

マイクロ SEIRAS による添加剤界面濃縮のその場観察(第2報)～基油と添加剤の影響～

### *In Situ* Observation of Concentration of Lubricant Additives at Shearing Interface

## by Micro-SEIRAS (Part 2) Effect of Base Oil and Additive

一関高専（正）\*滝渡 幸治 岩手大・工（非）星 靖 出光興産（正）田巻 匡基 岩手大・工（正）七尾 英孝

出光興産（正）上村 秀人 TS ラボ（名誉）森 誠之

Koji Takiwatari\*, Yasushi Hoshi\*\*, Masaki Tamaki\*\*\*, Hidetaka Nanao\*\*, Hideto Kamimura\*\*\*, Shigeyuki Mori\*\*\*\*

\*National Institute of Technology, Ichinoseki College, \*\*Iwate University, \*\*\*Idemitsu Kosan Co., Ltd., \*\*\*\*TS laboratory

## 1. はじめに

潤滑特性は相対運動を伴う界面の潤滑膜構造に依存することから、潤滑膜構造を直接捉えるために各種分光分析<sup>1)</sup>を用いた潤滑膜のその場観察が行われている。筆者らは、赤外分光法をその場観察に適用し潤滑膜の成分と構造を捉えてきた<sup>2)</sup>。しかし赤外分光法は感度が低いため、境界膜を形成する添加剤をナノオーダーで捉えることが困難であった。そこで現在、表面増感赤外分光法(SEIRAS, Surface Enhanced Infra-Red Absorption Spectroscopy)<sup>3)</sup>を潤滑界面近傍における添加剤のその場観察に適用し、解析を試みている。SEIRASでは界面から10 nm程度の領域における分子振動を励起することで赤外光吸収が増強されることを利用し、潤滑界面近傍における添加剤を高感度でその場観察することを可能にした。第1報では、0.1 mass%の濃度で調製したオレイン酸添加油について、せん断中にオレイン酸が界面に濃縮することを報告した。

添加剤の潤滑特性は基油の性質に依存することが知られており、基油の粘度の他に添加剤の溶解性が重要となる。基油は添加剤を潤滑部に供給するキャリアとしての役割があることから、添加剤の溶解性が高いほうが望ましい。しかし、添加剤由来の境界膜の形成に対しては溶解性が低い方が望ましいという報告がある。摩擦調整剤のように添加剤が境界膜を形成する場合は溶解性が重要な因子となり、溶解性は基油や添加剤の分子構造に依存することから、添加剤の界面濃縮に対する基油と添加剤の影響を明らかにする必要がある。

本研究では第 1 報に続いて、オレイン酸の界面濃縮に対する基油の影響と共に、分子構造の異なる添加剤の界面濃縮について明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

基油に、無極性のポリ- $\alpha$ -オレフィン(PAO)と鉱油(150N)および極性のポリプロピレングリコール(PPG400 と PPG1000)を用いた。25 °Cにおける粘度はそれぞれ 75 cP, 54 cP, 68 cP, 146 cP である。添加剤には、オレイン酸(OA)とモノオレイン酸グリセリル(GMO), オレオイルサルコシン(OS)を用いた(Fig. 1)。添加剤濃度を 0.1 mass%として、試験油を調製した。

装置は、顕微 FTIR のカセグレイン鏡の下にシリコン製半球プリズムと高炭素クロム鋼 (SUJ2) 製のボールを設置している (Fig. 2). 半球プリズムの平面に厚さ 12 nm の金を蒸着することで SEIRAS 測定を可能とし、観察中心をボールの頂点とした。観察中心を合わせる際はプリズムにボールを 1 N で接触させて位置合わせを行った。金の蒸着膜の強度が低いため、油膜厚さを 200  $\mu\text{m}$  に固定して、ボールを 0.1 m/s で回転させることで潤滑膜にせん断を加えた。また、基油の入れ替え試験では、所定の時間せん断試験を行ってから、ボールの回転を止めて試料油をオイルバスから排出した後、新しい基油を注入して再度ボールを回転させてせん断を加えた。

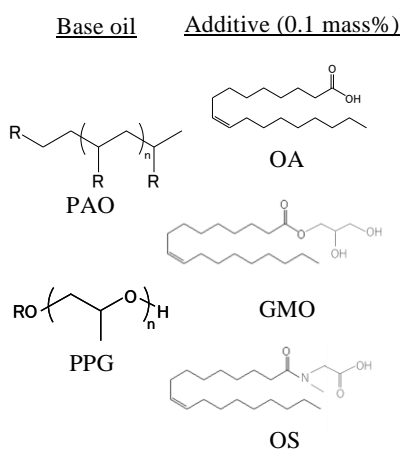


Fig. 1 Molecular structure  
of base oils and additives

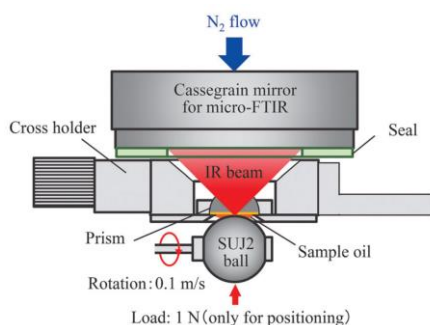


Fig. 2 Schematic model of apparatus  
for micro-SEIRAS  
with a rotating steel ball

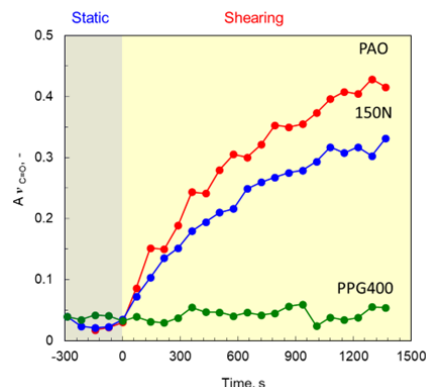


Fig. 3 Effect of base oils on increase in C=O intensity under static and shearing conditions

### 3. 結果と考察

前報のとおりオレイン酸を添加剤として基油にPAOを用いると、せん断を加えたときにオレイン酸由来のC=O伸縮振動のピーク強度が増加し、界面におけるオレイン酸濃縮膜の形成が確認された。一方、基油にPPG400を用いると、せん断を加えてもC=O伸縮振動のピーク強度の増加が見られず、基油による違いが見られた(Fig. 3)。PAOは無極性であることから、オレイン酸はPAOとの相互作用が弱く、プリズム表面と相互作用をして界面に濃縮膜が形成されたと考えられる。しかし、PPG400は極性であることから、オレイン酸とPPG400との相互作用が強く溶解性が高いために、界面濃縮が観察されなかったと考えられる。次にオレイン酸とPAOからなる試料油を用いてせん断によるオレイン酸の界面濃縮を確認した後、基油を極性のPPG400に入れ替えてせん断を加えたところ、オレイン酸濃縮膜由来のC=O伸縮振動のピーク強度が減少した(Fig. 4(a))。濃縮膜を形成するオレイン酸が極性のPPG400に溶解して、濃縮膜が崩壊することが分かった。また、界面における基油の入れ替えも起こることがスペクトルから明らかとなった。無極性のPAOに入れ替えた場合でもC=O伸縮振動のピーク強度の減少が確認されたが、PPG400に入れ替えたときに比べて減少の程度が小さく基油の極性の違いが明瞭であった(Fig. 4(b))。また、スペクトルのC=O伸縮振動のピークから、高波数側に見られるオレイン酸単量体由来のピークと、低波数側に見られるオレイン酸二量体由来のピークが確認できる(Fig. 5)。基油に入れ替えてせん断を加えたときのピーク形状の変化を確認したところ、二量体由来のピーク強度の減少が顕著で、単量体由来のピーク強度の減少は小さくなった。すなわち単量体は界面へ強く吸着しているが、二量体は単量体に比べて強く吸着していないため、基油に溶解して濃縮膜の崩壊が起こったと考えられる。

次に、界面濃縮に対する添加剤の影響を確認した。基油にPAOを用いたとき、GMOとOSの界面濃縮が確認された。特にOS由来のピークの強度はせん断前から強く、せん断を加えることでさらにピーク強度が増加した。一方、基油にPPG1000を用いるとGMOとOSは共に界面濃縮が確認されず、基油の影響が見られた。さらに、界面濃縮を確認した後に基油をPPG1000に入れ替えてせん断を加えると、濃縮膜の崩壊が見られた(Fig. 6)。

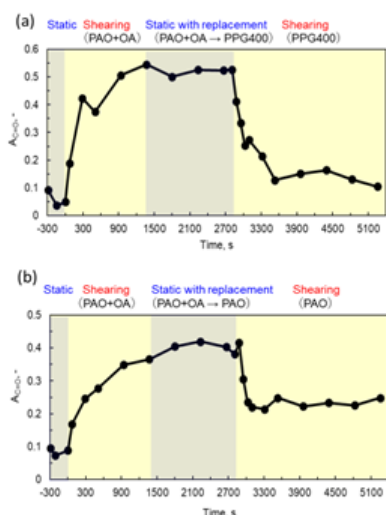


Fig.4 Effect of replacement with base oil on the intensity of C=O stretching vibration  
(a) OA/PAO ⇒ PPG400  
(b) OA/PAO ⇒ PAO

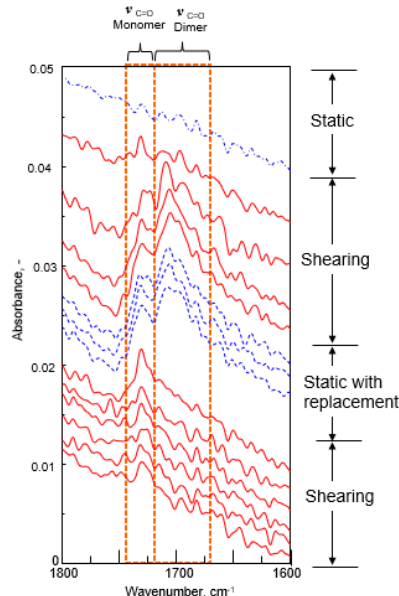


Fig.5 Enlarged spectra of C=O stretching vibration  
(OA/PAO ⇒ PPG400)

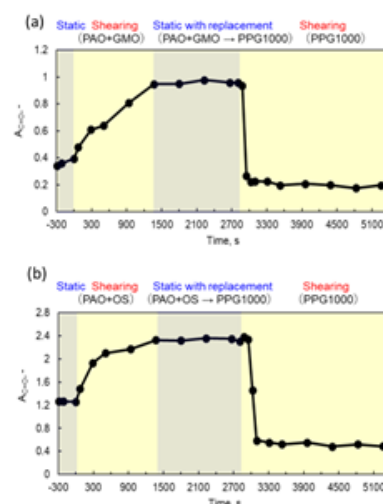


Fig.6 Effect of replacement with base oil on the intensity of C=O stretching vibration  
(a) GMO/PAO ⇒ PPG1000  
(b) OS/PAO ⇒ PPG1000

### 4. まとめ

マイクロ SEIRAS 法を用い、せん断による添加剤の界面濃縮をその場観察し、基油と添加剤の影響を直接捉えることができた。添加剤の界面濃縮が基油の極性に依存し、無極性の基油では添加剤濃縮膜が形成しやすいことが明らかとなった。またカルボキシル基を持つ GMO や OS は、せん断による界面濃縮が明瞭に観察された。また、オレイン酸濃縮膜に関する基油の入れ替え試験から、オレイン酸単量体に比べて二量体の方が脱離しやすく、単量体が界面に濃縮されやすいことが分かった。すなわち、添加剤と基油との相互作用に依存してせん断による界面濃縮が制御されることが明らかとなった。

### 文献

- 1) (社)日本トライボロジー学会編：トライボロジーハンドブック，養賢堂(2001) 392.
- 2) M. Dienwiebel & M. -I. D. B. Bouchet : Advanced Analytical Methods in Tribology, Springer (2018) 215.
- 3) M. Osawa & M. Ikeda : Surface-Enhanced Infrared Absorption of p-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms, J. Phys. Chem., 95 (1991) 9914.
- 4) 田巻・星・七尾・滝渡・上村・森：マイクロ SEIRAS によるオレイン酸界面濃縮のその場観察，トライボロジスト，68，7 (2023) 483.