

エステル基油中におけるリン系摩耗防止剤の吸着構造解析：

FM-AFM と分子シミュレーションによる評価

Adsorption structure of phosphorus-type anti-wear agents in ester base stocks:

FM-AFM and molecular simulation study

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（非）木村 武史 東理大・創域理工（非）荒川 京介

東理大・創域理工（非）酒井 秀樹 東理大・創域理工（正）酒井 健一

Hiroimi Yuasa*, Tomohiro Takaki**, Tasuku Onodera**,

Takefumi Kimura**, Kyosuke Arakawa*,

Hideki Sakai*, Kenichi Sakai*

*Tokyo University of Science, **ENEOS Corporation

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ている。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。そこで我々は水晶振動子マイクロバランス（QCM-D）と分子シミュレーションを用い、リン系摩耗防止剤の化学吸着性、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明らかにしてきた。また、リン系摩耗防止剤と極性基油が競争的に酸化鉄の表面に作用し²⁾、極性基油の吸着性が低くなると、リン系摩耗防止剤に置換されやすいことを明らかにした³⁾。このように吸着特性を定性・定量的に評価してきた一方で、酸化鉄の表面でリン系摩耗防止剤がどのような吸着膜を形成しているのかは未解明であった。このような背景から本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）と分子シミュレーションを用い、エステル基油とリン系摩耗防止剤の吸着膜構造の解明に取り組んだ。

2. 方法

リン系摩耗防止剤には Tri-*p*-cresyl Phosphate（TCP）を、基油には Diethyl Sebacate（DES）を用い、DES 単独と TCP を 0.1 mol/kg 配合した TCP 添加溶液をサンプルとした。これら物質の化学構造を Fig. 1 に示す。QCM-D 測定で用いる酸化鉄（Fe₃O₄）センサに対する吸着構造を AFM と周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）により評価した。また、汎用原子レベルシミュレータの MATLANTIS™により、酸化鉄表面での分子の配向性も評価した。

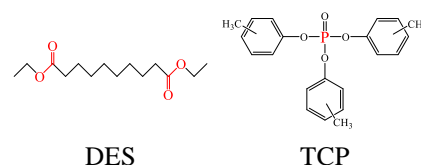


Fig. 1 Chemical structures of DES and TCP.

3. 結果と考察

3.1 AFM による吸着膜の構造評価

我々が過去に行った QCM-D 測定では、DES（TCP 無添加）、次いで TCP 添加溶液の順に通液することで吸着性を評価した^{2,3)}。そこで本測定では、酸化鉄表面を大気中で AFM 観察し、続いて DES、TCP 添加溶液の順に置換して観察を行った。得られた表面形状像を Fig. 2 に示す。DES 中では大気中での結果と類似した像が得られた。DES が酸化鉄の表面に吸着すること³⁾を考慮すると、DES は酸化鉄の表面に均一な吸着膜を形成していると考えられる。TCP 添加溶液に置換後は局所的に大きな集合構造が観察され、TCP が酸化鉄の表面近傍に集まって吸着していることが示唆された。また、Fig. 3 に TCP 添加溶液中でのフォースカーブ測定結果を示す。TCP の分子長（約 1.36 nm）よりも遠距離から斥力が検出され始めたため、積層構造の形成も示唆された。

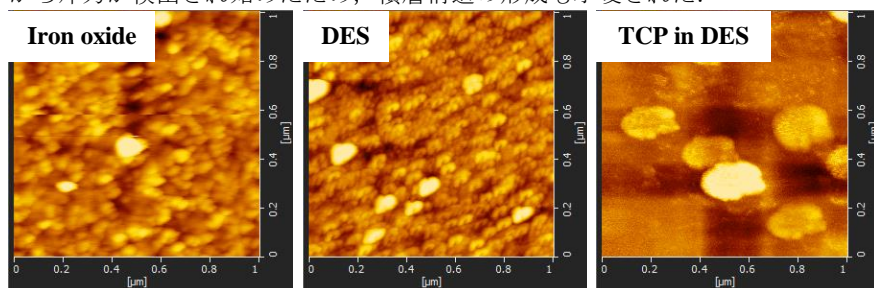


Fig. 2 Morphology of iron oxide surfaces.

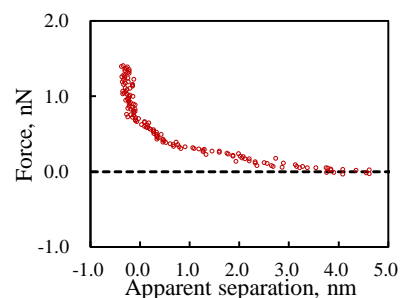


Fig. 3 Normal force-distance data measured in DES with TCP.

3.2 FM-AFM による吸着膜の構造評価

FM-AFM 測定は、カンチレバーを共振周波数で振動させながら基板表面に近づけていくことで、周波数シフトから相互作用力や分子密度を可視化できる。本研究では DES 中、および TCP 添加溶液置換後の周波数シフトから吸着膜の構造評価を行った。DES 中で観測された周波数シフトの分布を Fig. 4 に示す。黒色部分は酸化鉄を、色の付いた部分が吸着膜を示し、明るい部分ほど周波数シフトが大きいことを示す。酸化鉄の表面付近ではグラデーションが見られたことから、DES は積層構造を形成していることが示唆された。

AB 断面 (Fig. 4 中) での周波数シフトと表面からの距離の関係を Fig. 5 に示す。なお、TCP 添加溶液でも同様の測定により、周波数シフトを求めた。Fig. 5 内の矢印は周波数シフトが特異的に変化している位置を表している。すなわち、DES 中では少なくとも 2 層、TCP 添加溶液中では少なくとも 3 層で吸着膜を形成していることが示唆された。各層の厚さを Table 1 に示す。DES の分子長 (約 1.69 nm) を考慮すると、DES 中での 1 層目は横たわった状態で、2 層目は立った状態で吸着していることが示唆された。一方、これまでの研究成果³⁾に基づき TCP 添加溶液中では 1 層目に DES 層が存在していることを前提に考察すると、1 層目の DES は単独系よりも圧縮されている可能性が示唆された。また、2 層目と 3 層目の吸着膜が TCP に相当し、ほぼこれらの膜厚は等しくなっていることがわかった。

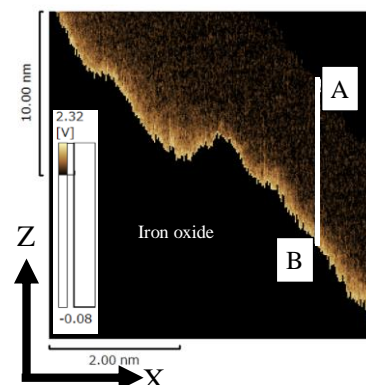


Fig. 4 FM-AFM image in DES.

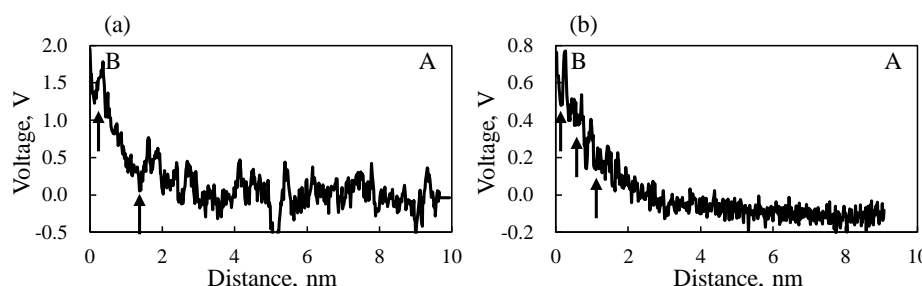


Fig. 5 Frequency changes observed by FM-AFM: (a) DES alone, and (b) TCP in DES.

Table 1 Layer distance.			
	1 st layer	2 nd layer	3 rd layer
DES	0.35	1.05	-
TCP in DES	0.26	0.42	0.47

3.3 分子シミュレーションによる吸着膜の構造評価

分子シミュレーションにより、DES の酸化鉄表面に対する配向性を評価した。複数の分子を酸化鉄の表面に配置したモデルを用いて分子動力学計算を行った。全スナップショットにおける各分子の傾き (θ) からオーダーパラメータ (P) を評価した。

$$P = \frac{3(\cos^2 \theta) - 1}{2} \quad (1)$$

$P=1.0$ のときは基板に平行な配向 (横たわった) 状態を、 $P=-0.5$ のときは基板に直立な配向 (立った) 状態であることを意味する。

P の分布を Fig. 6 に示す。なお、結果には酸化鉄の表面に吸着した分子のみならず、表面から離れた位置に配置された DES 分子も含まれている。

$P=1.0$ 付近に多くの分子が見られたことから、多数の DES 分子が基板に横たわって吸着していることが示唆された。また、 $P=-0.5$ 付近にも多数の分子が見られたことから、直立した状態の DES 分子も共存していると考えられる。前節で DES は 1 層目に横たわった状態で吸着し、2 層目に立った状態で吸着していることが示唆された。すなわち $P=1.0$ 付近の分子は 1 層目を、 $P=-0.5$ 付近の分子は 2 層目に対応していると考えられ、分子シミュレーションからも QCM-D や FM-AFM の実験結果を裏づけることができた。

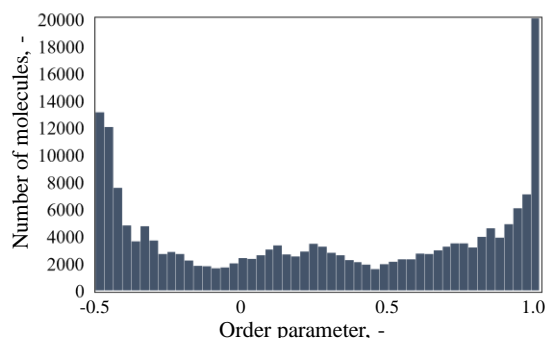


Fig. 6 Order parameter in DES.

4. 結言

本研究では AFM や FM-AFM を用いることで、DES が酸化鉄の表面に積層して吸着していることが示唆された。分子シミュレーションの結果もふまえると、1 層目は横たわり、2 層目は立って吸着していることが示唆された。また、TCP 添加溶液に置換することで、DES の上に TCP が積層して吸着する可能性も示唆された。

謝辞

FM-AFM の測定は東京理科大学工学部機械工学科 佐々木信也教授、佐藤魁星助教にご協力いただきました。心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大森ら, トライボロジスト, **35**, 188-194 (1990).
- 2) 湯浅ら, トライボロジー会議 2023 春 予稿集 (2023).
- 3) 湯浅ら, トライボロジー会議 2024 春 予稿集 (2024).