

弾性流体潤滑下における オレイン酸と基油との相互作用

原稿受付 2008年5月1日
“トライボロジスト” 第54巻 第1号 (2009) 48~53

滝 渡 幸 治
岩手大学 大学院生
(〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)
七 尾 英 孝
南 一 郎
森 誠 之
岩手大学 工学部応用化学科
(同 上)

Abstract The concentration of oleic acid as an additive at elastohydrodynamic lubrication (EHL) was investigated by means of *in-situ* observation with micro Fourier Transform infrared Spectrometer (FTIR). It was found that the concentration of additive at the Hertzian contact region depended on the properties of the base oil. When poly- α -olefin (PAO) with nonpolarity was used as base oil, the concentration at the Hertzian contact region decreased to a half of the original lubricant. On the other hand, it did not change in the base oil of polybutyleneglycol (PBG) or polypropyleneglycol (PPG) which has polarity. The results indicate that oleic acid was introduced into the Herzian contact region by a polar interaction with ether oils which was observed from IR spectra. When Polyphenylether (5P4E) was used as base oil, the concentration did not change, although there is no strong interaction between oleic acid and 5P4E. It can be explained that 5P4E with high viscosity-pressure coefficient solidified at the Herzian contact region and caught oleic acid. The IR peak of stretching mode of carbonyl group in oleic acid indicated to be a dimer and was shifted to lower wavenumber at Herzian contact region. This result means the stabilization of the hydrogen bond of the dimmer under high pressure.

1. はじめに

潤滑油における添加剤の処方、新しい添加剤の開発とともに進歩しているが、その効果は潤滑油基油との組合せに強く依存することが知られている¹⁾。

潤滑状態の初期の研究は、実機で潤滑試験をした後で表面の摩擦痕や潤滑油に混入する摩耗粉を含めた成分を調べるにより行われてきた。しかし、潤滑試験後の観察では、実際の潤滑状態について摩擦痕や潤滑油成分から推測するしかなく、間接的な情報しか得られなかった。実際の接触域では、静的条件下で観察できない特異な状態が形成され、潤滑特性に影響すると考えられることから、潤滑という動的な現象をその場観察することで、潤滑の本質に迫ることが望まれる²⁾。

弾性流体潤滑(以下 EHL)では、ヘルツ接触域において潤滑油に高圧やせん断が動的に与えられ、その潤滑特性には接触力学、流体力学あるいは潤滑油の流動特性などが関与することが分かっている。EHL 条件下にある潤滑油膜のその場観察を目的とした各種の分析法が応用され、特に電磁波を利用した分析法は大気下における潤滑状態のその場観察に適している³⁾。EHL のトライボロジー特性を決定する因子の一つとしてヘルツ接触域での潤滑油膜の厚さが挙げられ、油膜厚さをその場観察する方法の一つとして光干渉法があり、これまで多くの研究が行われてきた⁴⁾。しかし、ヘルツ接触域における添加剤の濃度など、化学的情報については光干渉法で得ることができない。

一方、赤外分光法を利用した方法は潤滑油分子の挙動に関する情報を得ることが可能である。な

The Interaction between Oleic Acid and Base Oils at Elastohydrodynamic Lubrication

By Koji TAKIWARA, Student, Graduate School, Iwate University (3-5, Ueda 4-chōme, Morioka-shi, Iwate 020-8551), Hidetaka NANAŌ, Ichiro MINAMI and Shigeyuki MORI, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University (ditto)

Key Words : elastohydrodynamic lubrication, *in-situ*, concentration, oleic acid, interaction, polarity, hydrogen bond

かでも顕微 FTIR を用いた EHL の研究で, Cann⁵⁾ からはヘルツ接触域入口における合成油やグリース増ちょう剤, ポリマー添加剤などの分子配向に関して報告している. この方法により, 試料の吸光度から油膜厚さ, 炭化水素由来の C-H 伸縮振動のピークシフトからヘルツ接触域内の圧力分布を推測することができる. また, 赤外線的光路内に偏光子をせん断方向に平行あるいは直角に配置することで潤滑油分子の流動配向を知ることができ, 液晶分子がその剛直な分子構造により分子配向する様子がその場観察されている⁶⁾.

顕微 FTIR による潤滑油膜のその場観察から得られる化学的情報, 特に潤滑油成分の濃度やせん断による分子配向は潤滑油の性能に関係する. 例えば, ヘルツ接触域での添加剤濃度の変化や分子配向は潤滑油の粘度に影響を及ぼす. また, ヘルツ接触域での添加剤濃度の維持が添加剤の性能を発現させるためには重要となる. 潤滑現象を分子の立場で理解する上でも, ヘルツ接触域における潤滑油の化学的情報を検討することが大切である.

本研究では顕微 FTIR を用いた EHL 条件下にある潤滑油膜のその場観察を行い, ヘルツ接触域における潤滑油成分の挙動を明らかにすることを目的とした. 今回, 油性剤であるオレイン酸を添加剤とした潤滑油について, 添加剤および基油分子との相互作用と, オレイン酸濃度変化などの動的現象との関係について検討を行った.

2. 実験

2.1 試料

オレイン酸(OA)を4種類の基油に添加した試料油を用いた. 基油には, 合成炭化水素油のポリアルファオレフィン(PAO), ポリエーテル油のポリブチレングリコール(PBG), ポリプロピレングリコール(PPG), フェニルエーテル(5P4E)を用い, それぞれ分子構造が異なるが動粘度が同程度のものを用いた. オレイン酸と基油の化学構造および基油の動粘度を Table1, Table2 にそれぞれ示す. 以下, それぞれの基油にオレイン酸を混合した試料油を OA/PAO, OA/PBG, OA/PPG, OA/5P4E と示す. 各試料油のオレイン酸濃度は 10wt%とし,

Table 1 Chemical structure of additive and base oils

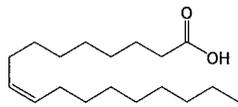
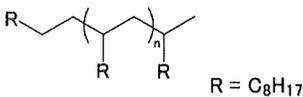
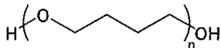
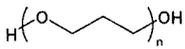
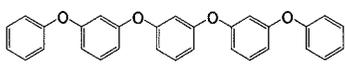
Additive	
	 <p>Oleic acid(OA)</p>
Base oil	
	 <p>Poly-α-olefin(PAO) R = C₈H₁₇</p>
	 <p>Polybutyleneglycol(PBG)</p>
	 <p>Polypropyleneglycol(PPG)</p>
	 <p>Polyphenylether(5P4E)</p>

Table 2 Kinematic viscosity of base oils

Name(Abbreviation)	Kinematic viscosity, mm ² /s at 40°C
Poly-α-olefin(PAO)	395.4
Polybutyleneglycol(PBG)	432.6
Polypropyleneglycol(PPG)	404.2
Polyphenylether(5P4E)	302.5

濃度検量線の作成に使用する試料油は, 3~15wt%の濃度で調製した.

2.2 実験方法

EHL 条件下にある潤滑油膜のその場観察には, 顕微 FTIR とディスクオンボール型潤滑試験装置を用いた. 概略図を Fig.1 に示す.

ディスクには赤外透過材料である直径 100mm のフッ化カルシウム(厚さ 10mm)を使用した. ボールにはクラウニング加工を施した直径 25.4mm の SUJ2 製の円筒を用い, 表面を粒径 0.3μm のアルミナスラリーで鏡面研磨した. 円筒は円周方向

と軸方向の曲率半径が等しく、理論的には球と平面との点接触である。

ディスクとボールはそれぞれ別のモータで駆動させ、任意の速度およびすべり率に設定できる。荷重はアームにより加えられ、荷重を加えたことにより生じるアームのひずみをひずみゲージで測定して荷重を制御した。

本報では、すべり率を 0% の純転がり、ディスク側およびボール側の線速度を 0.13m/s、荷重を、3.4、10、15N として実験を行った。このときの最大ヘルツ圧はそれぞれの荷重で 0.26、0.37、0.42GPa である。

ディスクオンボール型潤滑試験装置により形成される潤滑油膜について、顕微 FTIR を用いて潤滑油膜の FTIR スペクトルの測定を反射法で行った。顕微 FTIR からカセグレ鏡によって潤滑油膜に入射された赤外光がフッ化カルシウムディスクを透過し、潤滑油膜を通り円筒の表面で反射して再びカセグレ鏡によって分光器に取り込まれ、FTIR スペクトルが得られる。測定条件として、測定範囲となるアパーチャサイズを $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、分解能を 4cm^{-1} 、積算回数を 300 回として FTIR スペクトルを得た。測定時間は約 360 s を要するので、測定された赤外スペクトルはその測定時間に

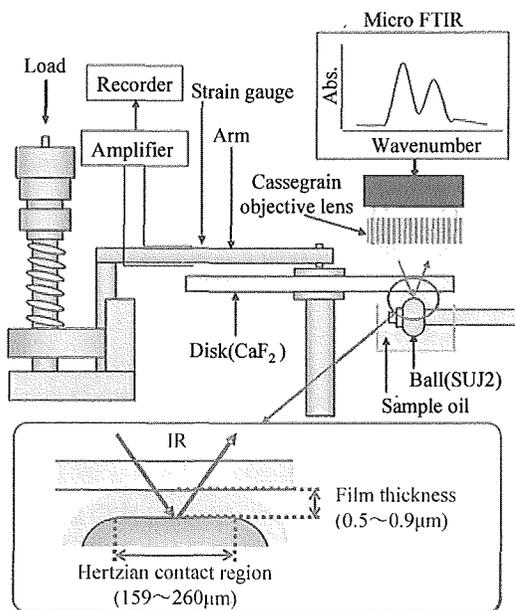


Fig.1 Schematic view of experimental apparatus

おける平均となる。

測定位置は、ディスクとボールを静止させた静的状態の場合は、ヘルツ接触域中央を 0 として、 $50\mu\text{m}$ 間隔で入口側へ $300\mu\text{m}$ まで測定した。潤滑試験中の動的状態の場合は、ヘルツ接触域中央を 0 として、 $50\mu\text{m}$ 間隔で入口側と出口側へそれぞれ $300\mu\text{m}$ まで測定位置を変えて測定した。Figure 2 に接触部と測定位置の関係を示す。

2.3 解析方法

Figure 3 に EHL 条件下にある潤滑油膜のその場観察によって得られた OA/PAO と OA/5P4E の FTIR スペクトルを示す。潤滑条件は、純転がり条件でディスク側およびボール側の線速度は 0.13m/s、荷重は 10N である。

OA/PAO の FTIR スペクトルから、 3000cm^{-1} 付近に基油(PAO)由来の C-H 伸縮振動、 1712cm^{-1} 付近にオレイン酸由来の C=O 伸縮振動のピークが見られる。また、OA/5P4E は 1100cm^{-1} 付近に基油(5P4E)由来の C=C 伸縮振動、 1708cm^{-1} 付近にオレ

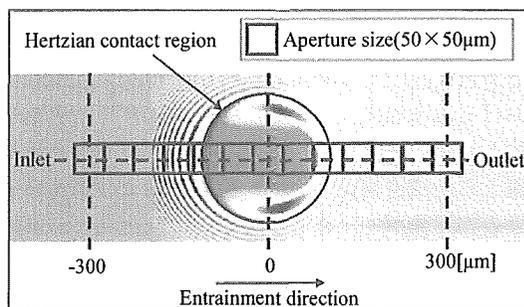


Fig.2 Analyzed position of FTIR spectra around EHL contact region

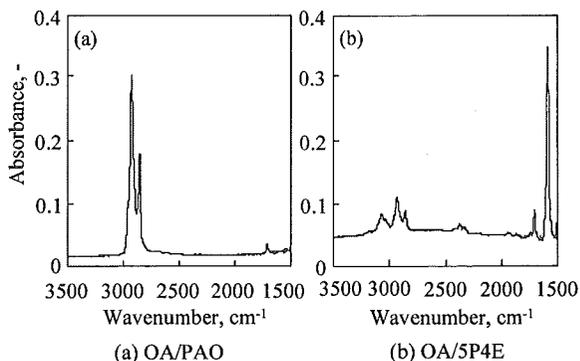


Fig.3 FTIR spectra of EHL film
(Load: 10N, Slide/Rolling ratio: 0,
Entrainment speed: 0.13m/s, Position: $0\mu\text{m}$)

イン酸由来のC=O伸縮振動のピークが見られた。

ここで、基油由来であるC-H伸縮振動およびC=C伸縮振動のピークの面積強度 A_{C-H} 、 $A_{C=C}$ に対するオレイン酸由来のC=O伸縮振動の面積強度 $A_{C=O}$ の比は、各測定位置においてそれぞれの面積強度に対する吸光係数 ϵ と光路長(膜厚) l が一定であるので、添加剤の濃度比として表すことができる。そこで本研究では、オレイン酸濃度を基油由来のC-H伸縮振動(5P4Eの場合はC=C伸縮振動)とオレイン酸由来のC=O伸縮振動との強度比を用い、既知濃度の試料油のFTIRスペクトルから作成した濃度検量線から求めた。

3. 結果と考察

3.1 ヘルツ接触域でのオレイン酸の濃度変化

Figure 4にEHL接触部におけるオレイン酸の濃度変化を示す。潤滑条件は、純転がり円でディスク側およびボール側の線速度は0.13m/s、荷重は10Nである。

PAOを基油とした試料油では、ヘルツ接触域入口側はオレイン酸濃度が初濃度の10wt%に近い値を示すが、ヘルツ接触域中央で約半分の濃度にまで低下した。そしてヘルツ接触域出口側では濃度は初濃度に戻った。一方、PPGおよびPBGを基油とした試料油では、ヘルツ接触域全域でオレイン酸濃度が初濃度の10wt%と同じか若干高い濃度を示しており、オレイン酸をヘルツ接触域に導入しやすいことが分かる。ヘルツ接触域における各

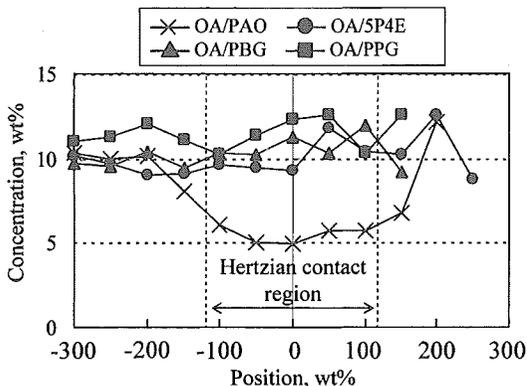


Fig.4 Concentration of oleic acid at EHL contact region (Load: 10N, Slide/Rolling ratio: 0, Entrainment speed: 0.13m/s)

種添加剤の濃度変化については既に報告している⁷⁾が、ここでは基油の影響が明確になった。すなわち、ヘルツ接触域における添加剤濃度が基油に依存することが明らかになった。

極性のエーテル結合をもつ基油の場合、ヘルツ接触域での濃度低下がなかったのに対し、無極性の炭化水素油ではオレイン酸の濃度が低下した。この結果は、オレイン酸と基油との相互作用が濃度変化に関与していることを示唆している。そこで、以下、FTIRスペクトルからこの相互作用について検討した。Figure 5に静的状態で測定したFTIRスペクトルを示す。これらのピークはオレイン酸のカルボキシル基に由来するC=O伸縮振動のピークであり、オレイン酸単独のスペクトルも共に示した。これより、オレイン酸単独の場合とオレイン酸を各種基油に混ぜた場合とで、ピーク位置や形状が異なることが分かる。1711 cm^{-1} のピークはオレイン酸二量体に由来するC=O伸縮振動のピークである。オレイン酸単独の場合、分子間で水素結合を形成していることが知られており、基油を無極性のPAOにすると、1712 cm^{-1} にピークが見られたことから、PAOを基油とした場合はオレイン酸が二量体として存在していると考えられる。一方、PBGとPPGを基油とした場合、1715 cm^{-1} と1735 cm^{-1} にピークが見られ、それぞれオレイン酸の二量体と単量体に由来する。PBGとPPGは、主鎖のエーテル結合と末端のヒドロキシル基を持つことから、オレイン酸のカルボキシル基と極性の相互作用をし、オレイン酸は単量体として存在したと理解される。ピークの強度比からPBGおよびPPGを基油とした場合、オレイン酸は主として

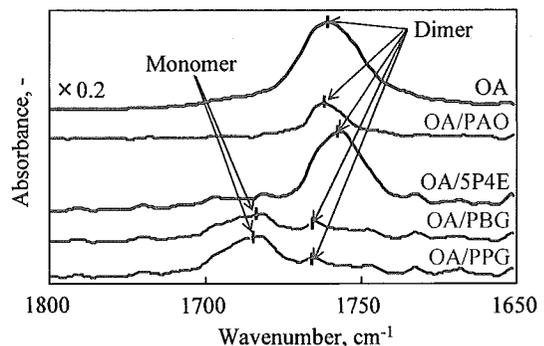


Fig.5 FTIR spectra of C=O in oleic acid in various base oils (Load: 3.4N, Position: -200 μ m, Static condition)

基油と水素結合した単量体として基油に溶解していると考えられる。よって、基油を無極性の PAO にしたときに比べて極性の PBG と PPG にするとオレイン酸と基油が強く相互作用しており、オレイン酸の基油に対する溶解性が向上したため、オレイン酸がヘルツ接触域へ導入されたものと説明できる。

5P4E を基油とした試料油はヘルツ接触域でオレイン酸濃度が初濃度の 10wt% と同じ濃度を示した。しかし、OA/5P4E の FTIR スペクトルでは、 1708cm^{-1} にピークが見られ、これは OA/PAO と同様にオレイン酸が二量体であることを示している。5P4E はエーテル結合を有しているが、オレイン酸と 5P4E との相互作用が弱いため、単量体として存在できないと考えられる。これは、PBG と PPG は末端にアルコール性水酸基を持つこと、また PBG と PPG に比べて、5P4E はエーテル結合の極性が相対的に小さいことに起因していると考えられる。例えば、ジエチルエーテルの比誘電率 $4.335(20^\circ\text{C})$ に比べてジフェニルエーテルは $3.65(30^\circ\text{C})$ で相対的に低く極性が弱いといえる。ジフェニルエーテルに含まれる酸素原子の電子密度は、フェニル基に起因する共役効果によってジエチルエーテルに比べて低くなっているためである。これより、オレイン酸と 5P4E とは極性の相互作用が弱いため、オレイン酸は二量体として 5P4E に溶解していると考えられる。5P4E を基油とした場合、オレイン酸が二量体として存在していることから、PBG、PPG の場合と異なり PAO に類似し、接触域へ導入されにくいと考えられるが、実験結果はヘルツ接触域での濃度低下はなかった。大野ら⁸⁾らは粘度-圧力係数が高い基油ほどポリマー添加剤を捕捉し接触域へ導入しやすいと報告しているが、5P4E は粘度-圧力係数が高く (PAO :

17.8GPa^{-1} , 5P4E : 126GPa^{-1})、接触域において高粘度化あるいは固化してオレイン酸を捕捉したと考えられる。同様の結果は粘度-圧力係数が大きいポリブテンに溶解した添加剤でも観察されている⁷⁾。

3.2 潤滑油分子の相互作用

ヘルツ接触域におけるオレイン酸濃度の変化が基油に依存し、それは基油との相互作用に起因することを示した。オレイン酸分子の相互作用を Fig.6 に示した。PAO および 5P4E 中ではオレイン酸は二量体を形成している [Fig.6(a)]。PBG、PPG 中では、主鎖のエーテル結合 [Fig.6(b), 左側の図] あるいは末端のヒドロキシル基 [Fig.6(b), 右側の図] と、カルボキシル基との相互作用が考えられる。

Figure 7 に EHL 接触部におけるオレイン酸由来 C=O 伸縮振動のスペクトルを示す。潤滑条件は、純転がり でディスク側およびボール側の回転速度は 0.13m/s 、荷重は 15N (最大ヘルツ圧 0.42GPa) である。PAO および 5P4E を基油とした場合、EHL 接触域中心付近において、最大で 4cm^{-1} の低波数シフトが見られた。一般に高圧下において赤外スペクトルのピークは高波数シフトすることが知られており⁹⁾、ここで得られた C=O の低波数シフトは二量体を形成した C=O の水素結合の高圧下での安定化に基づくものと考えられる。すなわち、これらの試料油においてはオレイン酸が二量体として存在していることから、EHL の高圧部においてオレイン酸二量体が安定化したことを示している。水素結合状態が圧力によって変化することが報告されており、高圧下では水素結合が安定化することにより、C=O の結合距離が伸び、低波数シフトすることが知られている^{10,11)}。

一方、PBG および PPG を基油とした場合は、ヘルツ接触域全域においてオレイン酸単量体由来

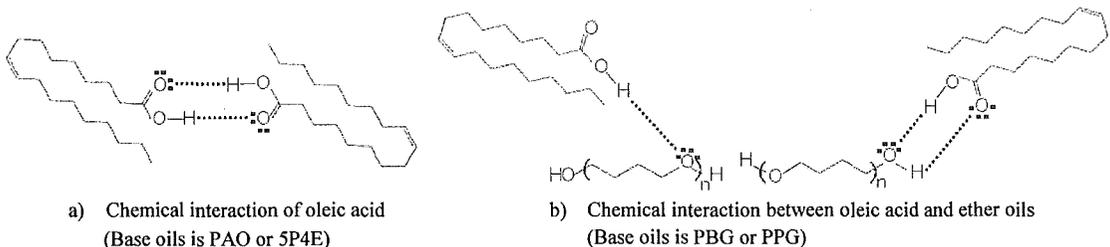


Fig.6 Chemical interaction between oleic acid and various base oils

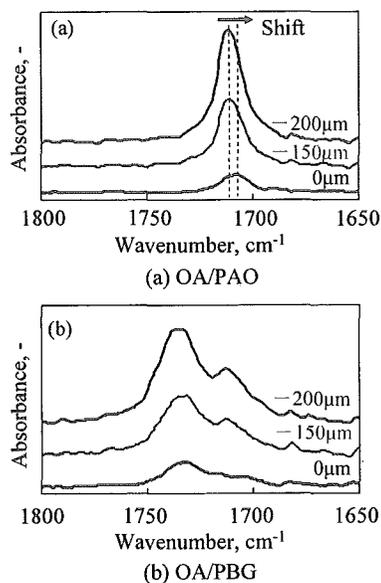


Fig.7 FTIR spectra of C=O in oleic acid at EHL contact region (Load: 15N, Slide/Rolling ratio: 0, Entrapment speed: 0.13m/s)

のピークシフトがほとんど見られなかった。これは、オレイン酸が基油と相互作用し単量体として存在したため、C=O結合は水素結合の影響を受けることが少なく、FTIRスペクトルの変化として確認できなかったためと考えられる。

4. まとめ

オレイン酸添加油について、顕微FTIRを用いてEHL条件下にある潤滑油膜のその場観察を行い、添加剤成分の濃度変化について検討した。その結果、ヘルツ接触域内における添加剤(オレイン酸)の濃度変化には、基油との相互作用が関係していることを見出した。主要な結果は以下のとおりである。

(1)無極性の炭化水素基油であるPAOの場合、ヘルツ接触域中央では添加剤濃度が約半分減少した。これに対し、極性の基油であるPBGおよびPPGでは、濃度低下が観察されなかった。

(2)FTIRスペクトルより、オレイン酸はPAO中では二量体としてPBGおよびPPG中では主として単量体として存在していることが確認され、オレイン酸はPBGおよびPPGと極性の相互作用を有

している。この相互作用によりオレイン酸はEHL接触部に導入され、基油との相互作用が小さいPAOでは濃度低下を起こした。

(3)5P4Eはエーテル結合を持つが、オレイン酸は二量体を形成し基油との相互作用が小さい。ヘルツ接触域における濃度低下は観察されず、これは5P4Eの粘度-圧力係数が大きいためヘルツ接触域付近で固化した5P4Eにオレイン酸が取り込まれたものと考えられる。

(4)PAOおよび5P4Eに溶解したオレイン酸のC=O伸縮振動は、EHLの高圧部でピークが低波数シフトした。これは、二量体を形成した水素結合が高圧下で安定化したものである。PBGおよびPPGに溶解した場合、高圧によるピークシフトは観察されず、基油との相互作用は安定な水素結合ではないことを示した。

文献

- 1) 森 誠之・三宅正二郎：トライボロジーの最新技術と応用，シーエムシー出版(2007)10.
- 2) H. A. Spikes: In Situ Methods for Tribology Research, Tribology Letters, 14, 1 (2003) 1.
- 3) 森 誠之：せん断場におけるマイクロ・ナノ薄膜のその場観察，トライボロジスト，51, 9(2006)621.
- 4) G. J. Johnston, R. Wayte & H. A. Spikes: The Measurement and Study of Very Thin Lubricant Films in Concentrated Contacts, Tribology Transactions, 34, 2 (1991)187.
- 5) P. M. Cann & H. A. Spikes: In Lubro Studies of Lubricants in EHD Contacts Using FTIR Absorption Spectroscopy, Tribology Transactions, 34, 2 (1991) 248.
- 6) S. Mori & H. Iwata: Relationship between tribological performance of liquid crystals and their molecular structure, Tribology International, 29, 1 (1996) 35.
- 7) 星 靖・下斗米 直・佐藤未央・森 誠之：EHL下における添加剤の濃度変化—顕微 FT-IR による観察—，トライボロジスト，44, 9(1998)736.
- 8) 大野信義・服部信祐・古森 功・松下征二・平野富士夫：トライボロジー会議，福岡 1991, 10, (1991) 387.
- 9) P. T. T. Wong, T. E. Chagwedera & H. H. Mantsch: Structural Aspects of the Effect of Pressure on the Raman and Infrared Spectra of n-Hexadecane, J. Chem. Phys., 87, 8 (1987) 4487.
- 10) R. C. Dougherty: Temperature and Pressure Dependence of Hydrogen Bond Strength: A Perturbation Molecular Orbital Approach, J. Chem. Phys., 109, 17 (1998) 7372.
- 11) G. A. Jeffrey: An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press (1997) 220.