

境界潤滑におけるカルボン酸会合体摩擦特性の温度依存性

Effect of Temperature on Friction Properties of Associated Carboxylic Acids under Boundary Lubrication

関西大（学）*塩出 空 関西大（正）呂 仁国 関西大（正）谷 弘詞

関西大（正）多川 則男 関西大（非）小金沢 新治 岩手大（名誉）森 誠之

Sora Shiode*, Renguo Lu*, Hiroshi Tani*, Norio Tagawa*, Shinji Koganezawa*, Shigeyuki Mori**

*Kansai University, **Iwate University

1. はじめに

潤滑油の分子配向は、低摩擦に至ることが言われている。例えば、液晶であるアルキルシアノビフェニルは、せん断場でビフェニルの平面構造が分子配向し、EHL 条件で低摩擦になることが報告されている¹⁾。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。そこで、二種類のカルボン酸を水素結合で作った平面構造を持つ会合体が提唱され、基油 PAO に添加することにより EHL 条件下で摩擦係数を著しく下げることが報告された²⁾。また、境界潤滑条件でも、会合体分子が潤滑効果を持つことが確認された³⁾。これは、水素結合で作ったカルボキシル基二量体の 8 員環とベンゼン環が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が考えられる。一方、水素結合の強さは温度に依存しているため、水素結合で作られた会合体の耐温性が懸念される。そこで本報では、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の摩擦特性に対する温度の影響を調べるとともに、顕微 FT-IR を用い、会合体分子の挙動の温度依存性をその場観察した。

2. 実験

2.1 試料

本報では、オレイン酸 (OAc) 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形成した。OAc-pBAC 会合体を基油 PAO30 に 50wt% 混合したものを試料油とした。試料油の粘度 (25 °C) は、PAO30 は 44.7 cP, PAO-OAc-pBAC は 171.5 cP であった。

2.2 摩擦実験装置および実験条件

潤滑油の摩擦係数はボールオンディスク型往復摩擦試験機を用いて評価した。SUJ2 軸受炭素鋼ボールとディスクを用いた。測定条件は Table 1 に示す。

2.3 顕微 FT-IR によるその場観察

接触域における潤滑油膜の温度依存性をその場観察した。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。実験条件は、荷重 4.3 N, 振幅 4 mm, 振動数 0.4 Hz とした。温度は 20, 40, 60, 80°C とした。赤外線吸収スペクトルは、測定範囲を 30×30 μm 角、積算回数 64 とし、ヘルツ接触の中心を測定した。

3. 結果と考察

3.1 摩擦特性

Fig.3 に基油 PAO と会合体を添加した場合の摩擦係数の温度依存性を示す。基油 PAO の場合は摩擦係数が温度上昇に伴い減少したことが見られた。これは温度上昇で粘度が減少したためだと考えられる。会合体を混合した場合は、摩擦係数は温度上昇に伴い増加することが分かった。60°C を超えると、摩擦係数が下がったことを見出した。会合体が PAO に添加されると、粘度が高くなり、クリーム状になる。70°C 前後まで加熱すると、透明な液体状態になり、

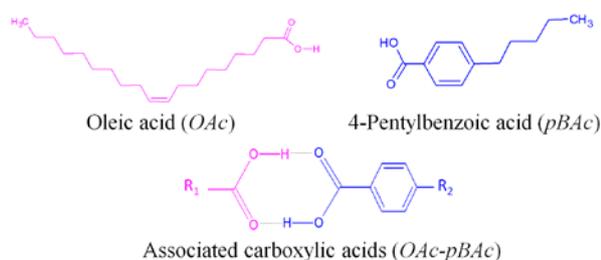


Fig.1 Chemical structure of the associated carboxylic acids (OAc-pBAC)

Table 1 Test Condition

Load, N	10
Speed, mm/s	15
Stroke length, mm	4
Test cycles	2000
Ball, mm	Φ 6.35
Disk, Ra	0.01
Temperature, °C	25, 40, 60, 80

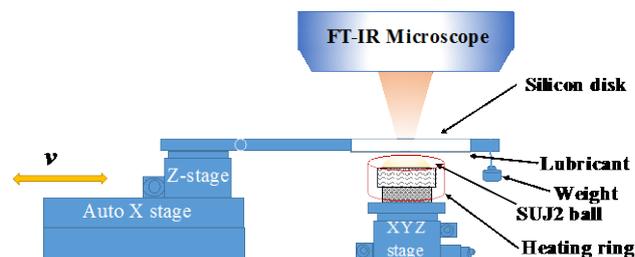


Fig.2 Schematic diagram of *in-situ* micro FT-IR spectroscopy system

粘度が急に下がったため、高温での摩擦係数が急激に低下することが考えられる。なお、会合体を混合した場合、いずれの温度条件においても、基油 PAO より低い摩擦係数が得られた。

3.2 接触域における潤滑油膜の温度依存性のその場観察

Fig.4 に室温での摩擦前と摩擦中、40℃、60℃、80℃での摩擦中の潤滑油 (PAO-OAc-PBAc) の FT-IR スペクトルを示す。室温で、摩擦前のスペクトルは、ボールとシリコンディスクを接触させ、4.3 N の荷重を掛けた状態で測定した。続いて、ディスクを往復運動させ、摩擦中のスペクトルを測定した。同様に、接触部を加熱させ、40℃、60℃と 80℃のスペクトルを測定した。ここで、着目したのはカルボン酸由来の C=O 伸縮振動 $\nu_{C=O}$ (1701 cm^{-1})、p-ペンチル安息香酸に由来するベンゼン環 C=C 伸縮振動 $\nu_{C=C}$ (1611 cm^{-1})、とベンゼン環 C-H 面外変角振動 ω_{C-H} (760 cm^{-1}) である。ベンゼン環 C=C の伸縮振動と C-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。Fig.4 に示すスペクトルから求めた強度の比率を Table 2 に示す。摩擦中に $I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$ と $I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$ が上昇したことにより、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。一方、温度上昇に伴い、 $I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$ は変化がほとんど見られなかったため、ベンゼン環の配向は温度にあまり依存しないことを示唆している。 $I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$ は温度上昇に対し、減少することが見られた。これは温度上昇のため、カルボキシル基二量体を維持する水素結合が破壊されたからだと考えられる。つまり、温度上昇に伴い、配向可能な平面構造部分が減少しているため、摩擦係数が増加したということである。

4. 終わりに

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混合した場合、いずれの温度条件においても、基油 PAO より低い摩擦係数を示した。会合体を混合した場合は、摩擦係数が温度上昇に伴い増加することを見出した。顕微 FT-IR のその場観察により、平面構造カルボキシル基二量体を維持する水素結合の配向が減少したことから、分子間が滑りにくくなることが考えられる。

謝辞

本研究は平成 29 年度関西大学若手研究者育成経費の助成を受けたものである。

文献

- 1) S. Mori and H. Iwata: Relationship between Tribological Performance of Liquid Crystals and Their Molecular Structure, Tribol. Int., 29, 1 (1996) 35-39
- 2) 呂・星・七尾・滝渡・森・佐々木・北條: カルボン酸の構造と潤滑特性: (第 2 報) せん断による分子配向と摩擦特性, トライボロジー会議予稿集 (姫路 2015.05)
- 3) 呂・谷・多川・小金沢・森: 境界潤滑条件におけるカルボン酸会合体の摩擦特性, トライボロジー会議予稿集 (東京 2016.05)

トライボロジー会議 2017 春東京 予稿集

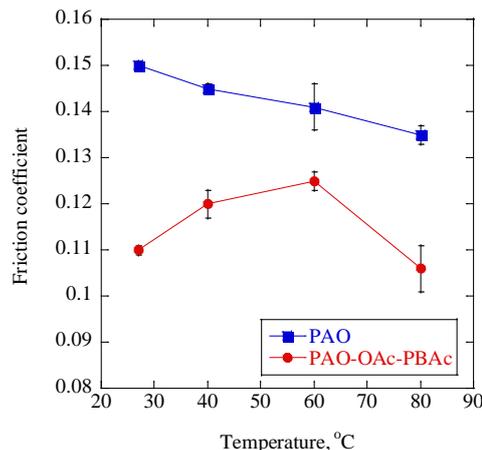


Fig.3 Dependence of friction coefficient on temperature

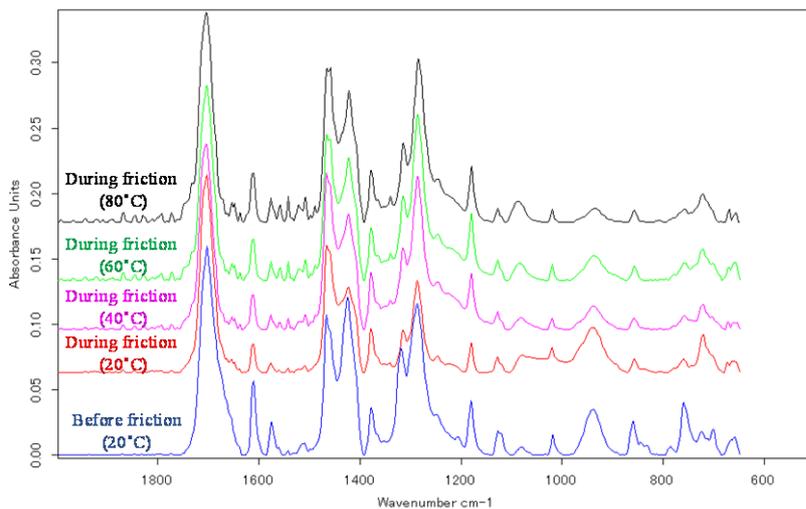


Fig4 FTIR spectra of lubricant film for PAO-OAc-pBAc

Table 2 The relative intensities of $I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$ and $I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$ around the Hertzian contact region

Temperature	$I_{\nu(C=O)}/I_{\omega(C-H)}$	$I_{\nu(C=C)}/I_{\omega(C-H)}$
20 °C, before friction	12.8	1.3
20 °C, during friction	84.0	3.8
40 °C, during friction	77.6	4.5
60 °C, during friction	69.4	4.4
80 °C, during friction	64.6	5.2