

円盤状化合物のトライボロジー的性質と応用展開の可能性

河田 憲*, 大野 信義**

Tribological Properties and Applicability of Disk-like Compounds

Ken KAWATA* and Nobuyoshi OHNO**

Abstract

Viscosity of disk-like compounds (DLCs) has been evaluated from the tribological aspect. The reduced "Miesowicz viscosity" that homeotropic aligned DLC might show along shear direction was confirmed for the first time. The viscosity-pressure modulus of DLC was smaller than that of paraffin mineral oil. It was because of the peculiar property of DLC whose radial side-chains have relatively large free volumes. Frictional behavior of DLCs was analyzed under point and line contacts. In both cases, DLCs have proved to show lower friction within elasto hydrodynamic lubrication, especially in case of liquid crystals than non-liquid crystals.

1. はじめに

当社は、TFT液晶ディスプレイの視野角改良の機能をもった光学補償膜(WV film)を商品化することによって、円盤状液晶化合物を世界初、唯一、実用化している^{1), 2)}。そして、当社には、その開発が始まった1993年から今日まで、膨大な数の円盤状化合物のライブラリーと付随する素材技術の蓄積がある。従って、その蓄積の有効利用、例えば、円盤状化合物に関わる独自技術を別の視点から新たな用途に展開させることは、現行、未来双方の技術にさらにシナジー効果としての優位性を増し加えることが期待される。

本報告では、円盤状化合物が粘性という力学的性質にも構造由来の特異的性質があり、特に、トライボロジー的用途に潜在的な能力を有する可能性があることを示す³⁾⁻⁵⁾。

2. 円盤状化合物の特徴的機能

研究の対象となる円盤状化合物について、その構造的特徴は、平面性、中心核また環状核に放射状構造側鎖を配することであり、物性的特徴は、その構造的異方性に由来して形成される集団的異方性配向に起因する光学的(分極率)異方性、電子的(電子・電荷輸送性)異方性、そして、力学的(粘度)異方性が発現す

ることである。

それらの機能の展開例としては、光学的(分極率)異方性に関しては、1977年インドの物理学者Chandrasekharにより円盤状液晶が発見されて⁶⁾すぐに、ディスプレイ用液晶としての検討がなされたが、高粘性ゆえに実用には到らなかった。しかし、冒頭に述べたように、当社では、液晶ディスプレイ中で駆動する直線的分極性の棒状液晶に対し、光学的に正反対の円盤状液晶の平面的分極性に着目し、塗布薄膜でのhybrid配向構造の制御とその固定化技術を確立することにより、三次元的な光学的補償機能膜として、唯一、円盤状液晶を実用化した。

電子的(電子・電荷輸送性)異方性に関しては、これまでのほとんどの研究が、広い π -共役平面を有する円盤状液晶の特徴的な積層構造による優れた電荷輸送能に集中してきたといってもよいだろう⁷⁾。フタロシアン系での0.71cm/V·secが現在までの最高値であるが、いまだに、デバイス化するだけの広面積の安定な高秩序配向層の実用レベルでの形成技術がないために、実用化された例はない。

一方、本報告に関連する力学的(粘度)異方性に関しては、円盤状液晶化合物が低摩擦係数を示したという報告と特許は散見される^{8), 9)}が、これまで系統的な研究はなされてこなかった。

本誌投稿論文(受理2005年12月9日)

* 富士写真フイルム(株) R&D統括本部
有機合成化学研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

* Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

** 佐賀大学工学部機械システム工学科
〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1

** Department of Mechanical Engineering
Faculty of Science and Engineering, Saga University
Honjo-machi, Saga-shi, Saga 840-8502, Japan

3. 円盤状化合物の粘性

3.1 粘度の異方性

棒状のネマティック液晶化合物が摩擦などの剪断力によって、容易にその摺動方向に慣性軸を配向させる性質はよく知られている。そして、その剪断方向の粘度は、他の垂直な二方向より小さく、その現象は Miesowicz 粘性として知られている¹⁰⁾。この粘度異方性の説明としては（反応速度論による熱活性化モデルを用いるなら）、液体の粘度は、分子がエネルギー障壁を越えて隣接する空孔へ移動するために必要な活性化エネルギーによって決定されるから、細かくは分子内の立体構造、長さ、大きさ、分子間力などが影響するが、おおむねその移動方向の（拡散）断面積の大きさに依存し、棒状分子はその長軸方向の断面積が最も小さく、粘度も小さいと説明される。

一方、円盤状ネマティック液晶は、剪断によって界面を効率的に覆うように水平に配向する傾向が強い。従って、水平に配向した円盤状分子では、その摺動方向である界面に平行な方向の（拡散）断面積は小さく、従って、無配向状態の時より粘度も小さいと期待される。

Miesowicz 粘度(配向異方性粘度)の定義

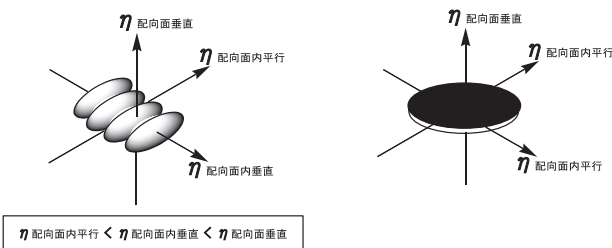


Fig. 1 Miesowicz viscosity.

90℃から130℃までネマティック相を示す円盤状液晶 DLC 1 を、KBr 板上で液晶相になる 90℃以上に加熱し、結晶が融解し流動して形成される薄膜を顕微 FT-IR を用いて等方性液体となる 140℃までスペクトル測定を行った。測定には、日本分光(株)製 FT-IR400, 顕微分光装置は日本分光(株)製 MICRO20, 顕微加熱装置はメトラ社製 FP-80HT ホットステージを用いた。そのスペクトル強度の温度依存性の解析により、DLC 1 は液晶相を呈する 90℃から 130℃の間で、低温であるほどその π -共役面を KBr 面に水平に配向させて並ぶことを確認した。すなわち、 π -共役面内の結合であるアセチレン結合、中心環の $-C=C-$ 結合、側鎖ベンゼン環の $-C=C-$ 結合、側鎖ベンゼン環に置換するアルコキシ基の $-C-O-$ 結合の強度は温度上昇と共に減少し、一方、水平配向しているなら最も吸収強度が小さくなる側鎖ベンゼン環の $=C-H$ 面外変角振動の強度は、温度上昇と共に増加し、偏光顕微鏡の光学形態の観察結果とともに、DLC 1 の水平配向性を支持する結果を得た。

DLC 1

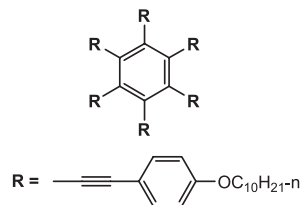


Fig. 2 Structure of DLC 1.

DLC-1の配向秩序の温度依存性

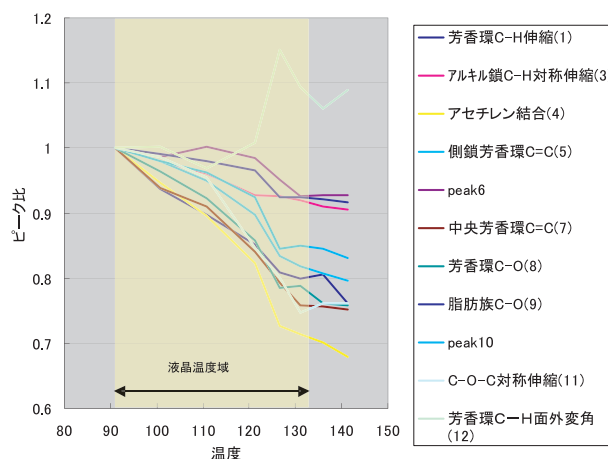


Fig. 3 Temperature dependence of the optical densities of the main spectral components of DLC 1.

次に、コーンプレート型の回転粘度計を用い、100 μ m の液膜の 140℃から 90℃までの降温過程の粘度を測定した。Fig. 4 に示すように、130℃の液晶領域に入るとすぐに粘性が低下することがわかった。粘性の低下は、単に液晶相に入るだけでなく、全分子が一定方向に向くモノドメイン一軸配向状態になれば起こり得ない現象である。108℃以下で粘性が上昇しているのは、これ以上の粘度では 100 μ m の液膜全体でモノドメイン一軸配向できなくなるためと推測される。

DLC-1の粘度の温度依存性

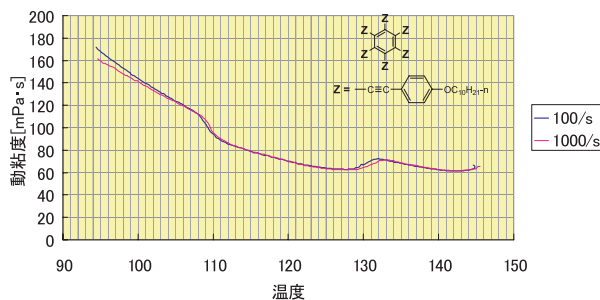


Fig. 4 Temperature dependence of the viscosity of DLC 1 measured by rotary viscometry.

上記の二つの実験は、円盤状分子による Miesowicz 粘性の現象を示唆している。すなわち、DLC 1 が摩擦場のような剪断場で界面に水平配向すると、異方性粘性の現象が起こり、その剪断方向の粘度が無配向の等方性粘度より小さくなったからである。

しかし、それ以上に、Fig. 4のDLC 1の粘度が130℃から108℃まで同じ程度の低粘性の寄与を示したことが興味深い。液晶の配向秩序度という尺度では、130℃付近では無配向に近い状態にあり、光学的位相遅延効果なら等方性液体に酷似した性質を示すが、力学的粘性の観点からは高秩序配向状態に近い低粘性を示すのだろうか。力学的粘性効果は、光学的位相遅延効果が現れるより小さい配向秩序度で表れるのではないかと期待されるのである。

日常生活の場で、潤滑剤を使って滑りをよくする摩擦部位としては、自転車のホイールの軸受、各種ネジなどさまざまあるが、実際にその隙間は決して大きくはなく、潤滑油膜の最も薄い部分の厚さは大抵は数 μm 以下である。仮に、上記の回転粘度計の液膜間隙を1 μm にすると、剪断力は100倍になり、非常に大きな剪断力が摩擦界面には働くことになる。さらに、最近の研究では、界面近傍では棒状分子がおおよそ分子8層程度までは、積層構造をとっていることが確かめられている¹¹⁾。だから、必ずしも液晶でなくとも、実際の摩擦場で強い剪断を受けた円盤状化合物が界面近傍の配向にも促進されて、DLC 1に見られたような低粘性化が起り得る化合物群が存在することに大いに期待を寄せているのである。

3.2 粘度の圧力依存性

摩擦場が意外に高剪断場であることを先に述べた。しかし、同時に非常に圧力の高い場でもある。仮に、100gのボールペンを平滑なガラス面上に立てたら、そのペン先は50 μm 径程度のニュートンリング干渉縞を形成する。その50 μm 径部分には約1ton/cm²(=約0.1GPa)の圧力がかかっている。ガラスはもちろん、鋼鉄でも若干歪む圧力である。実際の摩擦場は、意外に高剪断、高圧力場なのである。だからこそ、その間隙で機能する素材の粘度の圧力依存性は非常に重要な因子であることがわかる。

液体の粘度の圧力依存性はBARUSの式で表される¹²⁾。すなわち、液体の粘度は圧力の増加に対して指数関数的に(非常に)増加し、しかも、その値は素材によって異なる。従って、Fig. 5は、常圧では、灯油と蜂蜜程度の粘度差があっても、素材の α すなわち粘度圧力係数によっては、摩擦の高圧場で粘度の逆転、すなわち、より低粘性、低摩擦という現象が起り得ることを示している。

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha P)$$

但し、 η_0 は常圧粘度、 α は粘度圧力係数、 P は圧力を表す。

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \alpha P$$

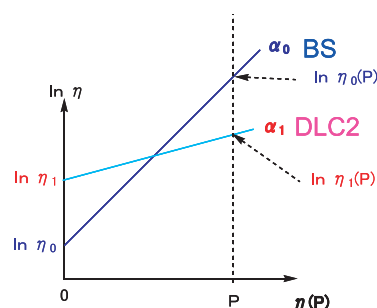


Fig. 5 Conceptual diagram on viscosity dependence on pressure.

そこで、円盤状化合物DLC 2について、その粘度の圧力依存性を佐賀大学工学部 大野信義教授に測定していただいた。比較化合物として、DLC 2より低粘性のパラフィン系鉱物油BSを用いた¹³⁾。

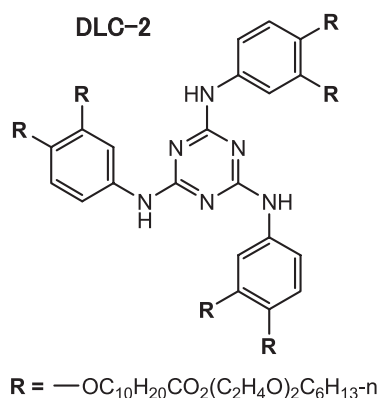


Fig. 6 Structure of DLC 2.

Fig. 7に示すように、常圧では、パラフィン系鉱物油BSはDLC 2より低粘性であるが、摩擦場を想定した0.35GPaの高圧力では、測定温度全域で粘性が逆転した。すなわち、40℃の圧力場では、DLC 2は40倍に粘度が増加し、パラフィン系鉱物油BSは200倍に増加することがわかった。

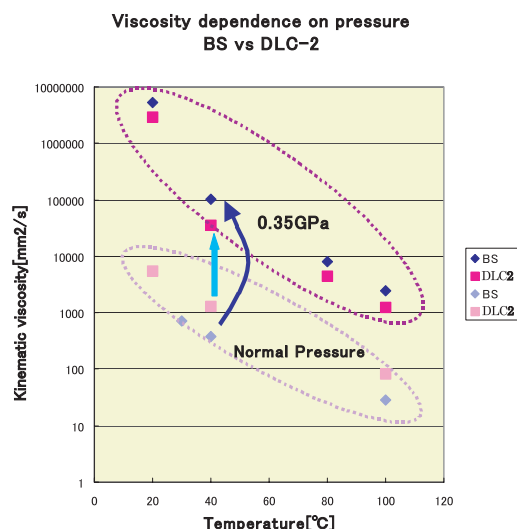


Fig. 7 Viscosity comparison between DLC 2 and mineral oil under normal and high pressure conditions.

Fig. 8は、DLC 2の粘度圧力係数 α を既知物質の粘度圧力係数 α と比較した図である。

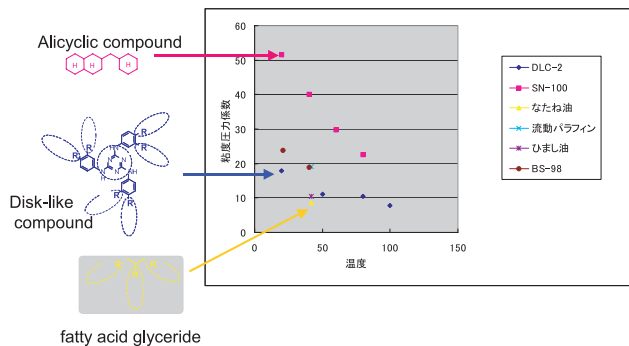


Fig. 8 Comparison of the viscosity-pressure modulus of DLC 2.

この図にある化合物の構造を見比べてみると、分子に「遊び」のある構造ほど粘度圧力係数が小さいように見える。液体の粘性は、液体の体積中に占める分子の占有体積と、液体の熱膨張によって生じる自由体積の比によって決定されるという自由体積モデルの考え方があり、その基礎となる式は、Doolittleによる下式で表わされる^{14), 15)}。

$$\eta = A \exp(BV_0/V_f)$$

ただし、 η は粘度、 V_0 は分子の占有体積、 V_f は自由体積を表わす。

このDoolittleの式とBARUSの式を比較すると、粘度圧力係数 α が分子の自由体積に逆比例する関係にあることがわかる。すなわち、粘度圧力係数が小さいことは、分子の自由体積が大きいことを示唆している。この視点から円盤状化合物をみると、われわれが研究の対象としている円盤状化合物は、共通して放射状に側鎖を伸ばしており、必然的に、扇形の自由体積を高配列状態においても確保できていることがわかる。従って、側鎖を放射状に有する円盤状または平板状化合物は、その占有体積に比べ、共通して多くの自由体積を有し、それゆえに小さな粘度圧力係数を示す。すなわち、高圧下でも粘度が相対的に小さく、高圧下でより低粘性、低摩擦性を示すことがわかった。

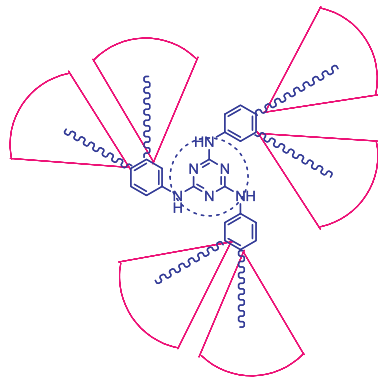


Fig. 9 Relation between the occupied and free volumes of DLC 2.

これらの知見をまとめると、『円盤状化合物は、高剪断、高圧下、すなわち、より厳しい摩擦環境でより低

粘性、低摩擦性を発現する潜在的な能力を有する』という、トライボロジー面での非常に好ましい力学的物性を有していることがわかる。

4. トライボロジーへの応用の可能性

トライボロジーとは、『相対運動下で相互作用を及ぼしあう表面およびそれに関連する諸問題実地応用の科学技術』と定義されている。そのなかでも、歯車、転がり軸受、カム-タペット、トラクションドライブなどのような外接的接触状態にある潤滑面では、きわめて狭い接触面積に高い荷重が集中する状態にあるために、接触圧力が高く、接触面の弾性変形さえ無視できなくなる。このような領域を、弾性流体潤滑 (Elastohydrodynamic Lubrication, 略してEHL潤滑) という。この領域は理論的解明が進んでおり、定量的解析が可能である。

第3章に述べたように、円盤状化合物は、この弾性流体潤滑領域で最も好ましい性能を発揮すると期待される。

4.1 DLC 2の弾性流体潤滑領域での摩擦係数や膜厚の温度や剪断力依存性

円盤状化合物のトライボロジー的性質について、より正確に把握するために、九州工業大学工学部 兼田 楨宏 教授に弾性流体潤滑領域を中心に、DLC 2の摩擦係数や膜厚の温度や剪断力依存性について、詳細に評価していただいた。この場合も、比較としてパラフィン系鉱物油BSを用いた¹⁶⁾。

評価装置は基本的に、軸受用鋼球(半径 $R = 9.525\text{mm}$ 、表面粗さ $R_a = 20\text{nm}$)とガラス円板で構成される点接触(等価弾性係数 $E = 117\text{GPa}$)において、その隙間に介在する円盤状化合物2の摩擦係数および接触中心部の膜厚が測定できるように構成されている。

Fig. 10, Fig. 11はおのおの、無次元荷重 $W = 1.88 \times 10^{-6}$ (最大ヘルツ圧 $= 0.53\text{GPa}$)、滑り率 $\Sigma = -1$ の条件に

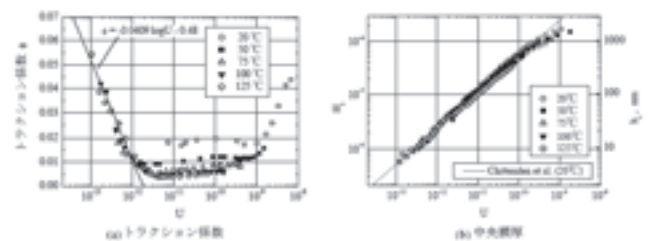


Fig. 10 Influence of non-dimensional velocity upon the friction coefficient and film thickness of DLC 2.

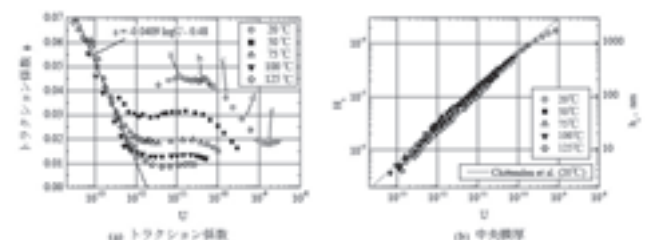


Fig. 11 Influence of non-dimensional velocity upon the friction coefficient and film thickness of Paraffin mineral oil BS.

おける DLC 2 とパラフィン系鉱物油 BS の摩擦係数、および膜厚に及ぼす無次元速度の影響を示している。無次元速度とは、摩擦間隙に引き込まれる素材の速度に常圧粘度が加味された値に相当する。

接触状態の解析から、無次元速度 U について、 $U < 10^{-12}$ は両界面の接触が起こり始める境界潤滑領域であり、 $10^{-12} < U < 10^{-9}$ は界面が高圧力で歪む弾性流体潤滑領域であり、 $10^{-9} < U$ は常圧に近い粘度が支配的な流体潤滑領域であることがわかった。さらに、両図の比較から、DLC 2 とパラフィン系鉱物油 BS には以下の関係があることがわかった。

- ① 流体潤滑領域に入ると、常圧粘度の高い DLC 2 の摩擦係数は急激に増大している。
- ② 弾性流体潤滑領域では、摩擦係数は全温度域で明瞭に、DLC 2 < パラフィン系鉱物油 BS であり、第 3 章 2 項で述べた高圧粘度の差異がそのまま摩擦係数に反映される結果となり、この領域での円盤状化合物の有用性が示されたと考えられる。
- ③ 弾性流体潤滑領域では、圧力で界面が歪むことによる面積の増大により、膜厚変化はほぼキャンセルされる。実質的に、膜厚は無次元速度 U に従い、指数関数的に増大するが、常に DLC 2 > パラフィン系鉱物油 BS であり、同一引き込み速度におけるその差異は、常圧粘度の比に相当した。

この結果は、DLC 2 がパラフィン系鉱物油 BS と同じように普通の粘性流体としての振る舞いをすることを意味しており、逆に、本測定実験が正しく行なわれたことを支持していると考えられる。

- ④ 膜が破れて接触が起こり始める境界潤滑の始まる膜厚は、両者とも鋼球の表面粗さに相当する 20nm で、鋼鉄の硬さには有機素材はかなわないことを示している結果だが、実質的な膜強度は、常圧粘度の比に対応して DLC 2 > パラフィン系鉱物油 BS であった。

しかし、この結果も、界面に垂直な方向の膜厚、また、膜粘度 (or 膜破断に抵抗する力) が常圧粘度の比に対応して、実質的な高圧粘度に対応しないという現実を示している。これは、単純には理解し難いが、少なくとも、この状況は点接触の最大ヘルツ圧領域でさらに大きな剪断応力が界面方向に働いている複雑な状況下で起こっていることであり、その理解にはもう少し理論的な検討が必要である。

しかし、また、膜破断の際の実質的な膜強度が、常圧粘度に対応して DLC 2 > パラフィン系鉱物油 BS であるならば、流体潤滑域での摩擦を低減するために低粘度化すれば、その分だけ高圧時の膜強度も低下することを意味しており、現時点で境界潤滑領域に関連した耐磨耗性については、円盤状化合物への単純な置き換えでは有用性が見えない。

4.2 線接触摩擦摺動系における円盤状液晶化合物と非液晶化合物の比較

より実際系に近い試験法として、自動車エンジンな

どのシミュレーションに用いられる往復摺動摩擦摩耗試験機 (SRV) を用いて、線接触法で、円盤状液晶化合物 DLC 1 とその末端鎖のみが一部異なる円盤状非液晶化合物 DLC 3 (Fig. 12) について、摩擦係数の温度、圧力依存性を評価した結果を Fig. 13, Fig. 14 に示す。

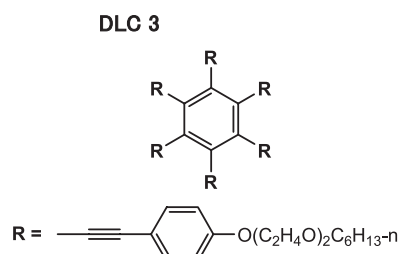


Fig. 12 Structure of disk-like, non-liquid crystal compound 3.

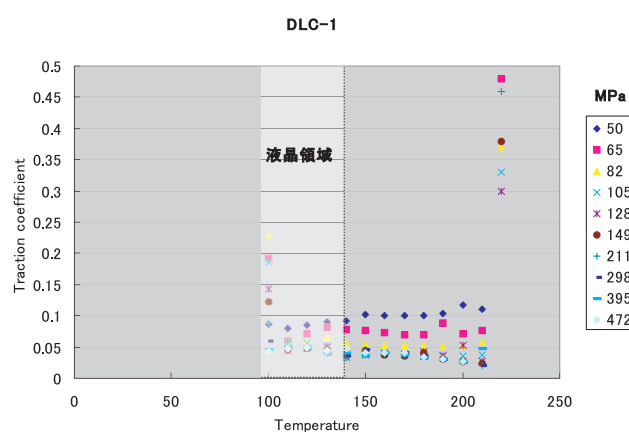


Fig. 13 Friction coefficient dependence on temperature and pressure of disk-like liquid crystal compound 1 under reciprocating line contact mode.

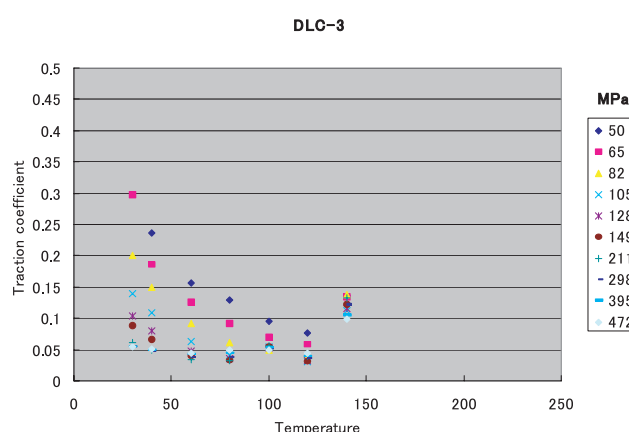


Fig. 14 Friction coefficient dependence on temperature and pressure of disk-like non-liquid crystal compound 3 under reciprocating line contact mode.

両化合物に共通する特徴は、EHL 領域に入る約 100MPa 以上の圧力で 0.05 の低摩擦係数を示すことである。現行の潤滑油では、同条件で 0.12 程度であり、高価な摩擦調整剤入り潤滑油と同じ値を示しており、液晶、非液晶に関わらない円盤状構造由来の性質が表われている。

両化合物の特徴的な差異は、約100MPa以下の流体潤滑領域では配向が期待できない非液晶DLC 3は、高粘性になる低温領域で顕著に高摩擦係数化しているが、配向が可能な液晶DLC 1は、結晶に近い低温域に向かって逆に低摩擦係数化している。室温液晶の有用性を示唆するデータである。

さらに、EHL領域での摩擦係数が、DLC 1の方が0.03まで低下している。これは、液晶の配向によるMiesowicz粘性効果を強く示唆するデータである。

5. まとめ

円盤状化合物の力学的な特異的粘性に関し、分子構造の特異性の視点から基礎的評価を行なった。円盤状液晶化合物が剪断場で水平配向し、その剪断方向に低粘性を示す現象を確認した。また、円盤状化合物は、放射状に伸びた側鎖の自由体積が大きいいため、高圧下ほど相対的に低粘性になるという、円盤状分子固有の性質を見出した。点接触下および線接触下での円盤状化合物の摩擦挙動を解析し、確かに高圧領域で、また、分子の高秩序配向状態でより低摩擦係数を示すことを確認した。

6. 今後の課題

現行の境界潤滑膜技術は、(皮肉にも)すべて環境有害(硫黄, リン, ハロゲン)もしくは懸念物質(重金属)により構成されており、EUでのELV (End of Life Vehicles), WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)などの環境規制に関する法律が相次いで制定されるような環境意識の高まりの状況下、迅速、かつ抜本的な技術改善が求められている。材料のリサイクルのためには、鋼鉄への非反応性が好ましいが、これらの境界潤滑膜技術はいずれも鋼鉄への反応性が基軸にあり、無害な、“新たな”元素に鋼鉄への強い反応性と安全性を同時に求める代替技術の開発は容易ではない。

一方、円盤状化合物は、界面との非反応による低摩擦性を実現しているが、今後はさらに、耐摩耗性に寄与する有機被膜形成技術を開発する必要がある。その技術は、鋼鉄以外の高硬度が期待される新規材料界面(セラミック, エンジニアリングプラスチック, ダイ

ヤモンドライクカーボンのような鉄以外の無機被膜)にも展開が可能であり、特に、エネルギー、エコロジーの視点からの社会的貢献に寄与したい。

謝 辞

円盤状化合物の高圧物性は、佐賀大学理工学部機械システム工学科 大野信義教授に評価および、ご指導いただいた。また、点接触状態での滑り摩擦挙動の詳細を、九州工業大学工学部機械知能工学科 兼田楨宏教授に評価、および、ご指導いただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 品川幸雄, 中村卓, 岡崎正樹, 河田憲, 名和野隆, 中野賢二. 富士フィルム技術報告. No.42, 48-58 (1997).
- 2) Kawata, K.. The Chemical Record, **2**, 59-80 (2002).
- 3) Kawata, K.; Negoro, M.. Synopses of International Tribology Conference Kobe, 2005 G-26, 218.
- 4) Kawata, K.. Proceedings of WTC2005 World Tribology Congress III, WTC2005-63580 in Press.
- 5) 河田憲, 根来雅之. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 311.
- 6) Chandrasekhar, S.; Sadashiba, B.K.; Suresh, K.A.. Pramana. **9** (5), 471 (1977).
- 7) Hanna, J. Oyobuturi. **68**, 26 (1999), and the references cited in.
- 8) Eidenschink, R.; Konrath, G.; Kretschmann, H.; Rombach, M.. Mol.Cryst.Liq.Cryst.. **330**, 327 (1999).
- 9) Lauer, J.L.; Ahn, Y.J. ; Fischer, T.E.. ACS Symp.Ser.. **441** (Tribol.Liq.-Cryst.State), 61-82 (1990).
- 10) Miesowicz, M.. Nature. **158**, 4001, 27 (1946).
- 11) 松岡広成, 加藤孝久. トライボロジスト. **41** (5), 427-434 (1996).
- 12) C.Barus, Am. J. Sci.. **45**, 87 (1893).
- 13) 濱口正法, 大野信義, 立石賢司, 河田憲. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 175.
- 14) A.K.Doolittle. J.Appl.Phys.. **22**, 1471 (1951).
- 15) M.H.Cohen; D.Turnbull. J.Chem.Phys.. **31** (1959).
- 16) 野見山知典, 西川宏志, 河田憲, 兼田楨宏. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 253.