

LB 膜モデルを用いた吸着型摩擦調整剤の摩擦特性とその低摩擦メカニズムの推定

Estimation of friction properties of adsorbed friction modifiers and their low-friction mechanisms using LB films

京大院（学）*蒲 順也 京大（正）平山 朋子 京大（正）山下 直輝 京大（非）安達 眞聡
 本田技術研究所（正）大森 彩子 本田技術研究所（非）岡山 竜也 本田技術研究所（非）池田 知廣

Junya Kaba*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita*, Masato Adachi*

Ayako Omori**, Tatsuya Okayama**, Tomohiro Ikeda**

*Kyoto University, **Honda R&D Co., Ltd.

1. 緒言

油性剤は潤滑油の摩擦調整剤としておよそ一世紀前から用いられてきた。その摩擦低減効果は、油性剤が表面に形成する吸着膜に由来するため、更なる摩擦低減を実現するには、潤滑油中でいかに最適な吸着膜を形成するかが重要となる。そのためには吸着膜の摩擦現象の理解を分子レベルまで進め、最適な吸着膜の構造を明らかにする必要がある。これまで摩擦低減に最適な吸着膜に関する研究は数多く報告されているが¹⁻⁴⁾、大気中での潤滑特性を調査した研究が多く、油性剤吸着膜による潤滑において最適な膜構造が基油分子の介在によりどう変化するかは未だ不明である。

本研究では、充填密度を変化させた Langmuir-Blodgett (LB) 膜の摩擦測定によって油性剤分子の充填密度が摩擦低減効果に及ぼす影響およびその影響が基油分子の有無によりどう変化するかを調査した。加えて分子動力学シミュレーションを用い摩擦低減のメカニズム解明を試みた。

2. 実験方法

2.1 実験試料

充填密度の影響を調査するために LB 法を用いて油性剤分子の単分子膜をシリコンウエハ ($R_a \approx 0.2 \text{ nm}$) 上に作製した。本研究では単分子膜を構成する油性剤分子の種類を変化させることにより、吸着膜の充填密度を変化させた。LB 膜の作製には Stearic acid (SA), 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC), Dimethyldioctadecylammonium Chloride (DDAC) の 3 種類の油性剤を用いた。これらの分子を用いることで充填密度は異なるが炭素鎖は直鎖で長さも同等とした試料を作製することができた。Table 1 にそれらの分子からなる LB 膜の分子占有面積、分子の充填密度、炭素鎖の充填密度を示す。炭素鎖の充填密度は 1 nm^2 あたりの炭素鎖の本数を示す。分子占有面積および充填密度は Pressure-Area isotherms の測定により得た。

Table 1 Physical properties of LB films

	SA	DPPC	DDAC
Surface Pressure of Transferring [mN/m]	45	40	40
Molecular Occupied Area [nm^2]	0.19	0.41	0.57
Packing Density [molecule/ nm^2]	5.22	2.43	1.75
Packing Density of Alkyl chain [chain/ nm^2]	5.22	4.86	3.50

2.2 摩擦測定

摩擦測定は原子間力顕微鏡 (SPM-9700, 島津製作所; 以下 AFM と略称する) を用い、n-dodecane 中 (oiled condition) および大気中 (ambient condition) にて LB 膜の摩擦係数を測定した。探針には tipless カンチレバーに SiO_2 球 (直径 $8 \mu\text{m}$, $R_a \approx 2.3 \text{ nm}$) を接着したものを用いた。

2.3 分子動力学シミュレーション

分子レベルでの摩擦現象理解のため、分子動力学シミュレーションによって摩擦係数を測定した。Figure 1 にシミュレーションのスナップショットを示す。図のようにシミュレーション空間で SiO_2 (001) 平面および三角柱を配置し、 SiO_2 平面上に LB 膜を配置した。油性剤には実験で用いた SA および DDAC を用いた。油性剤分子は分子占有面積が Pressure-Area isotherms から得られた値と同等 (SA : $0.209 \text{ nm}^2/\text{molecule}$, DDAC : $0.523 \text{ nm}^2/\text{molecule}$) となるように分子の配置を行った。すべてのシミュレーション

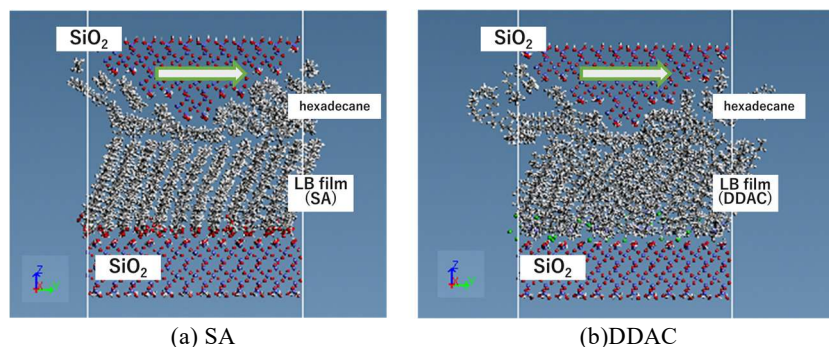


Fig. 1 Simulation snapshots

ヨンの温度 T は 300K で一定に保たれた。分子配置後、探針を LB 膜の付いた基板に近づけ、LB 膜と基油分子に所望の接触圧をかけた。その後 SiO_2 三角柱型の探針を y-方向に 10 m/s の速度で移動させ、探針を構成する原子に作用するせん断力を合計し単位面積当たりの摩擦力として測定した。接触面圧および面積当たりの摩擦力から摩擦係数を算出した。シミュレーションで

の摩擦測定では基油分子 (n-hexadecane) を LB 膜の表面に配置した場合 (With hexadecane) および配置しない場合 (Without hexadecane) で摩擦測定を行い、基油の影響を調査した。

3. 実験結果

3.1 摩擦測定

Figure 2 に AFM での摩擦測定結果を示す。摩擦測定結果ではすべての LB 膜と比較して、基油中の DDAC (最も充填密度の低い LB 膜) で最も小さな摩擦係数となった。

3.2 分子動力学シミュレーション

Figure 3 に分子動力学シミュレーションによる摩擦係数測定結果を示す。まず基油を配置していない条件においては、SA (充填密度の比較的高い LB 膜) の摩擦係数が高かった。対して基油が配置された条件では DDAC の方が高い摩擦係数となった。また基油がある条件は、基油がない条件よりも摩擦係数が比較的小さかった。Figure 4 に基油あり条件でのシミュレーションのスナップショットを示す。図から SA が高い充填密度な膜により、基油と LB 膜の界面が明確に形成されたのに対し、充填密度が低い DDAC では基油分子が膜に入り込み、しゅう動後も基油分子が LB 膜内に残る挙動を示した。

4. 考察

シミュレーションで見られた DDAC の比較的大きな摩擦係数は、Fig. 4 で示されたように基油の入り込みが、明確な界面の形成を阻害した結果によるものと解釈できる。

ただ、AFM の摩擦測定では基

油中の DDAC は最小の摩擦係数を示しており、シミュレーションの結果と一致していない。AFM の探針と LB 膜の接触では基油分子を介して接触する部分と、探針と LB 膜が直接接触する部分があり、シミュレーションの With hexadecane と Without hexadecane が混合した接触状態となったため、シミュレーションと実験結果の差が生まれたと考えられる。加えて、①シミュレーションでは基油あり条件が基油なし条件よりも摩擦係数が小さいこと、②DDAC では基油が膜に入り込んで基油が残留する挙動がみられたことを考慮すると、実験において基油中の DDAC の摩擦係数が最小となったのは、基油分子が膜に入り込むことで基油を介した接触の面積割合が充填密度の高い SA や DPPC よりも高くなったからだと考えられる。つまり、低充填密度な膜構造がシミュレーションの With hexadecane の条件に対応する基油分子を介した接触および摩擦をより広い面積で維持できるため、優れた摩擦低減効果を発揮できる可能性が考えられる。

5. 結言

- AFM を用いた摩擦測定によって、低充填密度な膜構造を持つ DDAC が基油中で最小の摩擦係数となった。
- 分子動力学シミュレーションにより、DDAC の膜中には基油分子が入り込みやすく、基油を介した接触状態を維持することで優れた摩擦低減効果を発揮する可能性が示された。

文献

- 1) Lee, S., et al., Langmuir, 16, 5, (2000), 2220–2224
- 2) Shon, Y., et al., Langmuir, 12, 31, (2000), 7556–7563
- 3) Stottrup, B, L., J. Phys. Chem. A, et al., 111, 49, (2007), 12423–12426
- 4) Xiao, X., et al., Langmuir, 12, 2, (1996), 235–237

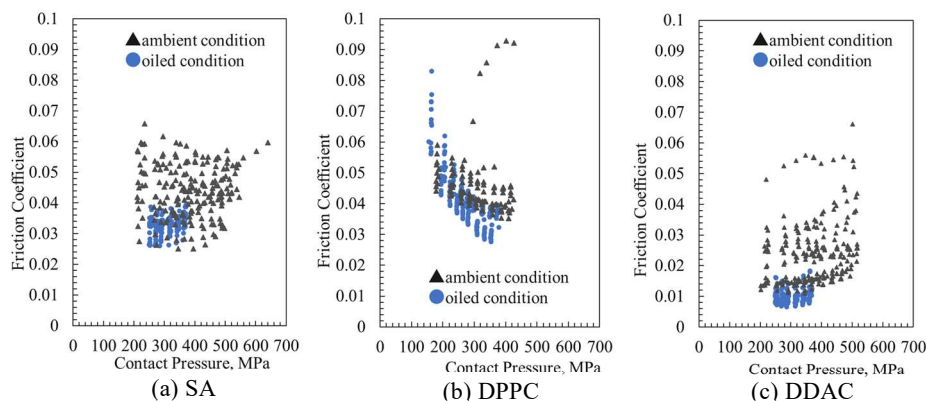


Fig. 2 Friction coefficients obtained from AFM friction tests

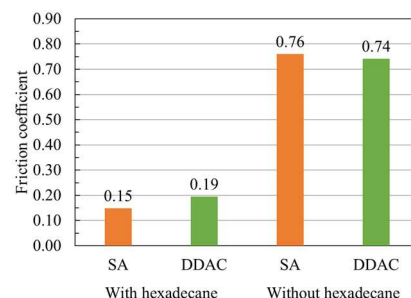


Fig. 3 Friction coefficients obtained from molecular dynamics simulation

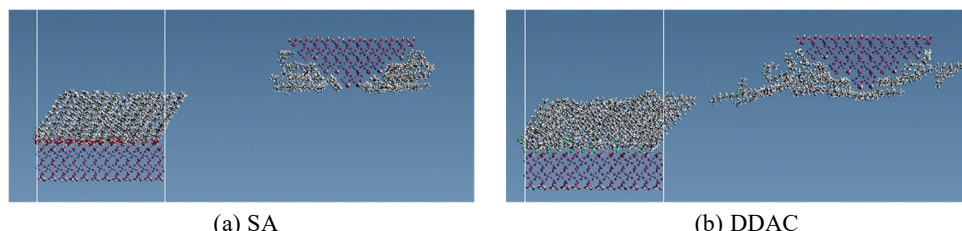


Fig. 4 Simulation snapshots of the condition with hexadecane