

リン系摩耗防止剤の吸着特性：エステル基油の化学構造が及ぼす影響

Adsorption of phosphorus-type anti-wear agents:

Effects of chemical structures of ester base stocks

東理大・創域理工（学）*湯浅 大海 ENEOS（正）高木 智宏 ENEOS（正）小野寺 拓
ENEOS（正）設楽 裕治 東理大・創域理工（非）荒川 京介 鳥取大・工（非）赤松 允顕
東理大・創域理工（正）酒井 健一 東理大・創域理工（非）酒井 秀樹

Hiromi Yuasa*, Tomohiro Takaki**, Tasuku Onodera**,
Yuji Shitara**, Kyosuke Arakawa*, Masaaki Akamatsu***,
Kenichi Sakai*, Hideki Sakai*

*Tokyo University of Science, **ENEOS Corporation, ***Tottori University

1. 緒言

冷凍空調機器の圧縮機には摩耗を防ぐため、基油と添加剤から構成される冷凍機油が使用される。基油にはエステル油が、添加剤には摩耗防止剤が広く用いられる。摩耗防止剤は金属表面に潤滑膜を形成することで摩耗を抑制する。リン酸エステルはしゅう動部の酸化鉄との反応性が高く、潤滑膜を形成しやすいため、摩耗防止剤として用いられる。リン系摩耗防止剤の摩擦特性や反応機構については多くの研究例がある¹⁾。一方、潤滑膜形成の初期過程に重要となる吸着特性に関する知見は不足している。そこで著者らは昨年のトライボロジー会議で、分子構造が異なる 6 種類のリン系摩耗防止剤を対象物質に選定し、それらの化学吸着性、極性、およびベンゼン環の存在が吸着特性に影響していることを報告した。さらに、基油の極性も影響し、基油と摩耗防止剤が競争吸着することも示唆された²⁾。このような背景から、本研究ではエステル基油の化学構造や極性がリン系摩耗防止剤の吸着特性に及ぼす影響を検討し、知見の拡充を図った。

2. 方法

基油には Diethyl Sebacate (DES) を用いた。さらに DES とエステル基の数や飽和度の異なる Ethyl Laurate (EL) と Ethyl Oleate (EO) を用いた。リン系摩耗防止剤には Tri-*p*-cresyl Phosphate (TCP) を用いた。これらの化学構造を Fig. 1 に示す。酸化鉄 (Fe_3O_4) に対する吸脱着挙動を、エネルギー散逸値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 25 °C 恒温下で評価した。本研究では初めに溶媒をヘキサンとし、エステル基油自体の吸着性を評価後、リン系摩耗防止剤の吸着挙動を評価した。また、汎用原子レベルシミュレータの MATLANTISTM³⁾を用いて吸着エネルギーを、原子間力顕微鏡 (AFM) によるフォースカーブ測定からも表面状態を評価した。

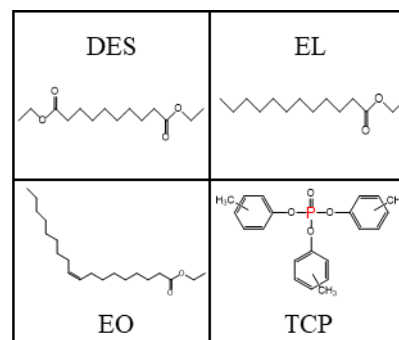


Fig. 1 Chemical structures of the base stocks and TCP.

3. 結果と考察

3.1 エステル基油の吸着性

QCM-D 測定によりエステル基油の吸着性を評価した。初めにヘキサンを流してベースラインとした後、ヘキサンに溶解させたエステル基油溶液 (1 mass%) に置換することで吸着挙動を評価した。その後、再びヘキサンに置換することでエステル基油の脱着挙動も評価した。測定結果を Fig. 2 に示す。エステル基油溶液をフローすると、すべての物質で振動数 ($\Delta F_3/3$) が低下したことから基板表面へのエステル基油の吸着が示唆された。脱着挙動に着目すると、DES と EO は $\Delta F_3/3$ 値がベースラインレベルに戻らず負の値を維持し、基板表面への残存が示唆された。これらの結果から、相対的に高極性なジエステルの DES、および二重結合を有する不飽和脂肪酸の EO の方が、モノエステルで飽和脂肪酸の EL よりも吸着性は高いことが示された。また、エネルギー散逸値 (ΔD_3) に着目すると、DES は他の 2 つよりも大きくなり、より粘性優位な吸着膜 (“やわらかい” 吸着膜) を形成していることが示唆された。

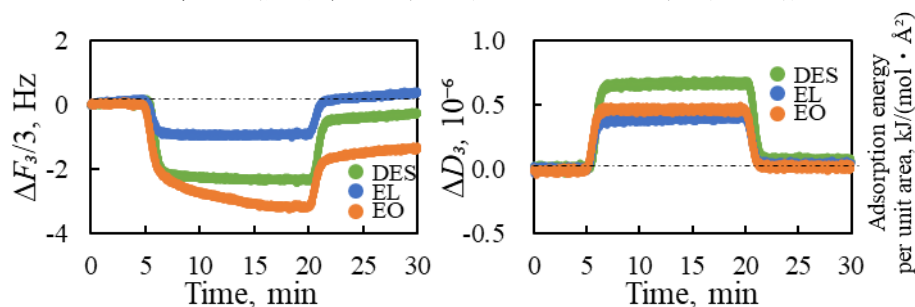


Fig. 2 QCM-D responses measured in *n*-hexane with base stock.

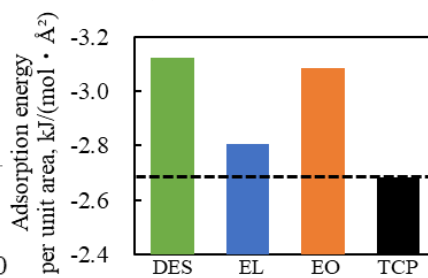


Fig. 3 Adsorption energy for base stocks and TCP.

分子レベルでの考察を深めるため、MATLANTISにより単位面積あたりの吸着エネルギーを算出した (Fig. 3). 吸着エネルギーは負に大きな値になるほど、吸着しやすい (吸着することで安定化されやすい) ことを意味する. DES > EO > EL の順で吸着エネルギーの値は負に大きくなっており, DES や EO の高吸着性が示唆された. さらに, AFM でフォースカーブを測定すると (Fig. 4), DES はその分子長 (約 1.6 nm) よりも遠距離から斥力が検出され始め, 複数の分子が積層して吸着していることが示唆された. 基板に吸着した DES の 1 層目は化学吸着し, その上に存在している層は分子間相互作用により吸着していると推察される.

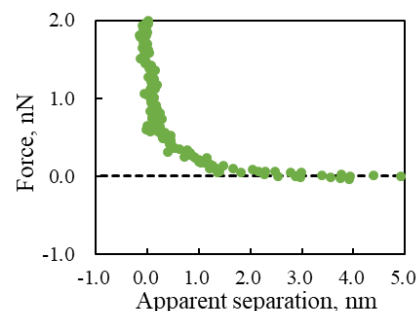


Fig. 4 Normal force-distance data measured in DES.

3.2 エステル基油中におけるリン系摩耗防止剤の吸着挙動

QCM-D 測定により種々のエステル基油中における TCP の吸着挙動を評価した. 初めにエステル基油を流してベースラインとした後, TCP 溶液に置換することで吸着挙動を評価した. また, 再びエステル基油に置換することで TCP の脱着挙動を評価した. 測定結果を Fig. 5 に示す. 脱着時に着目すると, すべての基油中で $\Delta F_3/3$ と ΔD_3 はベースラインレベルに戻り, TCP の脱着が示唆された. TCP よりも各エステル基油の吸着エネルギー (絶対値) は大きくなったため (Fig. 3), エステル基油を下地にして TCP がその上に吸着していると推察される. そのため, TCP は脱着しやすく, 基板表面に残存しなかったと考えられる. 本吸着モデルは今後も, 周波数変調 AFM での解析等を通じて検証していく予定である.

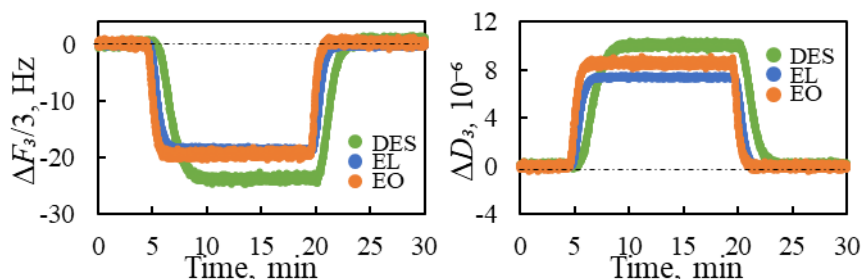


Fig. 5 QCM-D responses measured in base stocks with 0.1 mol/kg TCP.

QCM-D 測定の結果をもとに, 基油中と TCP 溶液中での振動数の差から質量変化を算出できる⁴⁾. また, Kanazawa-Gordon の式^{5,6)}によりバルク溶液の密度と粘度の変化に基づく振動数変化を差し引けば, 吸着に伴う真の質量変化を算出できる. 結果を Fig. 6 に示す. DES と EO を基油に用いると質量変化が正になった一方, 飽和脂肪酸である EL を基油に用いると質量変化が負になった. すでに述べてきたように, エステル基油のみをフローしている時点でエステル基油が酸化鉄の表面に吸着していると考えられる. そこに TCP 溶液がフローされると, 分子間相互作用で吸着しているエステル基油分子に置き代わって TCP が吸着する. すなわち, TCP の吸着だけでなくエステル基油の脱着も起こり, EL の場合は質量変化が負になったと考えられる. EL は吸着性が低いことに加えて, 酸化鉄の表面に密な吸着膜を形成することが報告されており⁷⁾, TCP 1 分子の吸着に対する EL の脱着質量が大きくなったと考えられる. また, DES 中と EO 中での結果を比較すると, DES と EO の吸着エネルギーは同程度であるのにも関わらず (Fig. 3), DES の方が質量変化は正に大きくなった. DES と TCP の親和性が高く, TCP が DES の脱着を強く促すことなく吸着した可能性, あるいは DES の分子間の相互作用が強く, DES の脱着が起こりにくかった可能性などが推察される.

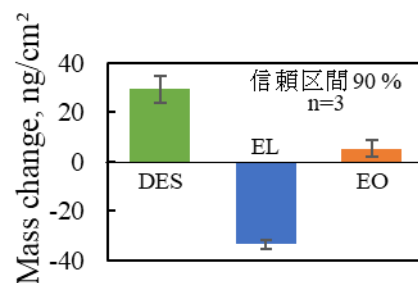


Fig. 6 Mass change in base stocks with 0.1 mol/kg TCP.

以上本研究では, エステル基油中において基油の不飽和結合やエステル基の数の違いが, リン系摩耗防止剤の吸着特性に影響することを実験的かつ計算科学的に示すことができた.

参考文献

- 1) 大森・川村, トライボロジスト, **35**, 188-194 (1990).
- 2) 湯浅・高木・設楽・大沼田・赤松・酒井健・酒井秀, トライボロジー会議 2023 春 予稿集 (2023).
- 3) S. Takamoto, C. Shinagawa, D. Motoki, K. Nakago, W. Li, I. Kurata, T. Watanabe, Y. Yayama, H. Iriguchi, Y. Asano, T. Onodera, T. Ishii, T. Kudo, H. Ono, R. Sawada, R. Ishitani, M. Ong, T. Yamaguchi, T. Kataoka, A. Hayashi, N. Charoenphakdee, T. Ibuka, *Nature Commun.*, **13**, 2991(2022).
- 4) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206-222 (1959).
- 5) K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99-105(1985).
- 6) S. Kelesoglu, S. Volden, M. Kes, J. Sjoblom, *Energy Fuels*, **26**, 5060-5068 (2012).
- 7) M. H. Wood, M. T. Casford, R. Steitz, A. Zarbakhsh, R. J. L. Welbourn, S. M. Clarke, *Langmuir*, **32**, 534-540(2016).