

イオン液体の潤滑油用途への取り組み

Challenges to develop novel lubricants composed of Ionic Liquids

岩手大学 工学部応用化学科 准教授 南 一郎

Ichiro Minami (Associate professor)

Department of Chemical Engineering, Iwate University

1. はじめに：トライボロジーの紹介

「トライボロジー」とは本誌の読者には聞き慣れない術語かもしれない。「トボロジー」や「トライボロジー」と間違われることが多い。ちなみに後者はよくある間違いのようで、インターネットの検索にかけると、「もしかしてトライボロジー？」と尋ねてくれる。広辞苑(第6版)にも岩波理化学辞典(第5版)にも載っているの、この機会に是非ご承知おきたい。そもその語源は"tribos"(ギリシャ語で「擦る」の意)で、摩擦に関わる基礎から実用までを含めた複合領域として、1966年に英国で提案された新語である¹⁾。「リンゴの落下を見て万有引力の法則を導いたニュートンが、もしも床に捨てたバナナの皮で滑ったならば、トライボロジーを発見していただろう²⁾」とは、洒落たジョークである。

摩擦に関する記述は、物理や機械工学の教科書に載っている。科学研究費補助金では、機械工学分野の細目番号5003にトライボロジーがある。「そんなものは化学とは関係ない」などとおっしゃらずに、しばらくお付き合いいただきたい。表1に米国トライボロジー学会の会員投票によって選ばれた「トライボロジー史上10大イベント」をまとめた。なんと重要事項のうち半分が化学に関係していることに筆者は感動した³⁾。

表1 トライボロジー史上10大イベント

I.	(古代エジプト) 壁画に描かれた史上初の潤滑油
II.	(古代エジプト) 車輪の発明
III.	ルネッサンス期 摩擦の法則：レオナルド・ダ・ビンチ
IV.	1859 商業油井開業：ペンシルベニア州
V.	1883 流体潤滑理論：レイノルズ
VI.	1923 合成潤滑油：フィッシャー・トロプシュ合成
VII.	1927 ラボ摩擦試験：ファレックス式
VIII.	1930-40 潤滑油添加剤の適応：耐摩耗剤、酸化防止剤
IX.	1930-40 自己潤滑性材料の開発：テフロンなど
X.	1945 弾性流体潤滑理論

文献3)の記事に基づいて整理

表1-Iは約4000年前に描かれたと推定されている古代エジプトの壁画のことである。そこには重量物を運ぶ橇の下に液体を注いでいる様子が見られる⁴⁾。既に4000年も前から潤滑油が摩擦を緩和することが、経験的に知られていた証拠である。当時はオリーブ油や獣脂など天然油脂が、潤滑剤として使われていたようである。19世紀中盤に人類が石油という便利なエネルギー源を手にした。以後、様々な機械がつくられ、それらを効率よく動かすために、潤滑技術がますます重要となった(表1-IV)。そして原油を蒸留して工業原料や燃料を分別したあとに残る粘稠な液体が、潤滑油として使われるようになった。この鉱油(鉱物油)は、その生産量と価格の優位性から、それまでの天然油脂に替わって潤滑剤の主流となった。その背景には摩擦調整剤、摩耗防止剤、酸化防止剤といった潤滑油添加剤の開発と適応がある(表1-VIII)。鉱油の組成は産地によって異なるので、一定品質の潤滑油を得るために合成油の研究もなされたが(表1-VI)、価格面で鉱油とは勝負できずに当時はビジネスとして成り立たなかったという⁵⁾。液体潤滑油に増稠剤を加えて練成すると、半固体状のグリースになり、これもよく機械部品の潤滑に使われる。油やグリースを塗らなくてもよく滑る材料や摩耗しにくい材料があり、これを摩擦部分にコーティングした複合材料(表1-IX)は、油やグリースが使えない環境での潤滑に威力を発揮する。

機械が動作するために潤滑剤が必要不可欠で、ほとんどの潤滑剤は基油(基材)の他に添加剤を加えて総合的な性能向上や長期の使用に適するように作られている。この潤滑剤の配合技術は、製造メーカーのノウハウであり、まさに化学が機械文明を支えているのである。

表1の流れは「物質文明の効率化」である。これに加えて21世紀のキーワードである「環境保護」にも、トライボロジーが貢献すること大である。すなわち、「摩擦によるエネルギーの無駄」を減らし、「摩擦による部品の劣化」を防いでエネルギーと資源を有効に使う。しかしトライボロジーにどれほどのインパクトがあるのか、イメージがつかみにくいだろう。そこで一例を挙げると、「適正なトライボロジーによる経済効果は、先進工業国ではGDPの1%に相当する」と英国教育省が試算している⁶⁾。個々の摩擦部品は小さくても、マクロで見ると大変な量である。そして化学にはもう一つ重要な役割がある。環境に調和する物質を使って、適正なトライボロジーを実現することである。

現状の潤滑油は、短期的な経済効率を優先して必ずしも環境に適した物質だけを使っているわけではない。もちろん急性毒性のない物質を配合しているが、環境保護に対する長期的なリスクは、最近になって認識され始めた。そこで“green solvent”と呼ばれるイオン液体が、潤滑剤として注目されている。2008年前半までに発行された学術文献を整理して本稿をまとめた。

2. 潤滑剤としてのイオン液体の性質

2.1 イオン液体が解決する潤滑剤の現状問題

イオン液体の特徴については成書⁷⁻¹⁰⁾があり、本誌¹¹⁻¹²⁾でも既に取り扱っているので、ここでは重複を避ける。摩擦すれば熱が発生する。これが原因で潤滑油が分解したり蒸発したりする。潤滑油の分解は、潤滑油の性能低下をもたらして機械が故障する原因となる。潤滑油が蒸気として大気中に散逸すると、環境汚染を引き起こす。エンジンオイルでは、約半分が蒸発して損失するとの調査結果がある¹³⁾。これらの問題点を解決するには、イオン液体の利用がまさにうってつけのようである。また、真空のように既存の潤滑油が使えない特殊条件下での利用も期待されている。室温でのイオン液体のラボ摩擦試験の結果が発表されたのは2001年であるが¹⁴⁾、 $\text{LiF}+\text{BeF}_2+\text{UF}_4$ を 500°C 以上に加熱した混合熔融塩を原子力発電用タービン軸受潤滑剤として試験した例は、40年以上前に発表されている¹⁵⁾。すなわち、熔融塩による潤滑の着想自体は古くからある。

2.2 潤滑剤としてのイオン液体の例

イオン液体の研究成果を扱った文献は、毎日のように発行されている。このようなホットな分野で、限られた期間内に「どこまで最新の文献をカバーするか」を判断するのは難

しい。しかもトライボロジーでは、学術文献に載る情報よりもはるかに多くの質の高い情報が、「社内秘」として隠されているようである。それらがプレス発表されたときに、「寝耳に水」と感じることもよくある。

一口に機械と言っても、大はタンカーのエンジンから小はナノマシン¹⁶⁾まで千差万別である。それぞれ接触条件、荷重、速度、温度、雰囲気といった条件が異なるので、潤滑油は個々の機械に適するように調合される。ある機械に適するように作られた潤滑剤を、他の機械に使ってはならないのはこの理由による。したがって万能の潤滑油は、夢のような存在である。これを念頭においたうえで、学術文献に試験結果が記載されたイオン液体の構造をリストアップして、アニオンとカチオンのタイプ別に整理した(表2)。

表2 学術文献に記載されたイオン液体のアニオンとカチオン別の件数 (2001-2007)

		Cationic moiety			
					
Anionic moiety	Cl^- Br^-	2			1
	RfSO_3^-	5			
	BF_4^-	15	1	2	3
	PF_6^-	18			1
	$(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$	5	1	2	

where $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{Rf} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$

カチオンではイミダゾリウム誘導体が、アニオンではテトラフルオロボレート(BF_4^-)とヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)が圧倒的に多い。この結果を基に「潤滑油として適する化学構造は、イミダゾリウム誘導体の BF_4^- か PF_6^- である」と判断するのは危険である。実際のところは入手が容易な組み合わせであると、筆者は理解している。

アルキル鎖長を変えたイミダゾリウム誘導体は、比較的容易に入手できる。筆者らは、これをモデルカチオンとして分子構造と摩擦低減能を比較した¹⁷⁻¹⁸⁾。図1に示したように、アルキル基の炭素数が増加するとともに、潤滑油としての性能は向上する。これは長いアルキル基が、摩擦面同士の直接接触を緩和すると説明した、Bowden-Tabor型境界潤滑モデル¹⁹⁾に当てはまる(図2)。アニオンの選択は重要である。 BF_4^- と PF_6^- に比べて、疎水性のビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)やトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート($(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3\text{P}^-$)は、優れた摩擦・摩耗低減能を示す^{18,20)}。 BF_4^- や PF_6^- の誘導体は、摩擦条件次第で金属部品を腐食するので、要注意である²¹⁾。

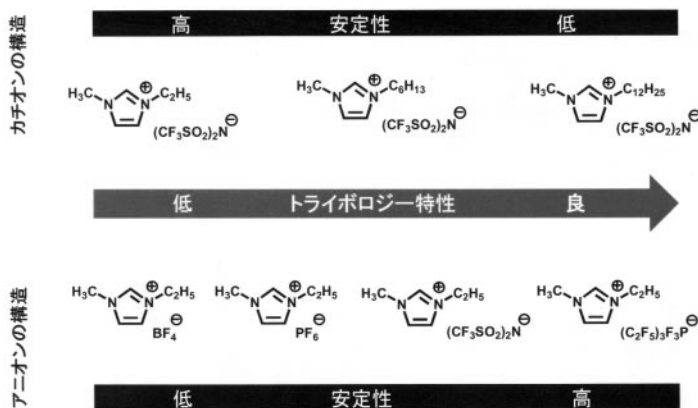


図1 イオン液体の分子構造とトライボロジー特性の関係

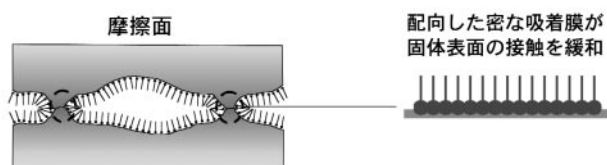


図2 吸着分子によるトライボロジー特性向上の機構¹⁹⁾

イオン液体の純度にも注意を払うほうがよい。科学研究費特定領域の共通試料として提供された高純度のイオン液体は、良好な摩擦・摩耗低減を示した。特に添加剤の効果で顕著な差が見られた(図3:指数の値が低いほうが摩擦と摩耗も低い)²²⁾しかし市販試薬に含まれる不純物のうち、何がどのように悪影響しているかは未解明である。

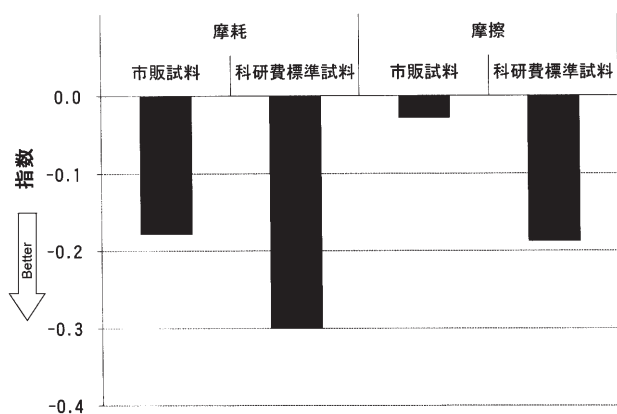


図3 試料の純度と添加剤効果の関係

2.3 イオン液体のトライボ化学反応

「トライボ化学反応」とは、摩擦面で進行する化学反応である。この反応のドライビングフォースには、摩擦熱だけでなく次のようなものがある。固体同士が接触する部分で

は、数GPaに及ぶ高压が生じるので高压反応場となりうる。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。以上は摩擦が起こす二次的な因子が起源である。さらに機械的なせん断応力が、直接分子内の結合を切断することもある²³⁾。実際の摩擦面では、これらの因子が複雑に絡んで反応が進行するので、解析は難しいが、現象としてはメカノケミカル反応として古くから知られている²⁴⁻²⁵⁾。

潤滑油の成分が、摩擦面と反応して薄い保護膜を形成することで摩擦や摩耗を抑えることが知られている²⁶⁾。これは、潤滑油によるin situの表面改質である。摩擦面を化学分析すれば、有効な薄膜の構造が推定できるだろう。しかしこのような薄膜は、生成量が少ないので検出自体が難しい。

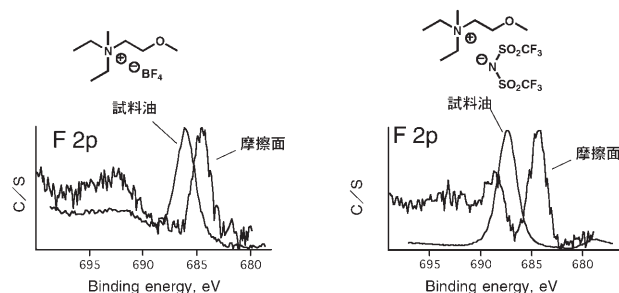


図4 摩擦試験片のXPSスペクトル

$[(C_2H_5)_2N(CH_3)(C_2H_2OCH_3)]^+BF_4^-$ または $[(C_2H_5)_2N(CH_3)(C_2H_2OCH_3)]^+[(CF_3SO_2)_2N]^-$ をスチール製試験片に塗布して摩擦試験を行ったあとに、X線光電子分光法(XPSまたはESCA)で分析した(図4)。そのスペクトルから、試料油とは異なるフッ素化合物が生成していることがわかる。結合エネルギー684eV付近に見られるシグナルは、金属フッ化物に相当する。同じ試験片を飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)で分析して得た化学マッピングを図5に示した。BF₄⁻塩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、これはフッ化鉄であると帰属した。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反応することがわかった。フッ化鉄は摩擦面を保護する役割を示すが、条件次第ではルイス酸触媒として潤滑油の分解を促進することもある。

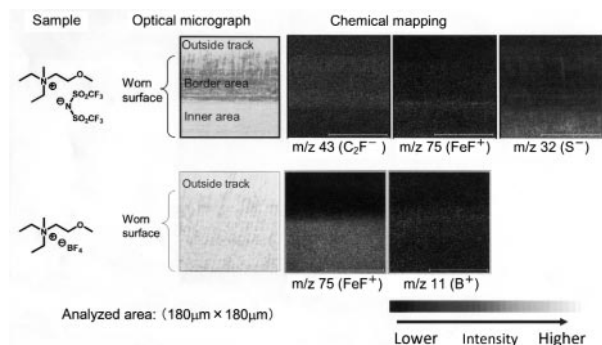


図5 摩擦面の化学マッピング(TOF-SIMS)

[(CF₃SO₂)₂N]⁺塩で試験した摩耗痕の光学顕微鏡写真を見ると、接触面圧の高い摩擦の中心部分(Inner area)と接触面圧の低い周辺部分(Border area)では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、接触面圧の低い領域ではm/z 43のフラグメントイオンが、接触面圧の高い領域では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C₂F⁻に相当する有機フッ化物に特徴的なフラグメントイオンである。接触面圧の高い領域で見られたm/z 32のフラグメントイオンは、[(CF₃SO₂)₂N]⁺に由来するイオンであると帰属した。接触面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[(CF₃SO₂)₂N]⁺か、分解したとしてもC-F結合を保っているため、金属フッ化物に至る中間体であろう。以上の結果から、トライボ化学反应によりアニオンが摩擦面と反応することが示された。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カチオン部分が分解しても生成物が摩擦面上に存在しない、あるいは、②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。現段階では、「カチオン部分がトライボ化学反应を受けないと」断言するだけの証拠はない。

2.4 イオン液体の熱分解

イオン液体が熱安定性に優れることは周知である。しかし公表されたデータのほとんどは、熱分析で純物質を少量使った測定結果である。潤滑油には長期にわたって安定した摩擦・摩耗低減能を示すことが要求される。そこで潤滑油の高温酸化安定性試験のひとつである、回転ボンベ式酸化試験(RBOT, JIS K2514)でイオン液体を評価した²⁷⁾。この試験は、試料(50 g)、水(5 g)、銅線(52 g)を入れたオートクレーブに酸素を620 kPa導入し、150℃で

酸素圧力が453 kPaまで低下するまでの酸化誘導期間を求めるものである。熱分析と比べて潤滑油の使用環境に近い評価法で、酸化誘導期間が長いほうが安定性に優れる。現行の高温用とされる合成炭化水素や合成エステルと比べてイオン液体の優れた熱酸化安定性が示された(図6)。イミダゾリウム環のアルキル基が長くなると酸化安定性が劣るのは、他の試験法(JIS K2540:石油製品・潤滑油-熱安定度試験方法など)でも見られた。図1に示したように、摩擦・摩耗低減能は長鎖アルキル基のほうが有利なので、実用に供するには分子構造を一工夫する必要がある。ここではデータを示していないが、水はイオン液体の熱酸化安定性を損なう。疎水性アニオンは安定性と摩擦・摩耗低減能の両方で好ましい結果を与えた。

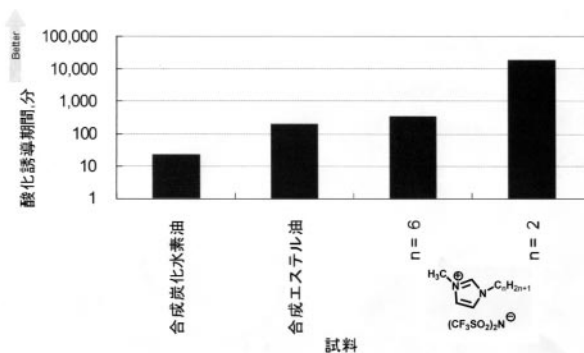


図6 熱・酸化安定性試験結果(回転ボンベ式試験)

3. まとめ：イオン液体潤滑油の実用化に向けた課題

実用が推定できるラボ試験として、宇宙など高真空中での評価²⁸⁻²⁹⁾や磁気記憶装置などのマイクロマシンを想定した評価³⁰⁾などが、最近になって報告されるようになった。基礎的な評価からもう一步踏み込んだフェーズである。ある試算によれば、可能なイオン液体は100万種類に達するという³¹⁾。表2に挙げたイオン液体は、アルキル基のバリエーションを含めてせいぜい100件くらいだろう。1万倍の未解明物質の中から、夢のような潤滑油が見つかる。筆者は信じている。と言っても、闇雲に合成して試験をするような時代ではない。「デザインできる流体」のメリットを活かして、当面の検討課題を挙げる。

3.1 ハロゲンを含まない疎水性アニオンの開発

フッ素原子を多く含むアニオンは疎水性に優れるが、厳しい摩擦条件ではハロゲンが金属部品の腐食・摩耗を促進することが多い。環境保護の観点からも潤滑油の非ハ

ロゲン化が進められているので、実用化にあたって最重要課題と位置づけてよいだろう。現状ではカチオンに比べてバリエーションが少ないアニオンをどれほど開発できるかがキーポイントである。

3.2 カチオンの複合化

既存の合成潤滑油分子構造内に、イオン性官能基を導入するなどの相乗効果をねらった複合化は大いに期待される。設計思想を持って、合成化学者がわくわくするような分子構造が続々と提案されることを期待する。

3.3 材料との適合性

本稿で紹介したラボ試験は、スチール材料に対するイオン液体の摩擦・摩耗低減能が主である。摩擦部品に使われる材料には、この他の合金、セラミックス、高分子材料やコーティングなどの複合材料等もある。これらの適合性を評価した結果を、学会などで見かけられるようになった。摩擦条件も含めると組み合わせは無限なので、とりあえず何をやっても新規データとなる。当面はデータを蓄積し、その過程で規則性を見つけることが次への飛躍につながるだろう。

謝辞

トライボロジーを紹介する機会を与えていただいた本誌編集部に感謝申し上げます。これを機にトライボロジー村の少数部族である化学者の仲間が増えることを期待する。本稿で紹介した筆者らの研究成果は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「イオン液体の科学」による成果の一部である。

引用文献

- 1) Department of education and Science: "Lubrication (Tribology) Education and research," Her Majesty's Stationery Office, London, 1966.
- 2) H.P.Jost: *Wear*, **136**, 1-17 (1990).
- 3) C.Carnes: *Tribology & Lubrication Technology*, **61** (June), 38-47 (2005).
- 4) D.Dowson: "History of Tribology second edition," Professional Engineering Publishing, pp.38, London, 1998.
- 5) L.R.Rudnick: "Polyalphaolefins," in "Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants" Edited by L.R.Rudnick, pp.3-36, CRC Press, Boca Taton, 2006.
- 6) H.P.Jost: *Tribology & Lubrication Technology*, **62** (March), 24-28 (2006).
- 7) 北爪智哉、淵上寿雄、沢田英夫、伊藤敏幸:「イオン液体―常識を覆す不思議な塩―」、コロナ社、東京(2005)。
- 8) 大野幸弘監修:「イオン液体II―驚異的な進歩と多彩な近未来―」、シーエムシー出版、東京(2005)。
- 9) 特集:液体科学の革命 Ionic Liquids、現代化学、**432**,16-59 (2007)。
- 10) 北爪智哉、北爪麻己:「イオン液体の不思議」、工業調査会、東京(2007)。
- 11) 上村明男:*The Chemical Times*, **208**, 2-8 (2008)。
- 12) 淵上寿雄:*The Chemical Times*, **209**, 2-7 (2008)。
- 13) C.I.Betton: "Lubricants and their environmental impact," in Chemistry and Technology of Lubricants, second edition, edited by R.M.Mortier, S.T.Orszulik, pp.349-370, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- 14) C.Ye, W.Liu, Y.Chen, L.Yu: *Chemical Communications*, 2244-2245 (2001)。
- 15) P.G.Smith: *ASLE Transactions*, **4** (2), 263-274 (1961)。
- 16) 化学同人編集部編「最新分子マシン」、化学同人、京都、2008。
- 17) H.Kamimura, T.Chiba, N.Watanabe, T.Kubo, I.Minami, S.Mori: *Tribology Online* **1** (2) 40-43 (2006)。
- 18) H.Kamimura, T.Kubo, I.Minami, S.Mori: *Tribology International* **40**, 620-625 (2007)。
- 19) F. P. Bowden, D. Tabor: "Mechanism of boundary lubrication" in "The Friction and Lubrication of Solids," 200-227, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 20) I.Minami, M.Kita, T.Kubo, H.Nanao, S.Mori: *Tribology Letters*, **30** (3), 215-223 (2008)。
- 21) A.E. Jimenez, M.D. Bermudez, P. Iglesias, F.J. Carrion, G. Martinez-Nicolas: *Wear*, **260**, 766-782 (2006)。
- 22) I.Minami, N.Watanabe, H.Nanao, S.Mori, K.Fukumoto: *Journal of Synthetic Lubrication*, **25** (2), 45-55 (2008)。
- 23) 福富元:潤滑、**22** (8), 508-511 (1977)。
- 24) 久保輝一郎:「有機物のメカノケミストリー」、総合技術出版、東京(1986)。
- 25) 久保輝一郎:「無機物のメカノケミストリー」、総合技術出版、東京(1987)。
- 26) F. P. Bowden, D. Tabor: "Action of extreme pressure lubricants" in "The Friction and Lubrication of Solids," 228-246, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 27) I.Minami, H.Kamimura, S.Mori: *Journal of Synthetic Lubrication*, **24** (3), 135-147 (2007)。
- 28) 鈴木峰男、小原新吾、野木高:表面技術、**57** (9), 630-635 (2006)。
- 29) A.Suzuki, Y.Shinka, M.Masuko: *Tribology Letters*, **24** (3) 307-313 (2007)。
- 30) H.Kondo: *Tribology Letters*, **31** (3), 211-218 (2008)。
- 31) N.Canter: *Tribology & Lubrication Technology*, **61** (September), 15-17 (2005)。