

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360070

研究課題名（和文）高分子量化合物による固体表面分子集合体皮膜のナノ・マイクロトライボロジー

研究課題名（英文）Nano- and Micro-tribology of Molecular Layers of Macromolecular Compounds on Solid Surfaces

研究代表者

益子 正文（MASUKO MASABUMI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60111663

研究成果の概要（和文）：高分子量添加剤の表面への吸着性の高さ、あるいは脱離のしにくさによる摩擦低減作用の想定発現メカニズムに沿った実験結果が確認された。また、低速昇温試験から、常温近傍では摩擦係数の値は配向した分子膜を形成する長鎖短分子化合物の方が低摩擦を示すが、高温では高分子化合物の方が低い摩擦係数を示しその性能および作用機構が確認できた。極性基油中での各種測定から基油中での高分子鎖の広がり潤滑性能向上につながっていることが確かめられた。

研究成果の概要（英文）：The proposed friction reducing mechanism of high molecular weight additives that might be brought by the high adsorption capability or low desorption tendency of molecules was confirmed experimentally. It was also found from the temperature programmed experiments that although the low molecular weight compounds having long straight alkyl chain exhibited better lubrication performance under moderate temperature, the high molecular weight compounds showed excellent lubrication performance under higher temperature. It was confirmed from the various experiments using polar base oils that the improvement of lubrication performance of high molecular weight additives is related to the swelling of long molecular chain.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー

## 1. 研究開始当初の背景

現在の耐荷重添加剤、摩擦低減剤はリン、硫黄、重金属、などを含有しているが、環境に配慮した新たな耐荷重、摩擦低減剤を開発するには、炭素、水素、酸素、窒素原子のみからなり、人体にも環境にも害の無い新たな有機化合物による潤滑効果を確立させな

ればならない。長鎖の有機化合物は、境界潤滑において固体表面への吸着により生成した分子オーダー厚さの被膜によりその潤滑性がもたらされる。同様な作用を有する化合物は分子中に、酸素、窒素などの電気陰性度の高い原子を有する化合物、即ち、脂肪酸、アルコール、エステル、アミン、等々の化

物であることが多い。これらの強固な分子状被膜が固体表面上に生成することにより、高摩擦を示す固体同士の直接接触は妨げられ、低摩擦の有機分子同士の接触に置き換わり、摩擦は低減され、摩擦も減少する。ところが上記のような有機分子は高温高荷重などの厳しい条件では吸着膜の破断などから十分な潤滑効果を発揮できない。吸着膜の破断の原因は大きく2つの理由がある。1つは有機分子鎖の配向性の消失であり、もう1つは表面からの分子の脱離である。そこで本研究では厳しい条件下でも効果を発揮する有機分子膜としてこの2点の欠点を克服する多点吸着型の高分子化合物による分子集合体皮膜を提唱する。分子膜自身の配向性には依存せず、高分子鎖同士のエントロピー斥力による固体表面の接触防止と、1つの分子内に有する多数の吸着点による脱離確率の低減化がその性能発現のキーとなる。一方、これらトライボフィルムの示す潤滑作用は、昨今はAFMやSTMに代表されるナノデバイスの急速な発達により、2次元的にも3次元的にもナノメートルオーダーの分解能で表面観察や力学測定などが可能になり、摩擦現象の研究も「ナノトライボロジー」と総称され、かなりの研究成果が報告されるようになってきている。これまではほとんどが低分子量化合物を対象としていたが、高分子量化合物の分子膜のナノトライボロジーにはまだ有力な情報が無く、これを与える手法を確立させる必要がある。

## 2. 研究の目的

環境に配慮した摩擦低減能を有する化合物として、本研究では炭素、水素、酸素、窒素の各元素だけから構成され、固体表面への多点吸着能を有する高分子量化合物に着目し、それにより形成される固体表面上の分子集合体皮膜のキャラクタリゼーションとそのナノおよびマイクロトライボロジー特性を解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

Pin-on-Ring トライボメータおよび 3ball-on-disk トライボメータを用いマクロスケールでの摩擦の速度特性把握を行う。試料油には基油に低粘度の合成基油 PAO を用い流体潤滑効果を最小限に抑える。高分子化合物は粘度指数向上剤 (VII) の中から非分散性のものと分散性のものの両者を使用し、分子量の大きさを変えて分子サイズの効果や極性基の効果を検証する。摩擦の絶対評価は非常に難しいことが予想されるのでステアリン酸などの低分子極性化合物のデータもあわせて収集し比較検討することによりその効果を検討解析する。保有の市販 AFM を用いて分子集合体皮膜の形状像 (トポグラフィ) と水平力 (ラテラルフォース) 測定, および付着力測定のためのフォースカーブ測定を

行う。分子集合体のトポグラフィを観察し、ラテラルフォースとの関連を明らかにする。

## 4. 研究成果

添加剤には極性基としてアミノ基を有する PMA と、ヒドロキシル基を有する PMA を用い、極性基濃度・平均分子量を変化させた。これらの添加剤をそれぞれ 1 mass%, PAO4(16.89 mm<sup>2</sup>/s@40 °C, 3.88 mm<sup>2</sup>/s @100 °C)に添加させて試料油とした。摩擦試験機は 3ball-on-disk 摩擦試験機を用いた。

実験は荷重 500 N, すべり速度 100 mm/s, 試料油温度 40 °C で 40 分間摩擦を行った。慣らし運転後, 荷重 500 N, すべり速度 5 mm/s で 1 °C/min で試料油を昇温させながら, 90 分間摩擦を行った。

慣らし運転時の結果を Fig.1 に示す。後述の昇温摩擦試験の結果と比べると添加剤による摩擦係数の違いはあまり見られない。これはすべり速度が大きく (100 mm/s) 流体力学的効果が支配的で、摩擦面に形成されるトライボフィルムが摩擦係数にあまり影響を与えないからであると考えられる。

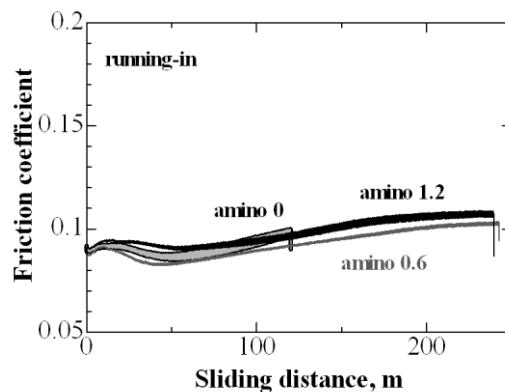


Fig. 1(a) 慣らし運転(アミノ試料油)

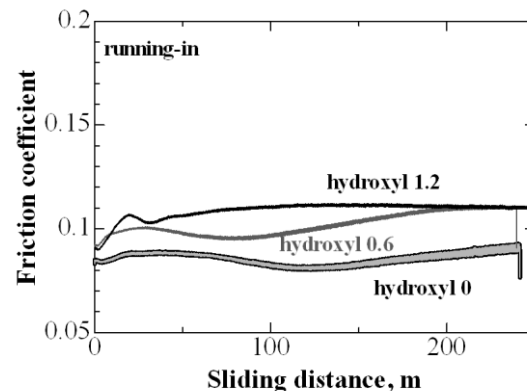


Fig. 1(b) 慣らし運転(ヒドロキシル試料油)

昇温摩擦試験の結果を Fig.2 に示す。慣らし運転時と異なり、低速(5 mm/s)での摩擦試験のため流体力学的効果が小さく、摩擦面に形成されるトライボフィルムの性能が摩擦係数に大きく影響を与える。摩擦係数の値が0.2以上となる転移温度  $T_{0.2}$  を求めた結果を Fig. 3 に示す。極性基濃度が大きくなると  $T_{0.2}$  が大きくなっている。極性基が金属表面との吸着点となり、より吸着点濃度の高い高分子化合物ほど脱離しにくいトライボフィルムが形成されていると考察できる。

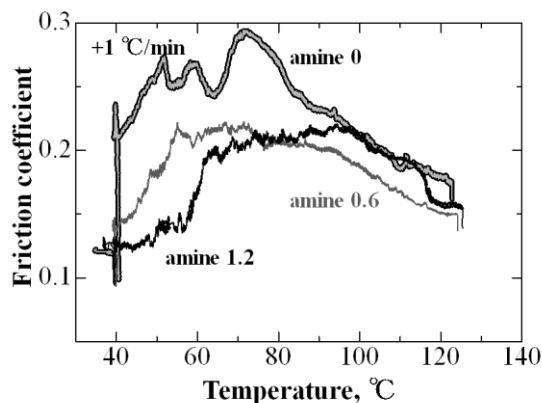


Fig. 2(a) 昇温(アミノ試料油)

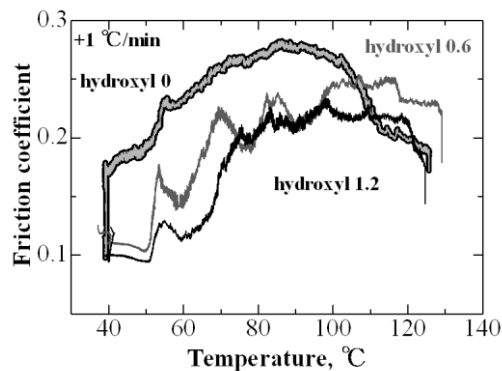


Fig. 2(b) 昇温(ヒドロキシル試料油)

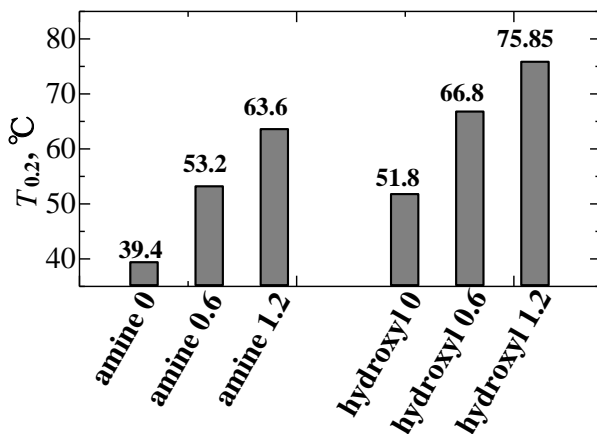


Fig. 3 摩擦係数が0.2を越える温度

極性基油を使用した場合の結果を Fig. 4 に示す。この試験では極性油としてアルキルナフタレン(AN)を用い、粘度の異なる2種のPAOをブレンドすることにより、AN濃度にかかわらず基油粘度が変化しないようにして昇温実験を行った。この昇温摩擦試験における転移温度を Fig. 5 に比較して示す。AN0%vis が最も低い温度で転移温度となり、次いで AN30%vis が転移温度に達し、AN50%vis が最も高い温度で転移温度に達した。このように AN 比率の大きい基油、すなわち極性の高い基油を用いた方が転移温度が高くなるのがわかる。

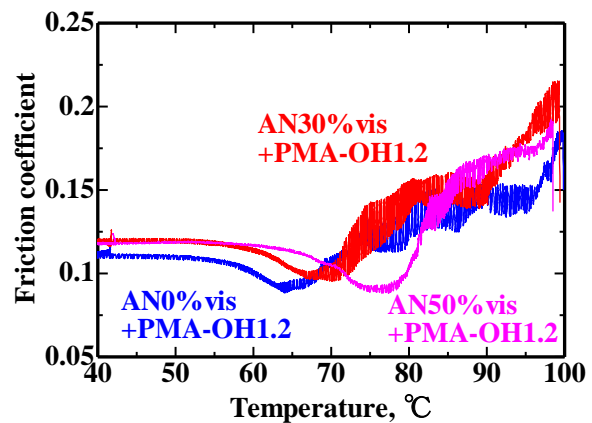


Fig. 4 極性試料油の昇温摩擦試験

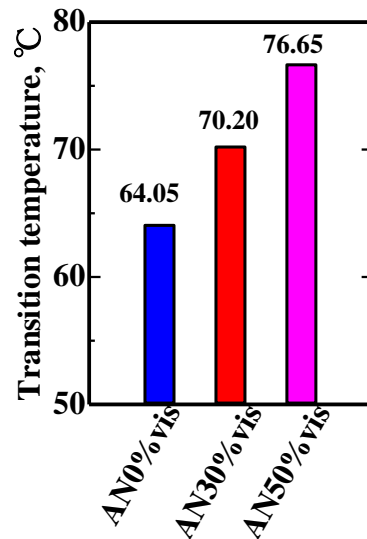


Fig. 5 極性試料油の転移温度比較

また試料油の誘電緩和測定、比粘度測定の結果より以下の知見が得られた。高分子化合物は良溶媒である極性の高い基油中に添加されると分子鎖が広がった構造となることが確かめられた。極性の大きい基油に高分子化合物を添加させると、誘電損率のピーク周波数が小さくなり、すなわち電場の変化に追従

しにくくなった。これは高分子化合物の分子鎖が極性基油により広がり、周りの分子の抵抗が大きくなったためであり、高分子化合物の分子鎖の広がり状態と潤滑特性に密接な関係があることが見いだされた。

分子膜のナノトライボロジー特性についてはまず、直鎖アルキル基を有する短分子の吸着膜をモデル化した Si ウェファー上に形成した SAM を用いて行った。測定は市販の AFM を用い、先端曲率半径約 10nm の Si チップを使用しコンタクトモードで高さ像と摩擦像の測定を行った。

SAMには Octadecyltrichlorosilane (OTS) を湿式製膜した分子膜を用いた。浸漬時間と接触角、膜厚の結果を Fig.6 に示す。この SAM 形成各過程の AFM 測定結果を Fig.7 に示す。

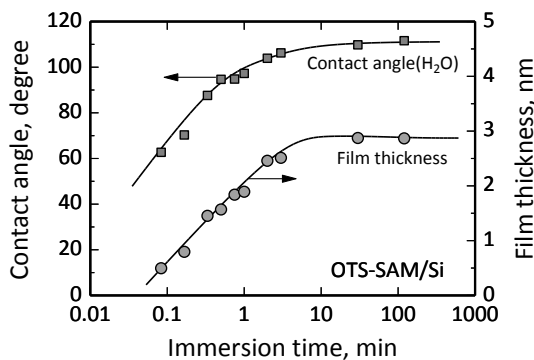


Fig.6 SAM の形成過程 (接触角と膜厚)

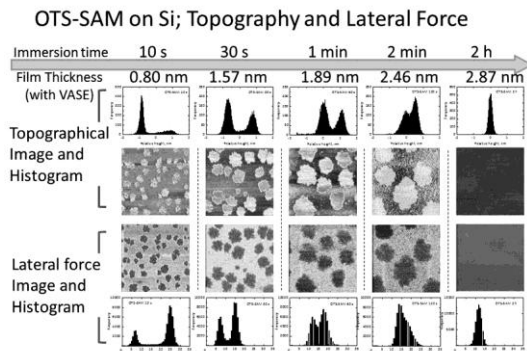


Fig.7 SAM の形成過程 (高さ像と摩擦像)

分子膜はその形成過程で海島構造を取ることがわかる。摩擦像と高さ像は完全に一致し、高さの高い島部分の摩擦が小さいことがわかる。

コンタクトモードの荷重を変えて測定した摩擦力と接触荷重の関係を Fig.8 に示す。各荷重ごとに摩擦力のヒストグラムが得られ、そのピークから、海、島それぞれの部分での摩擦力が求められる。荷重に対してプロットしたデータの直線近似よりその傾きから摩擦係数が算出できる。

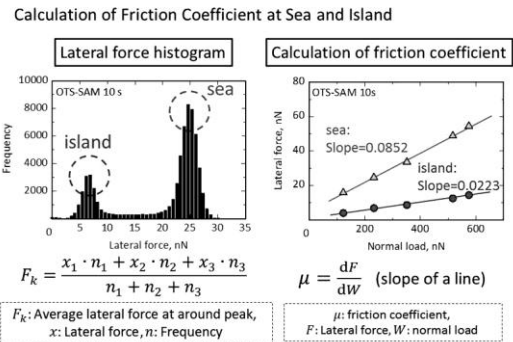


Fig.8 摩擦のヒストグラムと荷重依存性

海部分と島部分の分子膜厚と摩擦係数の関係を Fig.9 に示す。この図からわかるように、分子膜が完全に配向した完成膜よりも、少し配向が不完全な膜の方が却って摩擦係数が低いことが見いだされた。このことから高分子添加剤で形成される配向性の低い分子膜は摩擦低減性能が高いことが予想されるが、今回の研究では Si 上に固定できる高分子化合物を見いだせず直接測定には至らなかった。

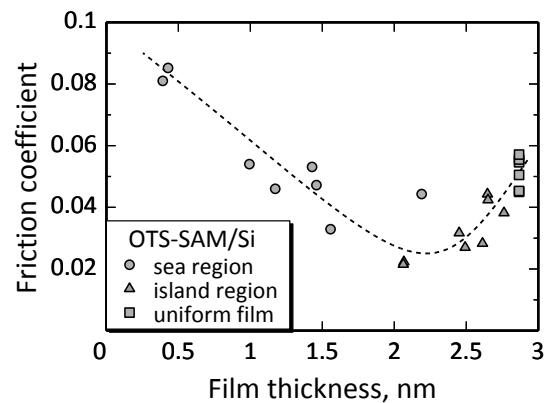


Fig.9 SAM の膜厚と摩擦係数

本研究をまとめると、高分子量添加剤の表面への吸着性の高さ、あるいは脱離のしにくさによる摩擦低減作用は、想定した潤滑特性発現メカニズムに沿った実験結果が確認され、考えが正しかったことが裏付けられた。また各種測定から基油中での高分子鎖の広がりが潤滑性能向上と密接に関係していることが確かめられた。また、固体表面上の分子膜の配向性と摩擦抵抗の関係が見いだされ、配向性を持たない緻密な高分子膜を形成することにより、より摩擦低減が図れることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- ① Masabumi Masuko, Akisa Uchida, Tomoya Konishi, Saiko Aoki, Akihito Suzuki, Micro-scale Observation of Friction Characteristic of Oriented Adsorbed Organic Molecular Layer Having Different Nano-scale Morphology, Advances in Lubrication: Linking Molecular, Meso, and Machine Scales, 2012. 1. 8., Puntarenas, Costa Rica.
- ② 山田雄輝, 鈴木章仁, 益子正文, 添加剤としての高分子化合物の境界潤滑性能評価 (第二報), 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2010 秋 福井, 2010 年 9 月 15 日, 福井大学工学部
- ③ Saiko Aoki, Yuki Yamada, Daisuke Fukada, Akihito Suzuki, Masabumi Masuko, Verification of Advantages in Friction-Reducing Performance of Organic Polymers having Multiple Adsorption Sites, 38th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 2011. 9. 8., INSA of Lyon, France.
- ④ Masabumi Masuko, Tomoya Konishi, Akihito Suzuki, How orientation structure of surface-adsorbed molecular layer affects its friction resistance, 38th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 2011. 9. 8., INSA of Lyon, France.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

益子 正文 (MASUKO MASABUMI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：60111663

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

鈴木 章仁 (SUZUKI AKIHITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：30235931

(3) 研究協力者

青木才子 (SAIKO AOKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教