

異なる液温環境における硫黄系極圧剤の吸着・反応膜組成解析

Adsorption Characteristics of Sulfur-Type Extreme Pressure Agents

at Different Temperatures and Composition of Reaction Films

東理大理工（学）*藤田 晃徳 DIC（正）松枝 宏尚

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

Akinori Fujita*, Hironobu Matsueda**, 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¹⁾。とりわけ、固液界面における吸着現象はしゅう動初期の潤滑環境下で重要となるが、極圧剤の吸着性やその性質については温度の影響を顕著に受けける可能性がある。

当研究グループは 2022 年春季のトライボロジー会議で、オレイン酸 2 分子をスルフィド結合で架橋した 10,10'-trisulfanediylidistearic acid (COOH 型、Figure 1) の酸化鉄基板に対する吸脱着挙動について、温度依存性に着目して報告した²⁾。その結果、COOH 型の極圧剤は、化学吸着と物理吸着の 2 つの因子が吸着に寄与していることを明らかにした。さらに、高温環境下では液相中への溶解性が増すことで、COOH 型の物理吸着が阻害されることもわかった。これらの知見を踏まえて、今回は化学構造の異なる極圧剤について、吸脱着挙動に及ぼす温度の影響、および生成した反応膜の組成解析結果を報告する。

2. 方法

硫黄系極圧剤には COOH 型のほかに、カルボキシ基を有さない 1,3-bis(2,4,4-trimethylpentan-2-yl) trisulfane (CH 型) を用いた。この硫黄系極圧剤の代表的な化学構造も Figure 1 にあわせて示す。極圧剤の濃度は、両者ともに 1 wt% にした。基油として、パラフィン系炭化水素の *n*-ドデカンを使用した。極圧剤の酸化鉄基板に対する吸脱着挙動を、エネルギー散逸 (Dissipation) 測定機能を付与した水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 法により評価した。温度は 25 °C、40 °C、ならびに 55 °C で評価した。動摩擦係数の測定をハウゼン式ボール・オン・プレート試験 (協和界面科学 Tsf-503) により行った。測定には R 接触子と SPCC 基板を使用し、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。動摩擦係数を測定した SPCC 基板を、X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。

3. 結果と考察

○ 硫黄系極圧剤の吸脱着挙動

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*-ドデカンをモジュール中に流して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、エネルギー散逸値の変化 ΔD_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質量が多いことを示唆し、エネルギー散逸値の変化量 ΔD_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、振動数が低下し、エネルギー散逸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。同じ温度で比較すると、COOH 型は CH 型に比べて、振動数の変化量は負に大きくなつたことから、酸化鉄表面への吸着質量は COOH 型の方が多くなることが示唆された。COOH 型は CH 型よりも高極性であり、*n*-ドデカン (非極性溶媒) 中に溶解するよりも、酸化鉄の表面 (極性環境) に存在することを好む (物理吸着)。さらに、COOH 型は酸化鉄表面にカルボキシ基を介して化学吸着できる^{3,4)} ことに起因したと考えられる。また、温度が高くなるほど、CH 型の $\Delta F_7/7$ はベースラインに近づく傾向が確認された。温度が高くなるほど極圧剤 (CH 型) の基油への溶解性が増加し、分子としての運動性も活発になるため、固体表面への吸着は抑制されたと考えられる。

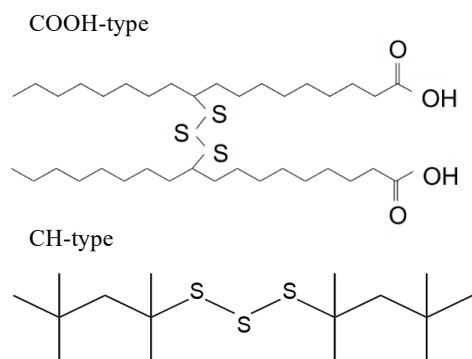


Fig. 1 Chemical structures of the sulfur-type extreme pressure agents used in this study.

n-ドデカンに溶液を再び置換すると、どちらの極圧剤もエネルギー散逸値はベースラインレベルにおおむね戻った。振動数の変化量について、COOH型はベースラインレベルに戻らず負の値を維持したが、CH型は温度が高いほどベースラインレベルまで戻る傾向が確認された。これらの結果から、*n*-ドデカンで溶液を置換すると、COOH型は基板表面には硬質な吸着膜が残存する一方、CH型の残存質量は少ないことが示唆された。COOH型は基板表面に化学吸着している分子が硬質な吸着膜として残存する一方、CH型は物理吸着が主となるため、脱着しやすいと考えられる。

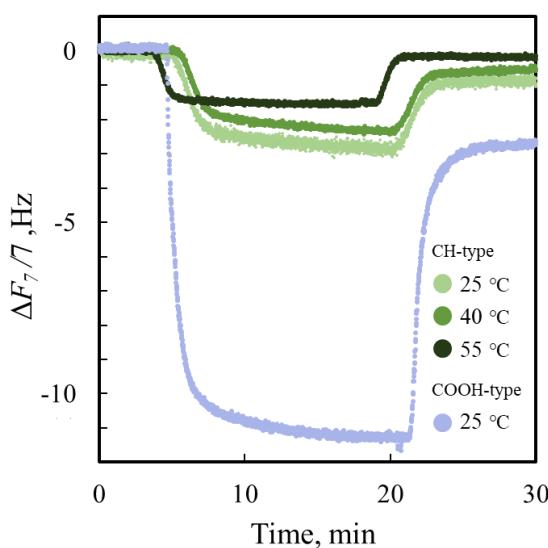


Fig. 2 QCM-D frequency changes in *n*-dodecane with 1 wt% sulfur-type extreme pressure agents.

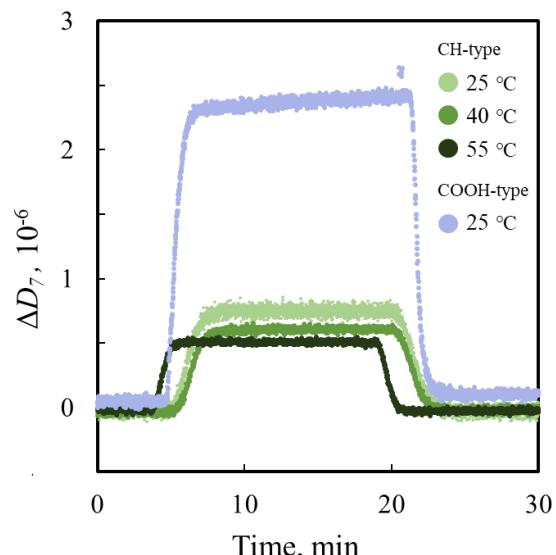


Fig. 3 QCM-D dissipation changes in *n*-dodecane with 1 wt% sulfur-type extreme pressure agents.

○ 硫黄系極圧剤の摩擦挙動

CH型とCOOH型それぞれの溶液中で摩擦試験を行った。しゅう動回数400回における動摩擦係数の測定結果をFigure 4に示す。COOH型はCH型よりも動摩擦係数の値が小さく、エラーバーの範囲も狭くなった。COOH型はCH型よりも吸着質量が多いため、基板の表面が保護されやすくなかったと考えられる。

温度が高くなるにつれて、COOH型の動摩擦係数は大きくなる傾向を示した。温度が高くなると、溶液の動粘度が低下すること、ならびにCOOH型の物理吸着が抑制されることに起因していると考えられる。一方、吸着質量が温度に関わらず少なかったことを反映して、CH型の動摩擦係数は明確な温度依存性を示さなかった。

XPS測定により、反応膜の組成解析を行った。動摩擦係数の測定を行った基板(CH型およびCOOH型)について、S 2p領域のスペクトル結果をFigure 5に示す。両者ともに、160~162 eV付近にショルダーを確認できたことから、金属硫化物(FeS, FeS₂)の生成が示唆された。これら金属硫化物の詳細な組成解析を現在、進めている。

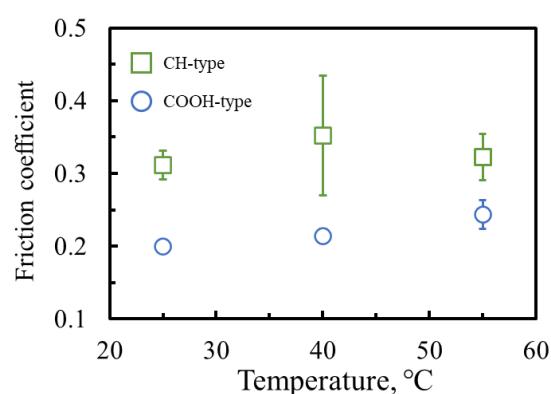


Fig. 4 Kinetic friction coefficients measured at different oil temperatures.
(N = 5, 90 % confidence interval)

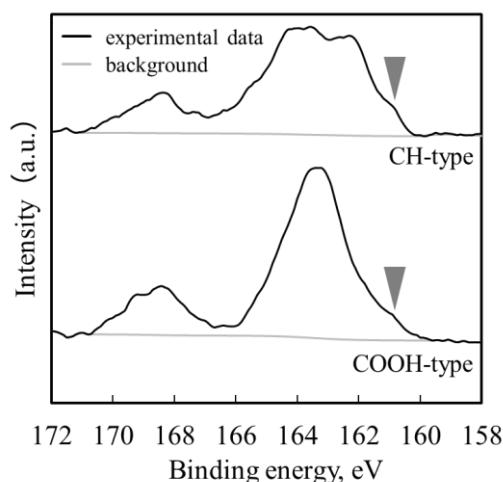


Fig. 5 XPS spectra (S 2p region) measured for different sulfur-type extreme pressure agents.

参考文献

- 藤田, 松枝, 坂田, 赤松, 酒井, 酒井, トライボロジー会議 2022春 東京 予稿集, 199-200.
- 駒場, 近藤, 鈴木, 栗原, 森, トライボロジスト, 62 (2017) 703-710.
- 森, トライボロジスト, 64 (2019) 150-157.
- 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.