

ナノ閉じ込め液体が示す特異な特性と構造の評価： 共振ずり測定法と放射光 X 線回折測定

Specific properties and structures of nano-confined liquids studied by using a resonance shear measurement and a Synchrotron X-ray diffraction measurement

東北大・NICHe（正）*水上 雅史 高輝度光科学研究センター（非）太田 昇 東北大・NICHe（非）柳町 拓哉
東北大・NICHe（非）渋谷 祐太 高輝度光科学研究センター（非）八木 直人 東北大・NICHe（正）栗原 和枝
Masashi Mizukami*, Noboru Ohta**, Takuya Yanagimachi*, Yuta Shibuya*, Naoto Yagi**, Kazue Kurihara*

*Tohoku University, **Japan Synchrotron Radiation Research Institute

1. はじめに

ナノレベルの空間に閉じ込められた液体（ナノ閉じ込め液体）は、数桁以上の粘度増大など、バルクとは著しく異なる特性を示すことが知られている。これは、液体分子がナノ空間に閉じ込められることで運動の自由度が減少し、温度低下の効用に類似の効果によると考えられる。しかし、ナノ空間における特性の変化は、液体種および表面種にも依存し、その特性の分子レベルでの理解はまだ限られている。我々は共振ずり測定法（RSM）¹⁾を用いて、様々な液体（液晶、イオン液体、水、潤滑油）のナノ空間での特性を評価してきた。潤滑油の評価例では、数 MPa の面圧下においても数分子層の低粘度油（モノアルキルジフェニルエーテル, 12 mPa・s）が表面間から排出されずに残り 4 桁以上の粘度が増大し、ナノ厚みでは高粘度油（m-ビス(m-フェノキシフェノキシ)ベンゼン, 1,196 mPa・s) よりも高い粘度を示しことを明らかにした²⁾。この結果より、我々は低粘度油のナノ厚みでの著しい粘度増大が、境界潤滑領域での摩擦増大の原因という可能性を提示してきた (Fig.1)。同様の結果は、直鎖および分岐構造の 2 種類の分岐脂肪酸においても観測し³⁾、これらの脂肪酸のナノ閉じ込め下での粘度が、境界潤滑領域でのマクロ摩擦とよく相関するという結果も得ている⁴⁾。

この境界潤滑のモデルに基づく、潤滑油の分子構造に基づいて、境界潤滑領域の摩擦を低減できる可能性があると考えている。そのためには、ナノ閉じ込め液体の特性の分子レベルでの理解が必要で、その構造の評価が必須と考え、放射光 X 線を用いたナノ閉じ込め液体の回折測定による構造評価法の開発⁵⁾、評価を進めてきた^{6) 7) 8)}。本発表では、擬球形分子であるオクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、直鎖炭化水素であるヘキサデカン、分岐炭化水素であるイソセタン、プリスタンのナノ閉じ込め下の構造を評価し、その特性との相関を議論する。

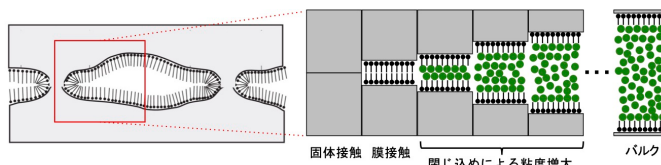


Fig.1 Schematic of modified boundary lubrication model.

2. 実験

Figure 2 に閉じ込め液体の X 線回折測定の模式図を示す。X 線を試料に照射するための直径 1 mm のピンホールを有する半円柱形ディスクを用い、厚さ 5~6 μm の雲母シートを貼り付けて表面として用いる。二つの表面を円柱が直交する様に装置内に固定する。X 線ビームの上流側の表面は固定し、下流側の表面をステップモータとピエゾステージにより駆動することで表面間距離を制御する。X 線はピンホールを通して試料液体に照射する。二つの表面の最近接位置に X 線ビームを照射するため、Na ランプの単色光を照射してニュートンリングを観察し、リングの中心に X 線ビームの位置合わせを行った。試料液体の注入前に測定を行うことで背景散乱プロファイルを測定し、試料液体注入後のプロファイルから差し引くことで試料の回折ピークを取得した。試料試料を Table 1 に示す。

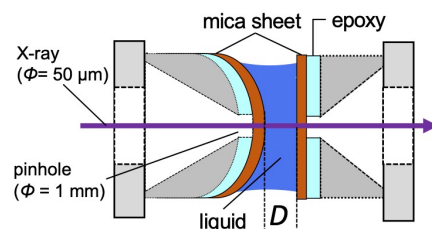


Fig. 2 Schematic of XRD measurement.

Table 1 Four sample liquids studied.

	OMCTS	Hexadecane	Isocetane	Pristane
分子式	$C_{8,24}H_{44}O_4Si_4$	$C_{16}H_{34}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{19}H_{40}$
分子量	296.62	226.44	226.44	268.53
粘度 (mPa・s)	1.5	3.0	3.7	6.8
融点 (°C)	17~18	18	-3.7	-100
分子構造				

3. 結果と考察

Figure 3(a)に雲母表面間の OMCTS の X 線回折プロファイルの距離依存性を示した。表面間距離 (D_{ave}) = 508 nm では、 $q = 8.6 \text{ nm}^{-1}$ (構造周期 0.73 nm) に OMCTS 分子間の距離に対応するピーク、 $q = 15.7 \text{ nm}^{-1}$ (構造周期 0.40 nm) にメチル基間距離に対応するピークが観測された。これらのピークの強度は D_{ave} の減少とともに低下したが、最近接距離 (HW, $1.9 \pm 0.5 \text{ nm}$) においても、 $D_{\text{ave}} = 508 \text{ nm}$ の強度の約 1/2 のであった。ただし、2 次回折像において、スポット状の回折は観測されないことから、結晶化の様な相転移は起こっていないと考えられる。

Figure 3(b)に示したピーク強度 ($q = 8.6 \text{ nm}^{-1}$) の D_{ave} 依存性で、508 nm ~ 108 nm では D_{ave} の減少 (分子数の減少) に伴って強度が低下した。しかし、 $D_{\text{ave}} < 50 \text{ nm}$ では分子数の減少にもかかわらず、ピーク強度が増加し、 $D_{\text{ave}} = 17\text{--}13 \text{ nm}$ 付近で極大値を示した。さらに、Figure 3(c)に示した D_{ave} で規格化したピーク強度をみると、 $D_{\text{ave}} < 300 \text{ nm}$ で僅かに強度が増大し始め、 $D_{\text{ave}} < 50 \text{ nm}$ で著しく増大し、HW では 100 倍以上まで増大した。表面間に閉じ込められることで、 $D_{\text{ave}} < 300 \text{ nm}$ で徐々に、 $D_{\text{ave}} < 50 \text{ nm}$ では顕著な構造規則性の向上が起こったと考えられる。

一方で、このピークの幅は、 $D_{\text{ave}} = 508 \text{ nm}$ ~ HW までほぼ変わらず、半値全幅 (FWHM) = $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}^{-1}$ であった。このピーク幅から見積もられる OMCTS のドメインサイズ (コヒーレンス長) は 4 分子程度で、距離によらず一定と考えられる。

従って、 D_{ave} の減少に伴う規格化ピーク強度の増大は、 $D_{\text{ave}} < 300 \text{ nm}$ で表面に平行な同一面内に存在する OMCTS のドメイン数が徐々に増加し、即ち、徐々に層状構造形成に向かって分子配置が変化し、 $D_{\text{ave}} < 50 \text{ nm}$ では層状構造形成が顕著となったと考えられる。

Figure 3(c)に示した雲母表面間の OMCTS の粘性パラメータ b_s の距離依存性では (共振ずり測定法により決定)、 $D < 7 \text{ nm}$ で粘性の増大が見られた。 $D = 7 \text{ nm}$ では X 線回折の規格化ピーク強度はバルクの 40 倍まで増大しており、粘度の増大が生じるためには構造規則性がある程度向上する必要があると考えられる (面内の OMCTS ドメインの数がバルクの 40 倍程度)。

直鎖炭化水素であるヘキサデカンでは、OMCTS と同様の結果が得られた。一方、分岐炭化水素であるイソセタン、プリスタンでは、閉じ込めに伴う回折ピーク強度の増大が OMCTS とヘキサデカンより緩やかとなる傾向が見られた。分子構造の対象性、パッキングのし易さにより閉じ込め効果の違いが生じたと考えられる。発表ではこれらの結果についても報告する。

文献

- 1) C. Dushkin & K. Kurihara: Nanotribology of thin liquid-crystal films studied by the shear force resonance method, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 129-130 (1997)131.
- 2) J. Watanabe, M. Mizukami & K. Kurihara: Resonance shear measurement of confined alkylphenyl ether lubricants, *Tribol. Lett.*, 56 (2014)501.
- 3) M. Iizuka, M. Mizukami & K. Kurihara: Viscosity of nanoconfined branched-chain fatty acids studied by resonance shear measurements, *Langmuir*, 38 (2022)12944.
- 4) M. Iizuka, M. Mizukami & K. Kurihara: A Macro and Nanoconfined Tribological Study of Linear and Branched Molecules, *Tribol. Lett.*, 71 (2023)71.
- 5) S. Nakano, M. Mizukami, N. Ohta, N. Yagi, I. Hatta & K. Kurihara: Structural Change in Smectic Liquid Crystal Nanofilm under Molecular-Scale Confinement Measured by Synchrotron X-ray Diffraction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013)035002.
- 6) K. Tomita, M. Mizukami, S. Nakano, N. Ohta, N. Yagi & K. Kurihara: X-Ray Diffraction and Resonance Shear Measurement of Nano-Confined Ionic Liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018)13714.
- 7) M. Mizukami, N. Ohta, K. Tomita, T. Yanagimachi, Y. Shibuya, N. Yagi & K. Kurihara: Effects of Surface and Shear Forces on Nano-confined Smectic-A Liquid Crystals Studied by X-ray Diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021)131.
- 8) M. Mizukami, T. Yanagimachi, N. Ohta, Y. Shibuya, N. Yagi & K. Kurihara: Structures of Nanoconfined Liquids Determined by Synchrotron X-ray Diffraction, *Langmuir*, 38 (2022)5248.

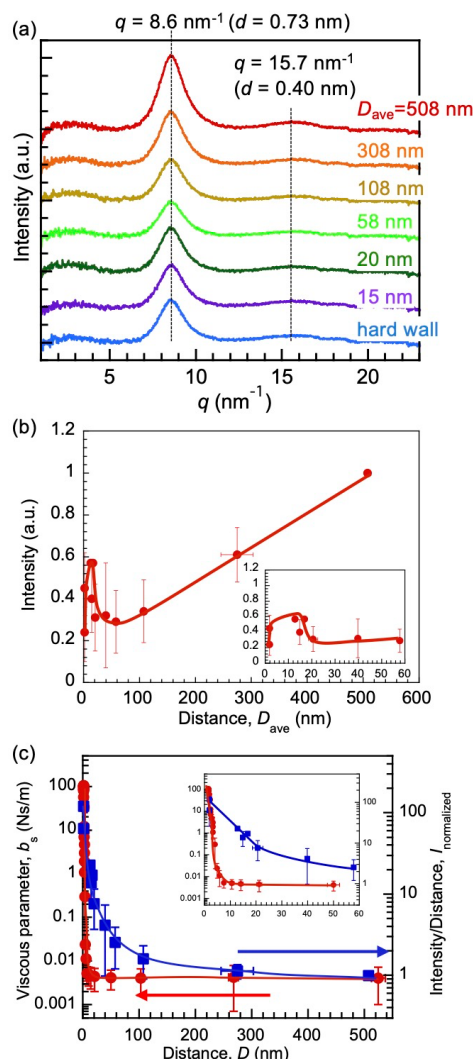


Fig.3. (a) XRD profiles of OMCTS confined between mica surfaces, (b) Distance dependence of peak intensity (8.6 nm^{-1}) of confined OMCTS, (c) Distance dependencies of normalized peak intensity and viscous parameter of confined OMCTS.