

イオン液体のトライボ化学反応

南 一 郎^{*1}・森 誠 之^{*2}

1. はじめに：トライボ化学反応の紹介

トライボロジー(tribology)は、ギリシャ語の「こする(tribos)」にちなんで1966年に英国で提案された¹⁾。新刊の広辞苑第6版にも載っている。この機に是非お知りおきいただきたい。表題の「トライボ化学反応」とは摩擦場で進行する化学反応を指す。摩擦に起因する化学反応推進力の内訳はさまざまである。まず、身近な現象で見られるように固体と固体が摩擦をすると熱が生じる。これが熱反応を促進することは理解しやすい。この他にも固体同士が接触する部分では数 GPa の高圧が生じることがあり、高圧反応場となりうる。摩擦材料に機械的ストレスを与えると電子を放射することがあり、これは電気化学反応場を与える。以上の反応推進力は摩擦が起こす二次的な因子に由来する。これらを「広義のトライボ化学反応」とするならば、せん断応力が直接分子内の結合を切断する反応を「狭義のトライボ化学反応」と定義できるだろう。実際にはこれらの因子が複雑に絡んで反応が進行する。

このような摩擦場でどのような基質が反応するのだろうか。まず、摩擦する材料そのものがあげられる。さらに、大抵の摩擦部品には滑らかに動くように潤滑油やグリースあるいはコーティング剤などの潤滑剤が塗られている。そこに含まれる物質が上記の反応場で化学反応を受ける。ここで潤滑剤の成分を大まかに分けると、基材である基

油と性能向上に寄与する添加剤となる。実用の潤滑剤にはさまざまな添加剤が加えられているので、摩擦場におけるそれらの挙動をひとつひとつ正確に捉えることは難しい。すなわち、反応推進力の起源が多様なだけでなく複数の反応基質が存在するのでトライボ化学反応の追跡や解釈は容易ではない。そしてその反応が潤滑にとって有益な場合もあれば逆のこともある。それゆえにトライボ化学反応の解釈は諸説紛々というのが現状である。

2. トライボ化学反応の追跡

フラスコを用いる一般的な実験室の化学反応操作と比べると、トライボ化学反応の実験手順は似ても似つかない。まず反応装置である。図1には実験室での簡便な摩擦試験の一例として、ボール-平板式試験機の模式図を示した。平板に球形の試験片を押しつけてこすらせる方法である。このときの摩擦抵抗をロードセルで計測して摩擦係数を求め、試験終了後に試片上に生じた摩耗痕の寸法

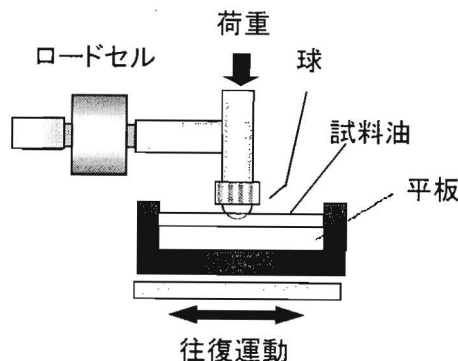


図1 ボール-平板式摩擦試験の概略図

^{*1} Ichiro Minami 岩手大学工学部応用化学科 准教授
工学博士

^{*2} Shigeyuki Mori 同上 教授 工学博士
Tribo-chemical Reaction of Ionic Liquids

表1 トライボ化学反应の追跡に使用される表面分析の例

分析法	略号	得られる化学情報
オージェ電子分光分析	AES	元素組成
電子プローブ微小部分分析法	EPMA	元素組成
飛行時間型二次イオン質量分析法	TOF-SIMS	部分構造
X線光電子分光	XPS	原子の結合状態

を測る。これらの値からトライボロジー特性を評価する。トライボ化学反应を追跡する際には、潤滑剤を塗布して摩擦試験を行ったあとで後述する表面分析で摩擦面に存在する物質の構造を探る。

トライボ化学反应場のスケールを紹介する。直径10mmのスチール球を20Nの荷重でスチール板に押しつけると、球が弾性変形して接触面は直径0.17mmの円になり、ここに応力が集中するため中心部の圧力は1.2GPaに達する。この接触面に長鎖カルボン酸の単分子膜を吸着させると、穏和な摩擦条件では摩擦係数を下げることができる。ここに存在する分子は約 1×10^{11} 個、すなわちピコモルのレベルである。この程度の生成物を単離して同定するのは至難の業である。そこで検出感度の高い表面分析を利用して摩擦面を分析する。表1にはトライボ化学反应の追跡や解析によく使われる表面分析方法をまとめた。それぞれ得手不得手があり、複数の分析法を組み合わせるとよい。これらの測定原理など詳細は成書にある³⁾。

3. トライボロジーにおけるイオン液体の位置づけ

初期の潤滑油の主成分は動植物油すなわち油脂であったと推定されている。19世紀に興った石油化学工業によって人類はそれまでにない膨大なエネルギー源を手にした。と同時に原油を精製して得られる鉱物油が潤滑油基油の主流となった。現在実用潤滑油の多くはこの鉱物油に添加剤を配合したものである。一方で特殊用途には合成油が使われることがある。このうち合成炭化水素は化学的性質が鉱物油と似ている。この他にエステル、ポリエーテル、シリコーン、フッ化エーテルなどが現在実用されている。

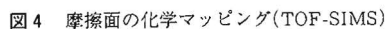
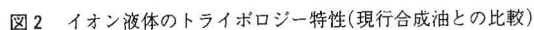
機械部品が動くとき摩擦熱が発生し、それが原因

で潤滑油は化学分解を受けたり蒸発したり、時には燃えることもある。このようなトラブルを避けるために高温で物理化学的に安定で燃えにくい液体が望まれている。イオン液体はまさにこの要求に合致した液体として潤滑油用途が提案された⁴⁾。それを機にイオン液体のトライボロジー特性評価がいくつかの大学・研究機関・企業で行われるようになったが、本稿執筆時点では基礎試験の段階でまだ実用化されたとの情報はない。

4. 摩擦面でのイオン液体の反応

図2に示したように、イオン液体は現行の合成油と比べて遜色ないトライボロジー特性を示した⁵⁾。このうち*N,N*-ジエチル-*N*-メトキシエチル-*N*-メチルアンモニウム塩では、テトラフルオロボレートアニオン(BF₄⁻)誘導体がビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI⁻)誘導体よりも低い摩擦係数を示した。これは摩擦中にイオン液体と金属面が化学反应をして生じる境界膜の差であると推定した。図3に示したとおりにXPSスペクトルでは結合エネルギー684eV付近に金属フッ化物に相当するシグナルが観察された。すなわちトライボ化学反应でアニオンが分解したことがわかった。

図4にはTOF-SIMSで取得した、摩擦面の内外を含む化学マッピングを示した。BF₄⁻誘導体では摩擦面内部に質量電荷比(*m/z*)75のフラグメントイオンが観察された。これらはフッ化鉄に帰属できる。さらに*m/z*11のフラグメントイオンから摩擦面にホウ素が存在していることも示された。これらのフラグメントイオンは摩擦面外ではほとんど検出されなかった。XPSとTOF-SIMSの結果をあわせると、BF₄⁻が摩擦材料の主成分である鉄とトライボ反応することが明らかとなった。



TFSI⁻誘導体で試験した摩耗痕の光学顕微鏡写真を見ると、接触面圧の高い部分(Inner area)と接触圧の低い部分(Border area)で摩耗痕の状態が異なる。これらの領域と摩擦面外を含む化学マッピングを見ると、接触圧の低い領域では m/z 43 のフラグメントイオンが、接触圧の高い領域では m/z 75 のフラグメントイオンが強い強度で検出された。前者は有機フッ化物に特徴的なフラグメントイオンである。接触圧の高い領域では m/z 32 のフラグメントイオンが検出され、これはに TFSI⁻ 含まれるイオウに帰属できる。以上の結果から、TFSI⁻ も BF₄⁻ と同様にトライボ化学反応を受けて金属フッ化物を与えることがわかった。接触圧の低い領域で観察された m/z 43 のフラグメントイオンは、金属面に吸着した TFSI⁻ か、分解したとしても C-F 結合を保っているので金属フッ化物に至る中間体であると推定できる。

以上述べたように、化学的に安定とされるイオン液体は摩擦場という特殊な条件下で反応することがわかった。表面分析ではイオン液体のアニオン部分である BF₄⁻ と TFSI⁻ の反応物が検出された。これと同時にカチオン部分も何らかの反応を受けているはずであるが XPS と TOF-SIMS では、カチオンに由来する生成物の明確なシグナルは観察されなかった。その理由として、①カチオン部分はトライボ化学反応を受けない②カチオン部分が分解しても生成物が摩擦面上に存在しない③カチオン部分に由来する生成物が摩擦面上に存在しても表面分析の検出感度以下である、ことが考えられる。すでに報告したように、フラスコ中で 1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩の熱分解反応を行うと、微量ではあるがモノアルキルイミダゾールが検出される⁶⁾。摩擦場ではないがカチオン部分も分解することは事実なので、上記①は除外してもいいだろう。

トライボ化学反応を追跡する手法として、質量分析計を接続した真空チャンバー内で摩擦試験を行う手法がある。たとえば炭化水素油を塗布して摩擦を行うと、活性な新生面が生じて炭化水素が分解する^{7,8)}。現状ではまだ明確な結果は得られていないが、イオン液体は炭化水素油よりかなり安定であるとの感触をつかんでいる。

5. おわりに

化学的に安定とされるイオン液体でも摩擦場という特殊な環境下では分解することがわかった。しかしだからといって、イオン液体が潤滑剤として不適切であるとは限らない。摩擦や摩耗の抑制に有利な生成物を摩擦面上に与えるトライボ化学反応があることも事実である。有益な反応物を与えるように分子設計することは、イオン液体を潤滑油として実用化するためのキーポイントだろう。現状のトライボ化学反応の研究は現象の追跡に留まっているが、近い将来には反応機構を提案して実用に活かせるレベルまで発展させるために筆者らは鋭意研究を進めている。

文 献

- 1) H.P. Jost, "Tribology : How a word was coined 40 years ago", *Tribology & Lubrication Technology*, 62 巻 3 月号, 24-28 (2006)
- 2) I. Minami, T. Furesawa, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori, *Tribology International*, in press
- 3) 日本表面学会編「表面分析図鑑」 共立出版 (1994)
- 4) Chengfeng Ye, Weimin Liu, Yunxia Chen and Laigui Yu, "Room-temperature ionic liquids : a novel versatile lubricant", *Chemical Communications*, 2244-2245 (2001)
- 5) H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, "Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants", *Tribology International*, 40 巻 4 号, 620-625 (2007)
- 6) I. Minami, H. Kamimura, S. Mori, "Thermo-oxidative stability of ionic liquids as lubricating fluids", *Journal of Synthetic Lubrication*, 24 巻 3 号, 135-147 (2007)
- 7) 森 誠之, 久保朋生, 七尾英孝, 南 一郎, 「機械的作用による金表面の活性化」表面科学, 28 巻 9 号, 513-517 (2007)
- 8) R. Lu, I. Minami, H. Nanao, S. Mori, "Investigation of decomposition of hydrocarbon oil on the nascent surface of steel", *Tribology Letters*, 27 巻 1 号, 25-30 (2007)

