

マイクロ SEIRAS による添加剤界面濃縮のその場観察(第 3 報)

～添加剤の界面濃縮に対する基油の粘度と極性の影響～

In Situ Observation of Concentration of Lubricant Additives at Shearing Interface

by Micro-SEIRAS (Part 3) Effect of Viscosity and Polarity of Base Oil

一関高専（正）*滝渡 幸治 一関高専（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

添加剤や基油の潤滑特性を理解するには、しゅう動面に形成される潤滑膜構造を理解する必要がある。その潤滑膜構造を直接捉えるために、筆者らはこれまでに赤外分光法を用いる潤滑膜のその場観察を進めてきた。赤外分光法は赤外線吸収スペクトルから、潤滑膜の厚さや成分濃度などの情報を捉えることができる有効な手法である。しかし、感度が低いため境界膜のようなナノオーダーの領域に存在する添加剤を捉えることが困難であった。そこで、表面増感赤外分光法(SEIRAS, Surface Enhanced Infra-Red Absorption Spectroscopy)¹⁾を潤滑界面近傍における添加剤のその場観察に適用した。SEIRAS 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、赤外光の吸収を増強することができ、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が可能となる。

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、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手法を構築した²⁾。第二報では添加剤の潤滑特性が基油の性質に依存することから、特に添加剤の基油に対する溶解性に着目した。溶解性が基油や添加剤の分子構造に依存すると考え、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を調べた。その結果、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³⁾。さらにカルボキシル基を持つ GMO や OS では、せん断による界面濃縮がより明瞭に観察された。添加剤と基油との相互作用と表面との相互作用のバランスによっ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。

本研究では第 1 報と第 2 報に統いて、オレイン酸の界面濃縮に対する基油の粘度と極性の影響を調べた。具体的にはオレイン酸の界面濃縮膜を形成させた後、粘度の異なる極性基油や無極性基油に入れ替えてせん断試験を行い、界面濃縮膜の挙動を観察した。

2. 実験

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た。半球プリズムの平面には表面増強に必要な金の薄膜を蒸着し、ボールの頂点を観察中心として合わせた。半球プリズムとボールとの距離を調整することで、200 μm の潤滑膜を形成させて、ボールを 0.1 m/s で回転させて潤滑膜にせん断を加えた(Fig.1)。

基油に無極性のポリ- α -オレフィン(PAO48, 78.7 cP at 25°C)を用い、添加剤としてオレイン酸を 0.1 mass% で加えて試料油を調製した。基油の影響を調べるために基油の入れ替え試験を行った。(I) 試料油を用いてせん断試験を行いオレイン酸の界面濃縮膜を形成させてから、(II) せん断を停止して試料油をオイルバスから排出した後、基油を注入し(III) ボールを再度回転させてせん断を加えた(Fig.2)。入れ替えに用いる基油には、粘度が異なる極性のポリプロピレンジリコール(PPG)と無極性のポリ- α -オレフィン(PAO)を用いた(Table 1)。

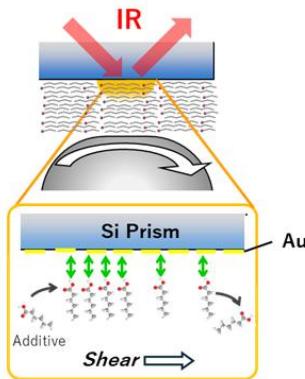


Fig. 1 Behavior of additive at lubrication interface under shear

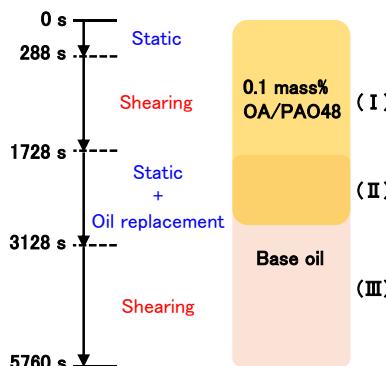


Fig. 2 Flow of oil replacement test

Table 1 Viscosity of base oil at 25°C

| PPG (Polar) | |
|-------------------|---------|
| PPG400 | 61.3 cP |
| PPG1000 | 146 cP |
| PPG3000 | 510 cP |
| PAO (Non-polar) | |
| PAO4 | 24.4 cP |
| PAO48 | 78.7 cP |
| PAO400 | 777 cP |

3. 結果と考察

試料油にせん断を加えると、 1700 cm^{-1} 付近に見られるオレイン酸由来のC=O伸縮振動のピークが増加した。オレイン酸を添加剤として基油に無極性のPAOを用いた場合、オレイン酸はPAOとの相互作用が弱いことから、プリズム表面との相互作用が相対的に強くなりオレイン酸の濃縮膜が界面に形成されたと考えられる。続いて試料油を排出してから基油を注入した。その過程ではC=O伸縮振動のピークに大きな変化がないことから、濃縮膜は界面近傍で安定に存在していることが分かった。

次にボールを回転させてせん断を加えると、入れ替えた基油の種類によって差が見られた。前報でも触れたように極性のPPG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速やかに減少した。これは濃縮膜を構成するオレイン酸が極性のPPGに溶解して、濃縮膜の一部が崩壊するためと考えられる。また、 3000 cm^{-1} 付近に見られるC-H伸縮振動のピーク形状の変化から、界面で基油の入れ替えが起ることが分かった。PPGについて粘度の影響を確認したところ、今回用いたPPGの粘度の範囲では顕著な違いが見られなかつたため(Fig.3)、粘度に比べて極性の影響が大きいと考えられる。また、基油を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、基油の種類によらず二量体由来のピークの減少が顕著であり、単量体由来のピークの減少は小さかった。単量体は界面へ強固に吸着し、二量体は単量体に比べて弱く吸着しているため、基油に容易に溶解しやすかったと考えられる。

無極性のPAOに入れ替えてせん断を加えた場合でも、オレイン酸由来のC=O伸縮振動のピークが減少したが、PPGに入れ替えたときに比べると減少の程度が小さくなつた。オレイン酸はPPGに比べてPAOとの相互作用が弱く、溶解性が低いためオレイン酸濃縮膜の崩壊が起こりにくかつたと考えられる。さらに粘度の影響を確認すると粘度が低いPAO4に入れ替えてせん断を加えたときは、C=O伸縮振動のピーク形状の変化が穏やかで 1712 cm^{-1} 付近に見られる二量体のピークも確認できた(Fig.4)。一方、粘度が高いPAO48で入れ替えた場合は、せん断を加えた直後にC=O伸縮振動のピークが減少した(Fig.5)。極性のPPGの場合は粘度に比べて極性の影響が大きくなつたが、無極性のPAOの場合には粘度の影響が顕著に表れるようになった。また、粘度が高いとせん断応力が大きくなり、濃縮膜の崩壊を促進したと考えられる。

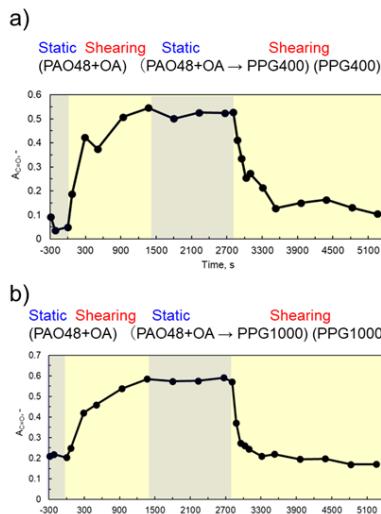


Fig.3 Effect of replacement with base oil on the intensity of C=O stretching vibration
(a) OA/PAO48 \Rightarrow PPG400
(b) OA/PAO48 \Rightarrow PPG1000

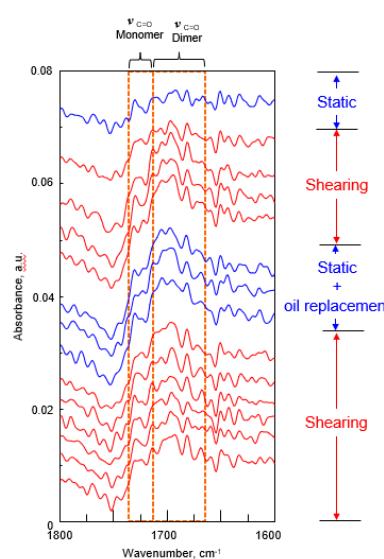


Fig.4 Enlarged spectra of C=O stretching vibration
OA/PAO48 \Rightarrow PAO4

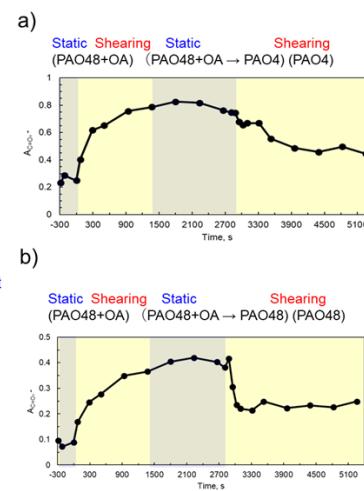


Fig.5 Effect of replacement with base oil on the intensity of C=O stretching vibration
(a) OA/PAO48 \Rightarrow PAO4
(b) OA/PAO48 \Rightarrow PAO48

4. まとめ

マイクロ SEIRAS 法を用い、オレイン酸の界面濃縮膜の崩壊挙動に対する基油の粘度と極性の影響を検討した。極性のPPGに入れ替えてせん断を加えた場合は極性の影響が大きく濃縮膜が容易に崩壊するが、無極性のPAOの場合には崩壊が起こりにくく、基油の粘度の影響が顕著になった。また、オレイン酸の二量体の方が脱離しやすく、単量体は界面に残りやすいことが分かった。

文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 滝渡・星・七尾・田巻・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（第2報），トライボロジスト, 69, 7 (2024) 437.