

ラジカルトラップ後のフラーレン反応物のトライボロジー特性

Tribological Properties of Fullerene Reactants after Radical Trapping

福井大・院（学）*高崎 大暉 福井大・工（正）本田 知己 福井大・工（正）今 智彦

Daiki Takasaki*, Tomomi Honda*, Tomohiko Kon*

*University of Fukui

1. 緒言

近年の環境問題への関心の高まりを背景に、分子構造にリン、硫黄、亜鉛を含む ZnDTP の使用が敬遠されている。そのため、ZnDTP に代わる新たな多機能添加剤の開発が求められており、フラーレンが注目されている。実際に、潤滑油中のフラーレンは摩擦摩耗低減添加剤として優れた性能を有する¹⁾ことに加えて、酸化防止剤としての潜在能力も有する²⁾ことが報告されている。一方で、フラーレンの酸化防止効果に関する研究は、その能力の有無のみ言及しており、一分子当たりの反応量や反応に伴う変化、反応物の摩擦摩耗特性などの作用メカニズムに関する研究はなされていない。そこで、著者らは ZnDTP に代わる新たな多機能添加剤の開発を目指して、潤滑油中フラーレンのラジカルトラップメカニズムの解明に取り組んでいる。一例として、フラーレンが油中で約 5 個のラジカルをトラップできることを明らかにし、それは既存の潤滑油酸化防止剤以上の能力であることを示した³⁾。しかしながら、フラーレン反応物の摩擦摩耗特性の評価には至っていない。フラーレンを多機能添加剤として実環境で使用することを想定すると、ラジカルトラップ後のフラーレン反応物の摩擦摩耗特性を評価することが重要である。

そこで本報では、フラーレンとラジカルを反応させた試料油を用いて、ラジカルトラップ後のフラーレン反応物のトライボロジー特性について評価し、フラーレン反応物の摩擦摩耗機構を考察した。

2. 摩擦摩耗試験の方法及び供試材料

摩擦摩耗試験には往復動摩擦摩耗試験機 (SHINTO Scientific Co.: 表面性試験機 トライボステーション Type-32) を用いた。本試験機は一定速度で左右に往復運動するステージに治具を用いてプレート試験片を固定し、相手材となるボール試験片を押付けて往復すべり摩擦させる方式である。荷重はボール試験片が固定されたアーム上に分銅を置くことでプレート試験片に負荷される。プレート試験片上にフラーレン添加油を約 0.5 mL 滴下し、潤滑下で試験を行った。試験条件はすべり速度 2400 mm/min、すべり距離 20 mm、荷重 1.0 N、往復回数 1000 回とした。試験環境は室温 (20±3 °C) かつ相対湿度 50 %以下に制御した。プレート試験片には表面が鏡面加工 ($Ra = 0.02 \mu\text{m}$) された大きさ 30 mm×60 mm、厚さ 3 mm の SUJ2 軸受鋼を、ボール試験片には直径 10 mm の SUJ2 軸受鋼を用いた。試料油には、PAO4 (ExxonMobil Chemical Co.: Spectra Syn 4) (動粘度 : $18.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ @40 °C, 粘度指数 : 126) を基油とし、そこにフラーレン (Frontier Carbon Co.: nanom purple) を 0.1 wt% 添加したものを使用した。本報では無添加油を Oil NA、フラーレン添加油を Oil C₆₀ と呼称する。

3. アゾ重合開始剤反応油を用いた往復動摩擦摩耗試験

3.1 試料油の作製

フラーレン反応物のトライボロジー特性を評価するため、油中でラジカルを発生させてフラーレンと反応させる必要がある。本研究では油中でラジカルを生成させるためにアゾ重合開始剤を用いた。フラーレン反応物の合成の手順を概説する。バイアル瓶に Oil C₆₀ を 50 g 用意し、そこに溶解しているフラーレンの 30 倍の mol 量となるようにアゾ重合開始剤 (富士フィルム和光純薬株式会社 : V-65) を精密化学天秤で定量した。反応前に Oil C₆₀ 中の溶存酸素を除去するために、窒素ガスを 5 L/min で 20 分間通気させた。その後、Oil C₆₀ 中に定量した V-65 を処方し窒素ガスを通気しながら加熱攪拌して反応させた。試験条件は、加熱温度 60 °C、攪拌速度 400 rpm とした。合成後の試料油の外観を Fig. 1 に示す。V-65 のみを処方した試料油 (Oil V-65 と呼称) では変色が観察されない一方で、V-65 とフラーレンを混合添加した試料油 (Oil C₆₀+V-65 と呼称) では顕著な変色が観察された。以上の結果より、Oil C₆₀+V-65 の変色はフラーレン反応物由来であると推察される。

Sample ID	Oil V-65			
Reaction time, hour	0	1	3	15
Appearance				
Sample ID	Oil C ₆₀ +V-65			
Reaction time, hour	0	1	3	15
Appearance				

Fig. 1 Appearance of sample oils

3.2 フラーレン反応物の単利抽出

15時間加熱した Oil C₆₀+V-65 中からフラーレン反応物を単離抽出するためにシリカゲルを担体とした固相抽出を行った。分離抽出の過程を Fig. 2 に示す。初めにヘキサンを通し、シリカゲルを活性化させる。その後、試料油とヘキサンを混合してシリカゲルが充填されたカラムに通し液面が乾燥しないように適宜、展開溶媒を通して分離抽出した。展開溶媒は極性が異なる溶媒(ヘキサン、トルエン、メタノール)を用いた。初めのヘキサンでは基油成分および未反応のフラーレンを抽出することを目的とした。次に通したトルエンは主に V-65 を抽出する役割であり、十分通すことでカラムに V-65 が残らないように抽出した (Fractions A)。最後に通したメタノールはフラーレン反応物の抽出を目的とした。付加基が修飾されたフラーレンは極性が高くなるため⁴⁾、極性溶媒で抽出できると考えられる。そこで、極性が高いことに加えて V-65 が溶解しづらいメタノールを用いた。メタノールを通した際に抽出された薄い茶色の成分を Fractions B、最後に回収された濃い茶色の成分を Fractions C とし、Fractions C をフラーレン反応物のみが溶解した成分と解釈して潤滑油中へ添加した。一方、抽出成分を潤滑油に添加するためには展開溶媒を完全に揮発させる必要がある。そこで、本試験では窒素フロー法により展開溶媒を揮発させて粉体を得た後に、精密化学天秤で定量し PAO4 中に濃度が 0.1 wt%となるように添加した (Oil Fractions C と呼称)。

3.3 紫外可視分光光度計 (UV-Vis: Ultraviolet Visible Spectrophotometer) による分析

フラーレン反応物について考察するために UV-Vis (株式会社日立ハイテクサイエンス: U-4100) を用いて分析を行った。分析結果を Fig. 3 に示す。Oil Fractions C では、未反応のフラーレンに起因する 327 nm のピークが消失した。これより、Oil Fractions C にはフラーレンと V-65 由来のラジカルの反応物が溶解していると判断できる。

3.4 往復動摩擦摩耗試験

Oil Fractions C の往復動摩擦摩耗試験を行った際の往復回数に伴う動摩擦係数の変化を Fig. 4 に、レーザ顕微鏡によるポールおよびプレート試験片の摩耗面を Fig. 5 に示す。比較として未酸化の Oil NA, Oil C₆₀ および Oil V-65 の結果も併記する。なお、全ての試料油は添加物の濃度が 0.1 wt%となるように調製した。Oil Fractions C では Oil NA および Oil V-65 と比較すると摩擦係数が低減することが明らかになった。また、摩耗こん幅を比較すると、Oil Fractions C では顕著に摩耗こん幅が減少した。本試験では、添加量を重量で調整しているため、未反応のフラーレンの方が油中での粒子数は多くなる。しかしながら、フラーレン反応物の方が低摩耗となった。以上の結果より、フラーレン反応物が低摩擦摩耗発現に寄与することが明らかになった。

4. フラーレン反応物の観察

本試験により、ラジカルトラップ後のフラーレン反応物が低摩擦摩耗発現に寄与することが明らかになった。そこで、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission-Scanning Electron Microscope) を用いて油中に近い状態でのフラーレン反応物について観察し、低摩擦摩耗発現機構を考察した。本試験では、油中の状態に近い溶媒での観察を実現するために、Rohrschneider の極性パラメータ P' に注目した。これは、

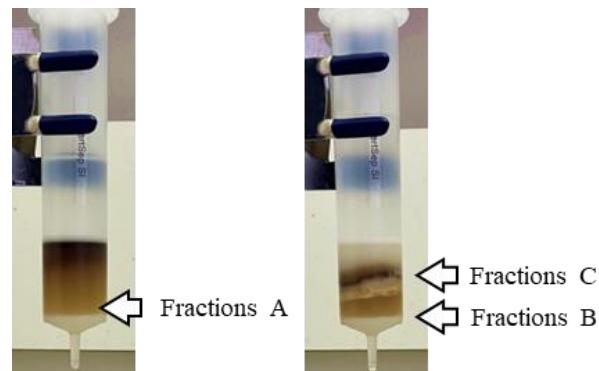


Fig. 2 Extraction process of sample oil

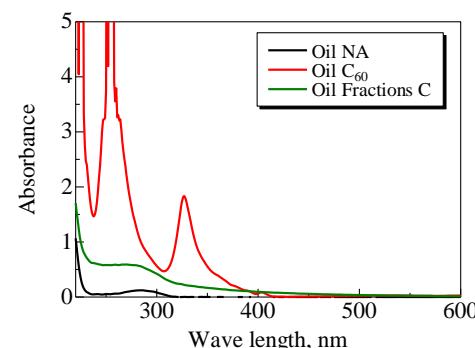


Fig. 3 UV spectra of sample oils from 220 to 600 nm

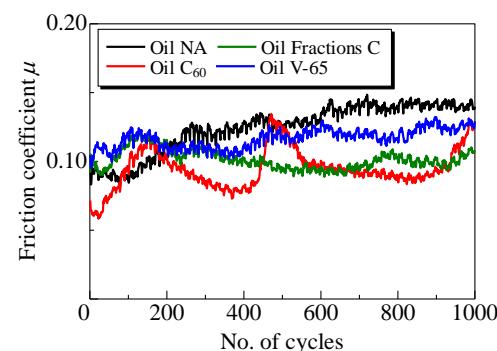


Fig. 4 Variation of friction coefficient with test time

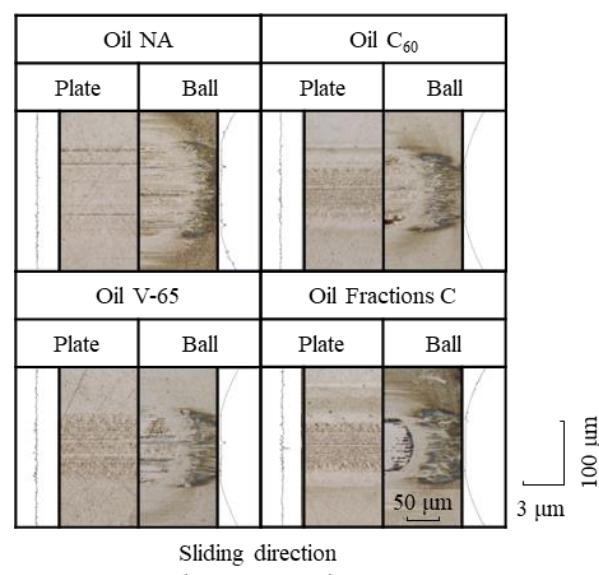


Fig. 5 Worn surface images of ball and plate specimens

プロトン供与性、プロトン受容性および双極子の寄与が含まれたパラメータであり、無極性溶媒の P' はヘキサンの 0.1 からジクロロメタンの 3.1 である。本試験で使用している PAO4 は無極性溶媒であることから無極性溶媒内で P' を変化させることで、油中の存在状態を考察できると考えた。そこで、本試験では $P' = 0.1, 1.0, 2.0, 2.8$ の溶媒中にフラーレン反応物を処方し、それをシリコンウエハ上に滴下し室温で十分放置して溶媒を完全に揮発させた後に FE-SEM (SII ナノテクノロジー株式会社: Zeiss ULTRA plus) で観察した。観察結果を Fig. 6 に示す。 P' の変化にかかわらず構造体の形成が観察された。一方、 P' の変化に伴って構造体の形状に大きな違いが生じた。 $P' = 0.1$ (ヘキサン) では、表面に凹凸がある構造体が観察された。本試験で処方したフラーレン反応物はカラム抽出においてヘキサンでは溶出しなかったことから、ヘキサン中では溶解せずに分散していたと考察できる。したがって、表面に凹凸がある構造体の形状は溶液中で分散している状態を示していると考えられる。 $P' = 1.0$ および $P' = 2.0$ では、 $P' = 0.1$ で観察された凹凸を持った構造体と滑らかな面を持った構造体の両方が形成され、 P' が増加すると滑らかな面を持った構造体が多く観察された。 $P' = 2.8$ では、凹凸を持った構造体はほとんど観察されず、黒く写る部分が多く、その面も滑らかであった。この観察結果を色の濃淡で評価すると一様な面が何層にもわたって積層していることがわかる。このことから、 $P' = 2.8$ では溶解していると考えられる。したがって、 $P' = 2.0$ 以下で観察された凹凸構造は液中で分散した状態を示しており、 $P' = 2.8$ で観察された表面に凹凸がなく滑らかな面を持った構造体は溶液中で溶解している状態を示していると考察した。

5. フラーレン反応物の低摩擦摩耗発現機構

フラーレンは表面に付加基を修飾することで様々な性質を示す。実際に、フラーレンの溶解性が低い水、シリコン油、フッ素油、イオン液体にはフラーレンに適切な官能基を修飾することで可溶化できる。本試験において、フラーレンには表面に油溶性であるラジカルがトラップされている。つまり、フラーレン反応物は油溶性を示し、無極性溶媒である油中で溶解していると考えられる。したがって、フラーレンは無極性溶媒中で完全に溶解した $P' = 2.8$ のような層状の構造体を油中で形成しており、それが金属二面間で低せん断層を形成することで直接接触を抑制して低摩擦摩耗発現に寄与したと推察される。現時点で推定しているフラーレン反応物の低摩擦摩耗発現機構を Fig. 7 に示す。

6. 結言

ラジカルトラップ後のフラーレン反応物のトライボロジー特性を評価するために、アゾ重合開始剤と反応させた試料油を用いて往復動摩擦摩耗試験を行った。その結果、以下の結論を得た。

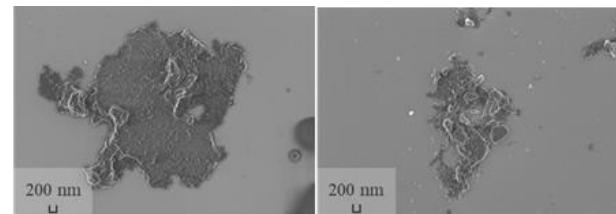
- (1) フラーレンとアゾ重合開始剤を反応させたフラーレン反応物が低摩擦摩耗発現に寄与することを明らかにした。
- (2) フラーレンはラジカルトラップ後に油中で FE-SEM により観察された層状の構造体を形成し、それが金属二面間で低せん断層を形成することで低摩擦摩耗発現に寄与したと考察した。

謝辞

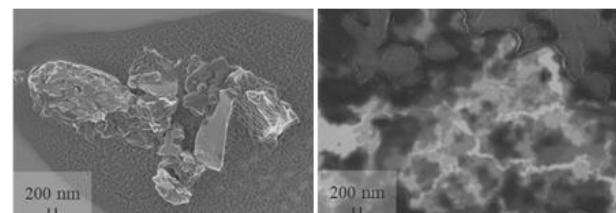
本研究を遂行するにあたり、株式会社レゾナック・ホールディングスよりフラーレン添加油を提供していただいた。ここに記し、感謝の意を表する。

文献

- 1) J. Lee, S. Cho, Y. Hwang, C. Lee & S. H. Kim: Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additives, *Tribology Letters*, 28 (2007) 203–208.
- 2) 八木・本田：フラーレンのラジカルトラップ効果による潤滑油自動酸化反応の抑制、*トライボロジスト*、66, 9 (2021) 726–733.
- 3) Daiki T., Tomomi H., Tomohiko K & Shinobu M: Radical Scavenging Mechanism and Antioxidant Effect of Fullerenes in Lubricating Oils (Part 3)—Antioxidant Performance of Fullerenes Compared to Conventional Lubricant Antioxidants—, *Tribology Online*, 18, 7 (2023) 534–542.
- 4) 前田・山田：スマールスケール実験：フラーレン C_{60} の分離と化学反応、*化学と教育*, 67, 9 (2019) 426–429.



(a) $P' = 0.1$ (b) $P' = 1.0$



(c) $P' = 2.0$ (d) $P' = 2.8$

Fig. 6 SEM photos of fullerene reactants at each polarity parameter specimens

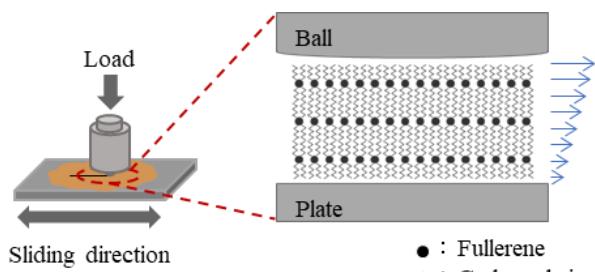


Fig. 7 Mechanism of low friction property of fullerene reactants