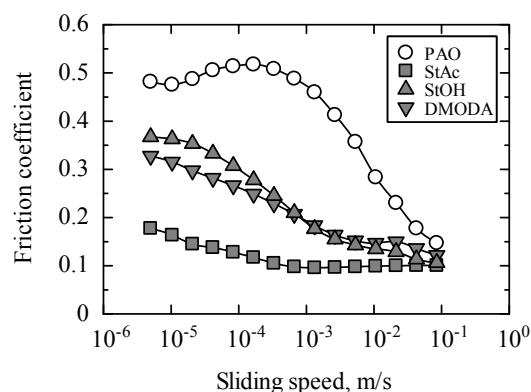


図 2 摩擦速度特性 (等方性粗さ・直鎖有機化合物)

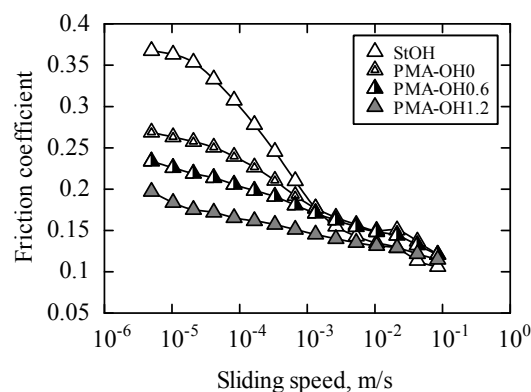


図 3 摩擦速度特性 (等方性粗さ・StOH, PMA-OH)

極性基として OH 基に着目し、1 分子に 1 個の OH 基を有する StOH と多数の OH 基が存在する PMA-OH から得られた摩擦特性を図 3 に示し、吸着点となる極性基数の影響について検討した。図 3 より、吸着点 OH 基数の増大に伴い低速域における摩擦係数は低減していることがわかる。StOH は一個の OH 基のみで吸着 (単点吸着) しているため、低吸着性の OH 基では分子は簡単に脱離する。一方、PMA-OH では多数の OH 基が吸着点となるため、ある OH 基が脱離しても他の多数の OH 基で吸着が維持されることで摩擦面

からの分子脱離を防止し分子の脱離確率を低減する。OH 基濃度の増大に伴い吸着点が増加し分子の脱離確率が低減したことから、低速領域においても吸着膜が維持され摩擦が低減したと考えられる。

(2) 高分子多点吸着膜の摩擦低減機構

極性基として OH 基に着目し、StOH および PMA-OH から得られた昇温摩擦試験の結果を図 4 に示す。StOH は 60°C 以上になると急激な摩擦上昇が観測された。一方、PMA-OH は温度上昇に伴い徐々に摩擦は増大するが、100°C 以上の高温度まで急激な摩擦増大を抑制した。図 5 に示すように、PMA は複数の官能基を有し、多数の官能基が吸着点を担う多点吸着により吸着膜が形成されるため、分子が容易に脱離せずに摩擦面に維持され、分子の脱離確率は低減する。その結果、高温度条件においても吸着膜は維持され、急激な摩擦上昇を抑制することが示された。

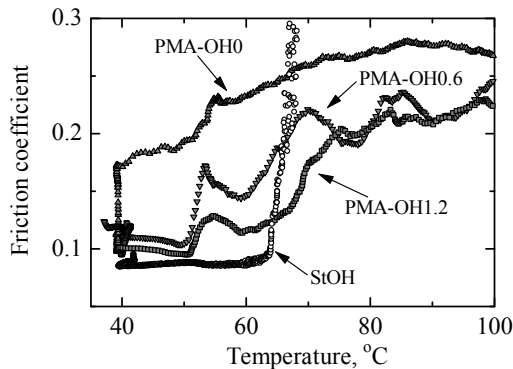


図 4 温度上昇に伴う摩擦係数の変化 (StOH, PMA-OH)

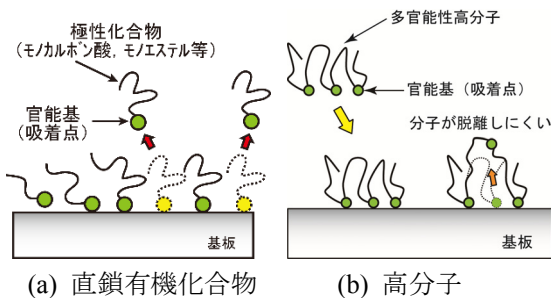


図 5 吸着メカニズム

次に、高分子の溶解状態と摩擦低減効果の関連性を明らかにするために、極性基油を用いて、極性基油への添加による PMA の粘度変化と誘電緩和現象を測定し、相互の関連性を評価した。通常使用する無添加基油ポリ $\alpha$ オレフィン (PAO, polyalphaolefin) を無極性基油と分類し、極性基油として alkyl naphthalene (AN) を使用する。絶対粘度を一定として、AN 重量比 (0%, 30%, 50%) が異なる 3 種類の混合極性基油を得られるように、各基油の混合比を調整した。

図 6 は、誘電緩和測定より得られた混合基油の極性に対する PMA-OH 添加油の粘度変化、および極性基油における PMA 分子の電場変化への追従のしやすさを表している。極性基油中では、基油分子と高分子鎖との相互作用は高分子鎖の分子内相互作用よりも大きくなるため、高分子鎖は糸まり状から広がり状態に変化する。図 6 より、基油極性の増大に伴い PMA-OH 添加油の粘度は低下し、高分子鎖の電場変化への追従は遅くなった。基油粘度の低下により流体の粘性抵抗は低減するため、電場変化への高分子鎖の追従は速くなると考えられる。しかし、基油極性の増大に伴い追従は遅くなっていることから、基油極性の増大は高分子鎖の広がりにも寄与していることが伺える。したがって、高分子吸着膜の摩擦低減効果は、高分子化合物の添加による増粘効果によるものではなく、高分子鎖の広がりによる多点吸着によるものであり、高分子化合物の潤滑作用機構が明らかになった。

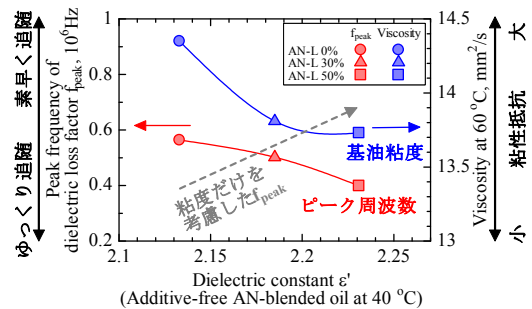


図 6 高分子鎖構造に及ぼす基油極性の影響

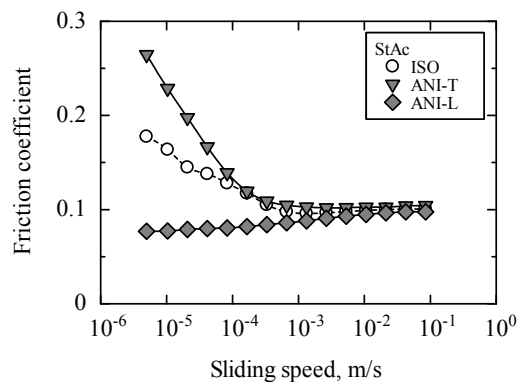
(3) 直交粗さと吸着膜による摩擦低減効果

直鎖脂肪酸の吸着分子膜において、異方性の直交方向粗さ (直交粗さ) を施した場合、顕著な摩擦低減効果が発現されることに着目し、直交粗さと吸着分子膜の双方の性質に起因する摩擦低減メカニズムについて考察した。

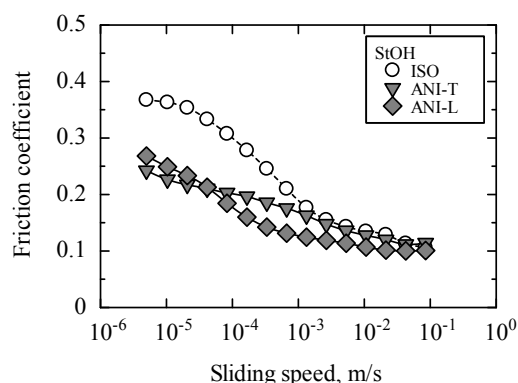
3 種類の添加剤 (StA, StOH, PMA-OH1.2) を用いた試料油について、異方性粗さおよび等方性粗さ試験片を用いて摩擦試験を実施し、得られた結果を図 7 に示す。図 7 より、異なる 2 つの傾向が見受けられる。StA の場合、等方性粗さ (ISO) および異方性粗さの平行粗さ (ANI-L) では速度低下に伴い摩擦係数が上昇した一方、直交粗さ (ANI-T) では摩擦係数が低減し、各粗さから得られる摩擦特性に差異が現れる結果となった。一方、StOH の場合、いずれの粗さにおいても速度低下に伴い摩擦係数が上昇した。しかし、PMA の場合、直交粗さにおいて摩擦は低減し、StA と類似した摩擦挙動が観測された。

直交粗さでは、粗さ突起間に停滞する潤

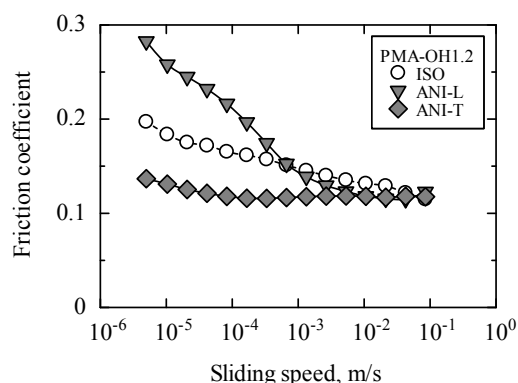
滑油が突起先端接触部に適度に供給され、集中接触の増大に伴う潤滑油のくさび作用に基づく微視的な流体効果 (Micro-EHL 効果) により吸着膜を支持する補助的な負荷圧が発生すると考えられていた。しかし、図7より、本研究の結果を踏まえると、Micro-EHL効果だけでなく、分子の吸着能や吸着膜の状態に起因する付加的な荷重支持効果も同時に発現していることが示唆された。



(a) StA



(b) StOH

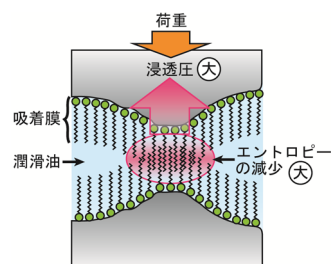


(c) PMA-OH1.2

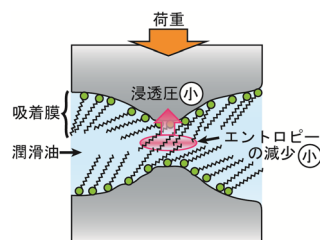
図7 各表面粗さにおける摩擦速度特性

そこで、吸着分子膜と潤滑油に濃度差に基づく系のエントロピー変化により、吸着膜内部に基油分子が進入し浸透圧が発生し、この浸透圧が荷重を分担支持する負荷圧とな

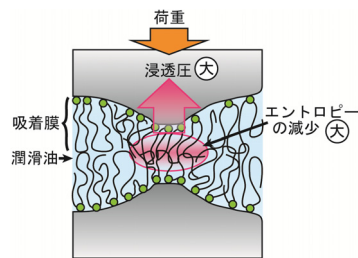
るという、浸透現象を考慮に入れたメカニズムを検討した。図8に示すように、直鎖脂肪酸は吸着性が高く高密度の分子膜が形成するため高い浸透圧が発生するが、低吸着性の直鎖アルコールでは低密度の分子膜となり十分な浸透圧が発生しない。また、PMAは低吸着性の官能基を有するが、多数の官能基における多点吸着により適度な分子密度を維持し高浸透圧が発生する。したがって、直交粗さにおける摩擦低減効果は、粗さに起因する微視的な流体効果の発生と、高密度分子膜の浸透現象による荷重負荷圧の発生という双方の性質の相乗作用により発現するというメカニズムを提案した。



(a) 高密度・単点吸着膜 (直鎖脂肪酸)



(b) 低密度・単点吸着膜 (直鎖アルコール)



(c) 高密度・多点吸着膜 (PMA)

図8 Micro-EHL 効果および浸透圧による荷重支持効果の相乗作用による摩擦低減メカニズム

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. Synergistic friction-reducing effects between the transverse direction of anisotropic surface roughness and the high-density adsorbed films under a boundary

lubrication regime, Saiko Aoki, Daisuke Fukada, Yuki Yamada, Akihito Suzuki, Masabumi Masuko, Tribology International, 58, 98-106, 2013, 査読有.

[学会発表] (計 4 件)

1. Comparative Evaluation of Friction-Reducing Functions Adsorbed Molecular Films Formed on Steel Surface with Different Roughness, Saiko Aoki, Daisuke Fukada, Yuki Yamada, Akihito Suzuki, Masabumi Masuko, トライボロジー会議 2013 春 東京, 2013.5.20, 国立オリンピック記念青少年総合センター (渋谷区).
2. 吸着膜の摩擦低減効果に及ぼす表面粗さの影響, 青木才子, 第5回境界潤滑研究会, 2013.3.29, 横浜国立大学 (横浜市).
3. Synergistic Friction Reducing Effects between Surface Roughness and Adsorbed Molecular Film under

Boundary Lubrication Regime, Saiko Aoki, Daisuke Fukada, Yuki Yamada, Akihito Suzuki, Masabumi Masuko, International Tribology Conference Hiroshima 2011, 2011.11.3, 広島国際会議場 (広島市).

4. 粗さ形状が異なる鋼表面に形成された吸着分子膜の摩擦低減効果の比較評価, 青木才子, 深田大介, 鈴木章仁, 久保内昌敏, 益子正文, トライボロジー会議 2011 春 東京, 2011.5.23, 国立オリンピック記念青少年総合センター (渋谷区).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 才子 (Aoki Saiko)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：30463053