

## 硫黄系極圧剤の吸着挙動に及ぼす温度の影響

Effects of Temperature on Adsorption of Sulfur-Type Extreme-Pressure Agent

東理大理工（学）\*藤田 晃徳 DIC（正）松枝 宏尚 DIC（正）坂田 浩

東理大理工（非）赤松 允頤 東理大理工（正）酒井 健一 東理大理工（非）酒井 秀樹

Akinori Fujita\*, Hironobu Matsueda\*\*, Hiroshi Sakata\*\*, Masaaki Akamatsu\*, Kenichi Sakai\*, Hideki Sakai\*

\*Tokyo University of Science, \*\*DIC

## 1. 緒言

高温・高圧のしゅう動下では、相対する金属が直接接触し、摩擦や摩耗が大きくなる。これらを防ぐ目的で、潤滑油には極圧剤をはじめとする添加剤が配合される。実用環境において、油温は室温よりも上昇するため、極圧剤の金属との吸着性や反応性、さらには摩擦低減機構を考察するためには、温度の影響を考慮する必要がある<sup>1)</sup>。とりわけ、固液界面における吸着はしゅう動初期の潤滑環境下で重要となるが、極圧剤の吸着性や吸着膜の性質について温度を変化させた際の知見は不足している。そこで本研究では、エネルギー散逸測定機能を付与した水晶振動子マイクロバランス(QCM-D)法を活用し、硫黄系極圧剤の酸化鉄基板に対する吸脱着挙動について、温度を変化させた際の影響を検討した。

## 2. 方法

硫黄系極圧剤には、スペーサーとしてトリスルフィド結合を有する 10, 10'-trisulfanediyldistearic acid(硫化脂肪酸)を用いた。この硫黄系極圧剤の代表的な化学構造を Figure 1 に示す。基油としては、パラフィン系炭化水素の *n*-ドデカンを使用した。極圧剤の固液界面での吸脱着挙動を QCM-D 測定により評価した。測定温度は 25 °C、40 °C、ならびに 55 °C で評価した。基板には、酸化鉄を用いた。動摩擦係数の測定をパウデン式ボール・オン・プレート試験(協和界面化学 Tsf-503)により行った。測定には R 接触子を使用し、垂直荷重 9.8 N、しゅう動往復回数 400 回、しゅう動距離 8 mm、しゅう動速度 1.6 mm/s の条件下で行った。

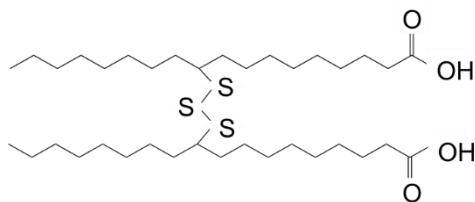


Fig. 1 Chemical structure of the sulfur-type extreme pressure agent used in this

## 3. 結果と考察

## ○ 温度変化に伴う吸着挙動の変化

QCM-D 測定により極圧剤の吸脱着挙動を評価した。初めに *n*-ドデカンを溶液セル中に流しベースラインとした後、極圧剤の *n*-ドデカン溶液に置換することで吸着挙動を評価した。また、その時の溶液を純粋な *n*-ドデカンに再び置換することで、極圧剤の脱

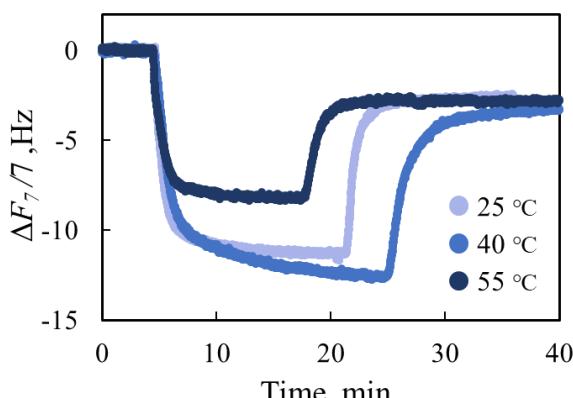


Fig. 2 Frequency change in *n*-dodecane with 1 wt% sulfur-type extreme pressure agent.

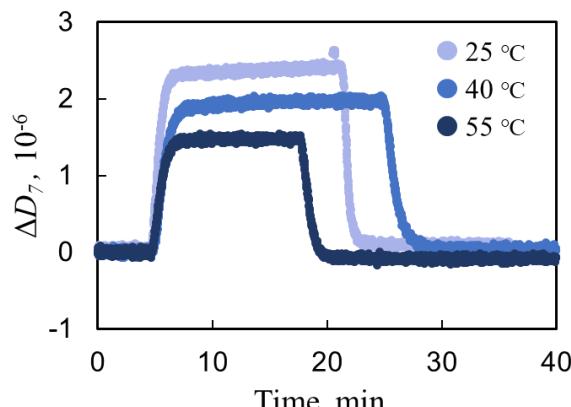


Fig. 3 Dissipation change in *n*-dodecane with 1 wt% sulfur-type extreme pressure agent.

着挙動を評価した。極圧剤溶液(1 wt%)をフローした際の振動数変化  $\Delta F_7/7$  を Figure 2 に、エネルギー散逸(Dissipation)値の変化  $\Delta D_7$  を Figure 3 にそれぞれ示す。振動数の変化量  $\Delta F_7/7$  は負に大きくなるほど吸着量が多いことを示唆し、Dissipation 値の変化量  $\Delta D_7$  は正に大きくなるほど吸着膜の粘性が高いことを示唆する。

いずれの温度でも、極圧剤溶液をフローした際、振動数が大きく低下し、Dissipation 値が正に変化したことから、基板表面への極圧剤の吸着が示唆された。また、55 °Cでの振動数および Dissipation 値の変化量は対応する他の温度のときに比べて小さくなつた。極圧剤の酸化鉄表面への吸着には、二つの因子が関与していると考えられる。第一の因子は、酸化鉄表面と極圧剤のカルボキシ基との間の相互作用である(化学吸着)<sup>2)</sup>。第二の因子は極圧剤の溶解性であり、極圧剤が *n*-ドデカン(非極性溶媒)中で溶解しているよりも酸化鉄の表面(極性環境)に存在することを好むためである(物理吸着)<sup>3)</sup>。Figure 2 で示唆された高温環境(55 °C)における吸着量の減少は、これら因子の内、後者が優先的に寄与しているためと考えられる。すなわち、高温環境下では液相中での溶解性が増し、極圧剤の物理吸着を阻害したと考えられる。

*n*-ドデカンに溶液を再び置換すると、振動数の変化量はベースラインレベルに戻らず負の値を維持した(Figure 2)が、Dissipation 値はベースラインレベルにおおむね戻つた(Figure 3)。これらの結果から、*n*-ドデカンで溶液を置換しても基板表面には硬質な吸着膜が残存することが示唆された。酸化鉄の表面に物理吸着していた極圧剤は脱着し、化学吸着している硬質な吸着層のみが残存したと考えられる。

Sauerbrey の式により算出した残存量を Figure 4 に示す。極圧剤の添加濃度は、0.01 wt%、0.1 wt%、ならびに 1 wt%で測定を行つた。25 °C と 40 °C では濃度上昇とともに残存量は増加した一方、55 °C では残存量が多い状態を低濃度領域から維持した。温度が高くなると極圧剤と酸化鉄の反応性(化学吸着)が増すため、低濃度領域からでも化学吸着が顕著になったと考えられる。

### ○ 油温の変化が摩擦挙動に及ぼす影響

極圧剤 0.1 wt%添加系で摩擦試験を行つた。しゅう動回数 301 回～400 回における動摩擦係数の平均値を Figure 5 に示す。25 °C と 40 °C で測定した動摩擦係数の値はエラーバーの範囲も考慮するとほぼ同等であったが、55 °C のときには大きくなつた。55 °C では低濃度領域からでも化学吸着は促進される一方、物理吸着は抑制されることも関係して、動摩擦係数に変化が生じたと考えられる。現在、これらしゅう動条件下で得られる反応膜の組成も解析している。発表当日は摩擦挙動に及ぼす吸着現象および反応膜組成の影響を議論する予定である。

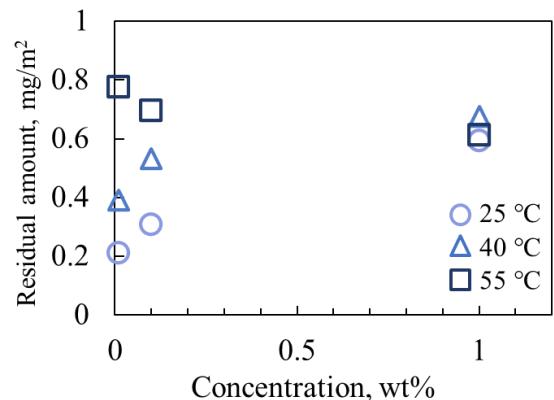


Fig. 4 Residual amount measured by QCM-D.

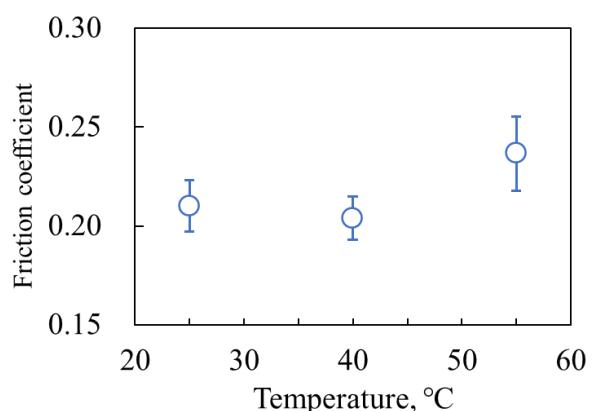


Fig. 5 Friction coefficients at varying oil temperatures  
(n=3, 90 % confidence interval)

### 参考文献

- 1) 駒場・近藤・鈴木・栗原・森, トライボロジスト, 62 (2017) 703-710.
- 2) 森, トライボロジスト, 64 (2019) 150-157.
- 3) 酒井・高橋・松枝・砂川・宇野・坂田・赤松・酒井, トライボロジスト, 67 (2022) 61-67.