

潤滑添加剤のカプセル化—難溶性添加剤のミセル可溶化を用いた潤滑性能の向上

Encapsulation of Lubricant Additives: Enhancing Lubrication Performance through Micellar Solubilization of Poorly Soluble Additives

京大・工（院）*谷 海洋 京大（正）*平山 朋子

Haiyang Gu*, Hirayama Tomoko* *Kyoto University

1. はじめに

脂肪酸やアミン、ポリマーなどの有機系添加剤は、環境に優れ、生分解性を持つだけでなく、摩擦や摩耗を減らす強固な境界潤滑膜を形成できる。しかしながら、それらは水に溶けないため、水系潤滑剤では利用することができない。本研究では、界面活性剤のミセル可溶化を利用して、水系潤滑剤における疎水性添加剤の溶解性と機能性を向上させる新しい方法を提案する。ミセルは界面活性剤分子が自己組織化してできる構造で、疎水性コアが疎水性化合物を包み込んで可溶化する性質を持つ。この仕組みを利用して、潤滑性能の高い脂肪酸、特にパルミチン酸（C16）をモデル添加剤として選び、界面活性剤 2-ヘキシルデカン酸ナトリウム（2HDNa）のミセル内に取り込むことで、均一な分散と潤滑性能の向上を実現した。また、ミセルの形成や潤滑表面との相互作用を調べるために、QCM-D を使ってメカニズムを詳しく解析した。この手法は、環境に優しく高性能な水系潤滑剤の開発に役立つ可能性を示している。

2. 実験試料

2HDNa 水溶液は、2-ヘキシルデカン酸を NaOH で中和反応させることで調製した。先行研究において 2HDNa の臨界ミセル濃度（CMC）が約 25 mM であることが示されていることから[1]、2HDNa の濃度は 100 mM とした。また、モデル添加剤としてパルミチン酸（C16）を使用した。C16 を異なる質量分率（0.1 wt%，0.2 wt%，0.3 wt%，0.4 wt%）で 2HDNa 水溶液に添加することで、C16 と 2HDNa の混合水溶液を調製した。

3. 実験方法

3.1 フーリエ変換赤外分光法

フーリエ変換赤外分光法（FTIR）は、C16 と 2HDNa の相互作用を解析するために使用した。試料として 2HDNa + 0.2wt% C16 を用い、参考試料として 100 mM の 2HDNa 水溶液を使用した。試料が水溶液であるため、水の干渉により直接測定は困難であった。そのため、12 時間の凍結乾燥を行い、水を除去して粉末試料を調製した。

3.2 X 線小角散乱法

本研究では、C16 添加後の 2HDNa ミセルサイズの変化を調べるために SAXS を使用した。SAXS スペクトルは、Xeuss 2.0 システム（Xeuss 2.0）を使用して取得した。X 線波長（ λ ）は 1.54189 Å であった。SAXS パターンは、試料から 1188 mm 離れた位置に配置された Pilatus 3R 300K 検出器で収集した。各測定の露光時間は 1200 秒とした。

3.3 トライボロジー試験

ボールオンディスク摩擦試験機（FPR-2100, RHESCA Co. Ltd., Japan）を用いて、往復動摩擦試験を行った。摩擦試験は、境界潤滑条件下で 23°C にて実施した。試験には、SUS630 ディスクおよび直径 3/16 inch の SUS440C ボールを使用した。試験前に、ボールとディスクをアセトンおよびヘキサンで超音波洗浄した。

3.4 石英結晶マイクロバランス法

石英結晶マイクロバランス法（QCM-D）は、潤滑添加剤の吸着性能を評価するために広く使用されている。本研究では、QCM-D を用いて潤滑油添加剤が鉄表面に吸着する挙動を調べた。測定には Q-Sense Explorer システム（Biolin Scientific）を使用した。スペッタリングシステム（SVC 700ES）を用いて QCM-D 用 Au センサー（QSX 301）の表面に約 70 nm 厚の鉄層を成膜した。

4. 実験結果

FTIR の結果を図 1 に示す。黒線は 2HDNa 単独試料のスペクトルを表し、赤線は 2HDNa + 0.2 wt% C16 試料のスペクトルを示している。両スペクトルは全体的に類似しているが、2HDNa + 0.2 wt% C16 試料のスペクトルには 1690 cm⁻¹ 付近に弱いピークが観察された。カルボキシラートは C=O および C-O 結合を欠いており、1700 cm⁻¹ 付近にカルボニル伸縮振動のピークを生じない。したがって、1690 cm⁻¹ のピークは C16 の-COOH 基に由来する C=O 伸縮振動に起因すると考えられる。このことは、2HDNa + 0.2 wt% C16 試料中に少量の C16 が残存していることを示しており、2HDNa 溶液における C16 の可溶化が化学反応ではなく物理プロセスであることを示唆している。図 1 に示す SAXS 結果では、純粋な 2HDNa 溶液では、 $q = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に散乱ピークが見られ、約 44.9 Å のミセル直径が得られた。一方、0.2 wt% C16 を添加すると散乱ピークが $q = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ にシフトし、約 89.8 Å の大きな凝集体が形成されていることが示された。これらの結果を総合すると、ミセル可溶化が疎水性添加剤の取り込みを促進し、その分子構造を保持しつつミセルのサイズに大きな変化を引き起こすことを示している。この手法は、水系潤滑システムにおける疎水性添加剤の分散と利用の新たな可能性を示している。

図 2 は、100 mM 2HDNa のみと、それに 0.2 wt% C16 を添加した溶液における、異なる荷重条件下での摩擦挙動を比較したものである。C16 を添加しない場合（図 2(a)）、摩擦係数（COF）は高く、時間の経過とともに安定するまで変動が大きい傾向が見られた。また、低荷重（50 g および 100 g）の場合、高荷重（200 g および 300 g）よりも摩擦係数が高かった。これは、異なる圧力条件下での 2HDNa ミセルの形態変化が、金属表面への吸着挙動に影響を与えるためと考えられる。一方で、0.2 wt% C16 を添加すると（図 2(b)）、全ての荷重条件において摩擦係数が大幅に低下し、試験

期間中安定した値を示した。特に、最も高い荷重（300 g, Hertzian 接触理論に基づく計算で 1055 MPa）の場合でも、摩擦係数は一貫して低い値を維持した。図 3 は異なる濃度の C16 が添加された溶液の摩擦特性を示す。結果として、C16 濃度が増加するにつれて摩擦係数は段階的に低下し、0.3 wt% で最小値に達した。しかし、濃度を 0.4 wt% に増加させても摩擦係数はほぼ変化しなかった。低濃度では、一部のミセルのみが C16 を含むが、濃度が増加するにつれてより多くの C16 分子がミセルに可溶化し、摩擦低減への寄与が増加することを示唆している。

FTIR と SAXS により、C16 は 2HDNa ミセルに可溶化されても化学的修飾を受けることなく、その分子構造を保持している。トライボロジー試験の結果は、C16 がミセル構造に包まれているにもかかわらず、潤滑特性を保持し、摩擦

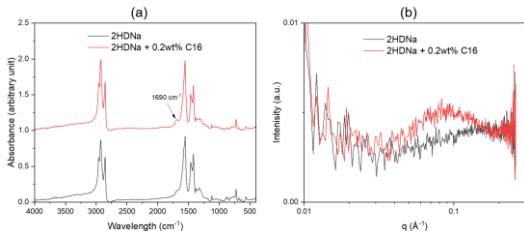


Fig. 1 Results of FTIR and SAXS.

係数を大幅に低減することを明らかにした。この結果は、ミセル可溶化が C16 の摺動面への吸着能力を妨げないことを示唆している。

QCM-D 実験の結果を図 4 に示す。図 4 は、異なる C16 濃度を含む 2HDNa 溶液の周波数変化を時間軸でプロットしたものである。まず、基準となる周波数を確立するために、純水を石英結晶センサー上に流した。この初期段階では、図に示される滑らかなな曲線が観察される。約 1000 秒の時点で、C16 を含む 2HDNa 溶液をセンサーに導入した。このサンプル溶液の導入後、周波数は大きく低下し、短時間で安定した。この結果から、C16 を含むサンプルの周波数低下は、C16 を含まないサンプルと比較して有意な差がないことが明らかとなった。これは、C16 がセンサー表面に顕著に吸着していないことを示唆している。しかし、摩擦試験では、C16 の添加が摩擦係数を明らかに低下させることが示されている。この相違は、QCM-D 実験では外部圧力の影響を考慮していないことが原因であると考えられる。

図 5 に示されるように、添加剤 C16 の摩擦低減においてミセル可溶化が重要な役割を果たしていると考えられる。外部圧がない場合、C16 はミセル内に溶解し、ミセル構造に包まれたままである。しかし、摩擦試験中にはミセルが外部からの大きな圧力を受けることで変形し、内包された添加剤が放出される。この放出された添加剤が金属表面に吸着し、有効な境界潤滑層を形成することで摩擦が低減される。このように、ミセル可溶化による添加剤の解放とその吸着挙動が、摩擦低減の主なメカニズムであると考えられる。

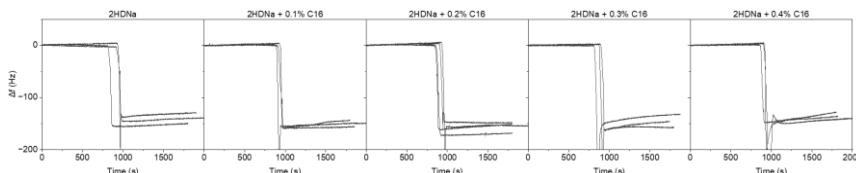


Fig. 4 QCMD results showing the frequency shift (Δf) over time for 2HDNa solutions with varying concentrations of palmitic acid (C16).

5. まとめ

本研究は、疎水性添加剤を水系潤滑剤に取り込むための新しい戦略として、ミセル可溶化を利用した「添加剤カプセル化」概念の有効性を示した。この手法は、界面活性剤を可溶化剤および潤滑添加剤の二重機能を持つものとして活用し、持続可能で高性能な水系潤滑システムを開発するための有望な手法である。今後の研究では、この手法を油系に適用する可能性について検討していく。これにより、さらなる潤滑性能の向上と応用範囲の拡大が期待される。

謝辞

本研究は JSPS 科研費(23H0544)および JSPS DC2 科研費(24KJ1406)の助成によって行われた。ここに謝意を記す。

文献

- H. Gu, T. Hirayama, N. Yamashita et al., Tribol. Int., 188, 108881 (2023).

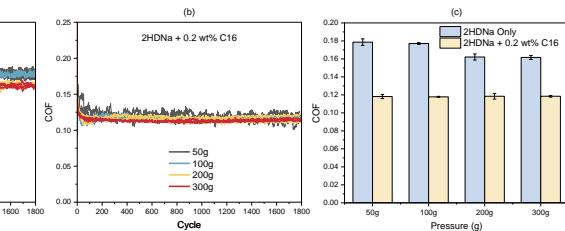


Fig. 2 Results of tribological tests.

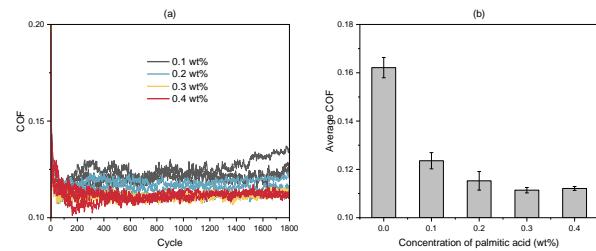


Fig. 3 (a) Friction coefficient curves over 1800 cycles of different concentrations of C16. (b) Average values of friction coefficients for last 900 cycles.

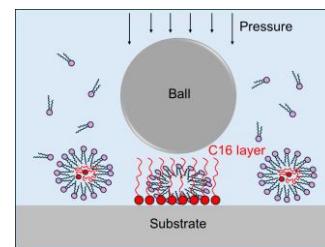


Fig. 5 Schematic illustration of the proposed lubrication mechanism.