

カルボン酸の低摩擦特性に及ぼす分子配向の影響

呂 仁国、谷 弘詞、小金沢 新治、多川 則男
関西大学 システム理工学部 機械工学科

Abstract: Molecular alignment is a key to achieve an ultra-low friction coefficient. We found that friction coefficient decreased 49% when oleic acid (OAc) was added in poly- α -olefin (PAO), while only decreased 19% when added in polypropyleneglycol (PPG). FT-IR analysis indicates that the dimers of OAc became more easily aligned parallel to the sliding direction in PAO than in PPG. The associated carboxylic acids (OAc-pBAc), which feature two rings in the structure, an eight-membered cyclic carboxylic acid and a benzene ring, also decreased friction coefficient dramatically. FT-IR analysis indicates that the eight-membered cyclic carboxylic acid and the benzene ring were oriented parallel to the shearing plane. The oriented molecules led to low friction coefficient. Our results provide key insights into achieving ultralow friction coefficient through the design of the large, flat structures in lubricant molecules.

1. はじめに

近年は、地球温暖化防止や省資源、省エネルギーに向けての高効率化技術が求められている。トライボロジーは効率化を実現させる重要な技術の一つである。具体的には、摩擦を減らすことによって、熱として散逸するエネルギーを低減し、エネルギー利用の効率化を図ることができる。そこで、潤滑油はトライボロジー特性を改善する様々な特徴を有している。潤滑油の粘度特性は潤滑油膜厚さと摩擦係数に関係し、活性化体積、活性化エネルギーと活性化エントロピーに依存する。その中、活性化エントロピーは、流動性における分子の配列状態の変化を示している。例えば、液晶は分子内に平面構造を有することから、せん断により配向し低摩擦係数を示す¹⁻²⁾。しかし、液晶は高価であるため、一般用の潤滑油として推奨できない。一方、カルボン酸の分子が二量体で存在しており、カルボキシル基の8員環が平面構造になったため、せん断場で液晶のような配向によって低摩擦に至るかどうか懸念される。そこで、本研究では、カルボン酸二量体と異なるカルボン酸が水素結合で形成した会合体の摩擦特性を調べるとともに、顕微 FT-IR を用い、接触域内の分子挙動をその場観察した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、二量体で存在しているオレイン酸 (OAc) を無極性基油ポリアルファオレフィン (PAO30)、極性基油ポリプロピレングリコール (PPG) にそれぞれ 10wt% 添加したものを試料油とした。

また、オレイン酸と p-ペンチル安息香酸 (pBAc) は水素結合を介して、Fig.1 に示すような会合体を合成した。OAc-pBAc 会合体を基油 PAO30 に 50wt% 混合したのも試料油とした。

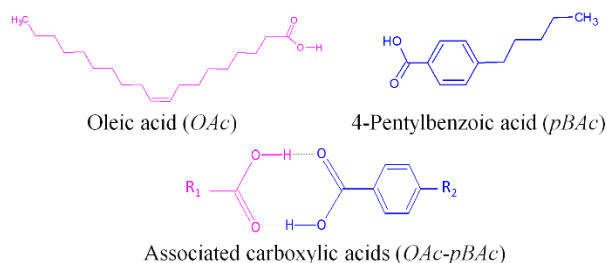


Fig.1 Chemical structure of the associated carboxylic acids (OAc-pBAc)

2.2 顕微 FT-IR によるその場観察

接触域における潤滑油分子の挙動をその場観察

した。顕微 FT-IR とボールオンディスク往復摩擦試験機を用いた (Fig.2)。直径 13 mm の SUJ2 鋼球と赤外線透過材のシリコンディスクを使用した。ディスク並びに潤滑油膜を通してボールで反射された赤外線から潤滑油膜の赤外線吸収スペクトルを得た。赤外線吸収スペクトルは、測定範囲を $30 \times 30 \mu\text{m}$ 角、積算回数を 64 とし、ヘルツ接触の中心を測定した。

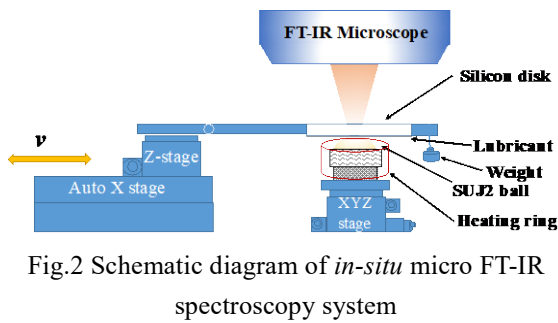
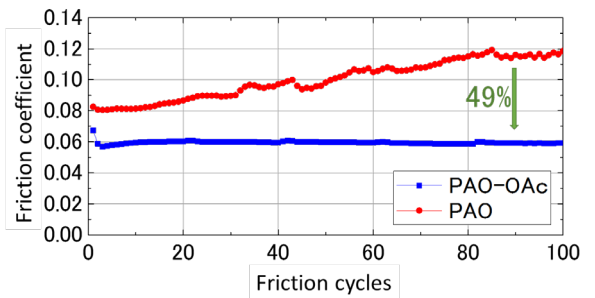


Fig.2 Schematic diagram of *in-situ* micro FT-IR spectroscopy system

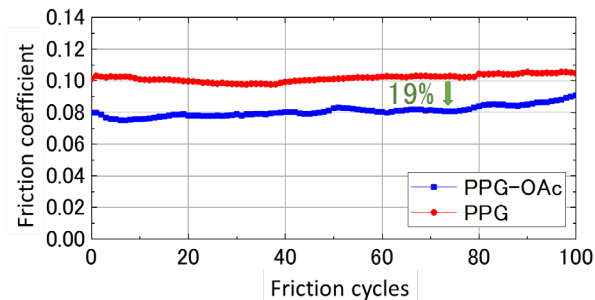
3. 実験結果と考察

3.1 オレイン酸の低摩擦特性

オレイン酸をそれぞれ無極性基油 PAO と極性基油 PPG に添加した場合の摩擦係数を Fig.3 に示した。無添加の基油と比較すると、いずれも摩擦係数が減少したことが分かった。一方、摩擦係数の低減率について、無極性基油に添加した場合は 49% となったのに対し、極性基油に添加した場合は僅か 19% になった。



(a) PAO



(b) PPG

Fig.3 Effect of OAc on friction coefficient

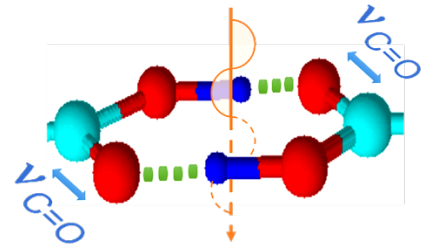


Fig.4 Relationship between incident light and the eight-membered carboxyl ring in the molecular structures

そこで、顕微 FT-IR を使い、接触域内のオレイン酸分子の挙動についてその場観察を行った。測定したスペクトルに着目したのは $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1701 cm^{-1}) と $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動 $\omega_{\text{C}-\text{H}}$ (856 cm^{-1}) である。Fig.4 に示すように、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動と $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動の強度の比率 ($I_{\nu(\text{C}=\text{O})}/I_{\omega(\text{C}-\text{H})}$) はカルボキシル基の 8 員環の配向を現している。摩擦前と比較すると、摩擦中に、無極性基油 PAO に含まれる OAc の $I_{\nu(\text{C}=\text{O})}/I_{\omega(\text{C}-\text{H})}$ は 27.5% 上昇した。極性基油 PPG に含まれる OAc の $I_{\nu(\text{C}=\text{O})}/I_{\omega(\text{C}-\text{H})}$ は 7.6% 増加した。つまり、カルボキシル基二量体の 8 員環は接触域のせん断断面に対して平行に配向していると言える。このような平面構造の配向が低摩擦係数を示した理由として考えられる。一方、無極性基油での高上昇率は OAc が無極性基油に配向度が高いことを示唆している。これは、オレイン酸の二量体が無極性基油に大量に存在しているのに対し、極性基油に添加すると二量体の一部が破れるからだと考えられる。

3.2 会合体の低摩擦特性

境界潤滑条件において、ボールオンディスク回転式摩擦試験機で測定した摩擦係数の結果を Fig.5 に示した。OAc 単独添加油よりも、会合体添加油の方が低摩擦になった。一方、会合体を PAO に添加した場合は粘度が最も高かったため、摩擦係数に粘度の影響がほとんどないと考えられる。したがって、境界潤滑条件下で、会合体分子が潤滑効果を持つことを示唆している。

顕微 FT-IR を使い、接触域内会合体の分子の挙動をその場観察した。ここで、着目したのはカルボン酸由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (1701 cm^{-1})、*p*-ペンチル安息香酸に由来するベンゼン環 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1611 cm^{-1}) と、ベンゼン環 $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動 $\omega_{\text{C}-\text{H}}$ (860 cm^{-1} 、 760 cm^{-1}) である。ベンゼン環 $\text{C}=\text{C}$ の伸縮振動と $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動の強度の比率

($I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$)はベンゼン環の配向を示している。一方、カルボン酸の C=O 伸縮振動と C-H 面外変角振動の強度の比率($I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$)は会合体のカルボキシル基の 8 員環の配向を現している。ここで摩擦前のスペクトルから、 $I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$ は 1.9、 $I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$ は 21 であったのに対し、摩擦中に $I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$ は 10、 $I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$ は 167 までに上昇した。つまり、カルボキシル基二量体の 8 員環とベンゼン環は接触域のせん断面に対して平行に配向していると言える。このような平面構造の配向が低摩擦係数を示した理由として考えられる。

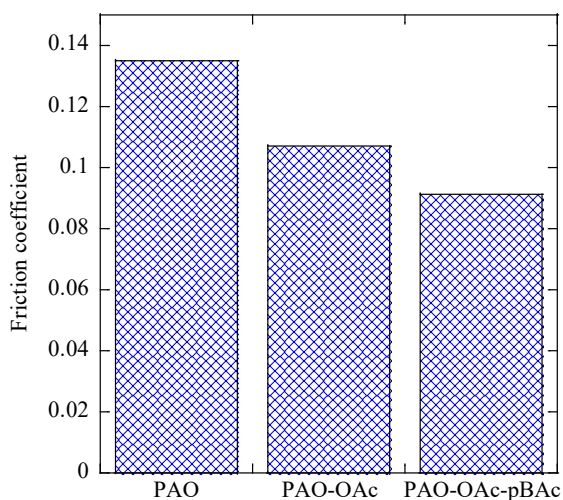


Fig.5 Effect of OAc-PBAC on friction coefficient

4 おわりに

以上のように、オレイン酸を無極性潤滑油に添加した場合は、極性潤滑油に添加した時と比べれば、

低摩擦効果が大きいことが見出された。それは、無極性潤滑油にオレイン酸の分子が二量体で存在しており、カルボキシル基の 8 員環がせん断場で配向したことが原因であると考えられる。

p-ペンチル安息香酸とオレイン酸が水素結合した会合体を基油に添加することによって摩擦係数をさらに下げることができた。顕微 FT-IR のその場観察により、水素結合で作ったカルボキシル基二量体の 8 員環とベンゼン環は接触域のせん断面に対して平行に配向したことから、分子間が滑りやすくなったことを示唆している。

今後はより多様なカルボン酸会合体を作り、ブロックのように、組み立てを解体し、再組み立てが可能な潤滑剤を開発することによって、より経済的、可逆的なスマート潤滑システムの実現に繋がるだろう。

本研究は、2017 年度関西大学若手研究者育成経費（個人研究）において、研究課題「潤滑剤分子の配向によるスマート潤滑システムの創成」として研究費を受け、その成果を公表するものである。

参考文献

- (1) S. Mori, H. Iwata, Relationship between Tribological Performance of Liquid Crystals and Their Molecular Structure, *Tribol. Int.*, 29, 35-39 (1996).
- (2) X. Zhang, X. Liu, X. Zhang, Y. Tian, Y. Meng, Ordering of the 7CB liquid crystal induced by nanoscale confinement and boundary lubrication, *Liq. Cryst.*, 39, 1305-1313 (2012).