

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21915

研究課題名（和文）グリーントライボロジーのための高性能な有機摩擦調整剤の創製

研究課題名（英文）Creation of High-Performance Organic Friction Modifiers for Green Tribology

研究代表者

張 賀東（Zhang, Hedong）

名古屋大学・情報学研究科・教授

研究者番号：80345925

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：高性能な有機摩擦調整剤（OFM）の創製を目的に、炭化水素鎖の末端にラジカルを含む環状構造をもつ分子構造を基盤として、炭化水素鎖と環状構造を結合する官能基や、炭化水素鎖の鎖長・本数・不飽和度などを変化させて、計10種類以上のTEMPO系分子を設計・合成した。OFMの分子構造と摩擦・摩耗特性との関係を実験的に解明して、分子設計の指針を得るとともに、従来OFMに比べて、高荷重・長時間の摺動に対しても低い摩擦係数を示し、かつ耐摩耗性能が高い新規なOFMを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

世界エネルギー消費量の約23%は、仕事をせずに摩擦・摩耗で失われており、このエネルギー損失や温室効果ガスを極限まで削減できるグリーン潤滑技術が、地球温暖化防止には極めて重要である。そのため、潤滑油の添加剤として高性能な環境に優しい有機摩擦調整剤（OFM）が求められている。本研究は、このニーズに応え、新規なOFM分子構造を提案するとともに、その分子設計の指針が見出せた点において、学術的・社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：To create high-performance organic friction modifiers (OFM), we designed and synthesized more than 10 types of TEMPO-based molecules, which include a cyclic structure with a free radical at the end of hydrocarbon chains, by changing the functional groups that connect the hydrocarbon chains to the cyclic structure and the length, number, and degree of unsaturation of the hydrocarbon chains. We gained and accumulated knowledge on the relationship between molecular structures of OFMs and their friction and wear properties. Moreover, we successfully developed a new OFM that exhibits lower friction coefficients even under highly-loaded and prolonged sliding and higher anti-wear performance than conventional OFMs.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 境界潤滑 摩擦調整剤

1. 研究開始当初の背景

世界エネルギー消費量の約 23% は、仕事をせずに摩擦・摩耗によって失われ、その内訳は、摩擦による損失が約 20%、摩耗による損失が約 3% と概算されている。これらのエネルギー損失や温室効果ガスを極限まで削減できる潤滑技術(グリーントライボロジー)の確立が、地球温暖化防止には極めて重要な課題である。その解決策として、固体摺動面(軸や軸受面などのこすれ合いながら動く面)のすきまに介在する潤滑油の粘性抵抗による摩擦損失の大幅な低減をねらいに、潤滑油の低粘度化が試みられている。しかし、摺動速度が低い場合あるいは荷重が大きい場合、摺動面のすきまに介在する潤滑油の厚さが十分ではなく、固体摺動面同士の直接接触の発生により摩擦・摩耗が急増する。固体接触を回避するため、潤滑油の添加剤として、固体摺動面に被膜(境界膜とよぶ)を形成できる硫黄やリンを含む摩擦調整剤が使用されてきた。また、潤滑油低粘度化の進展に伴い、固体摺動面間への潤滑油の介在が一層困難になるため、摺動速度が高い動作条件においても、摩擦調整剤が有効に機能することが必須で、性能のさらなる向上が要請されている。さらに、環境保全のため、硫黄・リン系物質を含まず、炭素、水素、酸素、窒素原子のみで構成される有機摩擦調整剤(organic friction modifier: OFM)が求められている。

OFM 分子は、物理的または化学的吸着により固体摺動面に境界膜を形成する。そのため、OFM の摩擦・摩耗低減性能は、OFM 分子の吸着特性や形成した境界膜の形状・分布・機械特性などに大きく依存する。典型的な OFM 分子は、潤滑油への溶解性が高い炭化水素鎖の片末端に、表面吸着性が高いカルボキシ基や、アミノ基、ヒドロキシ基などの官能基をもつ構造となっている。末端官能基は、分子と固体表面との相互作用強度を支配し、OFM 分子の表面吸着特性に多大な影響を及ぼすため、OFM 分子設計における重要な因子である。機械システムで多用されている鉄系表面に対して、アルコール、エステル、ニトリル、およびハロゲンを含む OFM より、カルボン酸、アミン、アミドを含む OFM のほうが吸着性が高いことが知られている。1918 年に OFM として実用化されていた脂肪酸(RCOOH)の基本構造を踏襲して、これまでの OFM は、基本的には小さい末端基をもつスリムな分子が用いられてきた。一方最近では、4 つの窒素原子を含む複素環で構成される大きな末端基を特徴とする新しいタイプの OFM が開発され、摩擦・摩耗の低減効果が実験的に確認された。このように、OFM のさらなる性能向上には、分子末端基の形状やサイズなどを最適化する余地が大きい。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では、末端・主鎖構造が従来と異なる有機分子を新規に設計・合成するとともに、マクロスケールにおける摩擦・摩耗特性の測定により実用性能を評価し、高性能な環境調和型 OFM を創製することを目的とした。また、マイクロスケールにおける OFM 分子の吸着特性や吸着膜の機械特性などの測定により、OFM 分子の設計指針を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

摩擦の基本原則により、OFM の性能向上には、OFM 吸着膜の垂直方向の荷重を支える能力(負荷能力)を高く、水平方向のせん断に対する抵抗(せん断強さ)を低くすればよいと考えた。このような OFM 吸着膜の形成を目標として、下記 3 項目の研究を進めてきた。

(1) 新規 OFM 分子の設計・合成

負荷能力の向上には、垂直荷重に対して変形しにくい OFM 分子を用い、かつ OFM 分子と固体摺動面との吸着強度および吸着膜の密度を高めることが有効と考えた。そこで、分子の設計コンセプトとして、末端基に変形しにくい環状構造を導入するとともに、固体摺動面との相互作用を強める多点吸着ができるように、環状構造に安定ラジカル(不対電子をもつ原子)と官能基をそれぞれ配置することを提案した。従来の OFM 分子では、固体摺動面と水素結合する一つの官能基もしくは複数の同種の官能基を用いているが、本研究では、官能基を含む OFM 分子に安定ラジカルを導入する点が独創的である。また、一つの末端基に一本の主鎖という従来型の分子構造に対して、鎖の本数を増やすとともに、鎖同士の相互作用を強める化学構造を採用することにより、吸着膜密度の向上およびせん断強さの低下を意図した。上記のコンセプトを基に、官能基をもつ TEMPO 誘導体に炭化水素鎖を装着して、硫黄やリンを含まない標的 OFM 分子を合成した。

(2) マクロな実用性能の評価

OFM のマクロな実用性能を評価するために、合成した OFM 分子を潤滑油に添加し、回転式ピンオンディスク試験機を用いて摩擦・摩耗特性を測定した。試験中に摩擦力を測定し、試験後にピンとディスク上の摩耗痕をレーザ顕微鏡で観測した。潤滑油をポリアルファオレフィン(PAO)、ピンとディスクの材質をステンレス鋼とした。対比のため、ステアリン酸やステアリンアミンなど、従来の OFM を用いた測定も行った。摺動速度や、垂直荷重、温度を変えて、摩擦係数・摩耗係数の比較により、OFM として有効な分子構造および動作条件を明らかにするとともに、項目(1)で述べた分子設計のコンセプトを検証した。

(3) マイクロ特性の評価

OFM 分子の設計指針の探索・確立には、設計コンセプトに直結するマイクロスケールでの特性評価も必須である。そこで、(a) 水晶振動子マイクロバランス(quartz crystal microbalance: QCM)を用いた吸着膜の面密度と吸着速度の測定、(b) 原子間力顕微鏡(atomic force microscope: AFM)を用いた摩擦力の測定、を実施した。項目(b)は、上記項目(2)のマクロスケールの摺動試験とは異なり、摺動面がナノスケールのため、表面粗さの突起先端における OFM 吸着膜のはく離を抑制できる利点がある。

4. 研究成果

各研究項目の主な研究成果を以下に述べる。

(1) 新規 OFM 分子の設計・合成

官能基を持った TEMPO 誘導体に炭化水素鎖を装着して、硫黄やリンを含まない標的構造をもつ分子の合成に成功した。具体的には、アミド結合やエステル結合、2級アミンを含む分子を基盤として、炭化水素鎖の長さおよび不飽和度を変えた分子や、TEMPO に二本の炭化水素鎖を装着した分子なども設計・合成した。また、TEMPO 系 OFM 分子の末端に含まれるラジカルと環状構造のそれぞれの効果を明らかにするために、両者を切り分けた分子を設計・合成した。設計・合成した TEMPO 系 OFM 分子や他の候補分子の計約 10 種類以上について、データベースを構築した。データベースは、油溶性や、ピンオンディスク式試験機を用いた摩擦・摩耗特性の測定結果、量子力学計算で得られた分子極性などを含み、高性能な OFM 分子を設計する上で重要な指針となる。

(2) マクロな実用性能の評価

新規に設計・合成した OFM 分子のうち、 C_{12} Amide-TEMPO が最も良い性能を示した。その分子構造および高性能な従来 OFM ステアリン酸の分子構造を図 1 に示す。ステアリン酸に比べて、 C_{12} Amide-TEMPO が高荷重条件でも低い摩擦係数を維持し、かつ摩擦係数の経時変化が小さく、摩耗の低減効果も高い(図 2)。設計・合成した他の分子の試験結果との比較により、TEMPO 系 OFM 分子の末端に含まれる環状構造と酸素ラジカルが OFM の油溶性を向上させることや、酸素ラジカルとアミド基の相乗効果が潤滑性能に大きく寄与することなどを明らかにした。また、炭化水素鎖二本をもつ分子は、 C_{12} Amide-TEMPO よりも摩擦低減効果が高い特長をもつが、効果の持続性が不十分な点が課題であることを見出した。

(3) マイクロ特性の評価

QCM を用いて、OFM の表面吸着特性(吸着質量と吸着平衡定数)を測定するとともに、項目(2)で測定した摩擦・摩耗特性との相関を評価した。摩擦・摩耗特性は荷重に依存するため、QCM で測定した静的吸着特性との相関は、低荷重の場合ではある程度見られたが、高荷重の場合では見られなかった。これらの結果により、荷重を印加した摺動状態における吸着特性の実測の重要性・課題を明らかにし、今後の展開に有用な指針を得た。AFM を用いたマイクロスケールにおける OFM 吸着膜の特性評価について、プローブの選定や、測定試料の作成、摺動条件の設定などの工夫により、再現性の高い測定を実現し、OFM の効果の発現メカニズムを解明する上で重要な手がかりを得た。

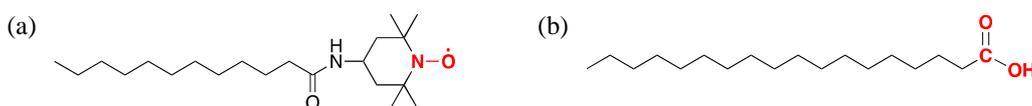


図 1 (a) 新規に設計・合成した OFM 分子 C_{12} Amide-TEMPO および(b) 従来の OFM 分子ステアリン酸の化学構造

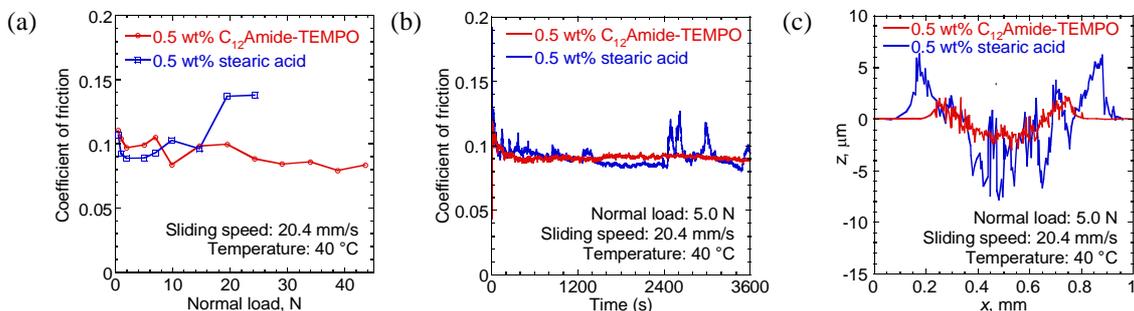


図 2 (a) 垂直荷重に対する摩擦係数の変化、(b) 摩擦係数の経時変化、(c) ディスク表面における摩耗痕の断面形状、を測定した結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 何海涛, 塚本眞幸, Seanghai Hor, 張賀東, 三矢保永, 福澤健二, 伊藤伸太郎
2. 発表標題 ラジカルを含む環状構造末端をもつ分子の有機摩擦調整剤としての応用
3. 学会等名 トライボロジー会議2020秋 別府
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 葛谷光平, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝, Seanghai Hor, 塚本眞幸
2. 発表標題 潤滑油における有機摩擦調整剤の作用メカニズム解明のための表面吸着特性計測
3. 学会等名 IIP2021 情報・知能・精密機器部門 (IIP部門) 講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 侯金赤, Seanghai Hor, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 環状構造とラジカルを含む有機摩擦調整剤の性能に対する官能基の影響
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hong Lian Low, Seanghai Hor, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 有機摩擦調整剤の表面吸着特性と摩擦摩耗特性の相関に関する研究
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋 松江
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機摩擦調整剤	発明者 塚本眞幸, 張賀東	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-009894	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

張研究室 http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/nanosurf/ 塚本研究室 http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/tsukamoto/

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	塚本 眞幸 (Tsukamoto Masaki) (10362295)	名古屋大学・情報学研究科・講師 (13901)	
研究 分担者	三矢 保永 (Mitsuya Yasunaga) (10200065)	公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員 (73905)	

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
---------	---------