

## リン系カップリング剤により表面修飾したアルミナナノ粒子を添加した潤滑油の潤滑性能に与える末端官能基の影響

The effect of terminal functional group on lubrication performance of lubricants with alumina nanoparticles modified with phosphorus coupling agent

早大・先（正）\*瀬戸 祐希 早大・先（非）上邊 卓麻 早大・（非）ゲガン レジス

早大・（非）菅原 義之 シエル ルブリカンツ ジャパン株式会社・（正）三上 寛翔

Yuki Seto\*, Takuma Kamibe\*, Régis Guégan\*, Yoshiyuki Sugahara\*, Hiroto Mikami\*\*

\*Waseda University, \*\* Shell Lubricants Japan K.K.

### 1. 目的・背景

高まる産業需要と環境保護の観点から、産業機械や自動車エンジンの耐久性やエネルギー効率の向上を目的とした、高性能潤滑油の開発が推進されている。潤滑油には潤滑性能を向上させるために様々な添加剤が加えられるが、近年、摩耗した金属表面に入り込めるほどの小ささや、高い耐久性、低い揮発性を持つことなどから、無機ナノ粒子が新たに効果的な潤滑油添加剤として期待されている<sup>1)</sup>。しかし、油中の粒子の凝集による潤滑性能の低下が課題であり、粒子の分散安定性の向上に有機分子による粒子表面の修飾は必須である<sup>1)</sup>。また、粒子表面との官能基と摩擦面との相互作用が潤滑性能に影響している可能性が報告されているが<sup>2,3)</sup>、粒子表面の官能基の違いによる潤滑性能の変化についての報告例は見られない。従って、この点を調査することで潤滑油のナノ粒子添加の一つの指針が得られると期待できる。

そこで本研究では、耐熱性、耐摩耗性に優れる $\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子表面に、それぞれ末端に水酸基、メチル基、アミド基を有するホスホン酸を修飾し、油中の粒子の分散安定性の向上を図った。また各粒子をえた潤滑油の潤滑性能を摩擦摩耗試験により調査し、末端官能基の違いによる潤滑性能の変化を調べた。

### 2. ホスホン酸により修飾された各粒子の作製

まず、それぞれ末端に水酸基を有するホスホン酸(HUP)のメタノール溶液、メチル基を有するホスホン酸(DDP)のジメチルスルホキシド溶液、アミド基を有するホスホン酸(DAUP)のメタノール溶液を、それぞれ同様の溶媒を用いた $\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子分散液に加えた。その後、50°Cで3日間攪拌し反応させることで、それぞれ各ホスホン酸が修飾された $\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子( $\text{OH-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , amide- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を作製した。作製した各粒子の<sup>31</sup>P MAS NMR測定の結果をFig.2に示す。その結果、各ホスホン酸の<sup>31</sup>Pのピークと比べて、各粒子中の<sup>31</sup>Pのピークが高磁場側へシフトしたことが確認された。この結果より、各ホスホン酸中の<sup>31</sup>PのO-P-O結合角、電子密度が変化したことが確認されたことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ナノ粒子表面へのホスホン酸による修飾がそれぞ

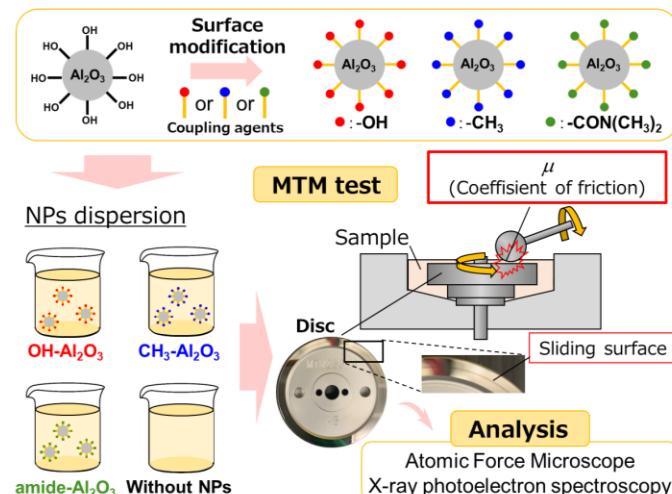


Fig. 1 Outline

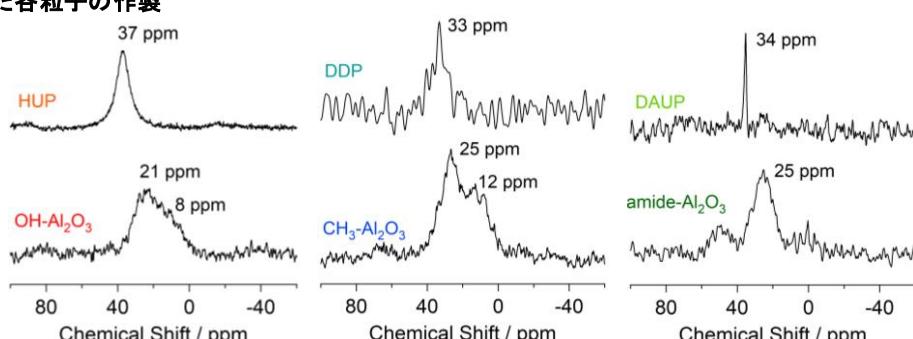


Fig. 2 <sup>31</sup>P MAS NMR spectra of each coupling agents and modified nanoparticles



Fig. 3 Evaluation of stability in oil

れ示唆された。また、Fig. 3 に各粒子を潤滑油中に 0.1 mass% の割合で分散させた後 7 日間静置し、各粒子の潤滑油中の分散安定性を評価した結果を示す。Fig. 3 の 7 日間後の様子から、OH-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、潤滑油中で凝集、沈殿したのに対し、CH<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、amide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は潤滑油中で分散性を維持していることから、CH<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、amide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は潤滑油中で高い分散安定性を示すことが確認できた。

さらに、潤滑油中に 0.1 mass% の割合で分散させた後、潤滑油中の各修飾ナノ粒子の粒径を動的光散乱により測定した。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から、各修飾ナノ粒子は潤滑油中で約 160~180 nm 程度の大きさで存在していることが確認できた。

### 3. 各粒子の潤滑性能評価

Fig. 5 に、各粒子を潤滑油中に 0.1wt% の割合で添加したサンプルと、潤滑油に粒子を添加していないサンプル (Without NPs) を用いて 100°C、40 %、0.6 GPa の条件で摩擦摩耗試験を行い、潤滑性能の評価を行った結果を示す。Fig. 5 より、Without NPs と比べて、CH<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、amide-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えたサンプルでは摩擦係数が約 20% 低減されていることが確認できた。また、Table. 1 に摩擦摩耗試験後の試験片を原子間力顕微鏡で分析し、摩耗量として表面粗さ RMS を測定した結果を示す。Table. 1 より、Without NPs の試験片に比べて表面粗さ RMS が、CH<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた試験片では、約 45% 減少し、amide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた試験片では表面粗さ RMS が約 15% 減少していた。Fig. 6 に各試験片の摩擦面を X 線光電子分光法により測定した結果を示す。Fig. 6 より、摩擦係数、RMS が低減した、CH<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、amide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた試験片では、ホスホン酸に由来するピークが観測された<sup>4)</sup>。このことから、潤滑性能の向上には粒子表面のホスホン酸と摩擦面との相互作用が寄与しているのではないかと考えられる。

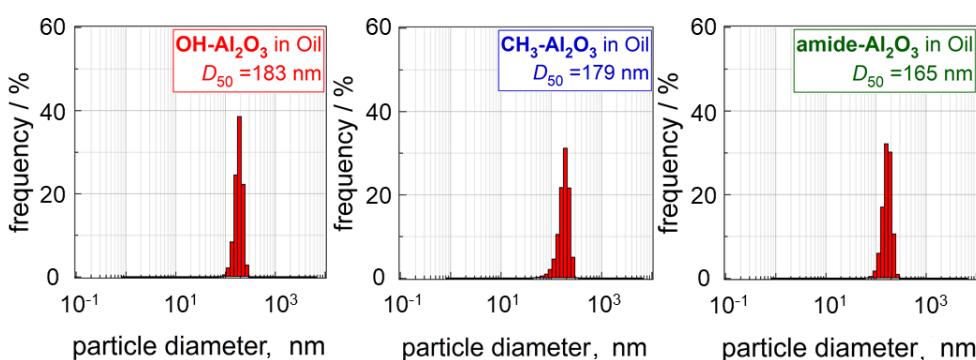


Fig. 4 Particle size of each modified nanoparticles in lubricating oil

Fig. 4 から、各修飾ナノ粒子は潤滑油中で約 160~180 nm 程度の大きさで存在していることが確認できた。

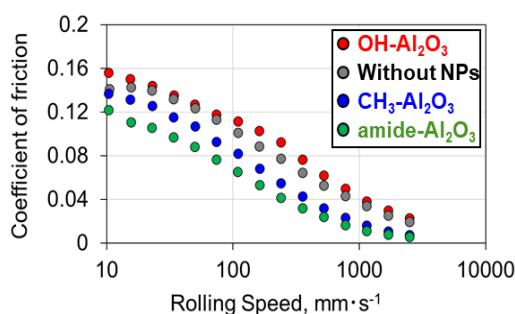


Fig. 5 Results of MTM test of modified NPs

Table. 1 RMS of disc after MTM test

Sample name	RMS /nm
OH-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6
CH <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8
amide-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8
Without NPs	6.8

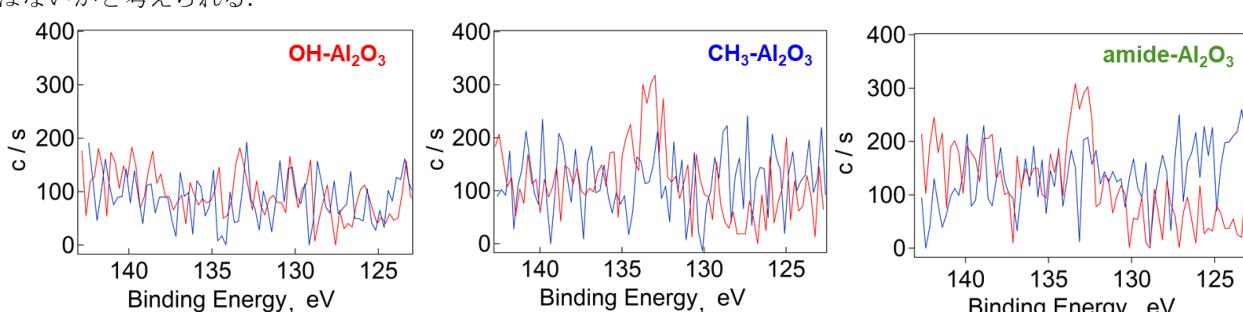


Fig. 6 XPS spectrum of Discs after MTM test (P2p narrow scan)

(Red line: Sliding surface, Blue line: Non sliding surface)

### 文献

- 1) M. Gulzar, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. Varman, N. W. M. Zulkifli, R. A. Mufti, and R. Zahid: Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives, J. Nanopart. Res., 18 (2016) 223.
- 2) L. Joly-Pottuz, B. Vacher, N. Ohmae, JM. Martin, and T. Epicier: Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nano-onions as Lubricant Additives, Tribol Lett, 30 (2008) 69.
- 3) T. Sui, B. Song, F. Zhang, and Q. Yang: Effect of Particle Size and Ligand on the Tribological Properties of Amino Functionalized Hairy Silica Nanoparticles as an Additive to Polyalphaolefin, J. Nanomater, 2015 (2015) 9.
- 4) 大川・細野: 鉄鋼製品に鏽を生じさせない防食技術の開発(第1報), 岐阜県工業技術研究所研究報告, 第5号(2016)33.