

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03684

研究課題名(和文)潤滑界面の構造評価による低摩擦メカニズムの解明

研究課題名(英文)Friction reduction mechanism by investigating liquid-solid interface

研究代表者

瀬戸 秀紀 (Seto, Hideki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：60216546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 49,820,000円

研究成果の概要(和文)：潤滑界面における界面活性剤膜の凝集構造とそのずり速度依存性を調べるため、回転粘度計を購入・改造してJ-PARC MLFの中性子反射率計SOFIAにレオロジー中性子反射率同時測定(rheo-NR)装置を設置した。これを用いることにより、2種類の実験を行い以下の成果を得た。1) チョコレートの主成分であるトリアシルグリセロールのV型結晶のずり流動による形成が、固体表面において促進されていることを初めて明らかにした。2) 非イオン性界面活性剤のずり流動場依存性を調べ、界面付近の構造がバルクの構造変化とは大きく違っていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究では、非イオン性界面活性剤の固体表面におけるずり流動による構造変化を「その場観察」できる、と示した。これまで「石鹸水はなぜ滑るのか」という問いに対して実験的事実をもって答えることはできなかったが、ずり流動場を与えながら中性子反射率測定を行うことにより、バルクの構造変化とは違う変化が起きていることを初めて明らかにした意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have introduced a cone-plate type rheometer at Neutron Reflectometer SOFIA at MLF, J-PARC to investigate interfacial structures by applying shear. By using this apparatus, a crystal growth of triacylglycerol, which is a main ingredient of chocolate, was investigated and showed that the type-V crystal grows from the solid interface by applying shear. The structural properties of aqueous solutions of polyoxyethylene and SDS was also investigated. The Bragg peak due to lamellar stacking of surfactant layers shifted to higher Q at low shear rate. At higher shear rate, the Bragg peak separated to two peaks and the high-Q peak remains with increasing shear rate. These behaviors are different from the structural change observed by SANS. Thus we concluded that the structural property at the interface is different from that in bulk.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：摩擦 潤滑 ずり流動 中性子散乱 中性子反射率

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機械の性能劣化、損傷、寿命の75%が表面・接触面における摩耗によると言われており、我が国における潤滑の適正化による経済効果は13兆円以上(H6年度GDPの3%)に上ると言う試算もある。それゆえ潤滑作用の最適化に向けての研究開発はあらゆる産業分野で行われている。とりわけ機械の摺動部の約60%が境界潤滑状態(固体同士が潤滑液を挟んで接触するかしないか、と言う状態)にあると言われていたことから、固体表面における潤滑層の形成、とりわけ潤滑液中に加えられている添加剤(機械油の場合は、脂肪酸やアルコール、アミン、エステル等の有機分子)の役割は重要である。一般的な理解としてはそのような添加剤が摩擦面に吸着してやわらかな層を形成することにより固体同士の直接接触を防いでいる、と考えられているが、その「吸着層」を実験的に確かめたと言う例はほとんどなく、またそれがなぜ固体表面に吸着するのか、流動場の中でどのように破壊されたり再構成したりするか、と言う点については全く分かっていない。同様に石けんの主成分である界面活性剤を加えることによりなぜ滑りやすくなるのかと言う点についても、様々な説はあるものの実験的・理論的に解明されているとは言えない。潤滑に関する学問(トライボロジー)はまだまだ経験論の域を脱していなかったことから、実験的事実を元にした物理学的・化学的側面からの摩擦と潤滑へのアプローチを目指して本研究を行った。

2. 研究の目的

本研究では潤滑油における油性剤や関節におけるリン脂質、あるいは石けん水における界面活性剤分子を「潤滑液における添加剤分子」と捉え、これらが固体表面に吸着し、ずり流動場中で剥離や再構成を行う機構を明らかにすることによって、潤滑作用についての本質的な理解に迫ることである。

潤滑剤は多くの場合、添加剤を入れることにより潤滑性能を上げている。例えば機械油などの潤滑油では「油性剤」と「極圧剤」の2種類の添加剤が用いられるが、いずれの場合も固体表面に柔らかい層(境界潤滑層)を形成することによって固体同士の接触を防いでいると考えられている。「油性剤」は摩擦面に吸着することによって固体同士の直接接触を防ぐ役割を果たすとされている一方で、リンや硫黄等の無機元素を含む「極圧剤」は、摩擦面と反応することによって強固な被膜を形成するとともに最表面に高分子鎖層を形成するとされている。しかしながら、厚みが数nm~数十nmの薄い境界潤滑層の構造や挙動をその場観察により捉えた例はほとんどなかった。加えて、これらの添加剤が潤滑油中でどのように分布し(あるいは凝集構造をとり)、どのようなメカニズムによって固体表面に吸着するのかと言うことはほとんど分かっていなかった。

同様の状況は、日常的に経験する「石けん水を付けると滑りが良くなる」と言う例についても言える。機械油の場合と同様に界面活性剤においても固体表面に界面活性剤の膜ができて界面活性剤膜同士が「ずれる」ことによって潤滑が起きている、あるいは親水基に水和した水がクッションのような役割を果たすことにより潤滑作用が起きている、と考えられているが、実験例は少ない。また、界面活性剤分子が吸着するかどうかは界面活性剤の性質(いわゆる親水性/疎水性バランス)や固体表面の分極や荷電の状態によって違うはずであることを考えると、そもそも界面活性剤分子が固体表面で膜を作ること自体も自明ではない。

そこで本研究ではずり流動をかけることにより構造変化と特異なレオロジー挙動を示すことが知られている非イオン性界面活性剤と水の系に着目し、中性子散乱を用いて界面における界面活性剤の凝集構造のずり流動による変化について調べた。その結果、バルクにおける振る舞いと違う変化が見られることが明らかになった。

3. 研究の方法

中性子散乱は中性子が主に原子核によって散乱されることから1)透過率が高いため物質の奥深くを観ることができ、2)原子核によって散乱されるため水素などの軽い元素を観ることができ、3)同位元素置換によって見たい原子を“着色”できる、4)散乱時のエネルギー変化を調べることによって原子・分子の運動状態が分かる、と言うX線回折などの他の手法にはない特徴がある。その中で中性子反射率法は表面・界面近くにおける原子・分子の分布を決定できる手法で、中性子散乱の1)の特徴を活かして固液界面における構造を非破壊かつリアルタイムで観測できる。また3)の特徴を積極的に用いれば界面付近における添加剤分子の構造を知ることができるのみならず、ずり流動を加えた場合に界面吸着層がどのように破壊され、あるいは再構成されるか、と言うことも知ることができる。

そこで我々は研究代表者の瀬戸が所属する高エネルギー加速器研究機構が日本原子力研究開発機構と共同運営する大強度陽子加速器施設J-PARCの物質・生命科学実験施設MLFにおいて、世界最高クラスの強度のパルス中性子を用いた中性子散乱実験を行うことにより、摩擦と潤滑に関する基礎的な理解を深めようと試みた。

4. 研究成果

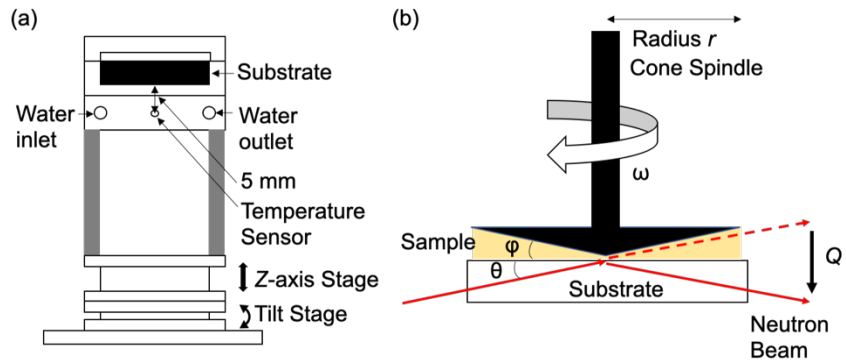


図1 (a)レオメーターステージの模式図。(b)レオロジー中性子反射率同時測定(rheo-NR)装置の配置図。

(1) チョコレートの結晶のずり流動場依存性

我々はずり流動下での界面における構造変化を明らかにするため、本補助金により回転粘度計(レオメーター)AMATEK Brookfield RST-CCを購入・改造し、MLFの試料水平型中性子反射率計SOFIA(BL-16)に設置した。(レオロジー中性子反射率同時測定(rheo-NR)装置と呼ぶ。)図1(a)にレオメーターステージの模式図を示す。中性子ビームの照射領域を調整するためのステージの上に固体基板を設置して、温度変化させながら測定できるようにしている。また図1(b)にはrheo-NR装置の配置図を示す。ずり流動場はコンプレート型の回転スピンドルで加え、中性子ビームは固体基板の下方から入射する配置としている。

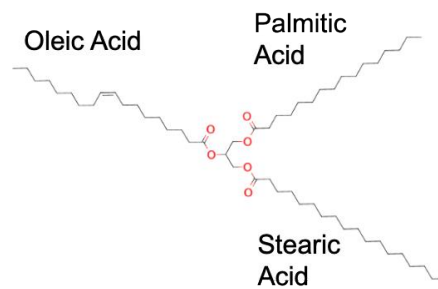


図2 トリアシルグリセロール(TAG)の分子構造。

我々はこのrheo-NR装置を用いた最初の実験として、チョコレートの結晶化におけるずり流動場の効果について調べた。[1] チョコレートの中のココアバターの主成分であるトリアシルグリセロール(TAG)は図2のような分子構造をしており、結晶化する際にI型からVI型まで様々な構造(結晶多形)を取る。(図3)この中で融点が33°CのV型の結晶がチョコレートの「口どけ性」や「スナップ性」にとって最適で、美味しいチョコレートにするためには必須であることが知られているが、結晶多形としては準安定であることから精密な温度操作(テンパリング)を行う必要がある。一方ずり流動場下X線小角散乱(rheo-SAXS)や示差走査熱量測定(DSC)などの実験[2-6]により、ずり流動場がV型結晶の成長を促進することが知られていたが、それがバルクとしての性質なのか、それとも界面付近での構造変化によって誘発されるのかは明らかでなかった。

Polymorphism	type-I(α)	type-II(α)	type-III(β')	type-III(β')	type-V(β)	type-VI(β)
Melting point	17 °C	23 °C	25 °C	28 °C	33 °C	36 °C
Stability	unstable	unstable	unstable	unstable	metastable	stable

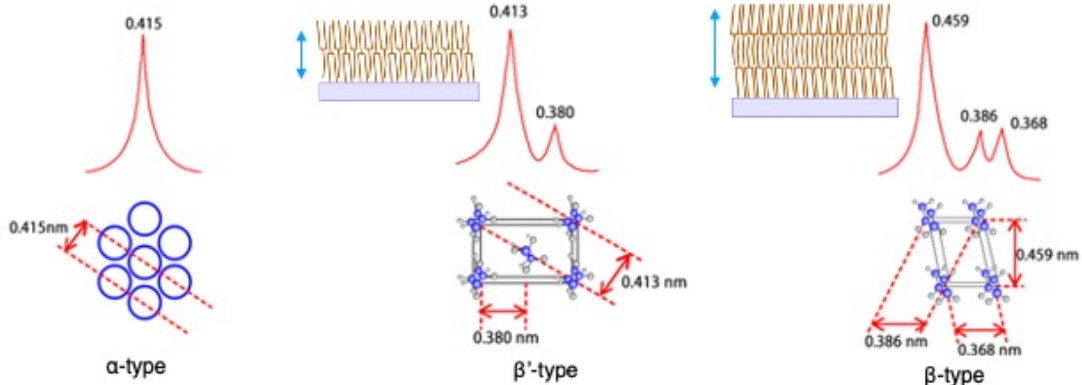


図3 トリアシルグリセロールの結晶多形。

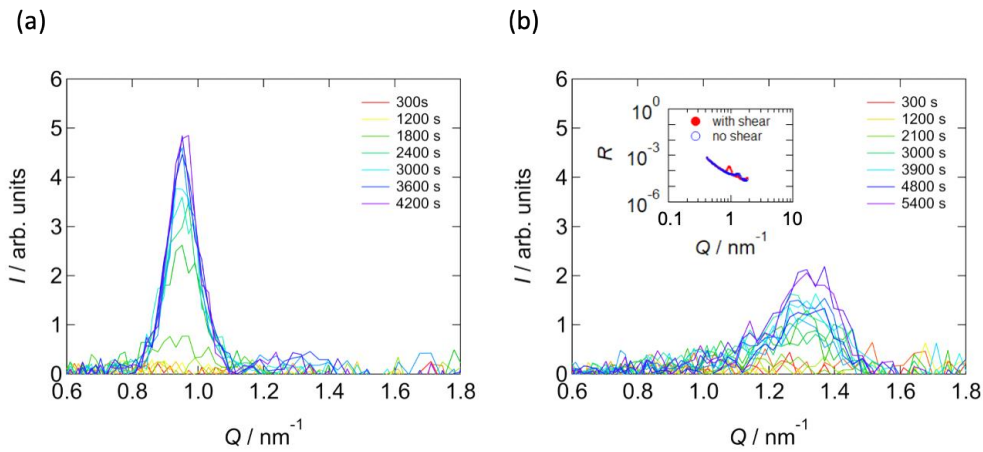


図 4 チョコレートの規格化反射率強度の時間変化。(a)ずり流動を 500s^{-1} で加えた場合。(b)ずり流動を加えない場合。

そこで我々は MLF の SOFIA に rheo-NR 装置を設置して、ずり流動をかけた場合とかけない場合の中性子反射率の違いを比較した。図 4(a)にずり速度 $\dot{\gamma} = 500(\text{s}^{-1})$ でずり流動を加えた場合の、図 4(b)にずり流動を加えない場合の NR プロファイルの時間変化を示す。図 4(b)の内挿図は両者の反射率プロファイルで、このデータを Si 基板からの反射率データで規格化して図 4(a)(b)のプロファイルを計算している。図 4(a)から明らかなように、ずり流動を加えることにより V 型結晶の形成を特徴づける $Q = 0.9\text{nm}^{-1}$ の Bragg ピークが成長している。この結果はココアバターに対する SAXS 実験の結果と consistent で、しかも V 型結晶の 3 層構造が基板と平行に積層していることが明らかになった。一方図 4(b)に示されるように、ずり流動を加えない場合は $Q = 0.9\text{nm}^{-1}$ には Bragg ピークは現れず、III 型を特徴づける $Q = 1.3\text{nm}^{-1}$ の Bragg ピークのみが見られた。すなわちこの実験によりずり流動によって V 型結晶の形成が促進されることを確認するとともに、結晶成長が基板界面から進んでいることを明らかにした。

(2)非イオン界面活性剤/イオン界面活性剤水溶液の界面構造のずり流動による変化

非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレン C_{12}E_5 を 10wt% で水に溶かした溶液は $50 < T < 70^\circ\text{C}$ でラメラ構造を形成し、ずり流動場の増加に伴いずり流動化、ずり粘稠化、ずり流動化が連続的に起きることが知られている。そしてその要因としては、ずり速度 $\dot{\gamma} < 1(\text{s}^{-1})$ では

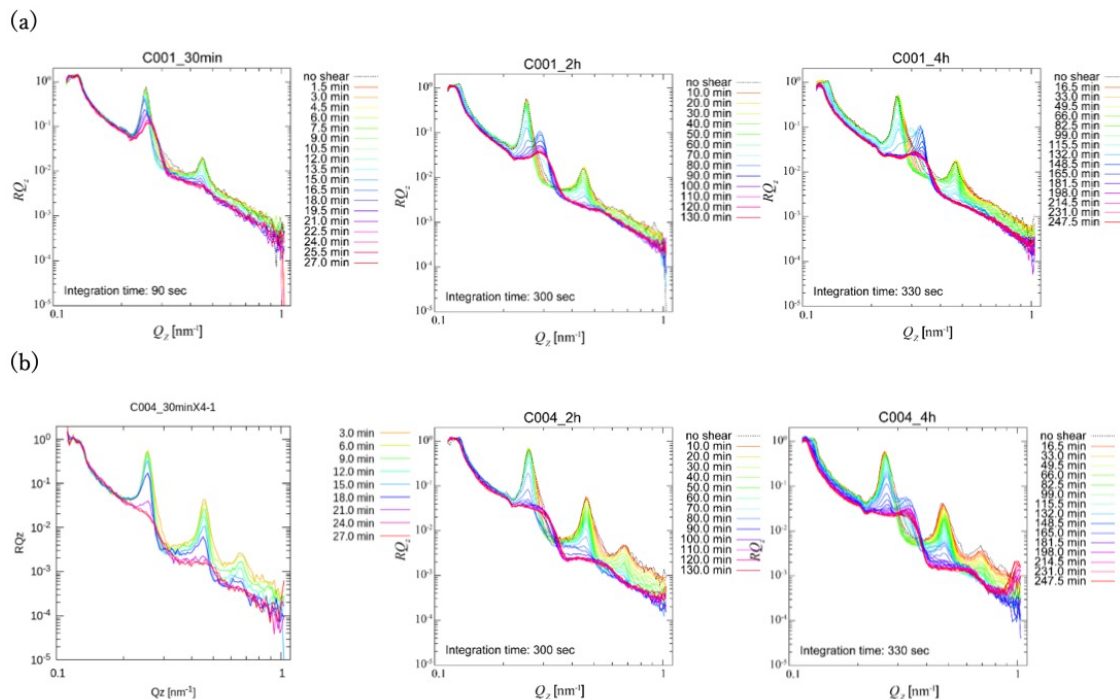


図 5 $\text{C}_{12}\text{E}_5/\text{SDS}/\text{D}_2\text{O}$ の中性子反射率プロファイルの時間依存性。(a)SDS の C_{12}E_5 に対するモル比 $C=0.01$ (b) $C=0.04$ の結果。(a)(b)ともに左はずり速度を 27 分で $1(\text{s}^{-1})$ から $500(\text{s}^{-1})$ まで上げた場合、中央は 135 分で上げた場合、右は 247.5 分で上げた場合の変化を示す。

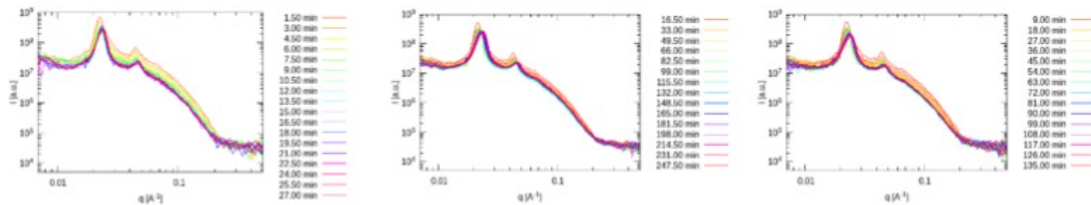


図 6 $C_{12}E_5/SDS/D_2O(C=0.01)$ の中性子小角散乱プロファイルの時間依存性。

左はざり速度を 31.5 分で $1(s^{-1})$ から $500(s^{-1})$ まで上げた場合、中央は 135 分で上げた場合、右は 247.5 分で上げた場合の変化を示す。

界面活性剤膜が流れの方向に揃うことによって粘性が下がること、 $1 < \dot{\gamma} < 10(s^{-1})$ ではラメラ構造がオニオン構造に転移することによりざり粘稠化が起きること、そして $10 < \dot{\gamma}(s^{-1})$ ではオニオン構造の破壊が起きて再び粘性が下がる、ということが明らかになっていった。我々はこの構造転移と界面活性剤膜間の相互作用との関係を明らかにするため、イオン性界面活性剤 SDS (または拮抗塩 $RbBPh_4$) を加えた場合の影響を流動場下中性子小角散乱(rheo-SANS)と中性子スピンエコー(NSE)法を用いて調べた。その結果、SDS または $RbBPh_4$ の組成 C を増やした時の粘性の増大は、界面活性剤膜間の静電相互作用の増大に起因することを明らかにした。また膜の電荷量を増やすことによって膜の曲げ弾性係数が上がることににより、ラメラ構造の座屈が起き難くなりオニオン構造ができ難くなることが分かった。[7]

そこで今回我々は $C_{12}E_5$ に SDS を加えた系を対象にして、界面付近の界面活性剤膜の凝集構造がざり流動場によりどのように変化するかを rheo-NR 測定により調べた。試料は $C_{12}E_5$ を 10wt% 重水に混合し、これに SDS の $C_{12}E_5$ に対するモル比 C を 0.01, 0.02, 0.04 で加えたものを用意した。実験は MLF の中性子反射率計 SOFIA を使い、試料の温度を $58^{\circ}C$ に固定して行った。またざり速度は $\dot{\gamma} = 1(s^{-1})$ から $\dot{\gamma} = 500(s^{-1})$ まで対数的に上昇させ、その間の NR プロファイルの変化を測定した。

図 5 に時間変化に依存した NR プロファイルの変化を示す。(a)は $C=0.01$, (b)は $C=0.04$ に対するもので、ざり速度を変化させながらのプロファイルの変化を示している。(a)も(b)も左は 27 分、中央は 135 分、右は 247.5 分でざり速度は $\dot{\gamma} = 1(s^{-1})$ から $\dot{\gamma} = 500(s^{-1})$ まで上げた時の変化の様子である。(a)の左側の図を見ると、ラメラ構造による $Q=0.26nm^{-1}$ 付近のピークが high- Q 側にシフトしながら幅が広がっていることが分かる。すなわち $C=0.01$ の試料でざり速度を早く上げて行くと、ラメラ構造の膜間距離が減少するとともに乱れが大きくなっていることが分かる。それに対して 135 分と 247.5 分で上げた場合には、 $Q=0.26nm^{-1}$ のピークが強度を落とすとともに $Q=0.3nm^{-1}$ 付近に新たなピークが成長し、徐々に幅が広がる振る舞いが見られた。すなわちざり速度をゆっくり上げた場合には、ラメラ構造の膜間距離の短い新たな構造が安定化することが分かった。同様の振る舞いは $C=0.02$, $C=0.04$ の試料についても見られたことから、界面活性剤膜の膜間に働く力によらない一般的な性質であることが示唆される結果となった。

我々はこの結果が固液界面に特有の現象であることを確認するために、MLF の TAIKAN(BL-15)で rheo-SANS 実験を行った。図 6 にその一例として、 $C=0.01$ の試料を用いてざり速度を $\dot{\gamma} = 1(s^{-1})$ から $\dot{\gamma} = 500(s^{-1})$ まで 31.5 分で上げた場合、135 分で上げた場合、247.5 分で上げた場合の SANS プロファイルの時間変化を表す。どの条件においてもラメラ構造に由来する Bragg ピークのシフトと強度の減少は見られるものの、シフト量も強度減少もわずかであり構造の転移は見られないと言って良い。またざり速度を上げる速さの違いによる構造転移の違いも見られない。すなわち rheo-NR 実験から得られたざり速度の上昇に伴った膜間距離の小さな構造への転移や、ざり速度の上昇の速さによる構造変化の違いは、固液界面に特有の現象であることが明らかになった。

<引用文献>

- [1] F. Nemoto *et al.*, J. Conf. Proc., **33**, 11077 (2021).
- [2] S. D. MacMillan *et al.*, Cryst. Growth Des., **2**, 221 (2002).
- [3] S. Padar, Y. E. Mehrle, and E. J. Windhab, Cryst. Growth Des., **9**, 4023 (2009).
- [4] G. Mazzanti, *et al.*, Cryst. Growth Des., **11**, 4544 (2011).
- [5] F. Maleky and A. G. Marangoni, J. Food Eng., **89**, 399 (2008).
- [6] F. Maleky, A. K. Smith, and A. Marangoni, Cryst. Growth Des., **11**, 2335 (2011).
- [7] Y. Kawabata *et al.*, J. Chem. Phys., **147**, 034905 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nemoto Fumiya, Yamada Norifumi L., Takabatake Fumi, Seto Hideki	4. 巻 33
2. 論文標題 Installation of a Rheometer on Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC toward Rheo-NR and Observation of the Crystallization Behavior of Cocoa Butter in Chocolate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11077
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.33.011077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 F. Nemoto	4. 巻 54
2. 論文標題 Thickness and birefringence of thin films assessed by interferometry using a low-cost spectrometer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Spectroscopy Letters	6. 最初と最後の頁 707-714
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/00387010.2021.1991382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 F. Nemoto, N. L. Yamada, M. Hino, H. Aoki, and H. Seto	4. 巻 18
2. 論文標題 Neutron-Reflectometry-Based In Situ Structural Analysis of an Additive Aligning Agent for the Alignment of Nematic Liquid Crystals on Solid Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 543-553
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1SM01355F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高島 英弥、根本 文也、山田 悟史、瀬戸 秀紀
2. 発表標題 ざり流動下における界面活性剤の表面吸着構造測定
3. 学会等名 つくばソフトマター研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高島 芙弥、根本 文也、山田 悟史、瀬戸 秀紀
2. 発表標題 中性子反射率計を用いたざり流動下における界面活性剤の表面吸着構造測定
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumi Takabatake, Fumiya Nemoto, Norifumi L. Yamada, Hideki Seto
2. 発表標題 Neutron reflectometry of surfactant aggregates on solid surface under shear flow
3. 学会等名 OKINAWA Colloids 2019 Pre-workshop -5th International Mini-symposium on Surface Forces- (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根本 文也、高島 芙弥、山田 悟史、瀬戸 秀紀
2. 発表標題 中性子反射率計SOFIAへのレオメータの設置とココアバター 結晶化への応用
3. 学会等名 つくばソフトマター研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumiya Nemoto, Norifumi L. Yamada, Fumi Takabatake, Hideki Seto
2. 発表標題 Installation of Rheometer on BL16 SOFIA at MLF J-PARC and Effect of Shear Flow on Crystallization of Chocolate
3. 学会等名 The 3rd J-PARC Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根本文也
2. 発表標題 中性子反射率計へのレオメータの設置とチョコレート結晶化観察への応用
3. 学会等名 非線形ソフトマター研究会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根本文也
2. 発表標題 中性子反射率計SOFIAを利用したチョコレートの結晶化観察
3. 学会等名 PF研究会「量子ビームを活用した食品科学」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高島英弥
2. 発表標題 水上を泳ぐ液滴の運動モード変化および界面活性剤水溶液の摩擦と潤滑
3. 学会等名 同志社大学生命物理科学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高島英弥、根本文也、山田悟史、瀬戸秀紀、
2. 発表標題 ずり流動による界面活性剤の表面吸着構造変化
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高島 芙弥、根本 文也、山田 悟史、瀬戸 秀紀
2. 発表標題 ずり流動と中性子反射率の同時測定による界面活性剤の表面吸着構造観察
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	酒井 健一 (Sakai Kenichi) (20453813)	東京理科大学・理工学部先端化学科・准教授 (32660)	
研究分担者	遠藤 仁 (Endo Hitoshi) (40447313)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授 (82118)	
研究分担者	根本 文也 (Nemoto Fumiya) (50615672)	防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群・助教 (82723)	
研究分担者	山田 悟史 (Yamada Norifumi) (90425603)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授 (82118)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------