

オキシアルキレン基を導入した二塩基酸エステル誘導体の摩擦特性評価

Evaluation of Friction Properties of Dibasic Acid Ester Derivatives with Oxyalkylene Groups

京大・工（正）*山下 直輝 京大・工（正）平山 朋子 日油（非）清水 淳太郎

日油（非）大森 一樹 日油（非）小田 和裕 日油（非）吉村 健司

Naoki Yamashita* Tomoko Hirayama*, Yutaro Shimizu**, Kazuki Omori** Kazuhiro Oda** Takeshi Yoshimura**

*Kyoto University, **NOF CORPORATION

1. はじめに

現代のエンジンオイルの仕様には、硫酸塩灰分・リン・硫黄（SAPS）の許容量に関する組成上の制約があるため、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZDDP）の濃度を下げる検討がなされている。そのため、ZDDPの代替となりえる低SAPSまたはゼロSAPS摩耗防止剤に関心が寄せられている。加えて、摺動面の低摩擦化によるエネルギーロスの抑制を実現するためには、摩耗防止効果のみでなく、摩擦低減効果の高い添加剤を潤滑油に配合することが重要となる。

我々の研究グループは無灰型の潤滑添加剤である二塩基酸エステル誘導体に注目し、そのトライボロジー特性の評価を行ってきた。この添加剤は、高速往復動型摩擦摩耗試験において常温環境下ではグリセリンモノオレートと同等の摩擦低減効果を持つことに加え、高温環境下でもZDDPやリン酸エステルアミン塩と同等の摩耗抑制効果を発揮することを報告した[1]。また、鉄表面に形成する吸着層の構造を中性子反射率法によって評価するとともに、原子間力顕微鏡（AFM）を利用した摩擦・摩耗試験によってナノトライボロジー特性を評価した結果、二塩基酸エステル誘導体は、これを構成するコハク酸モノオレイルとジメチルラウリルアミンの双方が金属表面に吸着し、両分子の相乗効果によって低摩擦に寄与している可能性が高いことを明らかにした[2]。

本研究では、先行研究で使用した二塩基酸エステル誘導体のエステルカルボニル基とアルキル基の間にオキシアルキレン（AO）基を導入することによって吸着性能を高めた添加剤を合成した。一般的に、潤滑油中の水分量が低い場合には添加剤の吸着性が低下することが知られている。そのため、本研究では低水分量の潤滑油を使用することによって、AO基の有無による吸着性能の差について検証する。先行研究と同様に、中性子反射率測定とAFMでの摩擦測定によって、吸着層の構造評価と摩擦特性を評価する。

2. 試料

本研究では、先行研究でも使用したコハク酸モノオレイルとジメチルラウリルアミンを混合して調製した誘導体（以下FM-0）に、オキシアルキレン基としてオキシエチレン基を2モル（平均付加モル数）導入した添加剤（以下FM-1）を使用した。中性子反射率測定においては、これらの添加剤を重水素化ヘキサデカンに0.1wt%の濃度で添加した。AFMでの摩擦測定においても同様に用意し、各添加剤をポリαオレフィン（50cSt@40°C）に0.1wt%の濃度で添加した。また、潤滑油は乾燥窒素の吹き込みによって含有水分量を低下させており、各添加剤を含む潤滑油中の水分量はいずれも20ppm程度であった。各添加剤の分子構造をFig.1に示す。

3. 中性子反射率法による吸着層の評価

スパッタ装置を利用して50mm×50mm×10mmのシリコンブロック表面に約30nmの厚さの鉄を成膜した基板を使用した。測定には大強度陽子加速器施設（J-PARC）のソフト界面解析装置（BL16 SOFIA）を利用した。潤滑油を滴下して30分後に25°C環境下で測定したデータに対する解析結果をTable1に示す。中性子反射率測定では、簡易的な膜構造モデルを仮定してフィッティング解析をする。そのため、実際に形成されている膜構造が複雑な場合には結果に多少の誤差が含まれることを許容する必要があるものの、FM-0, FM-1が形成する吸着層の構造には大きな差は見られなかった。本研究で使用した添加剤と同一のアルキル鎖長を持つオレイン酸が一般的に2nm程度の吸着層を形成することを考慮すると[3, 4]、極性基の種類が異なるものの、FM-0およびFM-1が形成する膜厚はどちらも3nm以上あり、単純な単層構造の吸着層ではない可能性が示唆された。解析上、両者の膜厚にはオングストロームレベルでの違いしかないとから、AO基の部分も鉄表面に吸着している可能性が示唆された。また、1つの添加剤分子内に2つ程度の数のオキシエチレン基の導入であれば、FM-0本来の吸着密度を低下させる要因にはならないことがわかった。

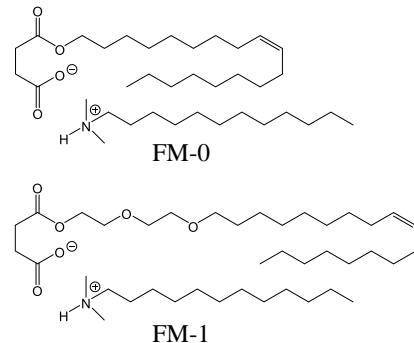


Fig. 1 Molecular structure of additives

Table 1 Structure of the adsorbed layer formed on the iron surface.

	Thickness, nm	Film density, %
FM-0	3.0	47
FM-1	3.1	44

4. AFMによるナノトライボロジー試験

各添加剤の摩擦・摩耗特性を評価するために、AFM (SPM-9700, 島津製) を使用した摩擦試験を実施した。測定には、直径 8 μm のシリカ球を接着したカンチレバー (AOAL-TL-B, BudgetSensors 製) を使用した。今回の実験条件における探針の摩耗を考慮しない接触面圧は 190~430 MPa に相当する。以下に実験手順を示す。

- (i) スパッタ装置で鉄を成膜したシリコンチップ上に各潤滑油を滴下して AFM に設置した後、チャンバー内を乾燥アルゴンで簡易的に置換して実験を開始した。
- (ii) 面圧約 400 MPa、速度 40 $\mu\text{m}/\text{s}$ で走査して $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 領域の画像 (128 line/image) を 100 枚取得することによってこの領域に連続摺動を与えた。
- (iii) (ii) の領域を含む $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の領域を低面圧で走査し、 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 領域に生じた摩耗による段差を測定した。
- (iv) (ii) の領域を含む $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の領域内で荷重を変更しながら 20 $\mu\text{m}/\text{s}$ で走査し、摩擦測定をした。
- (v) (ii) の領域を含まない $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の領域内で(iv)と同様の測定を行った。

まず、手順 (ii) にて得られた結果の一例を Fig. 2 に示す。FM-0, FM-1 を添加した潤滑油を使用した場合には、PAO 単体での摩擦と比較して摩擦係数が大幅に低下していることが確認できた。先行研究の結果から、連続摩擦を与えることによって摩擦係数は徐々に低下し、最終的には安定した小さい値を示すようになることがわかっている。FM-1 の摩擦係数に注目すると摩擦開始直後から小さい値を示しており、変動が小さいことがわかる。また、手順 (iii) における表面観察においても連続摩擦を与えた領域における吸着層の摩耗または変形が FM-0 の場合と比較して小さくなっていた。このことから、導入した AO 基の効果によって鉄表面への吸着強度が増し、摩擦に対する安定性が増している可能性が示された。

次に、手順 (iv), (v) における測定結果の一例を示す。FM-0, FM-1 を含む潤滑油を使用した場合には PAO 単体で使用した場合と比較して摩擦係数が低下し、摩擦係数の面圧依存性が大きくなっていることが確認できた。摩擦を与えた領域内での摩擦係数は FM-0 と FM-1 で同等の値を示しており、安定後の摩擦係数は AO 基の有無に関わらず同程度になる可能性が示された。先行研究において、FM-1 は連続摩擦を与えることによって低面圧下において特に優れた摩擦低減効果を示す状態に変化することがわかっている。本研究においても同様の傾向がみられ、大幅な低摩擦化が確認された。一方、FM-1 に関しては、連続摩擦による状態変化の影響は小さく、連続摩擦を与える前から低摩擦を示すことが明らかとなった。また、本実験では、低水分含有量の潤滑油を使用したが、低水分量の測定においても高い摩擦低減効果を発揮することが明らかとなった。

5. まとめ

AO 基を導入した二塩基酸エステル誘導体は含有水分量が少ない場合にも低摩擦を示した。中性子反射率測定の結果、吸着層の構造には AO 基の導入による影響はほとんどないことが示された。以上の結果から、導入した AO 基は鉄表面への吸着強度を高めており、摩擦係数の低下に寄与している可能性が示された。

文献

- 1) 清水：無灰系摩耗防止剤の技術動向、トライボロジスト, Vol. 67, No. 2, pp. 101-106, 2022.
- 2) 山下, 他 : 二塩基酸エステル誘導体が形成する吸着分子膜の構造とトライボロジー特性、トライボロジスト, Vol. 67, No. 4, pp. 284-298, 2022.
- 3) W. Shen, et al. : Relationship between interfacial adsorption of additive molecules and reduction of friction coefficient in the organic friction modifiers-ZDDP combinations, Tribology International 167 (2022): 107365.
- 4) F. Cyriac, et al. : Mechanistic insights into the effect of structural factors on film formation and tribological performance of organic friction modifiers, Tribology International, Vol. 164, 2021, 107243.

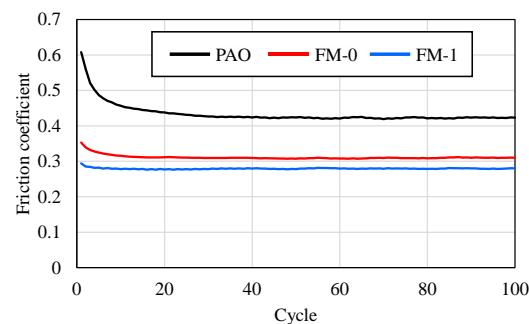


Fig.2 Friction coefficient of continuous friction

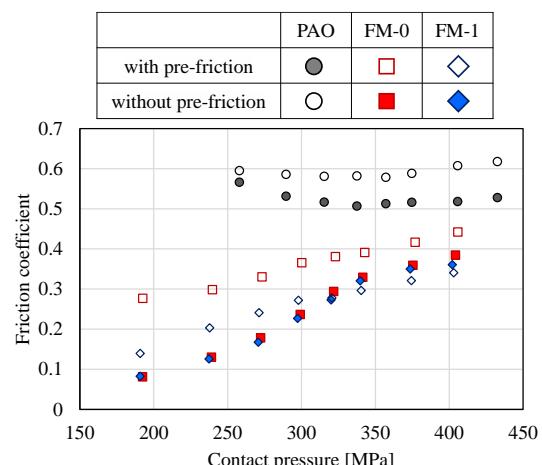


Fig. 3 Contact pressure dependence of friction coefficient measured with/without pre-friction