

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05058

研究課題名(和文) 固液界面に吸着した分子膜に起因する層構造の成長過程と潤滑への寄与の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the growth process of layer structure caused by molecular films adsorbed on the solid-liquid interface and its contribution to lubrication

研究代表者

久田 研次 (Hisada, Kenji)

福井大学・学術研究院工学系部門・教授

研究者番号：60283165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：極性末端基を有する鎖状分子を添加したヘキサデカンが金属と接触した際に、添加剤分子の吸着を起点として溶剤分子と添加剤分子からなる吸着分子層が形成される。本研究では、吸着層形成にともなう固液界面の滑り現象について解明するために、水晶振動子のアドミッタンス解析による局所粘度測定ならびにヘキサデカンの凍結挙動から流体分子の束縛エネルギーを測定した。HSAB(Hard and Soft Acids and Bases)則によって添加剤の末端基との親和性が高いと予測される金属表面においては、密な吸着分子膜が形成され、界面滑りが促進されることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

油を利用した流体潤滑においては、移動する二面間に挟まれた潤滑油の流動性が潤滑性能を決定する。連続体流体力学においては固体と接した液体の流動解析において、「界面すべりなし」という境界条件がおかれてきた。一方で、現実のダイナミックなトライボロジー現象において、摺動面で物理的・化学的变化が誘起された結果、トライボロジー特性が経時的に向上する「なじみ現象」がみられる。本研究では、金属油界面の界面滑りを妨げる金属表面による油分子の束縛エネルギーを定量し、低エネルギーで界面滑りを引き起こす吸着分子層の化学組成ならびに集合構造を明らかにすることで、高潤滑を実現するための分子設計の指針を提供する。

研究成果の概要(英文)：When hexadecane with a chain molecule having a polar end group is in contact with a metal, an adsorbed molecular layer consisting of solvent and additive molecules is formed starting from the adsorption of the additive molecules. In this study, the binding energy of fluid molecules was measured from local viscosity measurements by quartz crystal admittance analysis and from the freezing behavior of hexadecane in order to elucidate the slip phenomenon at the solid-liquid interface associated with the formation of the adsorption layer. In addition, it was found that a dense adsorbed molecular film is formed on metal surfaces that are predicted to have a high affinity for the additive end groups, and that interfacial sliding is enhanced.

研究分野：界面化学

キーワード：アドミッタンス解析 局所粘度 凝固熱 束縛エネルギー 界面すべり HSAB則 n-アルカン 脂肪酸

1. 研究開始当初の背景

1950年代から、潤滑油の中に脂肪酸やその誘導体（エステルや金属塩）を添加すると潤滑性能が向上することが知られており、両親媒性分子であるこれらの分子が酸化鉄表面に吸着することにより形成されるトライボ膜が性能の起源であると説明されてきた（例えば、”The Friction and Lubrication of Solids”, F.P. Bowden and D. Tabor. New York: Oxford Univ. Press, 1950.や「摩擦と潤滑」、曾田 範宗, 岩波全書 (1954). など)。しかしながら、摺動面にかかる高い剪断応力を膜厚約 3 nm の吸着分子層だけが支えるという考えには疑念があった。2011年になって Campana らが酸化鉄表面により厚い吸着層の形成を偏極中性子反射率測定から明らかにした (Campana *et al.*, *Langmuir*, **27**, 6085–6090 (2011))。この結果は、半世紀以上も続いた金属油界面における吸着分子膜構造の理解に一石を投じるものである。一方で、計測時間が比較的長く、利用マシンタイムに制限のある特殊な装置を利用した解析であったため、現在までごく限られた系での観測に留まっている。また、この多層構造が潤滑を支えるものであるかまでは論じられていない。分子吸着膜で被覆された基板が、流動相中の分子配向を誘起し層状構造を形成する例としては、Fang らによるネマチック液晶の配向制御の観測例がある (Fang *et al.*, *Langmuir*, **15**, 297-299 (1999).)。この場合、液晶温度領域において、基板から 6 μm の長距離にわたって配向構造が形成されている。これに対して、本来自己組織性のない *n*-アルカンのような分子の組織化を、金属表面に存在する吸着分子膜が誘発するのであれば非常に興味深い研究対象であると考え、本研究を着想するに至った。

2. 研究の目的

研究背景にも示したように、分析機器の発達に伴い、流体–金属界面への分子吸着に伴う層構造は盛んに解析されるようになってきた。一方で、この層構造が固体である金属と流体の間の力学的な相互作用（摩擦などに関係）に及ぼす影響は、(仮想的に論じられることはあっても) 定量的に評価した例はほとんど見当たらなかった。本研究では、電極金属近傍の局所粘度を評価できる水晶振動子のレゾネータ測定と固液界面近傍の流体密度分布を測定可能な周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 観察を同一試料に対して行い、金属表面のトライボ特性を向上させるような吸着分子膜の成長とそれに伴う基板表面の局所粘度の変化を対応させ、吸着分子層 (トライボ膜) 形成について多角的に明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

3-1. 金属界面近傍の局所粘度測定と高粘度層形成過程のダイナミクス

水晶振動子のレゾネータ測定から求められる共振抵抗 (R_r) と電極表面近傍の局所粘度 (η_L) 間には、 $R_r = A(2\pi F_0 \rho_L \eta_L)^{1/2} / k_2^2$ の関係がある (Muramatsu *et al.*, *Anal. Chem.*, **60**, 2142-2146 (1988).) この性質を利用して、電極表面に吸着分子層が形成されることに伴う局所粘度の経時変化を測定する。この際注意しなければならないのは、水晶振動子を共振回路に接続して計測される共振抵抗には測定装置由来の抵抗が内在している点である。特別の補正を用いることなく電極近傍の局所粘度に依存した共振抵抗を測定するために、本研究では試料溶液に浸漬した水晶振動子の複素アドミッタンスをインピーダンスアナライザにより測定し、その半径から共振抵抗を算出した。先行研究を参考にヘキサデカンを基油に用い、添加剤の化学構造（鎖長、飽和・不飽和（トランス or シス）、分岐構造および末端基）と電極金属（素材（金、銀、銅、アルミニウム、鉄など））を可変パラメータとして、層構造の形成に伴う局所粘度の変化量と浸漬後定常状態に至るまでの層形成速度を評価した。

3-2. 流体分子の凍結挙動をもちいた金属界面近傍における流体分子の束縛エネルギー評価

アドミッタンス解析においては、水晶振動子のずり変形により発生する音響波の到達する範囲が解析の対象となる。試算の結果、純粋なヘキサデカン ($\eta = 3.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) であっても

音響波の浸透深さは 388 nm であり、増粘の程度によっては数 μm にまで至ると算出された。この深さは、低分子化合物の界面厚みと比較するとはるかに大きい。潤滑油によるトライボ特性においては、流体粘度が性能評価の指標として用いられる。脂肪酸のような両親媒性の添加剤は、固液界面に吸着して固液間の「滑り」に影響し、実効的な流体粘度を調整していると考えられる。そこで、金属に接した流体分子の運動性を不均一核生成による凍結現象により評価した。液体から結晶への相転移する際には、分子の再配向・再配列が必要であるため、凍結開始時に放出される熱量から金属表面による流体分子の束縛エネルギーを見積もった。具体的には、脂肪酸のアルカン溶液に金属粉末 (Cu, Al および Fe) を分散させた懸濁液を冷却して結晶化させるプロセスでの熱収支を示差走査熱量計 (DSC) で測定した。過冷却状態を経由して液体の凝固開始時にみられるスパイク状の発熱ピークが、界面により束縛された流体分子に由来するものであると考え、初期の発熱量から束縛エネルギーを見積もった。

3-3. FM-AFM 観察による高粘度層形成の可視化

レゾネータ測定で局所粘度が変化した時間域において、電極表面近傍の密度分布を周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 観察で可視化する。高密度な吸着分子層の形成ならびにその膜厚が成長する過程を観察し、局所粘度変化との相関を明らかにした。

以上の結果をまとめて、油と金属の界面に形成される吸着単分子膜を起点とした吸着分子層の形成機構を議論した。

4. 研究成果

4-1. 金属界面近傍の局所粘度測定と高粘度層形成過程のダイナミクス

溶剤系の水晶振動子測定システムを使用し、鎖長の異なる脂肪酸を添加したヘキサデカンならびにテトラデカン中に浸漬した水晶振動子のアドミタンスの周波数特性から、電極近傍での流体粘度 (吸着分子膜から流体へのエネルギー散逸量) を評価した。基油として用いたアルカンによらず、炭素数が 16 以上の飽和脂肪酸を添加した際に局所粘度の増大が生じることが明らかになった。ヘキサデカン酸を添加した場合には 29°C 以下で局所粘度が増加したが、添加剤をオクタデカン酸にすると 35°C においても粘度増加が観測された (図 1)。

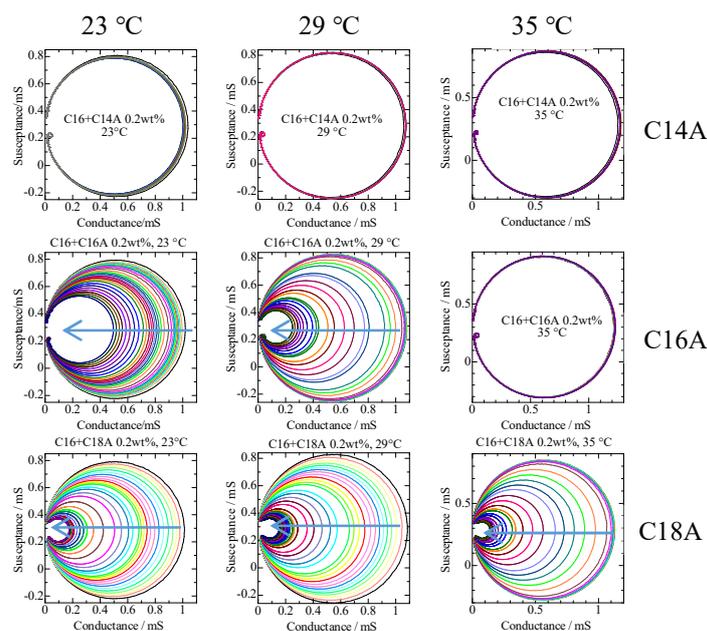


図 1. テトラデカン酸 (C14A)、ヘキサデカン酸 (C16A) あるいはオクタデカン酸 (C18A) を添加したヘキサデカンのアドミタンス円線。

また、不飽和脂肪酸であるオレイン酸を添加した場合には、テトラデカン酸を添加した場合と同様に、局所粘度が時間に依存せず一定であった。以上の結果から、吸着層が流動性と配向性を併せ持つとき（水面上単分子膜での液体凝縮膜と類似の状態の際）にこの局所粘度が増加するという挙動が再現されることを明らかにした。また、アドミッタンス円線について、4素子の等価回路を用いた解析した結果、電極一流体間の相互作用と電極への物質吸着による応答を分離することができるようになった。その結果、浸漬後に10倍以上の局所粘度増加が観測される状況においては、相当量の物質吸着も並行して起こっていることを示した。また、このような吸着層の成長において水晶振動子の高周波の振動は必須ではなく、開回路として静置しておいても同様の変化が同程度の速度で進行することが観測された。

親水性の官能基として、カルボキシ基、アミノ基ならびにヒドロキシ基を有する鎖状分子を添加し、局所粘度の経時変化を比較したところ、カルボキシ基を有する鎖状分子を添加した場合にのみ固液界面の局所粘度が増加した。この事実と、増粘が数日から1週間という長時間かけてみられることから、脂肪酸の物理吸着だけでなく腐食反応のような化学反応を伴いながら金属表面に堆積物が生成することが増粘に寄与していると仮定した。

摺動面の素材として多方面で活用されている鉄あるいはアルミニウムを電極に用いた水晶振動子を用いてレゾネータ測定を行った。これらの電極上では銅電極水晶振動子を用いた場合にみられた増粘効果は全く観測されなかった。共振周波数シフトも僅かであったことから、これらの金属表面においては、脂肪酸の吸着層は厚膜化しないと結論した。4-2に示すように、鉄あるいはアルミニウム界面では、パルミチン酸あるいはステアリン酸の添加によりヘキサデカンの過冷却状態を経由せずに凍結開始したことから、厚膜化しないまでも近傍の流体分子の運動性を束縛しない吸着分子層が形成されているようであった。

4-2. 流体分子の凍結挙動を用いた金属界面近傍における流体分子の束縛エネルギー評価

比較的鎖長の長いアルカンであるヘキサデカンは、平衡凝固点よりも低温において凝固が開始する。これは、結晶核を生成する段階でのアルカンの再配列が円滑に進行しないことが原因であると考えられる。銅粒子を添加したヘキサデカンを冷却した際には過冷却の後に凍結が開始するが、ヘキサデカン酸を添加したヘキサデカンでは、極端な過冷却にいたらず円滑に凍結が開始するという現象を見出した。

レゾネータ測定の電極と同じ素材である銅の微粒子を分散させたアルカンの凍結開始時に検出されるエンタルピー変化から、銅粒子近傍のアルカン分子が凍結開始前に蓄積可能な余剰エンタルピー (ΔH_{fi}) を求めた。その結果、レゾネータ測定で増粘効果が見られた系（銅基板に接触しているパルミチン酸添加ヘキサデカン）では、 ΔH_{fi} がわずかに減少した。鉄やアルミニウムとの界面において、脂肪酸添加により束縛エネルギーがほぼゼロとなり、金属表面への脂肪酸吸着により、流体分子の界面における易動度が高くなるように改質されていることが示された（図2）。

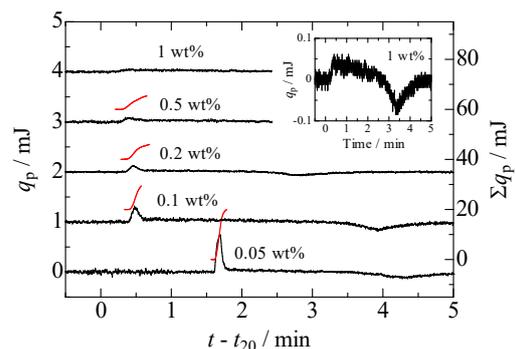


図2. 0.05-1.0 wt%のヘキサデカン酸を添加したヘキサデカンが凍結開始するときの発熱挙動. 鉄微粒子分散系.

4-3. AFM 観察による高粘度層形成の可視化および組成解析

水晶振動子の電極近傍に形成される吸着分子層の周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) により観察した。ヘキサデカン酸を 0.1~0.2 wt% 添加した場合に Cu 電極近傍の局所粘度増加が顕著であったため、この系において界面に形成される層構造を FM-AFM で観察した。流体を電極に接触させた直後から、電極表面にバルク相よりも強い相互作用を示す吸着層

が観察された。30分～1時間の短時間領域では電極から数 nm の範囲で吸着構造の緻密化が進行した。水晶振動子のずり変形を継続すると、相互作用の低い層構造が少なくとも 300 nm まで成長していることを観測した (図 3)。

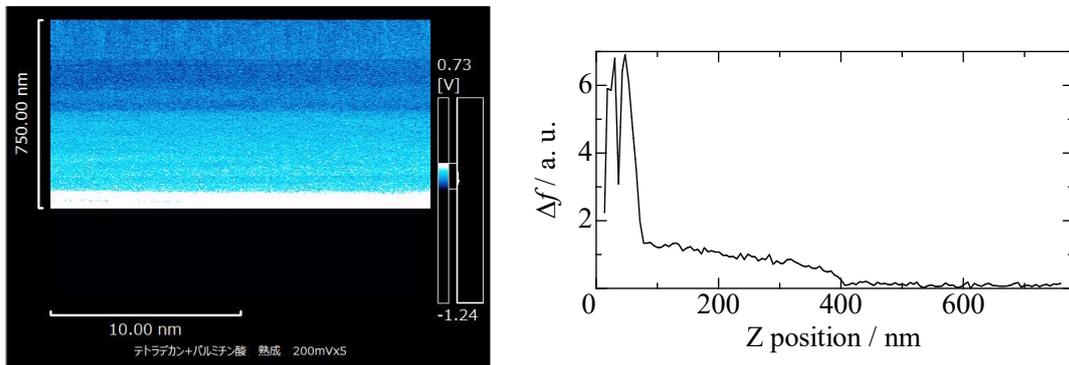


図 3. 水晶振動子の銅電極近傍の FM-AFM 観察像 (XZ 面, 1 週間浸漬後) と断面像.

顕著な増粘が観測された本系において、金属表面を原子間力顕微鏡観察したところ、針状結晶様の構造体が銅表面上に形成されていた。この構造体は、脂肪酸銅(II)の融点付近で融解した。付着物の質量分析も、この構造体が添加剤である脂肪酸もしくはその塩に由来することを示した。以上の結果をもとに、銅界面で観測された高粘度層は、金属石鹸グリースとして知られる脂肪酸塩の針状結晶とヘキサデカンの混合物であると推測した。この吸着層は、高圧下における潤滑性や金属表面の耐摩耗性を向上させると期待される。

以上の結果を総合して、金属表面の酸化層と脂肪酸の極性末端基の錯形成反応を古典的な HSAB 則に従って整理し、吸着層の形成過程による界面滑りの変調を図 4 に示すように想定している。1) 金属表面の酸化層と親和性の高い末端基を有する添加剤 (鉄やアルミニウムに対する脂肪酸) は、緻密な単分子吸着層で金属表面を被覆し、界面すべりを促進する。2) 金属表面の酸化層と錯形成可能であるが、親和性が高くない末端基を有する添加剤 (銅に対する脂肪酸) は、錯体が部分的に溶出・再結晶化し金属石鹸グリースのように粘調な吸着層を形成する。

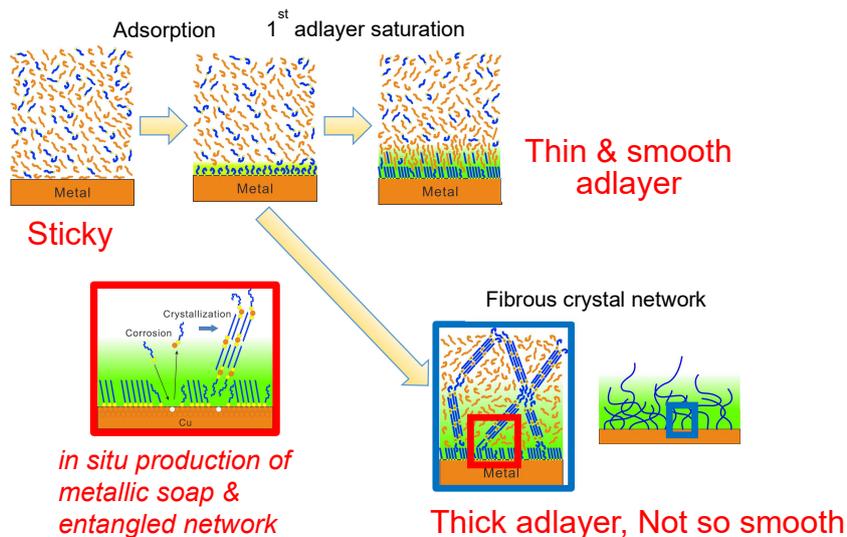


図 4. 想定される吸着層形成プロセス.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 本田拓也, 坂井互, 宮崎孝司, 久田研次 | 4. 巻 76 |
| 2. 論文標題 綿スライバーへの電子線グラフト重合における精練漂白処理の影響 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology | 6. 最初と最後の頁 119-126 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiberst.2020-0012 | 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 Hirata, T; Taneda, H; Nishio, K; Inutsuka, M; Yamada, NL; Nemoto, F; Minagawa, Y; Matsuno, H; Tanaka, K | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 A Facile Surface Functionalization Method for Polymers Using a Nonsolvent | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Bio Materials | 6. 最初と最後の頁 2170-2176 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsabm.0c00028 | 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14件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 久田研次, 山本飛翔, 張 陸岩, 平田 豊章 |
| 2. 発表標題 銅界面近傍における脂肪酸アルカン溶液の高速ならびに低速増粘効果 |
| 3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 代谷進二郎, 張 陸岩, 平田豊章, 久田研次 |
| 2. 発表標題 極性末端基を有する鎖状分子を添加したn-アルカンと金属の界面で形成される高粘度層のレゾネータ解析 末端官能基の影響 |
| 3. 学会等名 2020年度北陸地区講演会と研究発表会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 濱野日向, 平田豊章, 久田研次 |
| 2. 発表標題 (ポリメタクリル酸メチル/アダマンタン誘導体)ブレンドの熱的性質と分子鎖熱運動性 |
| 3. 学会等名 第69回高分子学会北陸支部研究発表会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久田研次, 池尻成範, 高村日奈, 大澤慎也, 伊藤実奈子, 平田豊章 |
| 2. 発表標題 金属/アルカン界面に形成する有機酸吸着層を介したエネルギー散逸過程の水晶振動子アドミッタンス解析 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 平田豊章, 池尻成範, 高村日奈, 大澤慎也, 久田研次 |
| 2. 発表標題 金属/アルカン界面に形成する脂肪酸吸着層を介したエネルギー散逸におけるアルカンおよび脂肪酸の炭素鎖長の効果 |
| 3. 学会等名 2019年繊維学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 久田研次, 池尻成範, 小室裕紀, 張 陸岩, 高村日奈, 平田 豊章 |
| 2. 発表標題 金属界面上の有機酸吸着層によって誘起されるn-アルカン凝集層の形成 |
| 3. 学会等名 第68回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| | |
|---------|--|
| 1. 発表者名 | Kenji Hisada, Tsubasa Yamamoto, Narunori Ikejiri, Hina Takamura, Shinya Oozawa, Minako Ito, Toyoaki Hirata |
| 2. 発表標題 | Fatty acid/n-alkane adlayer on metal induced by highfrequency shear oscillation |
| 3. 学会等名 | OKINAWA COLLOIDS 2019 |
| 4. 発表年 | 2019年 |

| | |
|---------|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 | 山本飛翔, 池尻成範, 高村日奈, 平田豊章, 久田研次 |
| 2. 発表標題 | 金属/n-アルカン界面での濃厚層成長に及ぼす添加脂肪酸の鎖長と温度の等価性 |
| 3. 学会等名 | 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会 |
| 4. 発表年 | 2019年 |

| | |
|---------|---|
| 1. 発表者名 | 久田研次 |
| 2. 発表標題 | 金属/アルカン界面に形成する有機酸吸着層を介したエネルギー散逸過程の水晶振動子アドミタンス解析 |
| 3. 学会等名 | 表面科学技術研究会 2020 (招待講演) |
| 4. 発表年 | 2020年 |

| | |
|---------|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 | 平田豊章, 近藤 綾佳, 内田翔太, 久田研次 |
| 2. 発表標題 | 固体基板上における高分子-界面活性剤複合体薄膜の逐次形成メカニズム |
| 3. 学会等名 | 第67回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 | 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Hirata, H. Takamura, S. Ozawa, K. Hisada |
| 2. 発表標題 Effect of Alkyl Chain Length of Fatty Acids on Adsorbed Layer Formation of the Acids and Local Viscosity at Metal/Fluid Interface |
| 3. 学会等名 The Fiber Society 's Spring 2018 Conference |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Hisada, H. Takamura, S. Ozawa, T. Hirata |
| 2. 発表標題 Tribological Phenomena of Molecular Assembled Films |
| 3. 学会等名 Japan-Korea Joint Polymer Symposium on Polymer Science 2018 (招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 久田研次, 高村日奈, 大澤慎也, 伊藤実奈子, 平田豊章 |
| 2. 発表標題 金属/アルカン界面における局所粘度の増大と有機酸吸着層形成の関係 |
| 3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 平田豊章, 池尻成範, 高村日菜, 大澤慎也, 久田研次 |
| 2. 発表標題 潤滑油/金属界面に形成される分子吸着膜を介して生じるエネルギー散逸の等価回路解析 |
| 3. 学会等名 平成30年度 繊維学会秋季研究発表会 |
| 4. 発表年 2018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 | 平田 豊章 (Hirata Toyoaki) (30800461) | 福井大学・学術研究院工学系部門・講師 (13401) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|