

粘度と誘電緩和スペクトルの相関関係に基づく ナノ閉じ込め粘度上昇メカニズム解明の試み

An attempt to elucidate the mechanism of confinement-induced viscosity increase based on the correlation between viscosity and dielectric relaxation spectra

名大(院)・工(学) *内田 恭輔, 名大・工(兼) JST さきがけ(正) 伊藤 伸太郎,
名大・工(正) 福澤 健二, 名大・工(兼) JST ACT-X(正) 東 直輝, 名大・情(正) 張 賀東
Kyosuke Uchida¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma^{1,3}, Hedong Zhang¹
¹Nagoya University, ²JST PRESTO, ³JST ACT-X

1. はじめに

潤滑油がナノメートルオーダの微小すき間(ナノすき間)に閉じ込められると、粘度が数倍から数十倍に増大することや、弾性が発現することが明らかにされた¹⁻³⁾。すなわちナノすき間では液体が固体に近い力学物性をもつことが知られている。このような現象は微小すき間の潤滑設計に基盤的知見として重要である。Granickらはナノ閉じ込めによる固体化は、ガラス化と同様の現象であり、すき間の狭小化は温度の低下と等価であると解釈している^{4,5)}。ただし先行研究においてそれを検証する実験的手法は確立されていない。一方、益子らはバルク状態の潤滑油について、温度の低下に伴って粘度が増加すると、誘電緩和スペクトルが低周波数側にシフトすることを明らかにした⁶⁾。誘電緩和スペクトルは分子内双極子の交流電場に対する追従性を反映しており、低周波数側へのシフトは1分子レベルの運動性の低下を意味している。そこで我々はすき間狭小化による粘性変化と同時に誘電緩和スペクトルの周波数シフトを測定できれば、すき間と温度の等価性について検証できると考えた。そのための実験的手法として、本研究ではナノすき間に閉じ込められた潤滑油の粘性計測と誘電緩和スペクトルの同時計測を試みた。

2. 供試試料

ポリプロピレングリコール(PPG、分子量700, 2000)を試料油として用いた(Fig. 1(a))。PPGは直鎖状の分子で両端にそれぞれ正負の電荷をもつため、分子全体を双極子とみなすことができ、誘電緩和現象が測定できる。バルク状態におけるPPGの誘電緩和スペクトルの測定結果として、分子量700, 2000それぞれの誘電正接($\tan\delta$)の温度依存性をFig. 1(a), Fig. 1(c)に示す。いずれの分子量も温度低下とともにスペクトルが低周波数側にシフトすることが分かる。バルク状態の粘度の温度依存性は回転式粘度計により測定した(データ割愛)。

3. ナノすき間における粘度と誘電緩和スペクトルの同時計測法

ナノすき間における潤滑油のすり粘性を測定するために、ファイバーウオブリング法(FWM)⁷⁾を用いることとした(Fig. 2)。FWMでは、すき間をピエゾステージにより0.1 nmオーダで制御して、0.1~1nNオーダのせん断力が検出できる。Figure 2に示すように先端を直径約200 μm の球形状に加工した光ファイバをピエゾアクチュエータにより正弦加振し、基板上の潤滑油を先端球でしうう動する。その際のプローブ先端の振幅・位相変化を光学的に検出し、プローブ先端と基板間のナノすき間でせん断される潤滑油のすり粘弹性を定量化する。FWMのプローブと基板を導電膜(クロム)でコーティングして両者を電極として用い、ナノすき間の潤滑油に交流電場を印加して、すり粘弹性と誘電緩和スペクトルを測定した。周波数範囲は10 Hz~10⁵ Hzとした。誘電緩和スペクトルの測定では周波数掃引に時間がかかるため、その間にナノメートルオーダのすき間が外乱の影響でドリフトする問題があった。そこで誘電緩和測定の周波数掃引範囲を複数区間に分け、各区間の合間にすき間変化に依存するインピーダンスを検出してフィードバック制御を実施した。各掃引区間を短くすることにより、誘電緩和測定中のすき間のドリフトは5 nm以下に抑制できた。

4. 実験結果と考察

FWMにより測定された分子量が異なるPPGのすり粘性のすき間依存性をFig. 3(a), Fig. 4(a)にそれぞれ示す。いずれの分子量においても、約100 nm以下のナノすき間において、すき間狭小化に伴う粘度増加が確認された。FWMに組み込んだ誘電緩和計測系により、すき間10 nm, 20 nm, 60 nm, 100 nmにおいて $\tan\delta$ を測定した結果をFig. 3(b), 4(b)に示

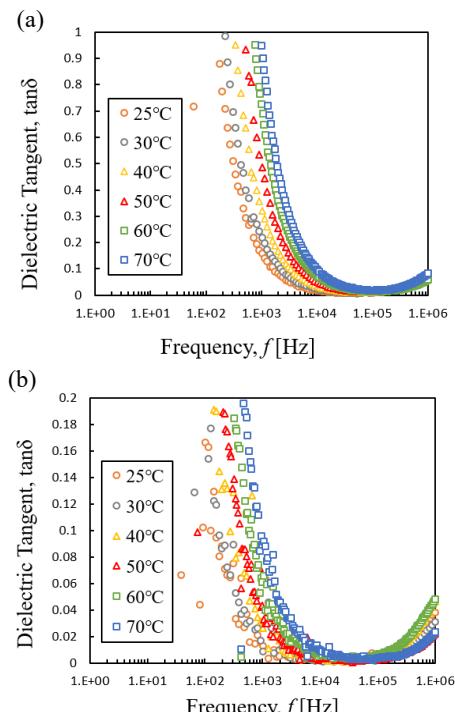


Fig. 1 Temperature dependence of dielectric relaxation spectrum of diol-type PPG with molecular weights of (a) 700, (b) 2000.

す。すき間の狭小化によって誘電緩和スペクトルはほぼ変化しないことが分かる。より詳細にすき間依存性を検証するために、スペクトルの代表点として、 $\tan\delta$ が極小値をとる周波数とすき間の関係を Fig. 3(c), 4(c)に示す。またこれらのグラフ中には、すき間狭小化と温度低下の等価性を仮定して (Fig. 1 に示すスペクトルのシフト量と粘度変化の関係がすき間の狭小においても等価的に成り立つと仮定して), Fig. 3(a), 4(a)に示した粘度増加から、 $\tan\delta$ の極小値のすき間依存性を推定した結果も併せて示す。すき間狭小化と温度が等価であるとすると、推定値が示すように、すき間狭小化に伴って f_{min} は低周波数側にシフトするはずである。これに対して実験値はいずれの分子量においても、すき間狭小化に対してほぼ変化しない結果となった。すなわち 100 nm 以下の粘度増加は、温度上昇による粘度増加とは異なるメカニズムによるものと推察される。例えば流動における分子の集団運動が空間的に制限されることなどが可能性として考えられる。本研究では 10 nm 以下のすき間については未検証である。10 nm 以下では、先行研究でいわれているようなすき間と温度の等価性が成立する可能性がある。

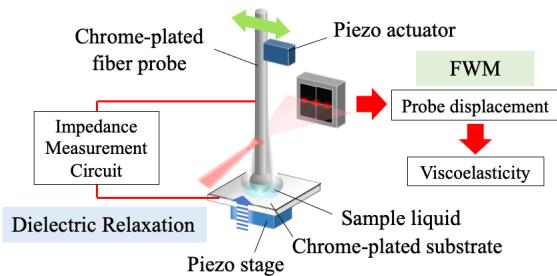


Fig. 2 Schematic of fiber wobbling method equipped with dielectric relaxation measurement setup.

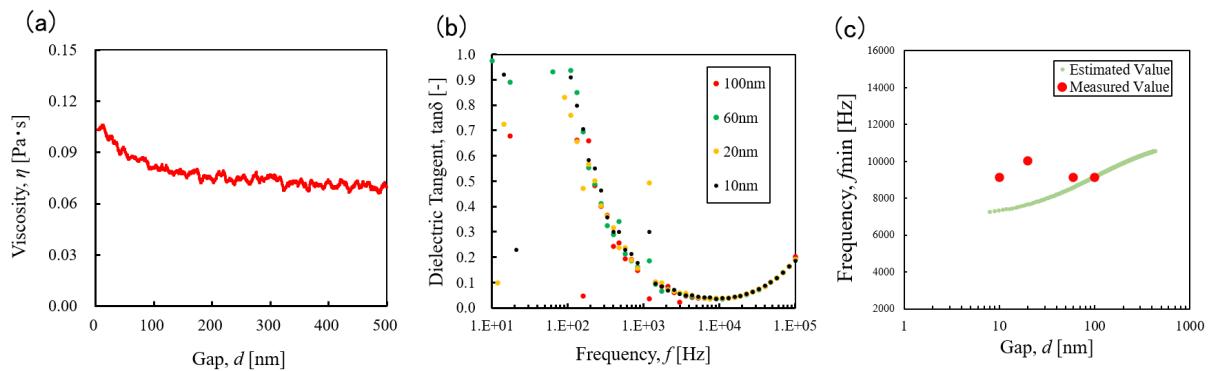


Fig. 3 Gap dependence of viscosity and dielectric relaxation spectrum of diol-type PPG with a molecular weight of 700.

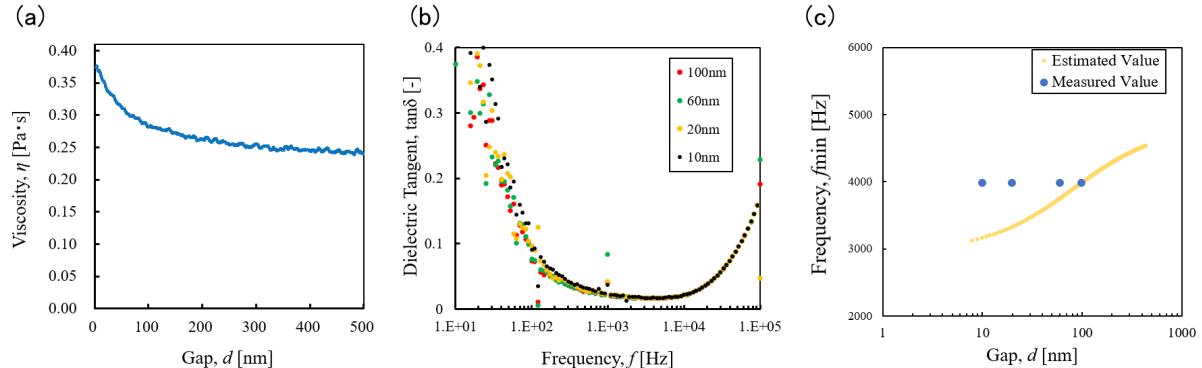


Fig. 4 Gap dependence of viscosity and dielectric relaxation spectrum of diol-type PPG with a molecular weight of 2000.

5. まとめ

本研究ではナノ閉じ込めによる潤滑油の粘度増加のメカニズム解明を目的として、ナノすき間でせん断される潤滑油のすり粘弹性と誘電緩和の同時計測を試みた。100 nm 以下のすき間狭小化による粘度増加と、温度低下による粘度増加は異なるメカニズムに起因することが示唆された。

謝 辞

本研究は JST さきがけ JPMJPR2092, JSPS 科学研究費補助金 20H02056 の支援を受けたものである。

文献

- 1) Granick, S.: Motions and relaxations of confined liquids, *Science*, 253 (1991), pp. 1374-1379.
- 2) J. Klein, E. Kumacheva, *Science*, 269 (1995), pp. 816-819.
- 3) G. Luengo, F. J. Schmitt, R. Hill, J. N. Israelachvili, *Macromolecules*, 30 (1997), pp. 2482-2494.
- 4) A. L. Demirel, S. Granick, *Physical Review Letters*, 77 (1996), pp. 2261-2264.
- 5) S. Yamada, G. Nakamura, Y. Hanada, T. Amiya, *Tribology Letters*, 15(2) (2003), pp. 83-89.
- 6) 益子正文, 鈴木章仁, 花井志生, 岡部平八郎, トライボロジスト, 第 42 卷, 第 4 号 (1997), pp. 286-293.
- 7) S. Itoh, Y. Ohta, K. Fukuzawa, H. Zhang, *Tribology International*, 120 (2018), pp. 210-217.