

# バルクと界面を切り分けたフラーレン添加油中におけるナノ凝集体の観察

## Observation of Nanoparticle Aggregates of Fullerenes in Oil by Separating Bulk and Interface

京都大・院（学）\*八木 渉 京都大・工（正）平山 朋子 京都大・工（非）佐藤 信浩

福井大・院（学）森 郁賢 福井大・工（正）本田 知己

Wataru Yagi\*, Tomoko Hirayama\*, Nobuhiro Sato\*, Fumitaka Mori\*\*, Tomomi Honda\*\*

\*Kyoto University, \*\*University of Fukui

### 1. 緒言

燃費向上を目指して潤滑油の低粘度化が進む中で、しゅう動面への潤滑油供給の不十分な潤滑状態である境界・混合潤滑下へ移行したときの油膜切れや焼付き発生の危険性が高まる。そのため、新たな摩擦摩耗低減メカニズムを有する添加剤の開発が進められている。その中でもフラーレンは注目される新たな潤滑油添加剤の一つである。潤滑油に添加されたフラーレン分子は液中粒子の分散安定性を説明する DLVO 理論に従って振る舞い、負の帯電状態であることが知られている<sup>(1)</sup>。負に帯電したフラーレンは潤滑油分子との間に電気二重層を形成する。その結果、フラーレンはその粒子一つ一つが潤滑油分子をまとめて存在すると考えられている。それを裏付けるように、フラーレン添加油の光吸収スペクトル測定結果からは、「フラーレン分子どうしは接触状態にない」ことが示されているにもかかわらず、「フラーレン分子1つの大きさである約 1 nm よりも大きい物質が存在する」ことを示すチンダル現象の発生が確認されている。以上の結果から、この状態を「カエルの卵」状のナノ凝集体と呼称し、それらがしゅう動界面で油を保持して存在することで油膜切れを防ぎ、摩擦摩耗低減効果を発現することが予想されている（図 1）。また、実際にその摩擦低減効果は摩擦試験によって明らかにされている<sup>(2,3)</sup>。一方で、そのナノ凝集体がバルク中においてどのような粒径およびその分布で存在し、表面においてどのように存在するかに注目した研究はいまだ少ない。これを受けて近藤らは、動的光散乱測定（DLS）により粒子が数百 nm から数  $\mu\text{m}$  の大きさで存在することを示した<sup>(4)</sup>。しかしながら、DLS は Stokes-Einstein の関係式から求まる流体力学的径で、その値は拡散係数から換算した数値であり、幾何学的な大きさではないことに留意する必要がある。また、伊藤らは、ファイバーウォブリグ法によりフラーレン添加油の界面での粘弾性を測定した<sup>(5)</sup>。その結果、無添加油と比較して粘性および弾性の両方が増加することを示し、フラーレンが固体表面に吸着している可能性があるとして述べている。しかしながら、その結果は特に粘性増加が支配的であることから、フラーレンナノ凝集体は強い相互作用で形成されているものではないと推察している。以上のことから、フラーレン添加油中のナノ凝集体の存在についてバルク中および界面での存在状態に切り分けてどのような粒径およびその分布で存在するかを明らかにするという課題があげられる。このことから本研究では、界面でのナノ凝集体の観察には液中原子間力顕微鏡（AFM）観察および中性子反射率法（NR）を用いた。これらの方法により、吸着によって界面に存在するかどうかを観察した。一方で、バルク中でのナノ凝集体の観察には X 線小角散乱（SAXS）を用いた。溶媒の異なるフラーレン添加溶液の SAXS 測定はソフトマター工学分野での研究事例がある<sup>(6)</sup>。特にここでは、基油の極性およびフラーレンと基油成分の結合促進処理を施した場合の凝集体の粒径を測定した。そのうえで、点接触および面接触型摩擦試験を行い、接触形態の違いが及ぼす添加濃度変化に伴う摩擦特性の変化からフラーレンがどのように摩擦特性を変化させるのかを明らかにした。予稿では特に SAXS によるナノ凝集体の粒径測定に関する結果を示す。

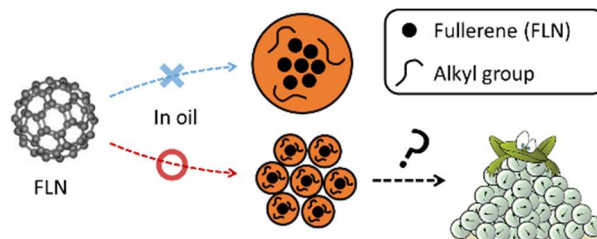







Fig. 1 Model of fullerene nanoparticle aggregates like frog spawn in oil

### 2. 試料油および試験装置

#### 2.1 試料油

試料油を表 1 に示す。基油には無添加鉱油およびエステル油を用いた。それぞれの動粘度は 15.0 および 33.5  $\text{mm}^2/\text{s}$  (@40°C) である。以下ではそれぞれを MO および POE と表記する。添加したフラーレンは  $\text{C}_{60}$  のみならず  $\text{C}_{70}$  や  $\text{C}_{76}$  などの高次フラーレンも含む。添加濃度は 1000 ppm である。極性の高い基油である POE を基油としたフラーレン添加油の場合、フラーレンとの極性の違いからカエルの卵状のナノ凝集体を形成しにくい可能性がある。そこで、POE 分子とフラーレン分子の結合促進処理を施すことによってフラーレン分子に官能基を付与させた試料油を用意した。試料名は MO/FLN, POE/FLN および POE/FLN $\alpha$  と表記する。

Table 1 Images of sample oils

Base oil	FLN	FLN $\alpha$	Note
 MO	 MO/FLN	N/A	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Groppe II</li> <li>✓ Low polarity</li> <li>✓ 15.0 <math>\text{mm}^2/\text{s}</math>@40°C</li> </ul>
 POE	 POE/FLN	 POE/FLN $\alpha$	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Polyol ester</li> <li>✓ High polarity</li> <li>✓ 33.5 <math>\text{mm}^2/\text{s}</math>@40°C</li> </ul>

## 2.2 X線小角散乱測定 (SAXS)

SAXS測定装置の模式図を図2に示す。散乱法では $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  ( $\theta$ : 散乱角,  $\lambda$ : 波長) なる散乱ベクトルに伴う散乱強度 $I(q)$ を測定および解析することで粒径分布などが取得できる。 $q$ は波長 $\lambda$ に依存するため、測定対象によって適切な光源を選択する必要がある。SAXSはこの光源にX線を用いるもので、0.1 nm から数 $\mu\text{m}$ の大きさの測定対象に適する。本試験では、油温を25および100 $^{\circ}\text{C}$ とし、1試料あたりの暴露時間を6時間とした。

## 3. 試験結果

各試料の散乱ベクトル $q$ の変化に伴う散乱強度 $I(q)$ を表す散乱曲線を図3に示す。散乱曲線におけるlow- $q$ 領域の傾きは凝集体の回転半径の情報を与える。いずれの試料においても温度変化に伴う散乱強度に大きな変化は現れなかった。極性の低いMO/FLNと比較して極性の高いPOE/FLNのlow- $q$ 領域における傾きは大きい。また、POE/FLNと比較して結合促進処理を行ったPOE/FLN $\alpha$ のlow- $q$ 領域における傾きは大きい。凝集体の回転半径の解析方法であるGuinierプロットを試みた結果、極性の低いMO/FLNにおけるナノ凝集体の回転半径は約4.99 nm (@25 $^{\circ}\text{C}$ )であることが示された。一方、POE/FLNおよびPOE/FLN $\alpha$ はナノ凝集体の粒径分布のばらつきが大きい点およびGuinier近似条件から大きく逸脱している点から、ナノ凝集体の回転半径を見積もることはできなかった。しかしながら、POE/FLNおよびPOE/FLN $\alpha$ におけるナノ凝集体の回転半径はそれぞれ6.70 nm以上 (@25 $^{\circ}\text{C}$ )および3.54 nm以上 (@25 $^{\circ}\text{C}$ )であると推察できた。

## 4. 考察

本研究では他の分析および試験によって以下の結果を得た。

- I. NRの結果から、フラーレンはFeおよびCu表面に吸着層を形成して存在する可能性は低い。
- II. 液中AFM観察において、フラーレンはSUJ2基板上にフラーレン添加油を滴下して約4日間静置した後、約140 MPaの面圧で5 $\times$ 5  $\mu\text{m}$ の範囲をランダムに4か所測定しても吸着物質は観察されなかった。
- III. ボールオンプレート型点接触摩擦試験において、基油、10, 100, 1000 ppmの濃度の異なる試料油を用いて摩擦試験を行った結果、濃度が高くなるにつれて安定して摩擦低減する結果を得た。

はじめにSAXS測定結果から、フラーレン添加油においてバルク中には幾何学的な回転半径として約5 nm程度(直径にして約10 nm)のナノ凝集体が存在することが示された。また、ナノ凝集体の粒径は基油の極性によって変化し、極性が高いほど粒径は大きいことが示唆された。一方で、NRおよび液中AFM観察結果から、フラーレンは界面に吸着層を形成して存在する可能性は低く、仮に存在するならば局所的かつ140 MPa程度の面圧によるしゅう動で脱離してしまうほど弱い吸着力である可能性がある。また、摩擦試験によって濃度が高くなるほど安定して摩擦低減することから、バルク中からかき込まれて確率的に摩擦面に存在すると推察した。よって、接触面積が大きく、かき込みによって摩擦面へ介在する可能性が高くなる面接触摩擦試験によって濃度変化に伴う摩擦係数がどのように変化するかを今後検討する必要があると考えている。また、今回のSAXS測定の結果は、ナノ凝集体の粒径分布のばらつきが大きいことから粒径の測定精度が高くないことが予想される。したがって、超遠心分析によって分子量分布を取得することでより高い精度の粒径分布を取得する必要があると考えている。

## 文献

- 1) K. L. Chen & M. Elimelech: Relating Colloidal Stability of Fullerene (C60) Nanoparticles to Nanoparticle Charge and Electrokinetic Properties, Environ. Sci. Technol., 43, 19 (2009) 7270–7276.
- 2) F. A. Yunusov, A. D. Breki, E. S. Vasilyeva & O. V. Tolochko: The Influence of Nano Additives on Tribological Properties of Lubricant Oil, Mater. Today, 30, 3 (2020) 632–634.
- 3) J. Lee, S. Cho & Y. Hwang, Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additives, Tribol. Lett., 28, 2 (2007) 203–208.
- 4) 近藤・門田・安部・今村: 潤滑油中のフラーレンの特異な凝集体と解析(第3報), トライボロジー会議2020秋別府 予稿集 A20 (2020) 42–43.
- 5) 伊藤・永井・福澤・東・張: ファイバーウォブリグ法によるフラーレン添加潤滑油の界面粘弾性計測, トライボロジー会議2020秋別府 予稿集 A22 (2020) 46–47.
- 6) R. H. Guo, C. C. Hua, P. C. Lin, T. Y. Wan & S. A. Chen: Mesoscale Aggregation Properties of C60 in Toluene and Chlorobenzene, Soft Matter, 29 (2016) 6300–6311.

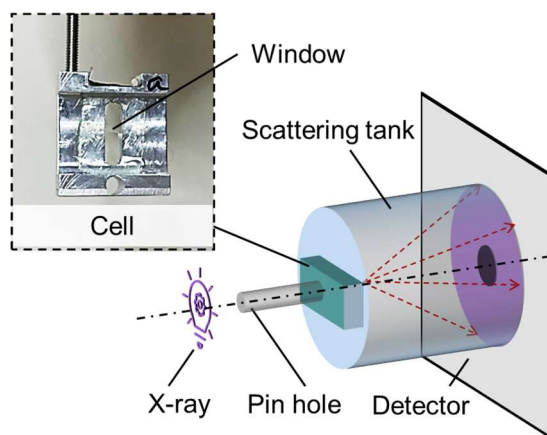


Fig. 2 Schematic of small angle X-ray scattering (SAXS)

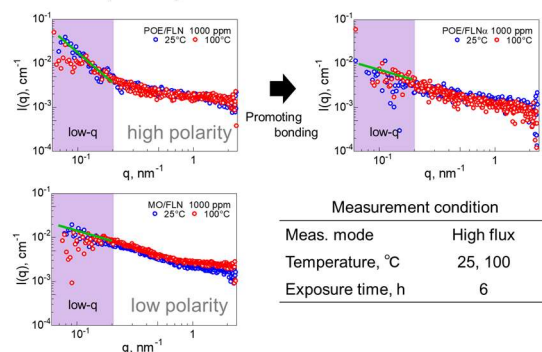


Fig. 3 Scattering curve of POE/FLN, POE/FLN $\alpha$  and MO/FLN