

物理吸着系摩擦調整剤の摩擦低減メカニズムに関する検討
(第3報：中性子準弾性散乱によるモデル基油分子のダイナミクス)
 Study on Friction Reduction Mechanism of Physisorption Friction Modifiers
 -Part 3: Dynamics of a model base oil via quasielastic neutron scattering

CROSS (正) *富永 大輝 京大 (正) 平山 朋子 京大 (正) 山下 直輝

Taiki Tominaga *, Tomoko Hirayama**, Naoki Yamashita**

*CROSS, **Kyoto University

1. 緒言

潤滑油は、機械の摺動部における耐摩耗性向上や、摩擦低減にとって重要な役割を果たし、機械システムの耐久性向上や資源・エネルギー問題の解決などに資する重要な機械要素である。潤滑油は、主に基油と添加剤で構成されている。添加剤には、潤滑特性の向上の観点において、広い滑り速度域における摩擦低減効果が期待される。添加剤に脂肪酸を用いると、基板表面にブリッジ鎖を導入でき、これに起因して摩擦係数を低減させることができる (Hardy のモデル¹) ことが知られているが、その分子論メカニズムは十分に解明されていない。

炭素数が十数個から数十個程度 (長さが数ナノメートルから数十ナノメートル程度) のモデル分子が潤滑油研究として使われる。基油にはヘキサデカンなどの非極性分子、直鎖状アルキル鎖を有する物質が、添加剤にはステアリン酸などの極性部位を持つ脂肪酸系物質が潤滑油全体に対して数%以下の量が用いられる。これら小さい分子が、マクロ摩擦特性に大きな効果を発現する。分子サイズスケールでモデル化し、トライボロジー現象を理解しようとする micro-tribology 研究が多数行われている^{2,3}。Gong らの水溶性の合成高分子を 3 次元網目に構築したハイドロゲルの摩擦研究系では、生体模倣系を想定して、ハイドロゲルの網目サイズである数ナノメートル程度の空間スケールでモデルを立てて、マクロ測定で得られるデータから表面・界面の摩擦特性を議論している⁴。

本研究では、ダイナミクス情報は、非干渉性散乱による中性子準弾性散乱 (QuasiElastic Neutron Scattering, QENS) を用いて、滑り運動をさせない静的な状態における潤滑油の基油分子のダイナミクス情報から、分子の相互作用情報を取得する。この手法では、サブナノ～ナノメートル、ピコ秒スケールの時空間情報を観測できる。は、非干渉性散乱面積が大きい水素 H の運動性が他の原子に比べて有為に取得でき、また、水素を重水素 (D) 化するラベリングによって、系中の観たい部分のダイナミクス情報だけを取得という長所を有している。本系では、基油にヘキサデカン (HEX)、添加剤には重水素標識されたステアリン酸 (SA) を用いて潤滑油中の基油のダイナミクス情報だけを抽出した。

2. 実験方法

3 種類の試料、HEX のみ、HEX に重水素化脂肪酸 deuterated stearic acid (dSA) を混ぜた HEX 溶液 (HEX + dSA)、アルミ箔表面に dSA を LB 膜化した表面に HEX を塗布したもの (HEX + dSA-LB) を用意した。HEX 分子の SA 分子に対するモノマー比 $n_{\text{HEX}} / n_{\text{SA}}$ は、HEX + dSA、HEX + dSA-LB の場合、 $n_{\text{HEX}} / n_{\text{SA}} \sim 1000$, $n_{\text{HEX}} / n_{\text{SA}} \sim 30000$ とした。試料が円筒形状となるようにアルミ製試料セルにセットし、27°Cで QENS 実験を行った。QENS 実験は、J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置されている逆転配置型飛行時間型分光器 (BL02, DNA)^{5,6,7} を用い、アナライザーが Si111 でエネルギー分解能 12 μeV の測定条件で行った。この条件で得られる測定時空間スケールは、およそ 0.3–5 nm、数 ps–数十 ps で微小空間における比較的速いダイナミクス情報が得られる。

3. 実験結果と考察

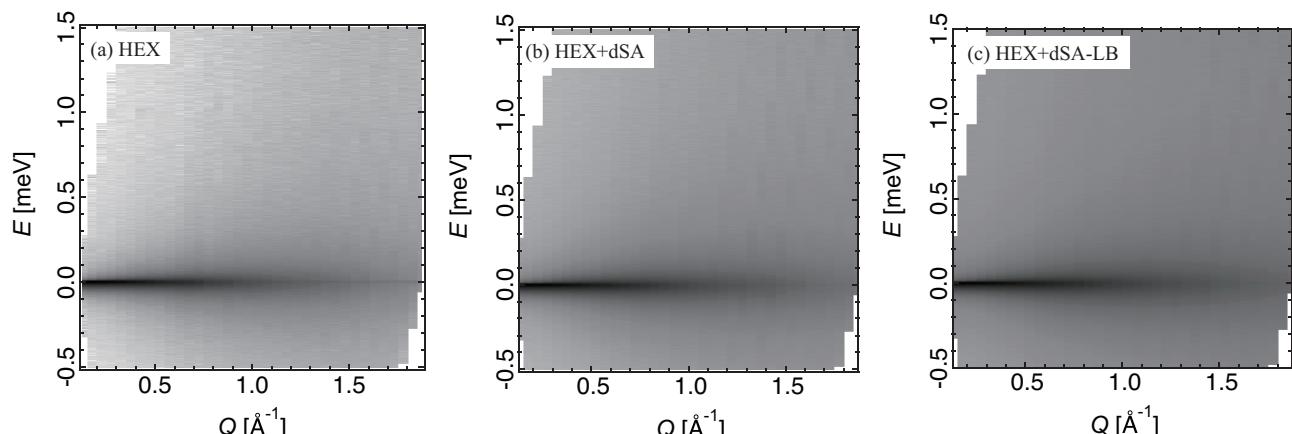


Fig. 1 Scattering profiles by QENS (intensity scale is linear), (a) HEX only, (b) HEX + dSA, and (c) HEX + dSA-LB

各試料における QENS 散乱プロファイルは Fig. 1 に示す通りだった。入射中性子と散乱中性子との間のエネルギーの差 E がない、 $E \sim 0$ は動かない弾性散乱成分（正確には、測定条件に起因して、測定可能レンジよりも遅いものは動かないもの、として扱われる。）、 $|E|$ が大きくなるほど速い運動する準弾性散乱成分が物質内に存在していることを示している。散乱ベクトル Q は長さの逆数で、値が大きいほど小さい空間スケールの情報を示す。Fig. 1 から、HEX は、SA が添加されることで、大きいエネルギー領域まで散乱し、LB 化した SA 上では更に広いエネルギー領域に散乱していることが判った。従って HEX の運動性は、SA を添加すると上昇し、LB 化させた SA 上では一段と上昇することが判った。LB 化した SA の HEX に対する量は、単純に HEX に SA を混ぜた系における SA の量に比べておよそ 1/30 と少ないため、SA を混ぜるだけでなく、SA の LB 化が HEX の運動性の向上に大きく寄与していると考えられる。

タンパク質溶液中のタンパク質の運動の解析^{8,9}などしばしば用いられるモデルを適用し、本系における動的構造因子 ($S(Q, E)$) を解析した（式(1)）。

$$S(Q, E) = [A_0(Q)\delta(Q, E) + \{1 - A_0(Q)\}L_{Local}(\Gamma, E)] \otimes L_{Global}(\Gamma, E) \otimes R(Q, E) + Bg(Q) \quad (1)$$

ここで、 A_0 、 δ 、 L 、 Γ 、 R 、 Bg は弾性非干渉性構造因子、デルタ関数、ローレンツ関数、ローレンツ関数の半値半幅、装置分解能関数、装置バックグラウンドである。このモデルでは、HEX の重心運動（回転や拡散など）を Global mode、分子内の局所的な運動を Local mode として考える。 Γ の Q^2 依存性を整理すると、Global mode は、僅かな量の SA の添加によって運動性は、僅かに増加する一方で、Local mode は、SA の添加により運動性が大きく増加した。Global mode については、単純拡散運動 ($\Gamma = D_{Global}Q^2$)、Local mode については Jump Diffusion Model ($\Gamma = D_{Local}Q^2 / (1 + D_{Local}Q^2 \tau_{Local})$) を適用して、Fitting で得られた Global mode、Local mode の拡散係数 D_{Global} 、 D_{Local} 、Local mode における滞在時間 τ_{Local} を整理すると、SA 添加による変化は、 D_{Global} よりも D_{Local} の方が大きく、 τ_{Local} が 1 番大きかった。HEX + dSA-LB における SA の量は、HEX + dSA よりも少ないにも関わらず、 D_{Local} は 2 倍以上、 τ_{Local} は約 2 倍も増加した。

Gong らのモデル⁴では、動摩擦力は摩擦基盤に吸着した高分子鎖の弾性力、界面に形成された流体潤滑層の流体抵抗力が速度に依存して増加する摩擦力として発現すると考える。実際の局所界面では、分子は熱搖らぎしており、分子内・分子同士で疎水性相互作用や水素結合やイオン結合などによる構造形成が可能である。この構造形成速度が滑り速度よりも大きくなるような低速度下では、これら構造体の破壊に起因した力が動摩擦力に混在しうる。QENS 実験で得られるダイナミクス情報は、マクロ界面に相対運動が無い（すなわち静止）条件ではもちろん、動摩擦力の低減効果を考える上でも有用である。非常に僅かな塩を水に添加する単純な系でも、塩の種類により水素結合やイオンなどに起因した構造形成が促進される場合/抑制する場合があることが知られる。結晶性分子の HEX の系では極性基を有する、似て非なる物質 SA が僅かに添加されることによる、HEX 全体の運動性向上効果があることが判った（Fig. 2）。

4. 結言

中性子準弾性散乱法を用いて、モデル基油分子 HEX の運動性を評価した。HEX 分子のローカルな運動性は、僅かに添加された SA によって、大きく向上し、LB 化された SA 近傍の HEX では飛躍的に向上した。HEX や SA は結晶性の分子で、SA はアルキル鎖末端にカルボニル基を有している。SA の添加は HEX 分子同士のもつ、構造形成能を抑制し、HEX 分子の運動を向上させていることが示唆される。

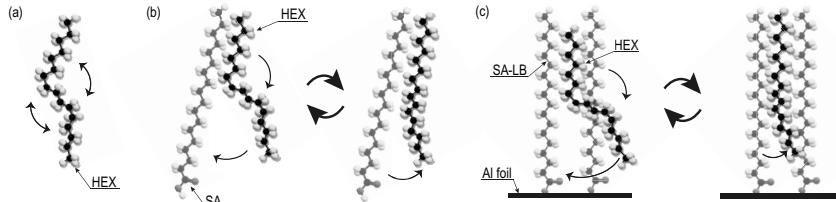


Fig. 2 Schematic of (a)HEX, (b) HEX + dSA, and (c)HEX + dSA-LB

文献

- 1) E. K. Rideal Ed.: Collected Scientific Papers of Sir William Bate Hardy, Cambridge University Press (2015).
- 2) T. Hirayama, R. Kawamura, K. Fujino, T. Matsuoka, H. Komiya & H. Onishi: Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Fatty Acid by Means of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 33, 40 (2017) 10492.
- 3) H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita, T. Okano, J. Xu, N. Sato & M. Yamada: Tribological Performance of a Surfactant Derived from Its Structure of Molecular Aggregates in Water, *Tribology International*, 188 (2023) 108881.
- 4) J-P. Gong & Y. Osada: Gel friction: A model based on surface repulsion and adsorption, *Journal of Chemical physics*, 109, 18 (1998) 8062.
- 5) K. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima & M. Arai: The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF, J-PARC, JPS Conference Proceedings, 8 (2015) 036022.
- 6) Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Tominaga, T. Yamada, H. Tamatsukuri, H. Nakagawa & K. Ohuchi: Recent Progress on DNA ToF Backscattering Spectrometer in MLF, J-PARC, EPJ Web of Conferences 272 (2022) 02002.
- 7) T. Tominaga, M. Kobayashi, T. Yamada, M. Matsuura, Y. Kawakita & S. Kasai: Position-Encoded Automatic Cell Elevator for BL02, J-PARC MLF JPS Conference Proceedings, 33 (2021) 011095.
- 8) J. Fitter, T. Gutberlet & J. Katsaras: Neutron Scattering in Biology Springer (2006).
- 9) M. Grimaldo, F. Roosen-Runge, F. Zhang, F. Schreiber & T. Seydel: Dynamics of proteins in solution, *Quarterly Reviews of Biophysics*, 52 (2019) e7.