

トライボロジー分野における
イオン液体のデザイン

Molecular Design of Ionic Liquids for Tribological Applications

南 一郎*

従来の潤滑油では適応できない過酷な条件下での使用を期待されてイオン液体の摩擦・摩耗特性が評価され、その分子構造と性能の関係がおおよそわかってきた。それとともに、基油としてではなく添加剤やコーティング剤としての機能を示すイオン液体が着目されるようになってきた。本稿では最近の学術誌情報を整理して紹介する。

1. はじめに

トライボロジー (tribology) とは、ギリシャ語の「tribos」=「こする」にちなむ新学術領域で、実用面では機械の動く部分と潤滑に関わる工学である。固体どうしが摩擦すると発熱する。結果、材料の変形や潤滑油の粘度変化により機械の運転に影響を及ぼす¹⁾。長時間の運転や設計想定外の操作で摩擦部分が過熱すると、潤滑油中の低沸点留分や潤滑油の分解物が揮発性有機物 (Volatile organic compounds; VOC) として大気中に散逸するので、環境汚染を引き起こす。最悪の場合には、この VOC に引火して高価な機械や設備を台なしにすることがある。このようなトラブルを避けるために、潤滑油には物理的にも化学的にも耐熱性が要求される。

化学的に安定で、蒸発せず燃えない液体——それは潤滑油にとってまさに理想的な物質である。そのようなキャッチフレーズで [C₆mim][BF₄] のラボ摩擦試験結果が 2001 年に公表された²⁾。以後、2 年ほどの誘導期間を経て日・中・欧・米の研究機関から競うように独自の成果が報告され

た。図 1 はオンラインデータベースの SciFinder[®] で検索して集計した「英文誌に掲載された学術文献数」である。2009 年をピークにして文献数が減少している。時を同じくして学術情報を整理した総説が相次いで刊行された³⁻⁷⁾。これらの事象をあわせると、2009 年前後を境にして研究開発のステージが進化したと解釈できる。

上記の総説をまとめる。これまでにラボ試験で評価されたイオン液体の大多数は [Rmim] カチオンと [BF₄], [PF₆], [NTf₂] アニオンの組み合わせである。評価条件などの違いはあるものの、以下のような共通した傾向がみられる (図 2)。

- ① ラボ試験機でのトライボロジー特性は既存合成油と比べて遜色ないレベルである。
- ② [Rmim] カチオンのアルキル基炭素数が多いほうがトライボロジー特性が優れる。
- ③ 疎水性のアニオンは親水性のアニオンよりもトライボロジー特性が優れる。
- ④ 高温での酸化安定性は既存合成油と比べてかなり優れる。[Rmim] カチオンのアルキル基炭素数が少ないほうが酸化安定性が優れる。

*Ichiro Minami 岩手大学 工学部 応用化学・生命工学科 准教授

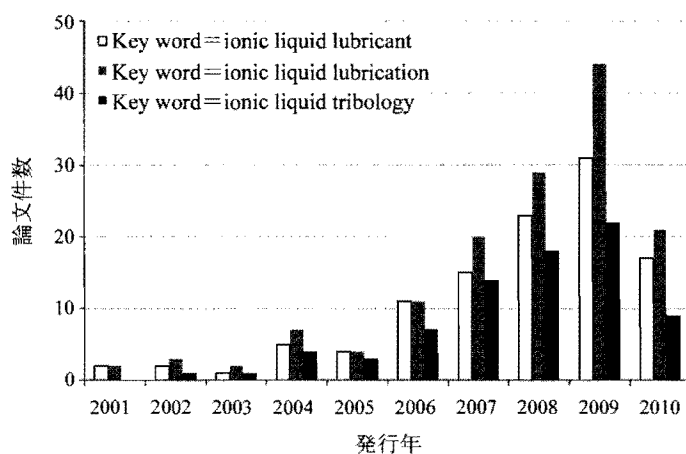


図1 学術論文発行数
(SciFinderによる検索と集計)

- ⑤ 不純物として水を含むとイオン液体の熱・酸化安定性は著しく低下する。
- ⑥ 摩擦条件下ではアニオンが金属材料と反応して分解する。フッ素を含む室温イオン液体は金属フッ化物を与えてそれが腐食の原因となる。

このような現状から、室温イオン液体がトライボロジー用途で実用化されるまでにはまだいくつかのハードルがある。本稿ではイオン液体の分子構造とトライボロジー特性に関する最近の学術情報を、挑戦的な試作を含めて紹介する。なお、室温イオン液体のトライボロジーに関する基礎的事項は拙著¹⁾を参照されたい。

2. 官能基修飾を施したカチオンの例

室温イオン液体の多くは有機カチオンからなるので、分子設計はカチオンを中心に取り組む例が多い。金属材料と反応しやすいアニオンは過酷な

摩擦条件下では腐食摩耗を誘発する。カチオンに極性官能基を導入して摩擦面への吸着活性を上げれば、アニオンの反応から材料を保護できる。さらに摩擦面上に有機分子が介在すれば、摩擦面どうしの直接接触が緩和されるので、摩擦や摩耗を低減できる。この設計の背景には既存の潤滑剤で広く受け入れられている境界膜モデルがある²⁾。アルキル基にホスホン酸エステル⁹⁻¹¹⁾(図3(a))あるいは水酸基¹²⁾(図3(b))を導入したイミダゾリウムカチオンは、アルミニウム合金に対してよい潤滑性を示す。長鎖のアルキル基は潤滑性向上に好ましいが、鎖長が長くなるとアルキル基間に働くファンデルワールス力が大きくなり、ガラス転移温度が上がる。ポリオキシアルケニル基は、極性基として摩擦面への吸着活性を上げるとともに分子に適度な流動性を与えるので、長鎖長でもイオン液体となる¹³⁾(図3(c))。パーフルオロポリアルキルエーテル油の耐摩耗剤として使われて

¹⁾発熱により潤滑油の粘度が変化して潤滑モードが変わることが主な要因である。潤滑が一筋縄では解決しないことを、Stribeck曲線とともに解説したので参照されたい¹⁾。なお、本稿で使用するイオン液体の略号は同書の冒頭にある一覧表に準拠した。

²⁾長鎖カルボン酸などの界面活性剤の極性基が金属面に吸着してアルキル基が金属面に対して垂直に配向すれば、金属どうしの接触を緩和して潤滑性を向上するモデルで、BowdenとTaborにより(表面分析が導入される以前の)1940年代に提案された⁸⁾。

いるシクロホスファゼン構造を導入したイミダゾリウムカチオンが、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 用途として提案された¹⁴⁾ (図3(d))。ジカチオンからなるイオン液体は、モノカチオンよりも熱安定性が優れる¹⁵⁾。この観点から、アルキル基架橋¹⁶⁾ (図3(e))、ポリオキシアルケニル基架橋^{15,17)} (図3(f)) のジカチオンが

評価された。さらにイミダゾリウムとホスホニウムを連結した複合カチオン¹⁸⁾ (図3(g)) やイミダゾリウム間を2つのオキシアルケニルで架橋したクラウンエーテルタイプ¹⁹⁾ (図3(h)) が紹介されている。イミダゾリウムの2-位にある水素原子は反応性が高い。ここをアルキル基でブロックすれば安定性の高いイミダゾリウムカチオンとな

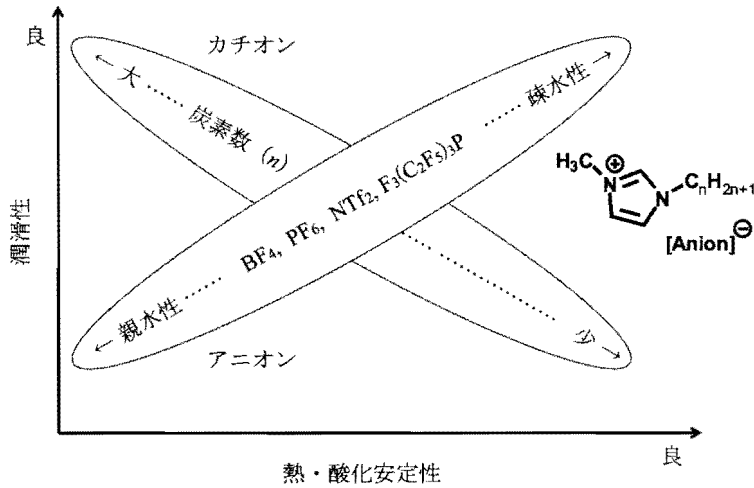


図2 アルキルイミダゾリウム塩の構造と性能の関係 (モデル図)

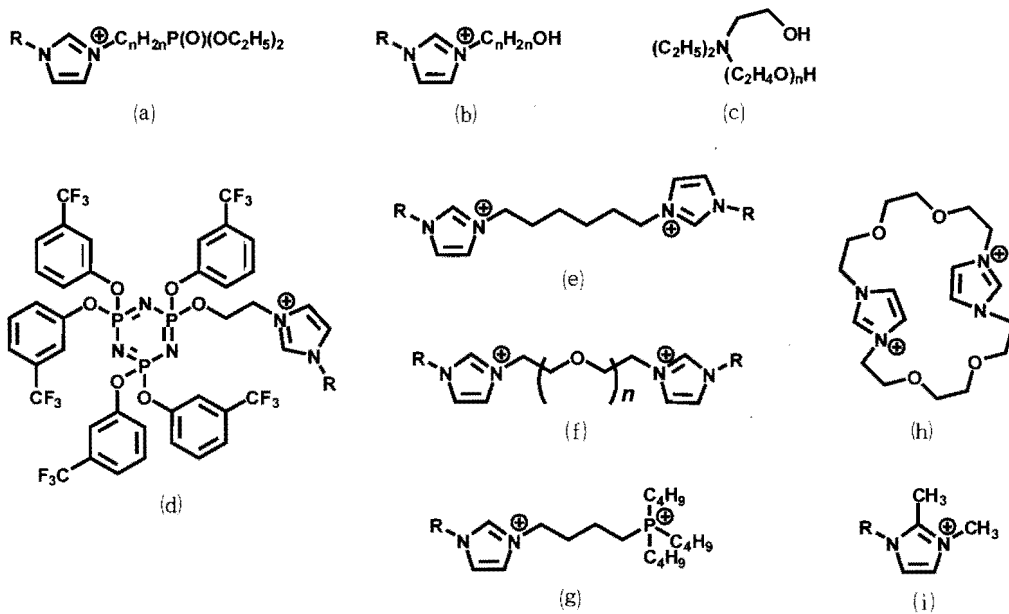


図3 カチオン構造の設計

る。複雑な分子構造を構築するよりも必要最小限の設計はスマートである。実際に1-アルキル-2,3-ジメチルイミダゾリウム塩 (図3(i)) は、高温条件下で1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩よりも優れた潤滑性を示す^{20,21)}。

3. 性能向上添加剤の例

潤滑油には、摩擦や摩耗を緩和するだけでなく、長期使用での安定性や安全性なども要求される。さまざまな機能を単一の物質 (すなわち基油) だけで賄うことは難しいので、多くの実用油は性能向上添加剤 (以下、「添加剤」と省略) を加えて調製されている。その添加剤にも多くの種類が知られているが、機能別に分類すると以下のようになる。

- ① トライボロジー向上剤：摩擦面に吸着膜あるいは反応膜を形成して、直接摩擦や摩耗を緩和する添加剤
- ② レオロジー向上剤：潤滑油の粘度や低温流動性などを改善する添加剤
- ③ 性能維持剤：使用に伴う潤滑油の性能低下を防止する添加剤

図2に示した [Rmim] 塩の潤滑性と安定性の関係は、添加剤を含まない例である。これに適切な添加剤を加えて炭素数に対する安定性の変化率を小さくして、潤滑性と安定性の妥協点を作り出

す。これが添加剤技術による潤滑剤向上の概念である。

「添加剤を含まないイオン液体の潤滑性は既存の合成油と比べて遜色のないレベルである」とは、「適切な添加剤を開発しなければイオン液体の実用化は難しい」と解釈してよい。しかし既存のトライボ向上剤は [Rmim][NTf₂] にほとんど溶解しない²²⁾。イオン構造のアミノ酸誘導体は [Rmim][NTf₂] によく溶解し、なかでもアミノ基をベンジル基で保護したアスパラギン酸誘導体 (図4(a)) は [C₄mim][NTf₂] の耐摩耗性を著しく向上させる²³⁾。スチール材料に対する腐食性は、イオン液体の実用にあたって大きな障害である。既存のさび止め剤であるベンゾトリアゾールがある程度の効果を示す²⁴⁾。

摩擦条件下ではイオン液体は必ずしも化学的に安定でない。特にフッ素原子を含むアニオンがスチール材と反応してフッ化鉄を与えることは、多くの研究者が報告している。たかだか数分のラボ試験でも分解する物質が、年単位の実用に耐えるとは思えない。このような反応性の高い物質は、反応性の低い基油に希釈してトライボ向上剤として活用することができる。実際に [Rmim] の [BF₄], [PF₆], [NTf₂] 塩を鉱油 (炭化水素油) に加えると、潤滑性が向上する²⁵⁾。また、[Rmim][BF₄] と既存の耐摩耗剤には相乗効果があるこ

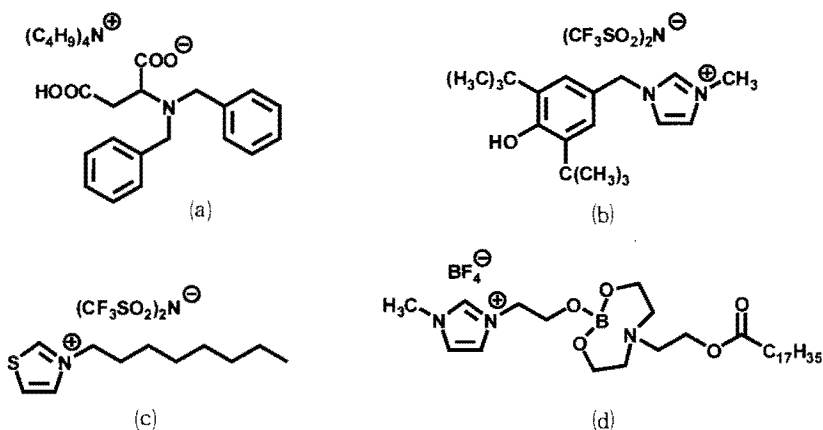


図4 添加剤の設計

とが見いだされた^{26,27)}。炭化水素油に希釈したイオン液体がスチール材と反応して耐摩耗性膜を形成することも、実験的に検証されている²⁸⁾。しかし炭化水素油に対するイオン液体の溶解性は不十分なので、その効果は必ずしも一般的でない。対して極性油のポリエーテルは、[Rmim]の[BF₄], [PF₆], [NTf₂]塩をよく溶解して、これら添加剤が潤滑性の向上に寄与する²⁹⁾。しかし、ポリエーテルは炭化水素と比べて自動酸化を受けやすい。ラジカル捕捉能をもつフェノール構造を導入したイミダゾリウム塩(図4(b))がポリエーテルの潤滑性と酸化安定性の両方を向上させる多機能添加剤として提案された³⁰⁾。

摩擦面で起こる化学反応を総称して「トライボ化学反応」という。その反応機構についてはさまざまな議論があるものの、添加剤に含まれる硫黄、リン、ホウ素などがトライボ化学反応で摩擦面に保護膜を形成することは、教科書的なモデルとして広く知られている⁸⁾。これら保護膜の原料となる元素はアニオンに含まれるものが多いので、トライボ向上剤としての設計は摩擦面と反応するアニオンの効果に着目されがちである。しかしカチオンの構造も重要であることが指摘された。[NTf₂]の[Rmim]塩やアンモニウム塩と比べると、アルキルチアゾニウム塩(図4(c))が炭化水素油の潤滑性向上に優れる³¹⁾。環状ホウ酸エステルを導入したイミダゾリウム塩(図4(d))は、硬質保護膜であるDLC(Diamond like carbon)の摩擦にきわめて効果的である³²⁾。

4. ナノ粒子分散

古代エジプトの壁画には、重量物を運ぶ「そり」の下に丸太を入れて転がしている様子が描かれている。これをヒントとすれば、カーボンナノチューブ(CNT)を摩擦面間に介在させて潤滑性を向上させることは容易に考えつく。しかし、CNTどうしは凝集しやすいのでひと工夫がいる。表面修飾したCNTにイミダゾリウムカチオンを導入して得た複合体をイオン液体に溶解すると、潤滑性が向上する³³⁾。単層CNTは極性官能基で

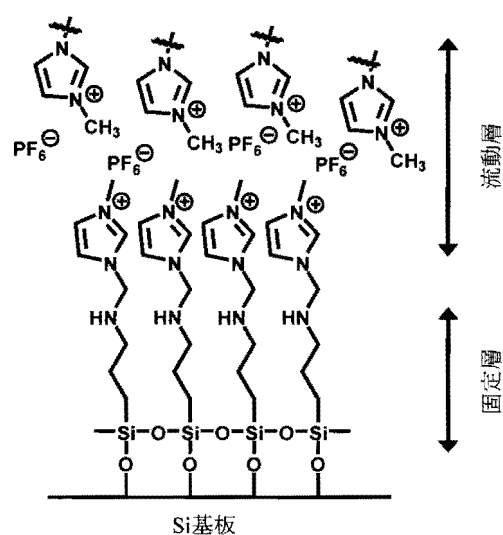


図5 二層薄膜構造の設計

表面修飾を施さなくても[C₈mim][Cl]に溶解して潤滑性を向上させる³⁴⁾。

5. 薄膜潤滑剤の例

MEMS用途としてナノレベルで精密加工した部品の表面上に単分子膜を形成して潤滑性を向上させる試みが盛んに行われている。シリコン表面に濃硫酸と過酸化水素水の混合液を処理すると、表面の一部に水酸基が導入される。この表面上にアルキルピリジニウム誘導体を成膜して潤滑性を向上させる³⁵⁾。表面に水酸基あるいはアミノ基を導入したシリコン上に形成した[C₄mim][PF₆]薄膜は、[C₄mim][BF₄]薄膜よりも優れた潤滑性を示す³⁶⁾。イミダゾリウムカチオンに導入した水酸基とシリコン表面上の水酸基を加熱条件下で縮合して得られる薄膜では、二座配位をとりうる分子が優れる³⁷⁾。基板と強固な結合を形成すれば薄膜の耐久性が向上することは理解しやすい。このように形成した固定層の上に流動層が存在すれば、さらに潤滑性や耐久性が向上する。すなわち、流動層は可逆的に分子の立体配座や配列を変えることで、機械エネルギーを吸収するクッションの役割を担う。このような仮説に基づいて二重構造の薄膜が提案された(図5)^{38,39)}。

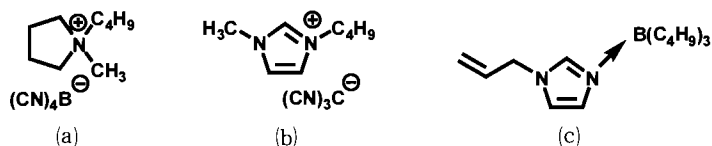


図6 非ハロゲンイオン液体の設計

6. 非ハロゲンアニオンへの取り組み

カチオン構造のパラエティーに比べると、学術文献で報告されているアニオンは限定的である。潤滑剤用途では $[\text{BF}_4]$ と $[\text{PF}_6]$ が圧倒的に多く、 $[\text{NTf}_2]$ がそれらに続く。上述したように、フッ素原子を含むアニオンは摩擦条件下で金属材料と反応して腐食を誘発する。しかも環境保全の立場から潤滑剤の脱ハロゲン化が進められている。大物ルーキーとして期待されながらも、イオン液体潤滑剤の実用化が進まない理由の一つは、このハロゲン問題であろう。リン酸エステル、スルホン酸エステル、カルボン酸から誘導された非ハロゲンアニオンが知られているが、潤滑剤としての評価例は少ない。これらアニオンから生じる酸が金属材料を腐食することは容易に推察できる。新しい非ハロゲンアニオンとしてテトラシアノホウ酸塩 (図6(a)) とトリシアノメタニド塩 (図6(b))、さらにルイス酸・塩基型のイミダゾール-トリアルキルボラン錯体 (図6(c))⁴⁰⁾ は、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ よりも潤滑性は劣るが適切な添加剤の配合で改善できる⁴¹⁾。

7. 非鉄材料に対する適合性

多くの機械は鉄を主成分とする合金で作られているので、既存の潤滑剤は鉄の摩擦に適するように調製されている。MEMSはシリコン材で作られることが多い。アルミニウム合金やチタン合金は軽量材料として機械部品に使われるようになってきた。既存の潤滑剤ではこれらの材料に対して必ずしも満足な効果が得られない。 $[\text{Rmim}]$ 塩が軽量材料に対してよい潤滑性を示すとの報告例がある^{9,10,42,43)}。高分子材料は、機械的強度は合金に劣るものの、便利な材料として機械部品に使わ

れるようになった。ポリアミド⁴⁴⁾、ポリカーボネート⁴⁵⁾、エポキシ樹脂⁴⁶⁾ に対して $[\text{Rmim}][\text{BF}_4]$ あるいは $[\text{Rmim}][\text{PF}_6]$ はよい潤滑性を示す。

8. 今後の展開

潤滑剤用途のイオン液体を最近の学術文献から抽出して整理した。3~5節の事例は対象が必ずしもイオン液体である必要はなく、「設計可能なイオン物質」と解釈するとよい。アニオンとカチオンのそれぞれに機能をもたせて組み合わせることができれば自由度の高い潤滑剤設計につながる。さまざまなバリエーションがあるものの、トライボロジーではイオン液体に特有の用途が見つからないのが現状のようだ。実用を視野に入れた評価として、MEMSのほかにエンジンオイル用添加剤²⁷⁾ や酸素コンプレッサー用潤滑剤⁴⁷⁾ がある。

低蒸気圧や難燃性が求められる用途への期待は大きい。知恵を絞って設計した物質がイオン液体になるかどうか、設計段階でガラス転移点や粘度が予測できれば夢は広がる。特に低温流動性は冬季や寒冷地での始動性能に関わるのでイオン液体潤滑剤のキーポイントである。

文 献

- 1) 南一郎, 潤滑剤用途, in イオン液体の科学—新世代液体への挑戦—, イオン液体研究会 監修, 西川恵子, 大内幸夫, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義 編, 丸善 (印刷中)
- 2) C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun.*, **2001**, 2244
- 3) I. Minami, *Molecules*, **14**, 2286 (2009)
- 4) M. D. Bermudez, A. E. Jimenez, J. Sanes, F. J.

- Carrion, *Molecules*, **14**, 2888 (2009)
- 5) F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2590 (2009)
 - 6) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010)
 - 7) M. Palacio, B. Bhushan, *Tribol. Lett.*, **40**, 247 (2010)
 - 8) F. P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press (2001)
 - 9) Z. Mu, W. Liu, S. Zhang, F. Zhou, *Chem. Lett.*, **33**, 524 (2004)
 - 10) Z. Mua, F. Zhou, S. Zhang, Y. Liang, W. Liu, *Tribol. Intern.*, **38**, 725 (2005)
 - 11) Z. Mu, X. Wang, S. Zhang, Y. Liang, M. Bao, W. Liu, *J. Tribol.*, **130**, 34501 (2008)
 - 12) X. F. Li, Z. G. Mu, X. X. Wang, S. X. Zhang, Y. M. Liang, F. Zhou, *J. Adv. Mater. Res.*, **146-147**, 1147 (2011)
 - 13) A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, *Tribol. Lett.*, **33**, 111 (2009)
 - 14) J. Li, F. Zhou, D. Feng, Y. Xia, W. Liu, *J. Tribol.*, **131**, 032101 (2009)
 - 15) Z. Zeng, B. S. Phillips, J. C. Xiao, J. M. Shreeve, *Chem. Mater.*, **20**, 2719 (2008)
 - 16) B. Yu, F. Zhou, C. Pang, B. Wang, Y. Liang, W. Liu, *Tribol. Intern.*, **41**, 797 (2008)
 - 17) C. M. Jin, C. Ye, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, X. Liu, W. Liu, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1529 (2006)
 - 18) G. Yu, S. Yan, F. Zhou, X. Liu, W. Liu, Y. Liang, *Tribol. Lett.*, **25**, 197 (2007)
 - 19) D. Jiang, L. Hu, D. Feng, *Tribol. Lett.*, **41**, 417 (2011)
 - 20) M. Yao, Y. Liang, Y. Xia, F. Zhou, X. Liu, *Tribol. Lett.*, **32**, 73 (2008)
 - 21) H. Zhang, Y. Xia, M. Yao, Z. Jia, Z. Liu, *Tribol. Lett.*, **36**, 105 (2009)
 - 22) H. Kamimura, T. Chiba, N. Watanabe, T. Kubo, H. Nanao, I. Minami, S. Mori, *Tribol. Online*, **1**, 40 (2006)
 - 23) I. Minami, N. Watanabe, H. Nanao, S. Mori, K. Fukumoto, H. Ohno, *J. Synth. Lubric.*, **25**, 45 (2008)
 - 24) X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Tribol. Lett.*, **23**, 191 (2006)
 - 25) A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, F. J. Carrion, G. Martinez-Nicolas, *Wear*, **261**, 347 (2006)
 - 26) M. F. Fox, M. Priest, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J: J. Eng. Tribol.*, **222**, 291 (2008)
 - 27) K. Mistry, M. F. Fox, M. Priest, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J: J. Eng. Tribol.*, **223**, 563 (2009)
 - 28) J. L. Viesca, A. H. Battez, R. Gonzalez, T. Reddyhoff, A. T. Pere, H. A. Spikes, *Wear*, **269**, 112 (2010)
 - 29) A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, *Wear*, **265**, 787 (2008)
 - 30) M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, W. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfac.*, **2**, 870 (2010)
 - 31) A. Schneider, J. Brenner, C. Tomastik, F. Franek, *Lubric. Sci.*, **22**, 215 (2010)
 - 32) Z. Jiaa, Y. Xiaa, J. Lia, X. Panga, X. Shao, *Tribol. Intern.*, **43**, 474 (2010)
 - 33) B. Wang, X. Wang, W. Lou, J. Hao, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8749 (2010)
 - 34) F. J. Carrion, J. Sanes, M. D. Bermudez, A. Arribas, *Tribol. Lett.*, **41**, 199 (2011)
 - 35) G. Yu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, S. Yan, *Wear*, **260**, 1076 (2006)
 - 36) M. Zhu, J. Yan, Y. Moand, M. Bai, *Tribol. Lett.*, **29**, 177 (2008)
 - 37) W. Zhao, Y. Wang, L. Wang, M. Bai, Q. Xue, *Colloid. & Surf. A: Physicochem. & Eng. Aspects*, **361**, 118 (2010)
 - 38) M. Zhu, Y. Mo, W. Zhao, M. Bai, *Surf. Interfac. Anal.*, **41**, 205 (2009)
 - 39) J. Pu, L. Wang, Y. M, Q. Xue, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **354**, 858 (2011)
 - 40) N. Matsumi, A. Mori, K. Sakamoto, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2005**, 4557
 - 41) I. Minami, submitted
 - 42) A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, *Tribol. Lett.*, **37**, 431 (2010)
 - 43) A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, *Tribol. Lett.*, **26**, 53 (2007)
 - 44) J. Sanes, F. J. Carrion, A. E. Jimenez, M. D. Bermudez, *Wear*, **263**, 658 (2007)
 - 45) F. J. Carrion, J. Sanes, M. D. Bermudez, *Mater. Lett.*, **61**, 4531 (2007)
 - 46) J. Sanesa, F. J. Carriona, M. D. Bermudez, *Wear*, **268**, 1295 (2010)
 - 47) T. Predel, E. Schlucker, *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1183 (2009)