

学位論文

親水性イオン液体の各種材料に対する
相互作用とその応用

2022年3月

金子 恒太郎

本論文の目次

第1章 序論

1.1. イオン液体	1
1.2. 金属材料分野へのイオン液体の応用	7
1.3. 生体材料分野へのイオン液体の応用	9
1.4. 本研究の目的	11
1.5. 本論文の構成	12
1.6. 参考文献	15

第2章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

2.1. 緒言	18
2.2. 実験方法	19
2.2.1. 親水性イオン液体の合成と各種物性測定	19
2.2.2. 水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) による吸着質量測定	27
2.2.3. 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたフォースカーブ測定による吸着挙動解析	28
2.2.4. X 線光電子分光分析 (XPS) による吸着膜組成の解析	29
2.3. 結果と考察	30
2.3.1. 親水性イオン液体のカチオン構造における鉄系基板との相互作用	30
2.3.1.1. 鉄系基板に対する親水性イオン液体の吸着特性	30
2.3.1.2. 鉄系基板に対する親水性イオン液体の pH における吸着特性	37
2.3.1.3. 親水性イオン液体と鉄系基板のフォースカーブ測定	39
2.3.1.4. 親水性イオン液体と鉄系基板の XPS 測定	41
2.3.2. 親水性イオン液体のアニオン構造における鉄系基板との相互作用	42
2.3.2.1. 鉄系基板に対する親水性イオン液体の吸着特性	42
2.3.2.2. 親水性イオン液体と鉄系基板のフォースカーブ測定	47
2.4. 結論	49
2.5. 参考文献	50

第3章 親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

3.1. 緒言	52
3.2. 実験方法	53
3.2.1. 試薬	53
3.2.2. 自動摩擦摩耗解析装置による動摩擦係数測定	53
3.3. 結果と考察	56
3.3.1. 親水性イオン液体の動摩擦係数測定:カチオン構造比較	56
3.3.1.1. 標準繰り返し測定	56
3.3.1.2. 荷重依存測定	58
3.3.1.3. 速度依存測定	60
3.3.1.4. 回数依存測定	61
3.3.1.5. 温度依存測定	63
3.3.2. 親水性イオン液体の動摩擦係数測定:アニオン構造比較	65
3.3.2.1. 標準繰り返し測定	65
3.3.2.2. 荷重依存測定	66
3.3.2.3. 速度依存測定	68
3.3.2.4. 回数依存測定	69
3.4. 吸着層の構造と特性	71
3.5. 結論	73
3.6. 参考文献	74

第4章 親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用

4.1. 緒言	75
4.2. 実験方法	76
4.2.1. 試薬及び調製方法	76
4.2.2. 表面圧測定	77
4.2.3. 蛍光異方性測定	78
4.3. 結果と考察	80

4.3.1. 親水性イオン液体を下層液に添加したときの表面圧-面積 (π - A) 等温線	80
4.3.2. 下層溶液中の比較材料による表面圧-面積 (π - A) 等温線	89
4.3.3. 二分子膜の蛍光異方性	96
4.4. 結論	97
4.5. 参考文献	98
第 5 章 総括	99
研究業績	102
謝辞	105

第1章 序論

1.1. イオン液体

イオン液体 (Ionic Liquids: ILs) は「室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる液体」と定義される¹⁻³⁾。室温付近という言葉は曖昧であるが、広義には 100 °C 以下、狭義には室温 (25 °C) で液体として扱えるものを室温イオン液体 (Room temperature ILs) と呼び、これをイオン液体と呼ぶことも多い。イオン液体の定義に関しては、古い歴史のある高温熔融塩及びその関連分野で用いられてきた用語との食い違いから議論もあるが、上記の定義が一般的に受け入れられている⁴⁾。

室温熔融塩の最初の報告はエチルアンモニウムニトレートであり 1914 年まで遡るが、後に溶媒化学において広く関心をひくようになるとは当時は思われていなかった。その後、有機クロロアルミネートが初めて認識され、水分と激しく反応し大気下で取り扱うことのできない [C₂mim] [AlCl₄] などのクロロアルミナート塩が 1950~1980 年代にかけて見出され、1970 年代以降から詳細に研究され始めた。それが今日では第一世代のイオン液体だと考えられている。しかしながら、そのような塩は水分と激しく反応するので、不活性ガス雰囲気下で使用する必要があった。

そして、現在の活発な研究の潮流ができたのは 1992 年に Wilkes らによって、室温で液体であり空気中で安定な [C₂mim] [BF₄] が発見されたことが大きい⁵⁾。最初の発見から 80 年近い時を経てイオン液体研究は再び熱を帯び始め、1990 年代に沢山のイオンの組み合わせが空気や水に安定なイオン液体を設計され検討されるようになった⁶⁾。

イオン液体を構成する化学種はいうまでもなくカチオンとアニオンである。イオン液体の典型的カチオンの基礎骨格をまとめると、(a) イミダゾリウム系、(b) ピリジウム系、(c) ピロリジウム系、(d) ピペリジニウム系、(e) アンモニウム系、(f) ホスホニウム系となる (Fig. 1-1)。R₁~R₄ は、最も基本的な場合はアルキル基であるが、アルキル基の長さを変えたり、一部メチレン基 (-CH₂-) をエーテル基 (-O-) やフルオロメチレン基 (-CF₂-) に変えて側鎖の柔軟性を調整して結晶化のしにくさ (イオン液体を液体として利用する場合は、結晶化しにくいほどよい) や、ガラス転移点や融点、粘性など

第1章 序論

の物性を制御することも可能である。このように、R を様々に変化させたり、R に種々の官能基を導入することもできるため、物性制御や新規機能発現を行うことが可能となる⁷⁾。

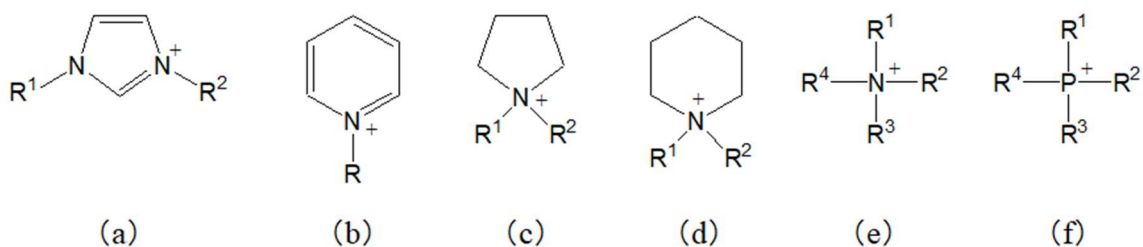


Fig. 1-1 イオン液体の代表的なカチオン 参考文献7) をもとに作成

- (a) イミダゾリウム系 (b) ピリジウム系 (c) ピロリジウム系
(d) ピペリジニウム系 (e) アンモニウム系 (f) ホスホニウム系

典型的なイオン液体のアニオンをまとめるとハロゲン化物イオン (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、tetrafluoroborate (BF_4^-)、hexafluorophosphate (PF_6^-)、bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) が代表的なアニオンとして挙げられ、Table 1-1 に示した無機化合物を中心としたものとなる⁷⁾。

Table 1-1 イオン液体の代表的なアニオン 引用文献7) をもとに作成

単原子ハロゲン系アニオン	Cl^- Br^- I^-
フッ素系無機アニオン	BF_4^- PF_6^-
非フッ素系無機アニオン	NO_3^- NO_2^-
フッ素系有機アニオン	CF_3SO_3^- $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
非フッ素系有機アニオン	$(\text{CN})_2\text{N}^-$ CH_3COO^- CH_3SO_3^-

第 1 章 序論

イオン液体が構成するイオンをデザインすると、粘性や極性、溶解性などの物理化学的性質が大きく異なる液体が得られる。イオン液体は塩であるから、水との親和性はよいと一般的には考えられているが、実際には水と混和せず、液/液二相分離を示す疎水性のイオン液体が多い⁸⁾。水と二相分離する疎水性イオン液体は、液/液二相の界面挙動が物質の抽出、分離、移動、保護などに関連するため、工業的に幅広い利用が期待されており、研究例も多い。一方で、イオン液体の分子構造によっては、水との親和性が高く混合できる親水性イオン液体も存在する。例えば、イオン液体/分子性溶媒混合系の中で最も広く研究されているのは、イオン液体/水混合系であり、バイオサイエンス分野における親水性イオン液体の報告例は多数存在する⁸⁾。

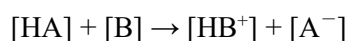
イオン液体には様々な分類が存在するが、大きく分けて非プロトン性イオン液体 (APIILs)、プロトン性イオン液体 (PILs)、無機系イオン液体、溶媒和イオン液体が知られている⁹⁾。下記に非プロトン性イオン液体、プロトン性イオン液体について示す。

非プロトン性イオン液体 (Aprotic ILs: AILs)

Fig. 1-1、Table 1-1 に記載した一般によく知られているイオン液体であり、カチオン源の四級化及びアニオン交換により合成され、活性プロトンを持たない。

プロトン性イオン液体 (Protic ILs: PILs)

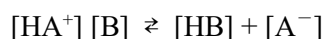
プロトン性イオン液体は非プロトン性イオン液体とは異なり、十分に強い酸 HA と塩基 B の間で以下の反応によりプロトン移動し、生成した陽イオン HB⁺ と陰イオン A⁻ による塩である。



プロトン性イオン液体の合成は非プロトン性イオン液体と比べると比較的容易で、酸と塩基の水溶液を混合し、脱水するだけである¹⁰⁾。前述の初めて見出されたイオン

第1章 序論

液体とされるエチルアンモニウムニトレート $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ もプロトン性イオン液体である。プロトン性イオン液体中には酸・塩基間で下記のような平衡が存在するため、熱的に安定なプロトン性イオン液体を得るためには平衡をイオン液体側に傾ける、すなわちある程度強い酸と塩基を用いる必要がある。



またプロトン性イオン液体は汎用イオン液体としての難揮発性、難燃性、熱的・化学的安定性に加え、燃料電池反応に活性なプロトンを有し、酸素還元反応・水素酸化反応に活性があることが知られており、このことから、水に代わる新たなプロトン伝導媒体として、プロトン性イオン液体を燃料電池用電解質として利用することが検討されている¹¹⁾。プロトン性イオン液体は難揮発性であるので、100℃以上の中温領域においても加湿することなく発電することが可能な点は、水を電解質とした場合と比べ大きなメリットであると言える^{11,12)}。このように、イオン液体はその分子構造、含有官能基の違いによってその特徴が異なることから、様々な応用用途に適用する可能性を秘めた材料である。

イオン液体の一般的特徴として以下の事柄が挙げられる。

- ・ 低融点あるいは結晶化しにくいこと
- ・ 高い熱安定性
- ・ 難揮発性
- ・ 高イオン伝導度
- ・ 広い電位窓
- ・ 物性や機能のデザインが可能なこと
- ・ 複雑かつ遅い相転移や構造緩和の存在

第1章 序論

低融点あるいは結晶化しにくい原因として、イオンの嵩高さ、イオン内の電荷の非局在化、非対称なイオン構造などが挙げられる。これらに加えて、構成イオンの柔軟性や多数のコンフォメーションを採れることも大きな要因である。例えば、Holbrey のグループ¹³⁾ と濱口グループ¹⁴⁾ が結晶多形の存在を示したように、構成イオンの多様な構造異性体の存在といったことが知られている。

イオン液体は難揮発性物質である。イオン液体にも蒸気圧があり、蒸留することが出来るという論文が話題になったが¹⁵⁾、通常蒸気圧は非常に低く実質上無視できる¹⁶⁾。難揮発性は、通常の分子性液体とまったく異なる物性である。蒸発しないことは反応場として利用する際にも大きなメリットでありイオン液体を環境調和型媒体とする理由となっている。また、難揮発性であることは、液体を真空中で扱えることであり、イオン液体を使った真空下での液体科学や液体技術が展開できることも報告されている⁷⁾。

このような特徴は水や有機溶媒とは大きく異なるため、イオン液体は第三の溶媒とも呼ばれ、以下に示すような応用が期待され、実用化されているものもある¹⁷⁾。

- ① 反応溶媒：既存の有機溶媒よりも反応速度や選択性に優れ、不揮発性・難燃性という特徴を利用した再利用可能な溶媒、熱安定性が高いため、高温領域での反応が可能な溶媒など。
- ② 溶解溶媒：イオン液体は様々な有機化合物や無機化合物を溶解することができ、従来の有機溶媒や水とは異なる溶媒として、例えば、無機ナノ材料の調製、分離操作、有機合成反応や触媒反応などの溶媒としての応用が期待されている。
- ③ ガス分離：イオン液体は不揮発性で吸湿性を持ち、気体により異なる溶解性を示し、溶解度はカチオン、アニオン、置換基の選択により調整可能であるため。
- ④ 液体分離：カチオン、アニオン、置換基の選択により、イオン液体への溶解度を調製可能なため、水や有機溶媒との相挙動を理解することで液液分離が可能。
- ⑤ 洗浄溶剤：既存の溶剤と比べてイオン液体は無極性化合物と極性化合物を大量に溶解させることが可能。
- ⑥ 電解質材料：広い電位窓、高い導電率、広い動作温度範囲や低誘電率を持つため、

第1章 序論

バッテリーや燃料電池への応用が可能。

- ⑦ 潤滑剤：イオン液体は金属、高分子および無機表面を濡らす傾向があり、高い熱安定性、広い液体範囲を持つため。
- ⑧ 熱伝導流体：広い液体範囲、高い熱安定性を持つため。

このように、イオン液体は上記の特徴を最大限に発揮して様々な分野への展開が図られ、基礎研究を凌ぐ勢いで応用研究も進んでおり、今後も実用化が期待される材料が見出されると期待される。

1.2. 金属材料分野へのイオン液体の応用

界面とは、物質の三態（固体、液体、気体）の接する面を指す。界面には固体／固体、液体／液体、固体／液体、固体／気体、液体／気体の5種類があり、生命活動から、人が生み出した各種の製品においても界面は必ず存在し、様々な機能を担っている。

機械装置の分野においては、金属と金属、金属と潤滑油、金属と水、金属と空気といった界面が存在し、摩擦、潤滑、洗浄、腐食、劣化といった現象が発現する。金属腐食は、機械装置の機能に重大な影響を及ぼすため、古くはメッキから、近年は高分子系材料、無機化合物による防食が行われている。摩擦、潤滑の現象では、物質間の摩擦面に保護膜を形成して、摩擦、摩耗を抑制する潤滑剤が使用されている。金属加工の分野では、相対する二つの金属表面がしゅう動する際に摩擦や摩耗が生じるため、潤滑油が使用される。潤滑性能を高めるためには、金属表面に物理吸着膜（油性剤）や化学吸着膜（極圧剤）を形成する必要がある。

イオン液体の金属材料分野の潜在的な用途には、プロトン交換膜 (PEM) 燃料電池¹⁸⁾ や太陽電池¹⁹⁾ に用いられる電解液、潤滑剤²⁰⁾ が含まれる。これらの応用分野では、固体／液体界面の性質を理解し、能動的に制御する必要がある。例えば、有機溶媒－イオン液体－アルミナシステムに関する研究では、イオン液体と酸化物表面の相互作用を評価し、金属触媒に対する基質の吸脱着特性が検討されている²¹⁾。

さらには、イオン液体の潤滑作用に関する検討²²⁾、潤滑油添加剤としての検討²³⁻²⁵⁾ などが報告されてきた。例えば、Fig. 1-2 に示したように、アルキル差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ため、分子構造と摩擦低減能の相関を評価したところ、アルキル基の炭素数が増加するとともに、潤滑性が向上することが報告されている²⁶⁻²⁸⁾。これは、Fig. 1-3 のように、長鎖アルキル基が配向し、密な吸着膜が摩擦面同士の直接接触を緩和することを説明した Bowden-Tabor 型境界潤滑モデルに当てはまるとされている²⁸⁾。また、アニオンにはハロゲン系の BF_4 アニオンや PF_6 アニオン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アニオン $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ やトリスペンタフルオロエチルトリルフオロホスフェートアニオン $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3\text{P}^-$ はすぐれた摩擦、摩耗低減能を示すことが Fig. 1-2 のように報告されている。しかしながら、これらのアニオンにおいては摩擦条件次第では金属部分の腐食を起こす可能性がある。

第1章 序論

また、イオン液体を用いた潤滑油への応用検討のその多くは基油に対して親和性の高い疎水性イオン液体を用いた検討が中心となっている。さらには、吸着分子による摩擦特性向上の機構は報告されているものの、その吸着特性および吸着膜の評価に関する報告例は未だ少ないのが現状である。

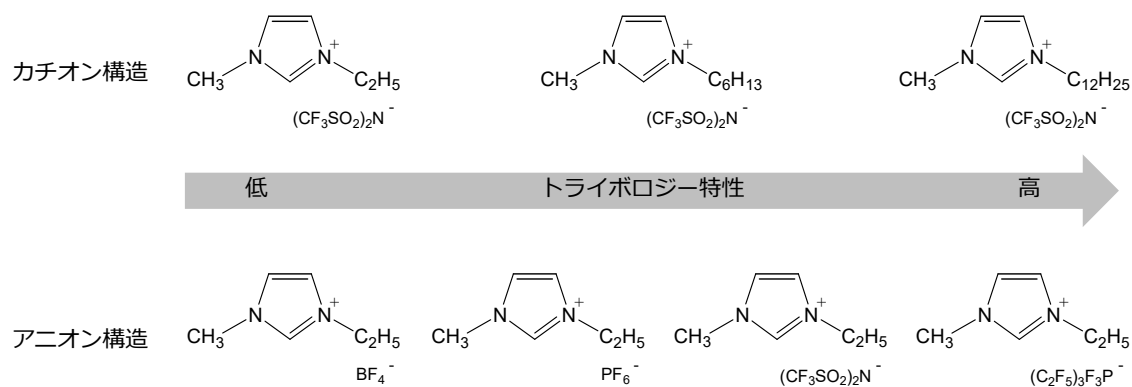


Fig. 1-2 イミダゾリウム塩系イオン液体の分子構造と
トライボロジー特性の関係 参考文献 28) をもとに作成



Fig. 1-3 吸着分子によるトライボロジー特性の機構例 参考文献 28) をもとに作成

1.3. 生体材料分野へのイオン液体の応用

一方、バイオ材料に代表される生体材料分野においては、生体組織が異物と接触したとき、異物認識、免疫反応、生体内取り込みといった各種の生体反応が繰り広げられていくことから、材料と生体組織間の界面現象が非常に重要となる。細胞や皮膚への浸透性、バイオマテリアル素材（合成高分子）の生体適合性の制御といった分野が、この界面現象の一例である。

コロイド・界面化学の分野でもイオン液体を取り扱った研究が2000年代初頭から報告され始めた。コロイド・界面化学の領域におけるイオン液体に関連した研究には4つの流れがある。①イオン液体を新規な界面活性剤として捉えたもの²⁹⁾、②両親媒性物質の水溶性物質に対するイオン液体の添加効果に興味をもったもの³⁰⁾、③極性を有するイオン液体を水の代わりに用いてマイクロエマルジョンをつくることを目指したもの³¹⁾、④溶媒としてのイオン液体中における両親媒性分子の集合挙動に焦点を当てたものである³²⁾。

イオン液体の蒸気圧はほとんどゼロであるため、真空中でも蒸発しない。また、イオン液体は高いイオン導電性を有するため、電子顕微鏡の試料前処理剤（導電性付与剤）として利用されている。従来は電子顕微鏡で絶縁試料を観察する際、帯電による像障害を防ぐために、金や白金などの金属を試料の表面に薄くコーティングする必要があった（Fig. 1-4）。また、照射電子線の加速電圧を下げたり、試料室を低真空に保持したりするなど、観察条件の工夫も必要であった。さらに、水分を含んだ試料の場合は、固定、脱水、置換といった前処理を行なったうえ、試料形態を保持するための臨界点乾燥や凍結乾燥処理が必要であった^{33,34)}。

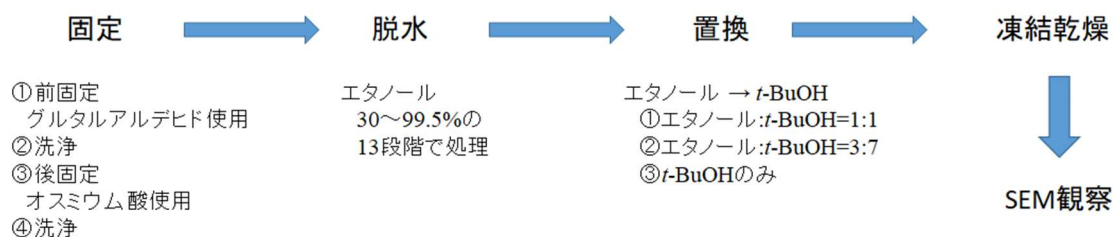


Fig. 1-4 従来の前処理プロセス

第1章 序論

生物試料では、脱水、置換、乾燥などの作業工程を省略することができるため、観察までの作業時間を短縮できる (Fig. 1-5)。イオン液体は表面が入り組んだ凹凸のある試料でもそこに浸み込み、真空状態での水分蒸発による試料形態の収縮や変形を防ぐことが可能であるため、高忠実な電子顕微鏡観察が可能である³⁵⁾。

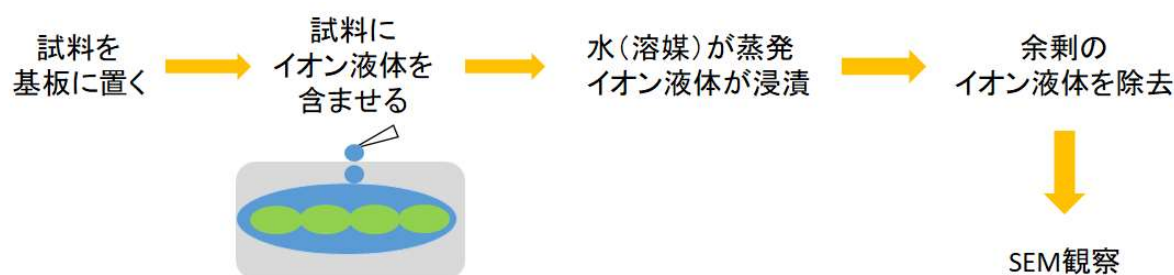


Fig. 1-5 イオン液体による前処理プロセス

イオン液体が高い浸透性を持つことが報告されており³⁶⁾、このように迅速で忠実な電子顕微鏡観察ができる機構としては、試料内部の水分がイオン液体と置換していることが想定されるが、生体材料との分子レベルでの相互作用については未だ解明されていない部分が多い。そのため、イオン液体と生体膜の相互作用を理解することは理学的のみならず工学的にも重要である。

イオン液体と生体膜 (リン脂質二重膜) の相互作用に関して、イミダゾリウム塩系の疎水性イオン液体を用いた報告例がある^{37, 38)}。しかしながら、親水性イオン液体での検討は限定的であり、イオン液体がヒトの健康や地球環境に与える影響は十分に検討されていない³⁹⁾。例えば、医薬品有効成分⁴⁰⁾や製剤賦形剤としてイオン液体を使用するためには、生体膜との相互作用を理解する必要がある^{37, 41-45)}。

1.4. 本研究の目的

イオン液体は上述の通り、様々な素材と研究例、応用例が報告されている。金属材料分野では使用環境や検討のしやすさなどの点から、疎水性イオン液体を用いた例が多く、親水性のイオン液体に関する検討はほとんど行われてこなかった。また、金属加工、表面処理分野では金属表面と親水性イオン液体との相互作用の解析と制御が必須の技術だが、現状はその作用機構についての解明は、ほぼ行われてこなかった。しかしながら、金属加工分野をはじめとする表面処理分野においては、新たな材料の創出が期待されており、その化学構造と吸着性に関する知見は今もって求められていることから、その作用機構を解明することは大きな意義を持つ。

また、生体材料分野では、親水性イオン液体を用いた例が報告されており、生体材料への高い浸透性と適合性を持つことが発表されているが、作用機構については検討の余地があった。生体材料という材料の特性上、本分野への産業応用のためには、健康や地球環境に与える影響を解明することが不可欠であり、そのために生体材料との相互作用を理解、解明することは必然である。

そこで本研究では、先行研究において生体材料への高い浸透性と適合性、酵素安定化効果、ならびに低腐食性などの特性が報告されている水素ドナー及びアクセプターとなる水素結合性官能基を有するアンモニウム塩型の親水性イオン液体に着目した。親水性イオン液体と金属との相互作用に関する基礎的な知見として、親水性イオン液体の化学構造と金属材料との吸着特性を明らかにすることを本研究の第一の目的とし、水溶液中における親水性イオン液体の吸着現象を評価した。次に、潤滑剤分野での応用を考慮し、金属材料に対する様々なしゅう動条件下における動摩擦係数を測定した。親水性イオン液体の吸着特性と潤滑特性との相関性を検討し、親水性イオン液体の潤滑機構を明らかにして、実産業への応用に寄与することを本研究の第二の目的とした。さらに、生体材料分野への応用を指向し、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。親水性イオン液体と細胞膜との相互作用機構を明らかにすることが本研究の第三の目的であり、その結果は、化粧品、医薬部外品、医薬品、バイオマテリアル等への応用に繋がる有用な知見になると期待される。

第 1 章 序論

1.5. 本論文の構成

本論文では、水素ドナー及びアクセプターとなる水素結合性官能基を有するアンモニウム塩型の親水性イオン液体を用いて、親水性イオン液体と金属との相互作用に関する基礎的な知見として、親水性イオン液体の化学構造と金属材料との吸着特性を明らかにすることを本研究の第一の目的とし、水溶液中における親水性イオン液体の吸着現象の評価について述べた。次に、本研究の第二の目的である潤滑剤分野での応用について、金属材料に対する様々なしゅう動条件下における動摩擦係数を測定し、親水性イオン液体の吸着特性と潤滑特性との相関性を検討して、親水性イオン液体の潤滑機構を明らかにした結果を論じた。さらに、生体材料分野への応用を指向したリン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果の考察し、親水性イオン液体と細胞膜との相互作用機構について展開した。

本論文は「親水性イオン液体の各種材料に対する相互作用とその応用」と題し、第 1 章 序論、第 2 章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用、第 3 章 親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用、第 4 章 親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用、第 5 章 総括によって構成される。

第 1 章「序論」

イオン液体の定義と性質を概説した。また、イオン液体の金属材料分野ならびに生体材料分野への応用に関する過去の研究例やその重要性について内容を整理した。その上で、親水性イオン液体の理論的知見の必要性と実産業への応用について言及した。以上を踏まえて、本学位論文の着想に至った経緯と意義、目的を示した。

第 2 章「親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用」

親水性イオン液体の金属（金属酸化物）／水溶液界面での相互作用を解明するため、吸着特性を評価した。金属（金属酸化物）への有機化合物の吸着特性は有機化合物中の官能基や溶液の pH、温度等で大きく変化する。そこで、親水性イオン液体のカチオン構造およびアニオン構造の違いによる吸着特性を評価するため、両者にヒドロキシ基を

第 1 章 序論

有する親水性イオン液体を合成し、エネルギー散逸測定機能を付与した水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 法を用いて、酸化鉄に対する吸着挙動を評価した。また、原子間力顕微鏡 (AFM) によるフォースカーブ測定を行い、酸化鉄の表面に形成した高密度の吸着膜の特性を評価した。さらに、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて、酸化鉄の表面に吸着した親水性イオン液体の吸着状態を測定した。

第 3 章「親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用」

第 2 章で用いたヒドロキシ基を有する親水性イオン液体および比較物質を用いて、酸化鉄基板上での動摩擦係数を測定した。なお、酸化鉄の基板をこれらの水溶液に浸した状態で測定を行った。親水性イオン液体は、従来、水溶性潤滑剤として使用される親水性化合物 (比較物質) よりも高い吸着効果と密な吸着膜の形成が期待されることから、高い潤滑効果が発現されることが予測された。本章では、水平直線往復しゅう動運動方式 (バウデン式ボールオンプレート方式) の摩擦試験装置を用いて、荷重依存、速度依存、回数依存、温度依存の各しゅう動条件下における摩擦特性を検討し、親水性イオン液体が水溶性潤滑剤を始め、金属や酸化物の表面処理剤としての潜在性を評価した。

第 4 章「親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用」

親水性イオン液体と生体膜の相互作用を検証する目的で、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。具体的には、気水界面に展開したジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) 単独での単分子膜あるいは DPPC とコレステロールの混合単分子膜の表面圧面積等温線を測定し、親水性イオン液体の添加効果を検証した。また、リポソームを構成する二分子膜に対する蛍光異方性測定を行った。表面圧面積等温線の測定から、親水性イオン液体を下層液に添加することによる分子占有面積の挙動や、コレステロールのモル分率の違いによるその変化量を評価し、さらに、その結果から膜物質の構造や膜の弾性率といった膜物質の物理化学特性を解明した。また、比較物質を用いて、親水性イオン液体の分子構造と膜物質中の官能基との相互作用についても考察し、基礎化学的な理解に加え、機能性材料の合理的な設計を可能にすることを説明した。

第 1 章 序論

第 5 章「総括」

第 1 章と第 2 章から第 4 章までの結果を踏まえ、親水性イオン液体の各種材料に対する相互作用とその応用について本論文の総括として述べた。

1.6. 参考文献

- 1) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084 (1999) .
- 2) 渡邊正義, *最先端材料システム One Point 2 イオン液体*, 共立出版 (2012) .
- 3) 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義, *イオン液体の科学 新世代液体への挑戦*, 丸善出版 (2012) .
- 4) 大野弘幸, *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 (2006) .
- 5) J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN*, 965-967 (1992) .
- 6) 高分子学会 編集, *イオン液体*, 共立出版, 1-3, 115-116 (2012) .
- 7) 西川恵子, *J. Vac. Soc. Jpn*, **2**, 56, 43-46 (2013) .
- 8) 大野弘幸, 一川尚広, 河野雄樹, *表面科学*, **4**, 34, 166-172 (2013) .
- 9) C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discussions*, **154**, 9-27 (2012) .
- 10) 神崎亮, *Netsu Sokutei*, **1**, 39, 2-8 (2012) .
- 11) 小林優美, *博士論文 溶媒和イオン液体中における高分子の温度応答性相分離挙動の解明と機能* (2018) .
- 12) 立川直樹, 渡邊 正義, *J. Vac. Soc. Jpn*, **2**, 56, 67-71 (2013) .
- 13) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun*, **14**, 1636-1637 (2003) .
- 14) S. Hayashi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, *Chemistry Letters*, **6**, 32, 498-499 (2003) .
- 15) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *nature*, **439**, 831-834 (2006) .
- 16) J. M. S. S. Esperanca, J. N. C. Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3-12 (2010) .
- 17) J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChE Journal*, **47**, 2385-2387 (2001) .
- 18) C. Schmidt, T. Gluck, G. Schmidt-Naake, *Chem. Eng. Technol*, **1**, 13-22 (2008) .
- 19) P. Wang,; S. M. Zakeeruddin, J-E. Moser, M. Gratzel, *J. Phys. Chem, B*, **107**, 13280-13285 (2003) .
- 20) M-D. Bermúdez, A-E. Jiménez, J. Sanes, F-J. Carrión, *Molecules*, **14**, 2888-2908 (2009) .

第 1 章
序論

- 21) J-M. Andanson, A. Baiker, *J. Phys. Chem. C*, 117, 12210-12217 (2013) .
- 22) C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun*, 2244-2245 (2001) .
- 23) Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 3209-3222 (2017) .
- 24) J. Qu, D. G. Bansal, B. Yu, J. Y. Howe, H. Luo, S. Dai, H. Li, P. J. Blau, Bunting, B. G. Bunting, G. Mordukhovich, D. J. Smolenski, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 997-1002 (2012) .
- 25) B. C. Stump, Y. Zhou, H. Luo, D. N. Leonard, M. B. Viola, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 30484-30492 (2019) .
- 26) H. Kamimura, T. Chiba, N. Watanabe, T. Kubo, H. Nanao, I. Minami, S. Mori, *Tribology online*, 1, 2, 40-43 (2007) .
- 27) H. Kamimura, T. Kubo, Ichiro Minami, S. Mori, *Tribology international*, 40, 620-625 (2007) .
- 28) I. Minami, *The Chemical times* 1, 12-16 (2009) .
- 29) B. James, B. P. Craig, M. J. Pamela, V. C. Marcos, *Langmuir*, 20, 2191-2198 (2004) .
- 30) B. Kamalakanta, D. Parmila, P. Siddharth, *J. Colloid Interface Sci*, 307, 235-245 (2007) .
- 31) G. Haixiang, L. Junchun, H. Buxing, C. Wenna, Z. Jianling, Z. Rui, Y. Dadong, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 6, 2914-2916 (2004) .
- 32) A. L. Jared, P. Verónica, H. C. Erik, S. V. Valerie, A. W. Daniel, *Chem. Commun*, 2444-2445 (2003) .
- 33) K. Nimura, K. Kawai, E. Nakazawa, J. Tomizawa, Y. Ose, *Hitachi Hyoron*, 26-31 (2013) .
- 34) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Electrochimica Acta*, 53, 6228-6234 (2008) .
- 35) K. Kawai, K. Kaneko, H. Kawakami, T. Yonezawa, *Langmuir*, 27, 9671-9675 (2011) .
- 36) K. Kawai, K. Kaneko, T. Yonezawa, *Langmuir*, 27, 7353-7356 (2011) .
- 37) E. O. Kervin, *Colloids Surf. A*, 274, 11-17 (2006) .
- 38) E. O. Kervin, *Int. J. Mol. Sci*, 9, 498-511 (2008) .
- 39) S. G. S. P. M. Amélia, *Langmuir*, 34, 3797-3805 (2018) .
- 40) L. W. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, P. R. Swatloski, K. S. Spear, T. D. Daly, J. Pernak,

第 1 章
序論

- E. J. Grisel, D. R. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis. Jr, R. D. Rogers, *New J. Chem*, 31, 1429-1436 (2007) .
- 41) R. F. M. Frade, A. Matias, L. C. Branco, C. A. M. Afonso, C. M. M. Duarte, *Green Chem*, 9, 873-877 (2007) .
- 42) R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Toxicol*, 29, 1038-1054 (2010) .
- 43) B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton, A. J. Bard, *Langmuir*, 18, 1734-1742 (2002) .
- 44) K. O. Evans, *J. Phys. Chem. B*, 112, 8558-8562 (2008) .
- 45) M. Klähn, M. Zacharias, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15, 14427-14441 (2013) .

第 2 章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

2.1. 緒言

イオン液体は第 1 章でも述べたが一般的には融解温度が 100 °C未満の塩である¹⁻³⁾。イオン液体の親水性と疎水性はそれらの化学構造に依存し⁴⁾、水素ドナー及びアクセプターとなる水素結合性官能基によって修飾されたイオン液体は親水性が強いため、水と混和する。これらの親水性イオン液体は、高い保水性、透過性、生体適合性、安全性（低毒性）などの機能を備え、電子顕微鏡可視化剤として使用されている^{5,6)}。潜在的な親水性イオン液体の用途には、潤滑剤⁷⁾等が期待されているが、新たなアプリケーションを見出すためには、固液界面で発生する界面特性を理解して制御する必要がある。これまでこの分野では、イオン液体は潤滑剤⁸⁾および潤滑剤添加剤⁹⁻¹¹⁾として検討された結果が報告されているが、ほとんどの研究は基油との親和性が高い疎水性イオン液体を扱っており、親水性イオン液体に焦点を当てた研究はほとんど報告されてこなかった。

そこで本研究では、親水性イオン液体の固体（金属酸化物）／水溶液界面での吸着特性を評価した。金属（金属酸化物）への有機化合物の吸着特性は有機化合物中の官能基や溶液 pH、温度等で大きく異なると推測される。そのため、親水性イオン液体のカチオンおよびアニオン構造の違いによる吸着特性を詳細に評価するため、カチオン、アニオンにヒドロキシ基を有する親水性イオン液体を合成し、QCM-D を用いて酸化鉄に対する吸着質量を測定した。次に、AFM フォースカーブ測定と XPS 測定より、鉄基板に対して吸着した親水性イオン液体の吸着膜の特性並びにその組成を評価した。

2.2. 実験方法

2.2.1. 親水性イオン液体の合成と各種物性測定

○親水性イオン液体（カチオン構造比較検討）

親水性イオン液体のカチオン構造の違いによる相互作用への影響を評価するため、Table 2-1 に示した親水性イオン液体並びに比較化合物を用いた。Triethanolamine Lactate [TEtOHA] [Lactate]、Diethanolamine Lactate [DEtOHA] [Lactate]、Ethanolamine Lactate [MEtOHA] [Lactate] は下記に示した方法で合成した。比較材料として、Triethylamine Lactate [TEA] [Lactate]（合成方法は下記参照）およびヒドロキシ基を有する1,2,6-ヘキサントリオール（HT）（東京化成工業株式会社製）を使用した。QCM-DのpH依存性実験では、[TEtOHA] [Lactate]の水溶液にDL-乳酸を加えてpHを4に調整した。生成物の構造はFT-IR、¹H-NMR、¹³C-NMR分光法により確認し、含水率はカールフィッシャー水分計（三菱KF-200）を用いて測定した。凝固点はJIS K 0065に準拠した凝固点測定装置を用い、5%重量減少温度は示差熱重量同時測定装置（日立ハイテックTG/DTA）で測定した。粘度は粘度計（ブルックフィールドDV-II+Pro）を用いて25℃で測定した。比重は浮比重計を用いて25℃で測定した。各濃度における密度をTable 2-2、粘度をTable 2-3に示した。

Triethanolamine Lactate [TEtOHA] [Lactate] の合成

トリエタノールアミン（100 g、0.67 mol）、DL-乳酸（60.4 g、0.67 mol）、および水（100 mL）の混合物を室温で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランとアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た（収率: 98%、残留水分量: 18.4%、粘度: 56 mPa・s、凝固点: < -40℃、5%重量減少温度: 177℃）。

IR (KBr) : 3313 (O-H) , 2939 (C-H) , and 1591 (COO⁻) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) : δ = 1.25 (*d*, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃CH) , 3.32 (*t*, *J* = 5.4 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) , 3.86 (*t*, *J* = 5.4 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) , and 4.01 (*m*, 1H, CH₃CH (OH) COO⁻) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) : δ = 20.1 (CH₃CH) , 55.4 (N⁺CH₂CH₂OH) , 55.6

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 68.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) , and 182.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) ppm.

Diethanolamine Lactate [DEtOHA] [Lactate] の合成

ジエタノールアミン (100 g, 0.95 mol) 、DL-乳酸 (85.7 g, 0.95 mol) 、および水 (100 mL) の混合物を室温で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランとアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98 %、残留水分量: 15.6 %、粘度: 725 mPa · s、凝固点: < -40 °C、5%重量減少温度: 170 °C) 。

IR (KBr) : 3392 (O-H) , 2950 (C-H) , and 1584 (COO^-) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) : $\delta = 1.26$ (*d*, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3CH) , 3.13 (*t*, $J = 5.4$ Hz, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 3.79 (*t*, $J = 5.4$ Hz, 4H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , and 4.02 (*m*, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) : $\delta = 20.1$ (CH_3CH) , 49.0 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 56.9

($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 68.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) , and 182.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) ppm.

Ethanolamine Lactate [MEtOHA] [Lactate] の合成

エタノールアミン (100.0 g, 1.64 mol) 、DL-乳酸 (147.5 g, 1.64 mol) 、および水 (100 mL) の混合物を室温で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランとアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98 %、残留水分量: 10.7 %、粘度: 788 mPa · s、凝固点: < -40 °C、5%重量減少温度: 160 °C) 。

IR (KBr) : 3392 (O-H) , 2950 (C-H) , and 1579 (COO^-) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) : $\delta = 1.24$ (*d*, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3CH) , 3.01 (*t*, $J = 5.4$ Hz, 2H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 3.71 (*t*, $J = 5.4$ Hz, 2H, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , and 4.00 (*m*, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, D_2O) : $\delta = 20.1$ (CH_3CH) , 41.4 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 58.3

($\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) , 68.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) , and 182.5 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) ppm.

第 2 章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

Triethylamine Lactate [TEA] [Lactate] の合成

トリエチルアミン (100 g, 0.99 mol)、DL-乳酸 (89.0 g, 0.99 mol)、および水 (100 mL) の混合物を室温で3時間攪拌した。この反応後、水を減圧下で除去し、生成物を黄色の液体として得た。生成物をテトラヒドロフランとアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98%、残留水分量: <1.0%、粘度: 550 mPa・s、凝固点: <-10 °C、5%重量減少温度: 160 °C)。

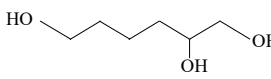
IR (KBr) : 3392 (O-H) , 2950 (C-H) , and 1579 (COO⁻) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) : δ = 1.17 (*t*, *J* = 7.4 Hz, 9H, CH₃CH₂N⁺) , 1.25 (*d*, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃CH) , 3.08 (*m*, 6H, CH₃CH₂N⁺) , and 4.14 (*m*, 1H, CH₃CH (OH) COO⁻) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) : δ = 8.2 (CH₃CH₂N⁺) , 19.6 (CH₃CH) , 46.6 (CH₃CH₂N⁺) , 67.4 (CH₃CH (OH) COO⁻) , and 180.5 (CH₃CH (OH) COO⁻) ppm.

また、いずれの化合物とも水とは任意の割合で溶解した。

Table 2-1 親水性イオン液体および比較材料の化学構造 (カチオン構造比較検討)

Compound	R ¹ R ² R ³ R ⁴ N ⁺ X ⁻				X	pH (1.0 wt% aq.)	m.p (°C)
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴			
[TEtOHA] [Lactate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₃ CH(OH)COO	6.8	< -40
[DEtOHA] [Lactate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	H	CH ₃ CH(OH)COO	6.9	< -40
[MEtOHA] [Lactate]	(CH ₂) ₂ OH	H	H	H	CH ₃ CH(OH)COO	6.9	< -40
[TEA] [Lactate]	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃ CH(OH)COO	7.0	< -10
[TEtOHA] [Lactate] [pH]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₃ CH(OH)COO	4.0	< -40
[HT]						7.0	-30

第 2 章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

Table 2-2 親水性イオン液体の水溶液の密度 (カチオン構造比較検討)

	Density (g/cm ³)			
	0.0 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
[TEtOHA] [Lactate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[DEtOHA] [Lactate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[MEtOHA] [Lactate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[TEA] [Lactate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[TEtOHA] [Lactate] [pH]	0.998	1.002	1.003	1.003
[HT]	0.998	1.002	1.003	1.003

Table 2-3 親水性イオン液体の水溶液の粘度 (カチオン構造比較検討)

	Viscosity (mPa·s)			
	0.0 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
[TEtOHA] [Lactate]	0.9070	0.9076	0.9155	0.9290
[DEtOHA] [Lactate]	0.9070	0.9078	0.9170	0.9279
[MEtOHA] [Lactate]	0.9070	0.9078	0.9170	0.9260
[TEA] [Lactate]	0.9070	0.9073	0.9140	0.9230
[TEtOHA] [Lactate] [pH]	0.9070	0.9080	0.9140	0.9240
[HT]	0.9070	0.9050	0.9060	0.9220

第2章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

○親水性イオン液体（アニオン構造比較検討）

親水性イオン液体のアニオン構造の違いによる相互作用への影響を評価するため、Table 2-4に示した親水性イオン液体並びに比較化合物を用いた。Ditriethanolamine Malate [2TEtOHA] [Malate]、Triethanolamine Lactate [TEtOHA] [Lactate]、Triethanolamine Methoxyacetate [TEtOHA] [Methoxyacetate]、Triethanolamine Acetate [TEtOHA] [Acetate] は下記に示した方法で合成した。比較材料として、ヒドロキシ基を有する 1,2,6-ヘキサントリオール (HT) (東京化成工業株式会社製) を使用した。生成物の構造はFT-IR、¹H-NMR、¹³C-NMR分光法により確認し、含水率はカールフィッシャー水分計を用いて測定し、5%重量減少温度は示差熱重量同時測定装置 (日立ハイテクTG/DTA) で測定した。凝固点は JIS K 0065 に準拠した凝固点測定装置を用い、粘度は粘度計を用いて25℃で測定した。比重は浮比重計を用いて25℃で測定した。各濃度における密度をTable 2-5、粘度をTable 2-6に示した。

Ditriethanolamine Malate [2TEtOHA] [Malate] の合成

トリエタノールアミン (100 g, 0.67 mol) 、DL-リンゴ酸 (44.9 g, 0.33 mol) 、および水 (100 mL) の混合物を室温 (約 20 °C) で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランおよびアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98 %、残留水分量: 7.7 wt%、凝固点: < -20 °C、5%重量減少温度: 200 °C) 。

IR (KBr) : 3312 (O-H) , 2939 (C-H) , and 1588 (COO⁻) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) : δ = 2.52 (*m*, 2H, ⁻OOCCH₂CH (OH) COO⁻) , 3.41 (*t*, *J* = 4.1 Hz, 12H, N⁺CH₂CH₂OH) , 3.88 (*t*, *J* = 4.1 Hz, 12H, N⁺CH₂CH₂OH) , and 4.29 (*m*, 1H, ⁻OOCCH₂CH (OH) COO⁻) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) : δ = 40.2 (⁻OOCCH₂CH (OH) COO⁻) , 55.0

(N⁺CH₂CH₂OH) , 55.3 (N⁺CH₂CH₂OH) , 68.7 (⁻OOCCH₂CH (OH) COO⁻) , 176.5

(CH₂COO⁻) , and 179.2 (C (OH) COO⁻) ppm.

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

Triethanolamine Methoxyacetate [TEtOHA] [Methoxyacetate] の合成

トリエタノールアミン (100 g, 0.67 mol) 、メトキシ酢酸 (60.4 g, 0.67 mol) 、および水 (100 mL) の混合物を室温 (約 20 °C) で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランおよびアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98 %、残留水分量: 18.4 %、凝固点: < -40 °C、5%重量減少温度:156 °C) 。

IR (KBr) : 3312 (O-H) , 2950 (C-H) , and 1593 (COO⁻) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) : δ = 3.25 (s, 3H, CH₃OCH₂COO⁻) , 3.38 (t, J = 3.7 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) , 3.76 (s, 2H, CH₃OCH₂COO⁻) , and 3.86 (t, J = 4.0 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) : δ = 55.1 (N⁺CH₂CH₂OH) , 55.3 (N⁺CH₂CH₂OH) , 58.1 (CH₃OCH₂COO⁻) , 71.2 (CH₃OCH₂COO⁻) , and 178.0 (CH₃OCH₂COO⁻) ppm.

Triethanolamine Acetate [TEtOHA] [Acetate] の合成

トリエタノールアミン (100 g, 0.67 mol) 、酢酸 (40.3 g, 0.67 mol) 、および水 (100 mL) の混合物を室温 (約 20 °C) で3時間攪拌した。反応後、減圧下で水を除去した。生成物をテトラヒドロフランおよびアセトニトリルで洗浄し、生成物を黄色の液体として得た (収率: 98 %、残留水分量: 20.5 %、凝固点: < -40 °C、5%重量減少温度:125 °C) 。

IR (KBr) : 3360 (O-H) , 2950 (C-H) , and 1558 (COO⁻) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) : δ = 1.80 (s, 3H, CH₃COO⁻) , 3.36 (t, J = 3.9 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) , and 3.84 (t, J = 3.5 Hz, 6H, N⁺CH₂CH₂OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O) : δ = 23.3 (CH₃COO⁻) , 55.4 (N⁺CH₂CH₂OH) , 55.6 (N⁺CH₂CH₂OH) , 181.4 (CH₃COO⁻) ppm.

また、いずれの化合物とも水とは任意の割合で溶解した。

第 2 章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

Table 2-4 親水性イオン液体および比較材料の化学構造 (アニオン構造比較検討)

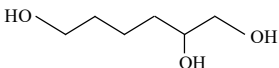
Compound	R ¹ R ² R ³ R ⁴ N ⁺ X ⁻				X	pH (1.0 wt%aq.)	m.P (°C)
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴			
[2TEtOHA][Malate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	OOCCH(OH)CH ₂ COO	7.0	< -20
[TEtOHA][Lactate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₃ CH(OH)COO	6.8	< -40
[TEtOHA][Methoxyacetate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₃ OCH ₂ COO	7.0	< -40
[TEtOHA][Acetate]	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	H	CH ₃ COO	7.0	< -40
[HT]						7.0	-30

Table 2-5 親水性イオン液体の水溶液の密度 (アニオン構造比較検討)

	Density (g/cm ³)			
	0.0 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
[2TEtOHA][Malate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[TEtOHA][Lactate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[TEtOHA][Methoxyacetate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[TEtOHA][Acetate]	0.998	1.002	1.003	1.003
[HT]	0.998	1.002	1.003	1.003

Table 2-6 親水性イオン液体の水溶液の粘度 (アニオン構造比較検討)

	Viscosity (mPa·s)			
	0.0 wt%	0.1 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
[2TEtOHA][Malate]	0.9070	0.9050	0.9185	0.9385
[TEtOHA][Lactate]	0.9070	0.9076	0.9155	0.9290
[TEtOHA][Methoxyacetate]	0.9070	0.9115	0.9170	0.9285
[TEtOHA][Acetate]	0.9070	0.9090	0.9158	0.9335
[HT]	0.9070	0.9050	0.9060	0.9220

第2章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

○固体基板

水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定には、酸化鉄センサー (QSX326, Biolin Scientific 社) を用いた。酸化鉄センサーはセンサー表面を超純水で超音波洗浄し、窒素ガスにより乾燥させ、UV / Ozone ProCleaner により 20 分間洗浄後に測定を行った。

フォースカーブ測定、XPS 測定及び摩擦試験に使用する固体基板には、厚さ 3mm の鉄基板 (JIS G 5501 に規定する鋳鉄板 FC200) を用いた。固体基板は、試験前に P240 の研磨紙でよく磨き、アセトン、エタノールで洗浄後、窒素ガスにより乾燥させてから使用した。

2.2.2. 水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) による吸着質量測定

QCM-D は一定周波数で振動するセンサー（基板）表面に物質が吸着すると、その質量に比例して振動数 (ΔF) が減少することを利用した分析手法である¹²⁾。

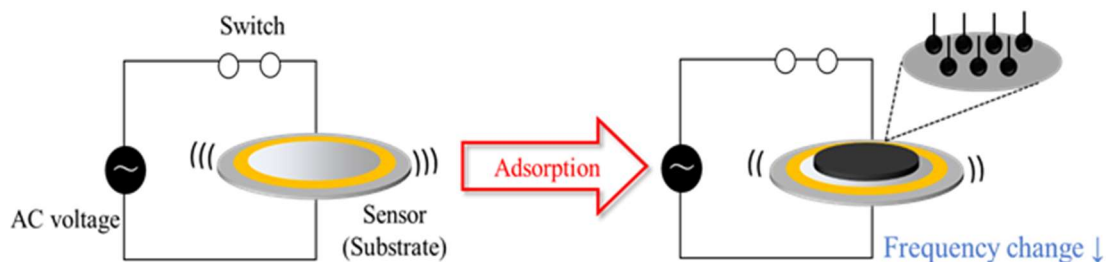


Fig. 2-1 QCM-D の概略図

つまり、QCM-D により、基板表面の吸着質量を測定できる¹³⁾。また、QCM-D は振動数変化 (ΔF) だけでなく、吸着膜の構造変化や粘弾性の指標となるエネルギー散逸値 (ΔD) を同時に測定できる。

測定はまず、超純水をフローさせ、この時の ΔF および ΔD の値を 0 とし基準とした。その後、種々のイオン液体水溶液をフローさせ、 ΔF および ΔD の値が一定となるまで測定し、各イオン液体の吸着質量を算出した。最後に、超純水を再度フローさせることで、各イオン液体の脱着性を評価した。QCM-D の測定条件を以下に示す。

測定装置：Q-Sense Explorer (Biolin Scientific)

センサー（測定基板）：酸化鉄 (QSX326, Biolin Scientific)

測定温度：25 °C

フロースピード：0.1 ml/min

2.2.3. 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたフォースカーブ測定による吸着挙動解析

フォースカーブ測定は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた手法であり、カンチレバーを固体表面に近づけていく際の表面間距離と試料間に垂直に働く相互作用力 (例: 静電斥力・引力、立体斥力、ファンデルワールス力など) の関係を見出すことができる¹⁴⁾。

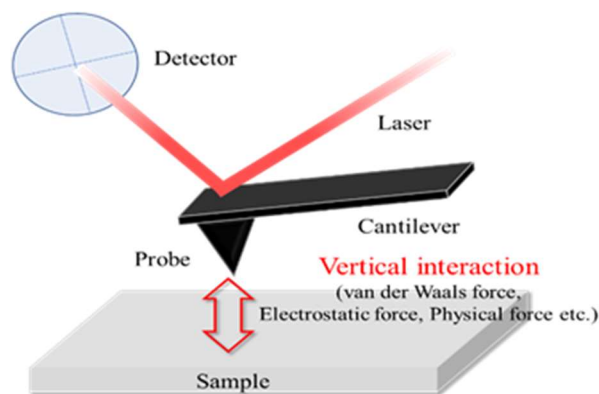


Fig. 2-2 AFM によるフォースカーブ測定の概略図

測定の際には、上記の鉄基板を AFM の液セルに固定し、各イオン液体水溶液中に 10 分程度浸漬させた後、フォースカーブ測定を行った。

測定装置：AFM5000II (日立ハイテクサイエンス (株))

カンチレバー：SI-AF01 (Olympus)

材質：ケイ素 (Si)

形状：短冊型

ばね定数：0.2 N/m

ねじればね定数：81.3 N/m

カンチレバーの長さ：450 μm

探針の長さ：12.5 μm

DIF 感度：8-10 mV/nm

2.2.4. X線光電子分光分析 (XPS) による吸着膜組成の解析

X線光電子分光分析 (XPS) は、各種材料のごく表面 (数 nm (ナノメートル) の厚み) の元素分析を行う表面分析手法である。超高真空中で固体試料へ X線を照射すると、光電効果によって光電子が放出され、この光電子が分光器を通して得られるエネルギースペクトルを解析することによって、試料表面の構成元素 (水素とヘリウムを除く) を測定できる。また、元素の定性、定量のみならず、化学結合状態も測定することができる。

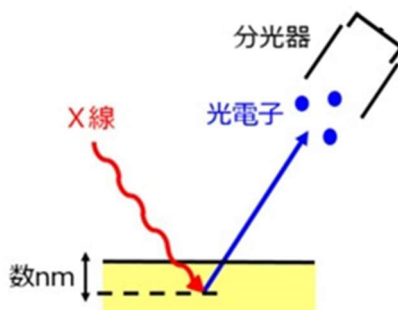


Fig. 2-3 XPS 測定 の 概念 図

鉄基板上の吸着膜の組成は XPS で分析した。上記の鉄基板を各イオン液体水溶液に 1 時間浸漬した。浸漬後、40 °C で減圧乾燥した後、10 cm³ の純水で基板を洗浄した。この洗浄後、鉄基板を再び減圧下で 40 °C で 1 時間乾燥させた。XPS 測定 (Shimadzu Kratos Nova) は、アルミニウム K α X 線で行い、結合エネルギーは C1s ピーク (285.0 eV) の結合エネルギーを参照した。パスエネルギーは 40 eV に設定した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 親水性イオン液体のカチオン構造における鉄系基板との相互作用

2.3.1.1. 鉄系基板に対する親水性イオン液体の吸着特性

鉄系基板への親水性イオンの吸着は、QCM-D測定によって特徴付けられた。Fig. 2-4には、Table 2-1に示した親水性イオン液体で得られたQCM-Dの結果を示した。各親水性イオン液体の濃度は、水溶液中で1.0 wt%とした。これらのQCM-D測定では、純水でベースラインを取得し（約0~5分）、約5分後、各サンプル水溶液を流体チャンバーに注入した。そして、約20分でサンプル溶液を再び純水に置き換えた。純水をサンプル溶液に置き換えると、周波数が低下し、エネルギー散逸が増加した。これは、吸着が鉄基板上で行われることを表している。吸着は急速に発生し、交換後、数分以内に周波数と散逸の値が一定となった。また、周波数とエネルギー散逸の値は、純水に置き換えた後、元のベースラインレベルに戻ったことから、化合物が基板からほぼ完全に脱着することも明らかとなった。つまり、これらの物質の物理的吸着は鉄基板上で発生し、その後の純水による溶液相の交換が、溶液相と溶液の間の活性物質の分配のために基板からの脱着を引き起こすことが示された。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

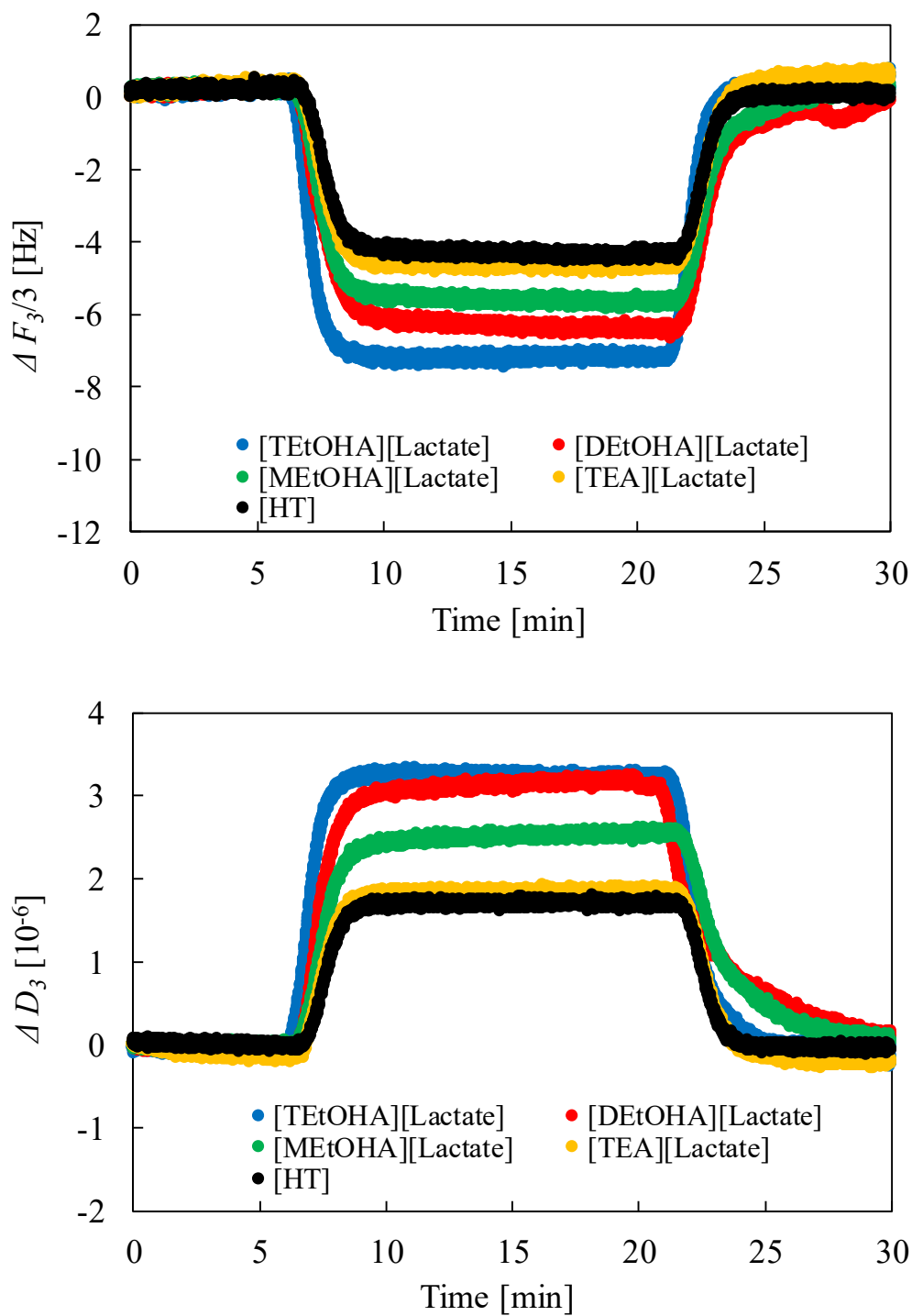


Fig. 2-4 親水性イオン液体水溶液中で測定した QCM-D 測定結果
(日本油化学会の許可を得て転載)

第 2 章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

バルク溶液の密度と粘度の変化は、一般に振動数とエネルギー散逸に影響を与える¹⁵⁾。したがって、吸着の寄与を見積もるためには、観測された周波数と散逸の変化 ($\Delta F_3/3$ および ΔD_3) からバルク効果を差し引く必要がある。吸着寄与 ($\Delta F_3/3$ (adsorption) と ΔD_3 (adsorption)) は、Kanazawa-Gordon の式¹⁶⁾に基づいて、以下の関係で推定された。ここで、バルク効果 (水 → サンプル溶液) によって引き起こされる周波数および散逸の変化は、 $\Delta F_3/3$ (bulk) および ΔD_3 (bulk) として示され、一方、水による周波数および散逸の変化 (真空 → 水) は、 $\Delta F_3/3$ (H₂O) と ΔD_3 (H₂O) で示された。

$$\Delta F_3/3_{\text{(H}_2\text{O)}} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{n f_o^3 \rho_{L(\text{H}_2\text{O})} \eta_{L(\text{H}_2\text{O})}}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (1)$$

$$\Delta F_3/3_{\text{(bulk)}} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{n f_o^3 \rho_{L(\text{ILs aq})} \eta_{L(\text{ILs aq})}}{\pi \mu_q \rho_q}} - \Delta F_3/3_{\text{(H}_2\text{O)}} \quad (2)$$

$$\Delta F_3/3_{\text{(adsorption)}} = \Delta F_3/3 - \Delta F_3/3_{\text{(bulk)}} \quad (3)$$

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

$$\Delta D_{3(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{3 \rho_q t_q} \sqrt{\frac{n \rho_{\text{L}(\text{H}_2\text{O})} \eta_{\text{L}(\text{H}_2\text{O})}}{2 \pi f_o}} \quad (4)$$

$$\Delta D_{3(\text{bulk})} = \frac{1}{3 \rho_q t_q} \sqrt{\frac{n \rho_{\text{L}(\text{ILs aq})} \eta_{\text{L}(\text{ILs aq})}}{2 \pi f_o}} - \Delta D_{3(\text{H}_2\text{O})} \quad (5)$$

$$\Delta D_{3(\text{adsorption})} = \Delta D_3 - \Delta D_{3(\text{bulk})} \quad (6)$$

ここで、 $\rho_{\text{L}}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\rho_{\text{L}}(\text{ILs aq})$ 、 $\eta_{\text{L}}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\eta_{\text{L}}(\text{ILs aq})$ は、純水およびイオン液体の水溶液とし、密度と粘度のデータは、Table 2-2、2-3 に示したものをを用いた。これらの計算には次の値を使用した。

倍音数 $n = 3$

基本周波数 $f_0 = 4.95 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$

振動子の剛性率 $\mu_q = 2.95 \times 10^{10} \text{ kg/ (m} \cdot \text{s}^2)$

振動子の密度 $\rho_q = 2.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

振動子の厚み $t_q = 0.33 \text{ mm}$

第2章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

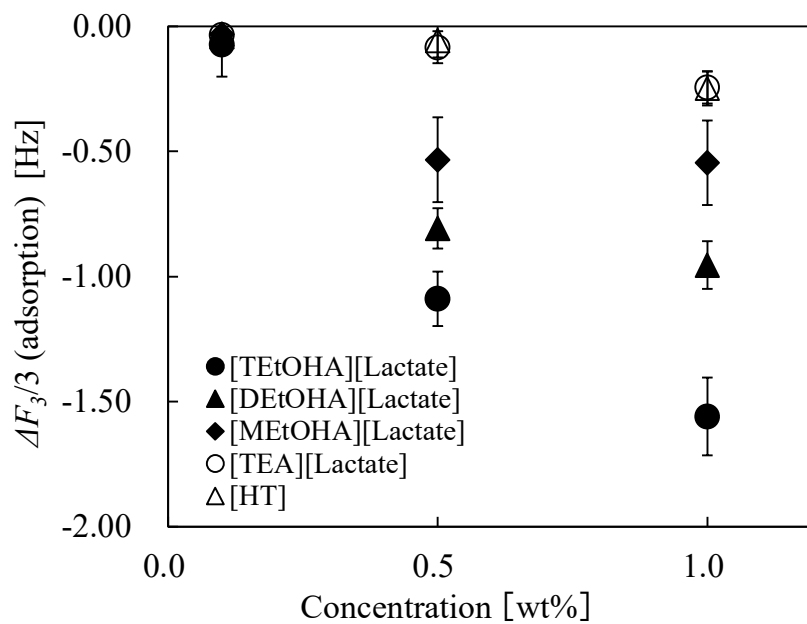
吸着寄与度 ($\Delta F_3/3$ (adsorption) および ΔD_3 (adsorption)) を Fig. 2-5 に示した。Sauerbrey の式¹³⁾ より算出した吸着質量は、この $\Delta F_3/3$ (adsorption) データに基づいている。親水性イオン液体の吸着質量は、[HT] (非イオン液体サンプル) および [TEA][Lactate] (カチオンにヒドロキシ基を含まないサンプル) の吸着質量よりも大きかった。さらに、吸着質量は、カチオン内のヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加した ([MEtOHA] < [DEtOHA] < [TEtOHA])。

吸着質量データより、単分子層形成の仮定の下で分子占有面積を計算した。[TEtOHA][Lactate] (吸着質量が最も高いサンプル) の分子占有面積は約 1.2 nm^2 と計算された。アニオンが解離した第4級アンモニウム型化合物は、空気/水界面での圧縮時に分子占有面積が 0.8 nm^2 となり、液体膨張膜を形成することが報告されている¹⁷⁾。この研究で推定した分子占有面積は、この先行研究値に近いものであった。したがって、[TEtOHA][Lactate] は、比較的高い充填密度で鉄系基板に吸着できることが示唆された。カチオン中のヒドロキシ基の数が増えると吸着質量が増加するため、分子占有面積は [TEtOHA] (高充填密度) < [DEtOHA] < [MEtOHA] (低充填密度) のように増加することが考えられた。

ΔD_3 (adsorption) は物性構造の変化を反映する。ソフトマター構造を持つ膜が形成されると、 ΔD_3 は増幅する方向に動く。今回の測定では吸着された膜の粘弾性が評価でき、増加するほど弾性率が高くなる。Fig. 2-5 の結果より、 ΔD_3 (adsorption) は、カチオン内のヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加した。これは、吸着膜の粘弾性特性がカチオンのヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加することを示している。

金属酸化物は、水溶液中で等電点 (pI) 以下では正に帯電し、pI 以上では負に帯電する¹⁸⁾。酸化鉄の pI は 5.0 ~ 5.7 の範囲であると報告されている^{19,20)}。今回の親水性イオン液体水溶液の pH は約 7 であった (Table 2-1 を参照)。親水性イオン液体は、静電相互作用によって負に帯電した鉄基板に吸着したと考えられた。さらに、金属酸化物の表面ヒドロキシ基と親水性イオン液体が水素結合を形成することができ、高い吸着能力につながると考えられた。

(a)



(b)

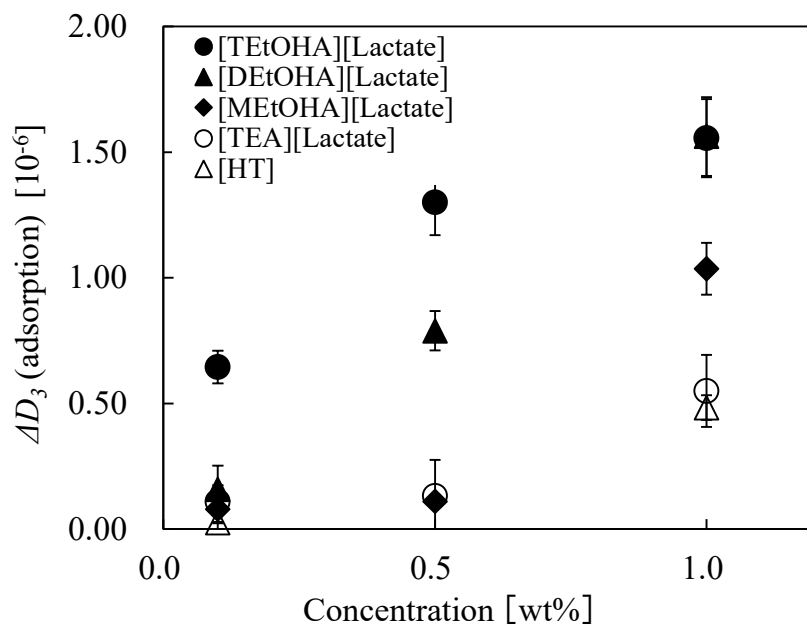
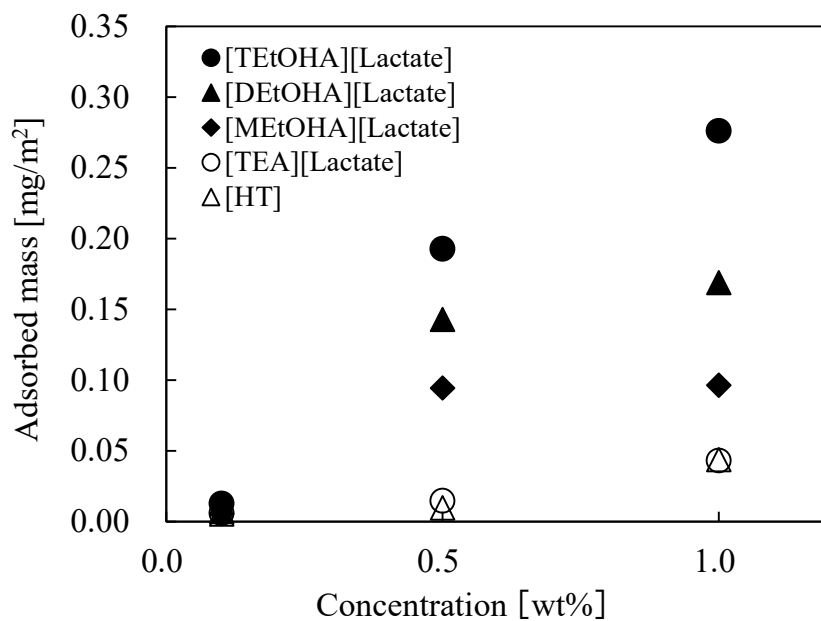


Fig. 2-5 QCM-D の結果から推定された吸着寄与 (a) $\Delta F_3/3$ (adsorption)、(b) ΔD_3 (adsorption)

(a)



(b)

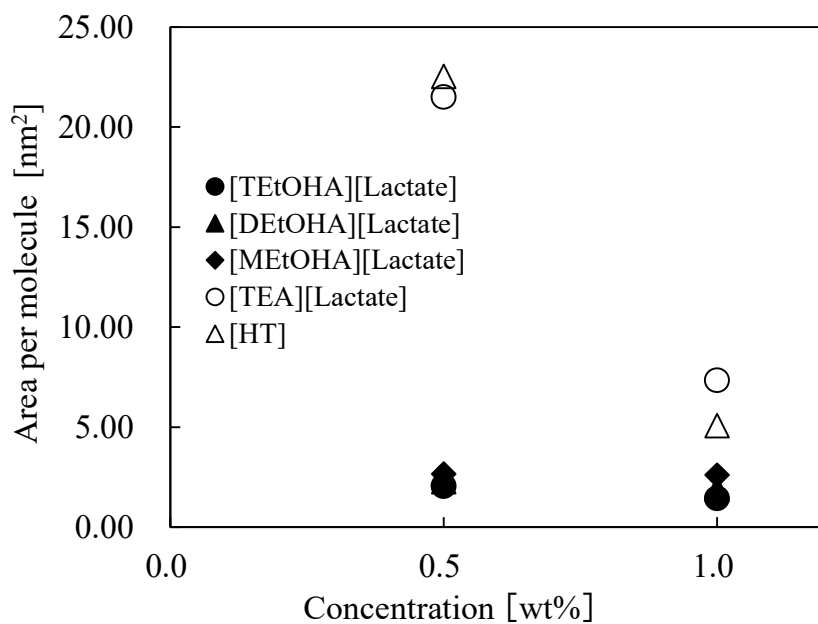


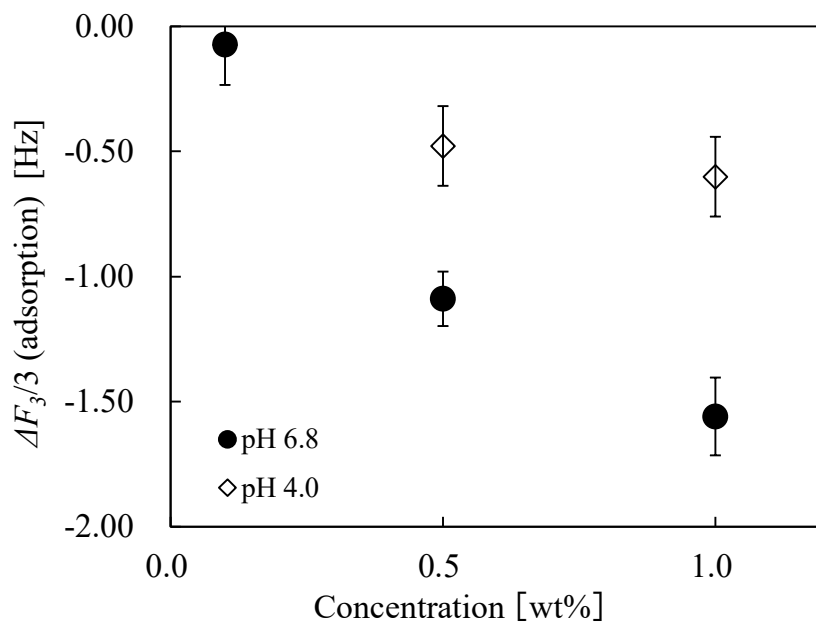
Fig. 2-6 $F_{3/3}$ (adsorption) から算出した各材料の (a) 吸着質量、(b) 分子占有面積
(日本油化学会の許可を得て転載)

2.3.1.2. 鉄系基板に対する親水性イオン液体の pH における吸着特性

鉄基板に対する親水性イオン液体の吸着メカニズムを理解するために、[TEtOHA] [Lactate] (pH 6.8、pI 以上) と、[TEtOHA] [Lactate] [pH] (pH 4.0、pI 未満) を用いて吸着効果を評価した。Fig.2-7 に示すように、pH 4.0 での吸着質量は、pH 6.8 での吸着質量よりも低かった。[TEtOHA] [Lactate]の吸着は、酸化鉄の表面電荷が pI より低い正電荷よりも、酸化鉄の表面電荷が pI より高い負電荷の方が高かったことから、[TEtOHA]⁺の静電吸着の方が吸着効果が高いことを示している。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

(a)



(b)

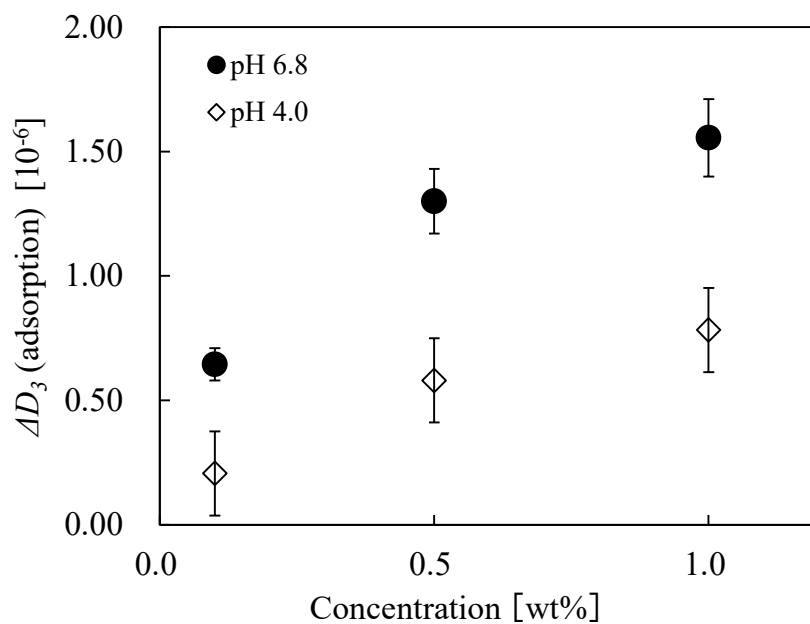


Fig. 2-7 異なる pH 条件下での[TEtOHA] [Lactate]水溶液の QCM-D 結果

(a) $\Delta F_3/3$ (adsorption)、(b) ΔD_3 (adsorption)

2.3.1.3. 親水性イオン液体と鉄系基板のフォースカーブ測定

鉄基板上に形成された吸着層の構造と特性は、AFM フォースカーブ測定によって評価した。親水性イオン液体及び添加剤がない場合 (Fig. 2-8 (a))、見かけの距離が 1 nm 未満の領域で非常に弱い引力が検出された。この引力は、鉄基板と溶液中のシリコンカンチレバー間に発生するファンデルワールス相互作用から発生する。対照的に、親水性イオン液体及び添加剤の存在下では反発力が検出された (Fig. 2-8 (b) ~ (f))。これらの反発力は、鉄基板表面での吸着層の形成を反映している。これらの反発力は、(i) 基板上に形成された吸着層と比較的長い距離でのカンチレバー表面との間の静電相互作用、および (ii) 比較的短い距離 (< 1 nm) での吸着層の物理的圧縮に起因する。より大きな圧縮力が検出されたサンプルは、QCM-D 測定でより大きな吸着質量と分子占有面積から比較的密な吸着膜の結果が得られたサンプルと一致した ([TEtOHA][Lactate] Fig. 2-6 (a) (b))。これは、高い吸着密度が圧縮中にカンチレバーに対するより大きな抵抗を引き起こしたと示唆された。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

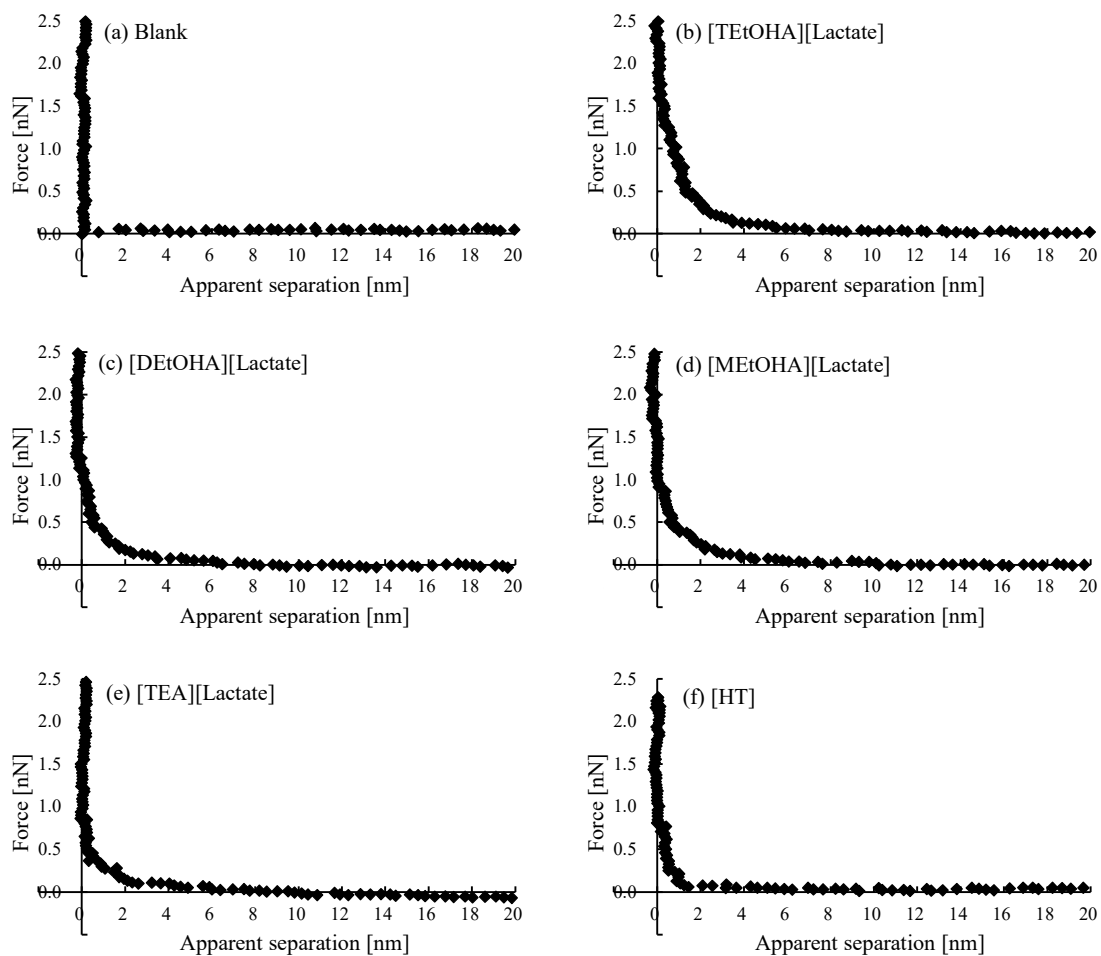


Fig. 2-8 親水性イオン液体を含む添加剤の水溶液のフォースカーブ測定

各添加剤濃度：1.0 wt%

(日本油化学会の許可を得て転載)

2.3.1.4. 親水性イオン液体と鉄系基板の XPS 測定

XPS 測定は、親水性イオン液体の吸着膜を純水ですすいだ後に行った。以下のピークは、元の鉄系基板で検出された：C 1s (285 eV)、O 1s (530 eV)、および Fe 2p (710 eV)²¹⁾。一方、[TEtOHA] [Lactate]で処理された鉄系基板からは、N 1s に由来するピークが検出された。

Fig. 2-9 は、[TEtOHA] [Lactate]で処理された鉄系基板の N1s 領域での高分解能 XPS スペクトルを示している。得られたピークは、2つの成分に分離できた。399.2 eV で観察された成分ピークは N-H 結合に起因し、400.8 eV で観察された成分ピークは N⁺-C 結合に起因した²²⁾。これらの結合は、[TEtOHA] [Lactate]の化学構造中に存在している。したがって、高分解能 XPS データは、鉄系基板への[TEtOHA] [Lactate]の吸着を示唆している。一方、Fe-N 結合に由来するピーク (398 eV)²³⁾ は N1s および Fe2s 領域では検出されなかった。この結果は、[TEtOHA] [Lactate]の吸着が、化学的吸着よりも物理的吸着の方が支配的であることを示唆するものであった。

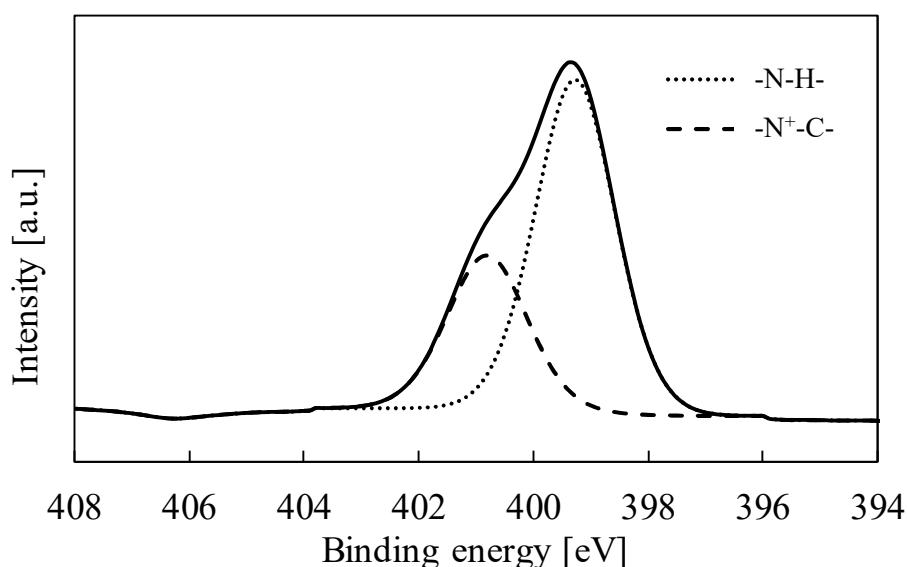


Fig. 2-9 [TEtOHA] [Lactate]で処理された鉄系基板の高分解能 XPS スペクトル
(日本油化学会の許可を得て転載)

2.3.2. 親水性イオン液体のアニオン構造における鉄系基板との相互作用

2.3.2.1. 鉄基板に対する親水性イオン液体の吸着特性

鉄系基板への親水性イオン液体の吸着は、QCM-D 測定によって特徴付けられた。Fig. 2-10 に Table 2-4 に示した親水性イオン液体で得られた QCM-D の結果を示した。各親水性イオン液体の濃度は、水溶液中で 1.0 wt% とした。これらの QCM-D 測定では、2.3.1.1.の親水性イオン液体の結果と同様に、純水でベースラインを取得し（約 0 ～ 5 分）、約 5 分後、各サンプル水溶液を流体チャンバーに注入した。そして、約 20 分でサンプル溶液を再び純水に置き換えた。純水をサンプル溶液に置き換えると、周波数が低下し、エネルギー散逸が増加した。これは、吸着が鉄基板上で行われることを表している。吸着は急速に発生し、交換後、数分以内に周波数と散逸の値が一定となった。また、周波数とエネルギー散逸の値は、純水に置き換えた後、元のベースラインレベルに戻ったことから、化合物が基板からほぼ完全に脱着することも明らかとなった。つまり、これらの物質の物理的吸着は鉄基板上で生じ、その後の純水による溶液相の交換が、溶液相と溶液の間の活性物質の分配のために基板からの脱着を引き起こすことが示された。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

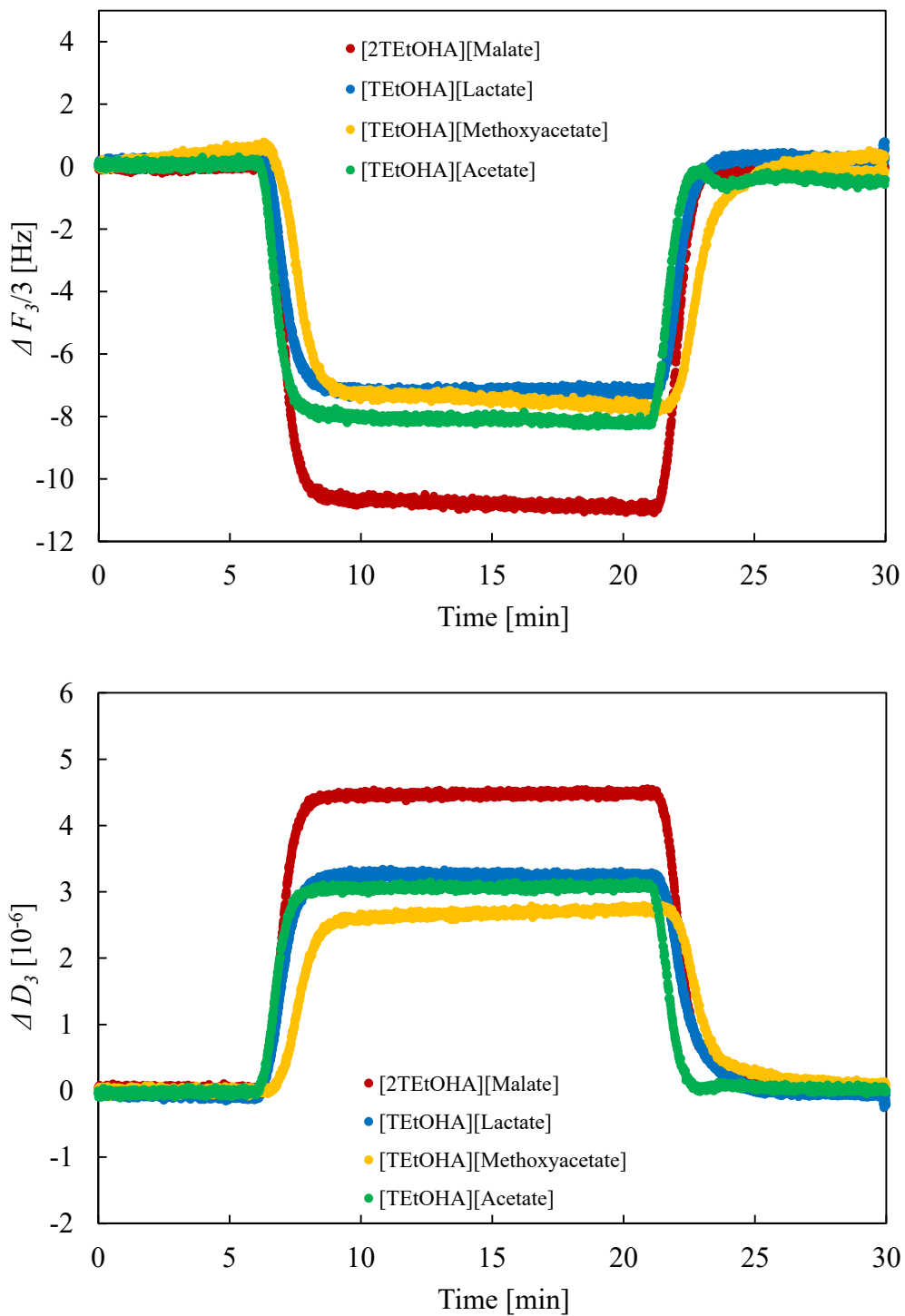


Fig. 2-10 親水性イオン液体水溶液中で測定した QCM-D 測定結果
(日本油化学会の許可を得て転載)

第2章 親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

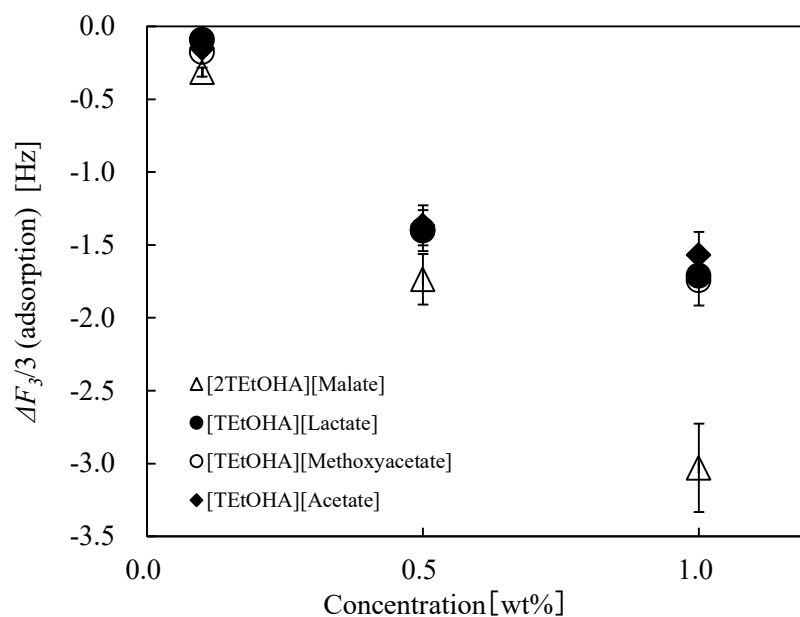
バルク溶液の密度と粘度の変化は、一般に、振動数とエネルギー散逸の結果に影響を与える¹⁵⁾。したがって、吸着の寄与を推定するには、観測された周波数と散逸の変化 ($\Delta F_3/3$ および ΔD_3) からバルク効果を差し引く必要がある。吸着の寄与は、2.3.1.1.で述べた計算手順に従って推定した。吸着寄与 ($\Delta F_3/3$ (adsorption) と ΔD_3 (adsorption)) を Fig.2-11 に示した。 ΔD_3 (adsorption) の結果は、[2TEtOHA] [Malate]の粘弾性が最も大きいことを示している。

吸着膜の粘弾性が比較的低いため、Sauerbrey の式¹³⁾ に基づいて、吸着質量を算出した。結果を Fig. 2-12 に示した。2.3.1.1.の結果は、親水性イオン液体は静電相互作用によって負に帯電した鉄系基板に吸着され、さらには、金属酸化物の表面ヒドロキシ基と水素結合を形成することで、高い吸着能力を示した。アニオン構造が異なる親水性イオン液体の吸着質量は、アニオンの構造に関係なく、[Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate]と [TEtOHA]カチオン間ではほぼ一定であった。一方、1分子に2つの[TEtOHA]カチオンを有する[2TEtOHA] [Malate]の吸着質量は、[TEtOHA] [Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate]の約1.8倍であった。

分子占有面積は、吸着膜が単分子層であると仮定して、吸着質量から計算された。さらに、吸着膜の水和の影響は無視したが、この影響は、吸着膜の粘弾性が大きいほど(つまり、 ΔD_3 (adsorption) が大きいほど) 顕著になった。アニオン構造 ([Malate]、[Lactate]、[Methoxyacetate]および[Acetate]) に関係なく、分子占有面積は、1.0 wt% で約 1.2 nm^2 であると計算された。この値は、解離したアニオンを含む第4級アンモニウム型化合物の液体膨張膜で推定された値に匹敵する¹⁷⁾。金属酸化物の表面電荷状態が負の場合、アニオンの構造の違いは、カチオンの構造の違いよりも吸着への影響が小さいと考えられる。さらには、1分子に2つの[TEtOHA]カチオンを有する[2TEtOHA] [Malate]であっても分子占有面積が同等であったことは、1つのカチオンが基板と吸着し、もう一方のカチオンは基板よりも水との相互作用の影響が強いことを示唆しており、新たな知見が得られたと考える。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

(a)



(b)

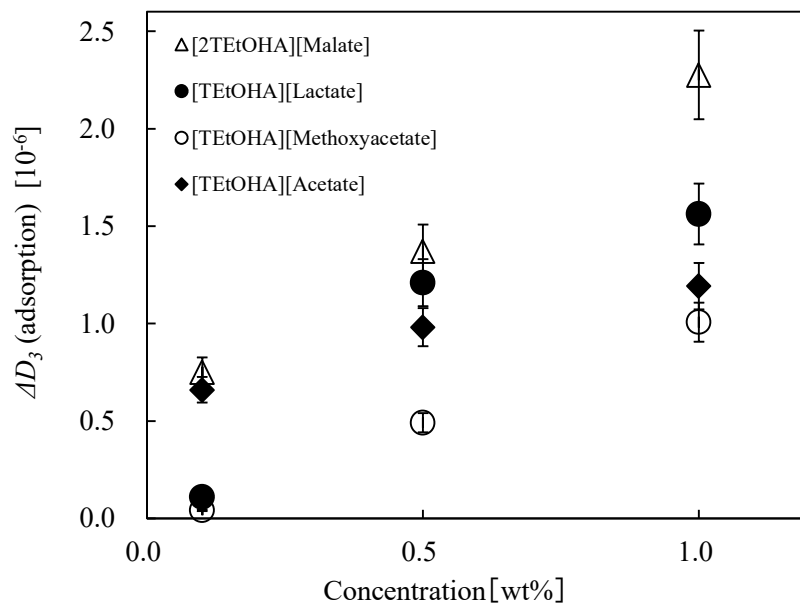
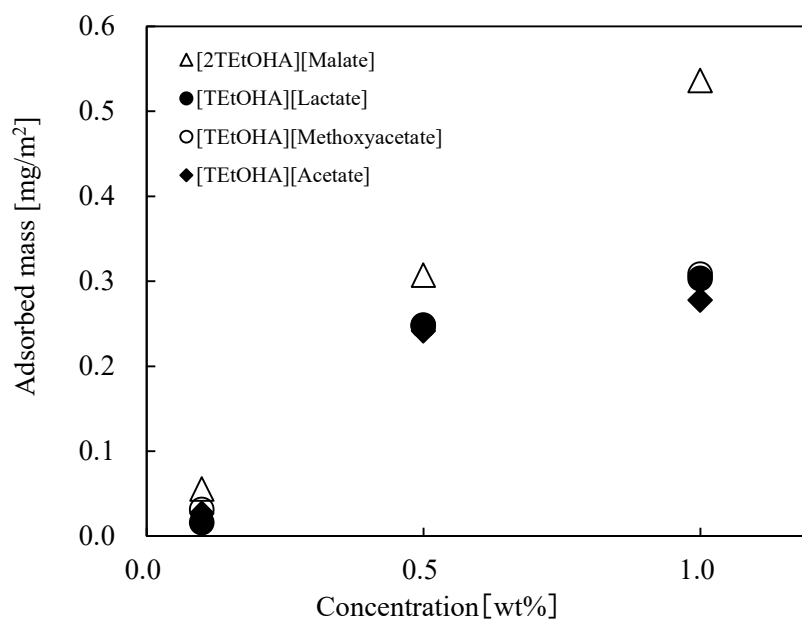


Fig. 2-11 QCM-D の結果から推定された吸着寄与 (a) $\Delta F_3/3$ (adsorption)、(b) ΔD_3 (adsorption)

(日本油化学会の許可を得て転載)

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

(a)



(b)

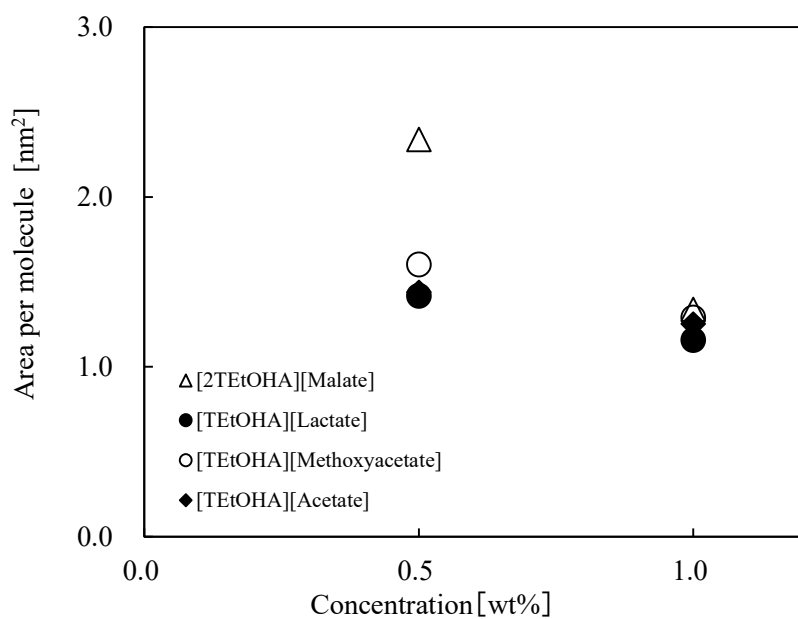


Fig. 2-12 $F_{3/3}$ (adsorption) から算出した各材料の (a) 吸着質量、(b) 分子占有面積
(日本油化学会の許可を得て転載)

2.3.2.2. 親水性イオン液体と鉄系基板のフォースカーブ測定

吸着層の構造は、AFM によるフォースカーブ測定によって評価した。添加剤がない場合 (Fig. 2-13 (a))、1nm 未満の見かけの間隔で非常に弱い引力が検出された。この力は、水性媒体中の鉄系基板とシリコンカンチレバーの間のファンデルワールス相互作用に起因した。対照的に、添加剤の存在下では反発力が検出された (Fig. 2-13 (b) - (e))。これらの反発力は、基板表面での吸着層の形成を反映している。これらの反発力の起源は、(i) 基板上に形成された吸着層と比較的長い距離でのカンチレバー表面との間の静電相互作用、および (ii) 比較的短い距離 (<1 nm) での吸着層の物理的圧縮であった。反発の大きさは[2TEtOHA] [Malate]が最大であり、反発を検出する距離も最長であった。これは、鉄系基板への[2TEtOHA] [Malate]の最大吸着質量を反映している。短距離での大きな圧縮力も、この系で測定された大きな ΔD_3 (adsorption) と一致した。

さらには、(i)、(ii) での反発の大きさ及び反発を検出する距離も最長であったことは、2.3.2.1.で推定した[2TEtOHA] [Malate]の吸着構造 (1つのカチオンが基板と吸着し、もう一方のカチオンは基板よりも水との相互作用の影響が強い) により、吸着膜の厚さが大きくなったことが起因していると示唆された。

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

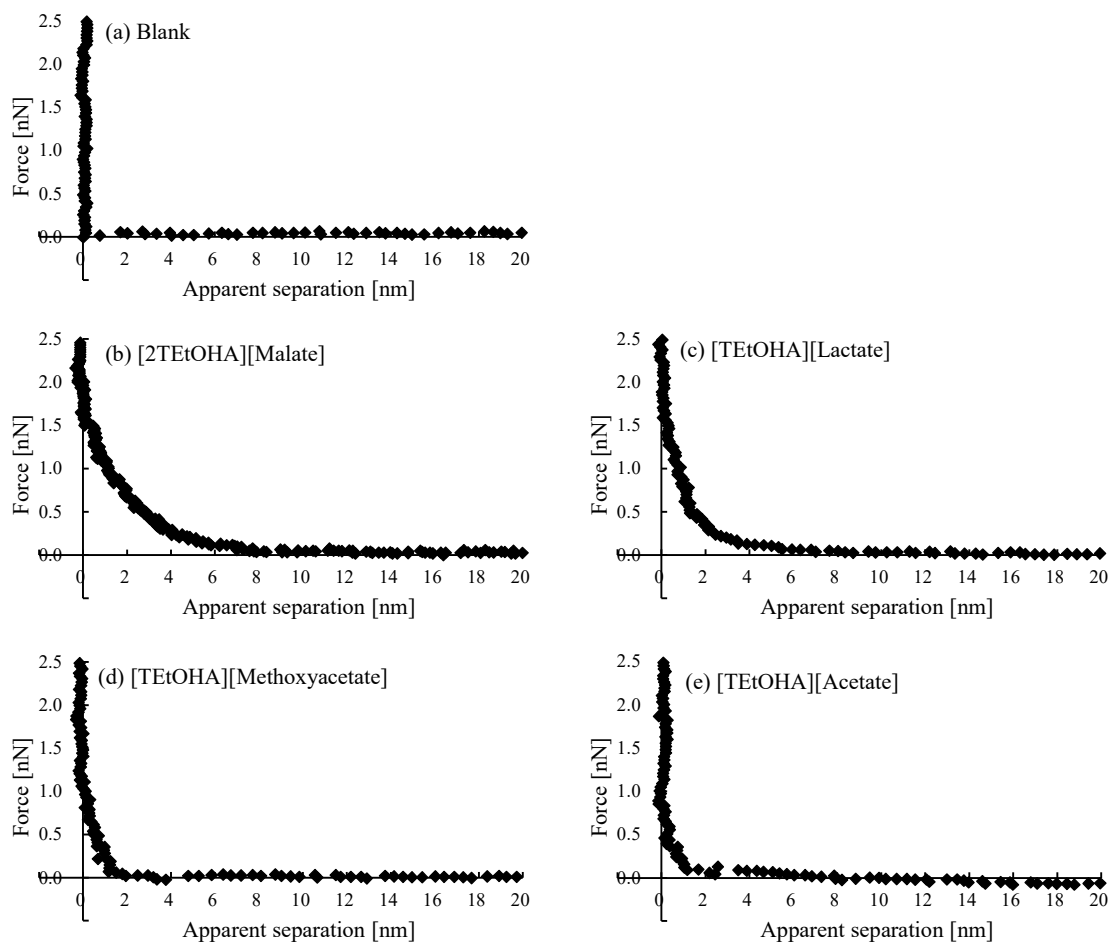


Fig. 2-13 親水性イオン液体を含む添加剤の水溶液のフォースカーブ測定

各添加剤濃度：1.0 wt%

(日本油化学会の許可を得て転載)

2.4. 結論

親水性イオン液体を合成し、固体（金属酸化物）/水溶液界面での吸着を評価した。親水性イオン液体のカチオン構造による吸着質量を評価した結果、[HT]（非 IL サンプル）や[TEA] [Lactate]（カチオン中の OH を含まないサンプル）などの比較材料の吸着質量よりも大きかった。さらに、吸着質量は、カチオンのヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加した（[MEtOHA] < [DEtOHA] < [TEtOHA]）。AFM フォースカーブ測定と XPS の結果は、[TEtOHA] [Lactate]が鉄系基板上に密な吸着膜を形成することが確認するものであった。

異なるアニオンを有し、カチオンにヒドロキシ基を持つ親水性イオン液体の吸着質量は、アニオンの構造に関係なく、[Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate]と[TEtOHA]カチオン間でほぼ一定であった。一方、1分子に2つの[TEtOHA]カチオンを有する[2TEtOHA] [Malate]の吸着質量は、[TEtOHA] [Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate]の約 1.8 倍であった。

親水性イオン液体は静電相互作用によって負に帯電した鉄系基板に吸着されるにつれ、金属酸化物の表面ヒドロキシ基は水素結合を形成し、基板と水素結合を形成することで、高い吸着能力を示した。金属酸化物の表面電荷状態が負の場合、アニオンの構造の違いは、カチオンの構造の違いよりも吸着への影響が小さいと考えられる。

2.5. 参考文献

- 1) J. S. Wilkes, *Green Chemistry*, 4, 73-80 (2002) .
- 2) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science*, 302, 792-793 (2003) .
- 3) K. R. Seddon, *Nature Materials*, 2, 363-365 (2003) .
- 4) H. Ohno, T. Ichikawa, Y. Kohno, *Hyomen Kagaku*, 34, 166-172 (2013) .
- 5) K. Kawai, K. Kaneko, T. Yonezawa, *Langmuir*, 27, 7353-7356 (2011) .
- 6) K. Kawai, K. Kaneko, T. Yonezawa, H. Kawakami, T. Yonezawa, *Langmuir*, 27, 9671-9675 (2011) .
- 7) M-D. Bermúdez, A-E. Jiménez, J. Sanes, F-J. Carrión, *Molecules*, 14, 2888-2908 (2009) .
- 8) C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun*, 2244-2245 (2001) .
- 9) Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 3209-3222 (2017) .
- 10) J. Qu, D. G. Bansal, B. Yu, J. Y. Howe, H. Luo, S. Dai, H. Li, P. J. Blau, B. G. Bunting, G. Mordukhovich, D. J. Smolenski, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 997-1002 (2012) .
- 11) B. C. Stump, Y. Zhou, H. Luo, D. N. Leonard, M. B. Viola, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 30484-30492 (2019) .
- 12) 酒井健一, *Adsorption News*, 25, 10-16 (2011) .
- 13) G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik*, 155, 206-222 (1959) .
- 14) 阿部正彦, *現場で役立つコロイド・界面現象の測定ノウハウ* 日刊工業新聞 (2016) .
- 15) R. Bordes, F. Höök, *Anal. Chem*, 82, 9116-9121 (2010) .
- 16) S. Keleşoğlu, S. Volden, M. Kes, J. Sjöblom, *Energy & Fuels*, 26, 5060-5068 (2012) .
- 17) M. Harada, T. Okada, *J. Phys. Chem. C*, 113, 12476-12482 (2009) .
- 18) A. G. Hemmersam, K. Rechendorff, F. Besenbacher, B. Kasemo, D. S. Sutherland, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4180-4186 (2008) .
- 19) G. A. Parks, *Chemical Reviews*, 2, 177-198 (1965) .
- 20) M. J. Avena, L. K. Koopal, *Environ. Sci. Technol*, 32, 2572-2577 (1998) .
- 21) C. Mangeney, M. Fertani, S. Bousalem, M. Zhicai, S. Ammar, F. Herbst, P. Beaunier, A. Elaissari, M. M. Chehimi, *Langmuir*, 23, 10940-10949 (2007) .
- 22) S. R. Kelemen, M. Afeworki, M. L. Gorbaty, P. J. Kwiatek, *Energy & Fuels*, 16, 1507-

第2章
親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用

1515 (2002) .

- 23) W. Liu, L. Zhang, X. Liu, X. Liu, X. Yang, S. Miao, W. Wang, A. Wang, T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 10790-10798 (2017) .

第3章 親水性イオン液体が形成する吸着膜の 潤滑特性評価とその応用

3.1. 緒言

第2章では親水性イオン液体を合成し、固体（金属酸化物）／水溶液界面での吸着を評価し、吸着質量を評価した結果、[HT]（非ILサンプル）や[TEA][Lactate]（カチオン中のOHを含まないサンプル）などの比較材料の吸着質量よりも大きく、さらに、カチオンのヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加することが明らかとなった。さらには、AFMフォースカーブ測定とXPSの結果より、親水性イオン液体の[TEtOHA][Lactate]が、鉄系基板上に密な吸着膜を形成することが確認された。親水性イオン液体は静電相互作用によって負に帯電した鉄系基板に吸着されるとともに金属酸化物の表面ヒドロキシ基は水素結合を形成し、基板と水素結合を形成することで、高い吸着能力を示した。

先行研究において、長鎖アルキル基を有したイミダゾリウム誘導体は、アルキル基の炭素数が増加するとともに、潤滑性が向上することが報告されている¹⁻³⁾。長鎖アルキル基が配向し、密な吸着膜が摩擦面同士の直接接触を緩和するBowden-Tabor型境界潤滑モデルに当てはまるとされている³⁾。また、アニオンには、ハロゲン系のBF₄アニオンやPF₆アニオン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アニオン(CF₃SO₂)₂N⁻やトリスペンタフルオロエチルトリルフオロホスフェートアニオン(C₂F₅)₃F₃P⁻はすぐれた摩擦、摩耗低減能を示すことが報告されている。

そこで本章では、親水性イオン液体を用いて、鉄系基板上の摩擦特性について詳細に検討することとした。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試薬

○親水性イオン液体

親水性イオン液体は 2.2.1.に記載したものと同一ものを用いた。

○固体基板

摩擦特性評価に使用する鉄系基板は 2.2.1.に記載したものと同一ものを用いた。

3.2.2. 自動摩擦摩耗解析装置による動摩擦係数測定

自動摩擦摩耗解析装置（協和界面科学（株））は水平直線往復しゅう動運動方式（バウデン式ボールオンプレート型）の摩擦試験であり、実用系に近いマクロスケールでの摩擦試験が可能である。具体的には、接触子に垂直荷重を加えた状態でステージを移動させた際に試料間に働く摩擦力を、圧縮力などの荷重を電気信号に変えるロードセルを用いることで測定できる。

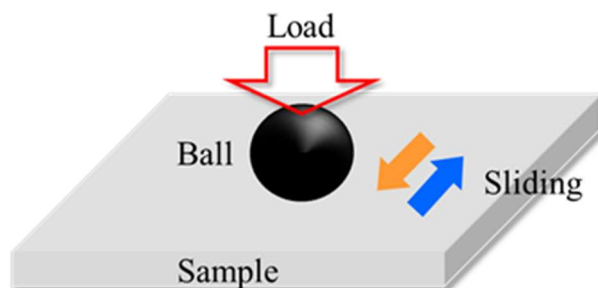


Fig. 3-1 自動摩擦摩耗解析装置による摩擦試験の概略図

測定する際は、シャーレに鉄系基板を固定し、この基板と接触子（ボール）を各親水性イオン液体水溶液に 10 分程度浸漬させた後、摩擦試験を行った。なお、しゅう動を数回行う①標準繰り返し測定だけでなく、荷重、速度、温度、およびしゅう動回数の違いによる影響を測定できる②荷重依存測定、③速度依存測定、④回数依存測定を行った。測定条件の詳細を以下に示す。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

測定装置 : TSf-503 (協和界面科学 (株))
測定基板 : 鉄 (FC200)
接触子 : 鉄球 (直径 3 mm JIS G20)
しゅう動距離 : 5 mm

① 標準繰り返し測定

荷重 : 0.49 N
しゅう動速度 : 0.1 mm/s
しゅう動回数 : 5
測定温度 : 25 °C

② 荷重依存測定

荷重 : 0.49 N、0.98 N、4.9 N
接触面圧 : 0.49 GPa、0.52 GPa、0.89 GPa
しゅう動速度 : 0.1 mm/s
しゅう動回数 : 5
測定温度 : 25 °C

③ 速度依存測定

荷重 : 0.49 N
しゅう動速度 : 0.1 mm/s, 0.5 mm/s, 1.0 mm/s
しゅう動回数 : 5
測定温度 : 25 °C

④ 回数依存測定

荷重 : 0.49 N
しゅう動速度 : 0.1 mm/s
しゅう動回数 : 50

測定温度 : 25 °C

⑤ 温度依存測定

荷重 : 0.49 N

しゅう動速度 : 0.1 mm/s

しゅう動回数 : 50

測定温度 : 25 °C、35 °C、45 °C

荷重依存測定では、試料が実効的に受ける力の大きさを比較するために、ヘルツの接触面圧を算出した⁴⁾。接触面圧は、ボールオンプレート型の摩擦試験のように、接触面積が接触する物体よりもはるかに小さいときに適用でき、点接触を仮定とすると、以下の算出式 (7)、(8) で算出した。

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4}FR \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)} \quad (7)$$

$$P = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (8)$$

P : 面圧、 a : 接触半径、 F : 荷重、 R : ボール半径、 ν_1 : ボールのポアソン比、 ν_2 : 鉄基板のポアソン比、 E_1 : ボールのヤング率、 E_2 : 鉄基板のヤング率

($R = 1.5 \text{ mm}$ ($1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$)、 $\nu_1 = 0.27$ 、 $\nu_2 = 0.27$ 、 $E_1 = 152 \text{ GPa}$ 、 $E_2 = 152 \text{ GPa}$)

3.3. 結果と考察

3.3.1. 親水性イオン液体の動摩擦係数測定：カチオン構造比較

3.3.1.1. 標準繰り返し測定

Fig. 3-2 に各種親水性イオン液体、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板の動摩擦係数を測定した結果を示した。親水性イオン液体の動摩擦係数は、[HT]（非イオン液体サンプル）および [TEA][Lactate]（カチオンに水酸基を含まないサンプル）よりも低くなった。さらに、動摩擦係数は、2.3.1.1.の吸着質量結果の傾向と同様に、カチオン内のヒドロキシ基の数が増えるにつれて減少した（[MEtOHA] < [DEtOHA] < [TEtOHA]）。この結果より、吸着膜が存在するほど動摩擦係数が低下していることがわかる。[TEtOHA][Lactate]では、最も低い動摩擦係数が観測された。これは、鉄系基材への[TEtOHA][Lactate]の吸着密度が最も高かったことを反映している。さらに、[TEtOHA][Lactate]の動摩擦係数は、5 回のしゅう動数に対してほぼ一定であった。このことは、摩擦に対する吸着膜の耐久性が優れていることを示しており、2.3.1.3.で示したカンチレバーから観測された高い圧縮抵抗と一致した。

さらには、水溶性潤滑剤の基剤として用いられるポリエチレングリコール [PEG] よりも親水性イオン液体の方が動摩擦係数が小さくなった。これは、親水性イオン液体が水溶性潤滑剤の基剤への応用に繋がる結果と考える。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

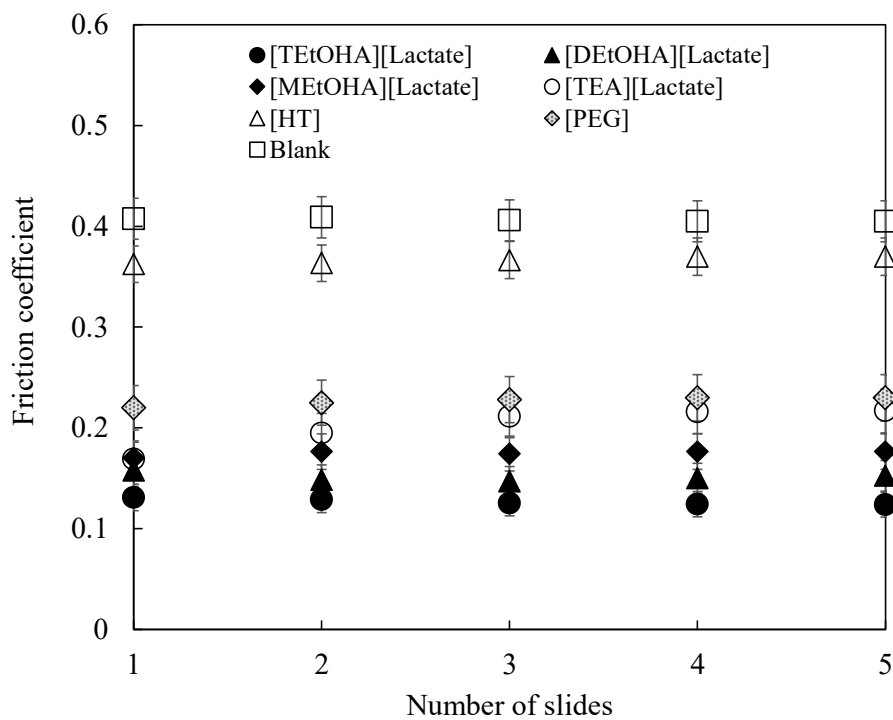


Fig. 3-2 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された
しゅう動回数ごとの摩擦試験

3.3.1.2. 荷重依存測定

しゅう動条件は摩擦低減効果に大きな影響を与えていることが知られている^{5,6)}。金属加工分野では、金属の切削、研削、圧延といった工程で水溶性潤滑剤が使用されている。これらの工程では潤滑油が使用されているが、加工の際には非常に大きな圧力がかかるため、要求される物性には潤滑性に加え耐荷重性も要求される。そこで本章では荷重、しゅう動速度、しゅう動回数、測定温度に着目することで、しゅう動条件が及ぼす摩擦低減効果への影響を評価した。

Fig. 3-3 (a) に各種親水性イオン液体、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板の各荷重における動摩擦係数を測定した結果を示した ((b) は (a) を一部拡大した)。測定は 5 回のしゅう動で得られた値の平均値とした。[HT] および [TEA] [Lactate] は荷重が増加するとともに動摩擦係数が直線的に増加しているのに対し、親水性イオン液体の動摩擦係数の荷重に対する増加は、0.1~0.3 程度と低く抑えることができた。比較物質、ブランクよりも荷重の増加に対する動摩擦係数の増加 (傾き) が親水性イオン液体の方が小さいことは、親水性イオン液体による吸着膜が耐荷重性に優れることを示している。この結果も、2.3.1.3. で示したカンチレバーから観測された高い圧縮抵抗と一致することが明らかとなった。

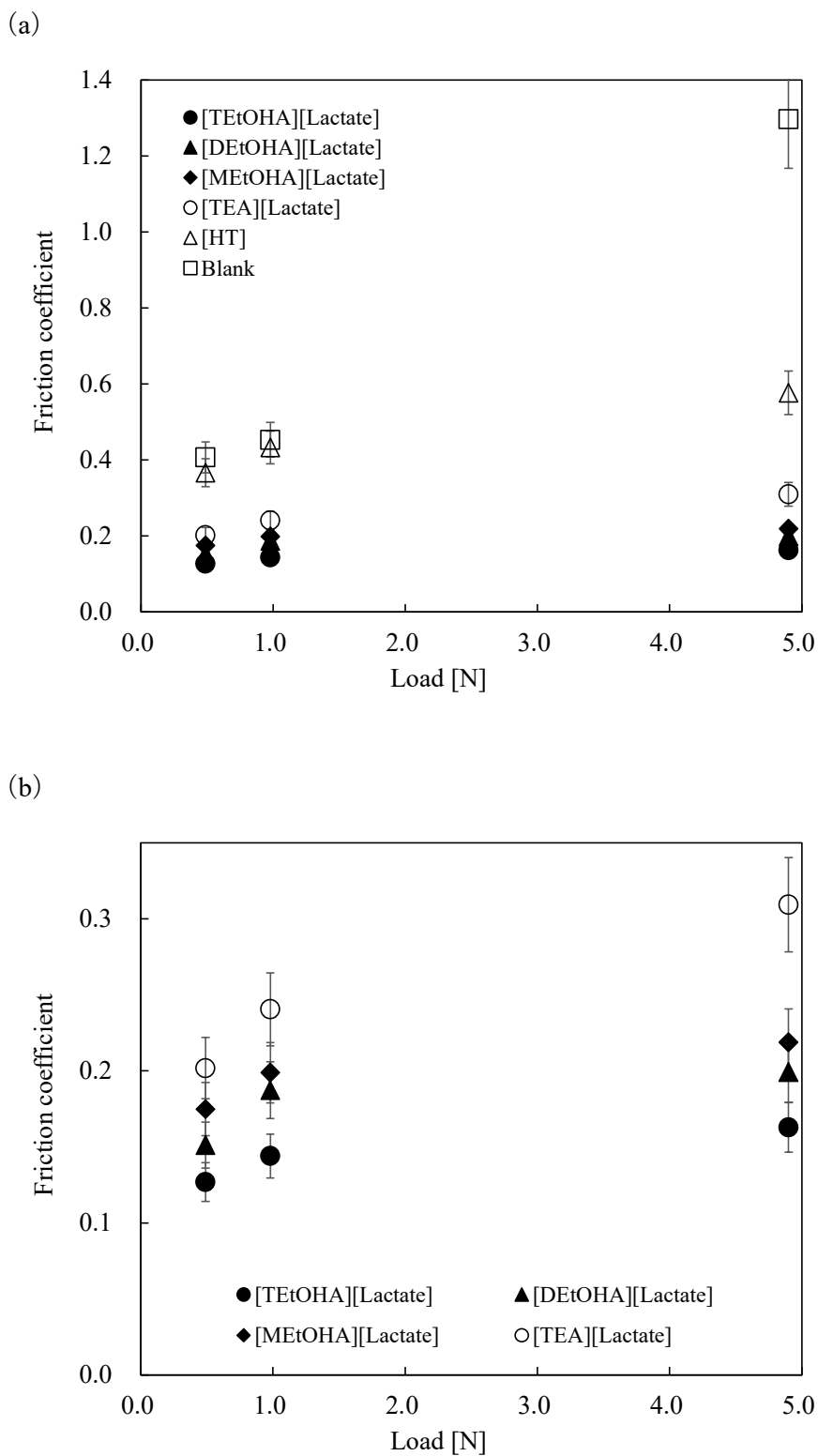


Fig. 3-3 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された荷重依存性摩擦試験

3.3.1.3. 速度依存測定

一般的にしゅう動速度が速くなると潤滑油が接触面上からはがれやすくなるため、動摩擦係数は上昇する傾向にあることが知られている⁷⁾。Fig. 3-4 に各種親水性イオン液体、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板のしゅう動速度における動摩擦係数を測定した結果を示した。測定は 5 回のしゅう動で得られた値の平均値とした。[HT] はしゅう動速度の増加とともに動摩擦係数が増加し、1.0 mm/s ではブランクとほぼ同じ動摩擦係数となった。また、[TEA][Lactate] はしゅう動速度の増加とともに動摩擦係数が直線的に増加しているのに対し、親水性イオン液体の動摩擦係数のしゅう動速度に対して、動摩擦係数はほぼ一定であり、特に、[TEtOHA][Lactate] は変化が見られなかった。しゅう動速度が増加すると、吸着膜の脱離が発生することが懸念されるが、親水性イオン液体は、静電相互作用並びに水素結合によって鉄系基板と吸着していることから、カチオンにヒドロキシ基を多く含む[TEtOHA][Lactate]が最も優れた結果となったと示唆された。

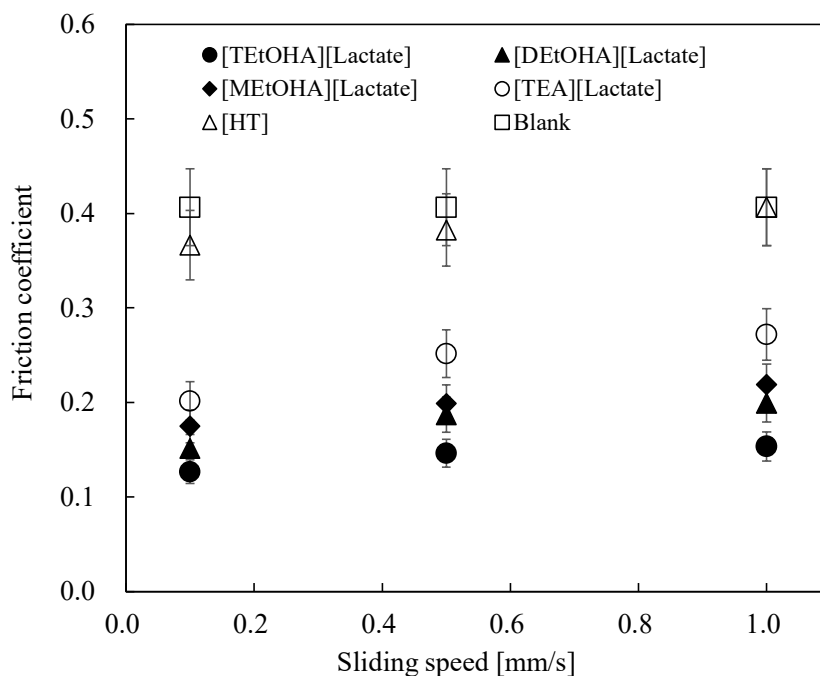


Fig. 3-4 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定されたしゅう動速度依存性摩擦試験

3.3.1.4. 回数依存測定

親水性イオン液体の潤滑剤および潤滑剤添加剤としての応用展開を考慮すると、数十回以上の摩擦試験によって基板との潤滑状態を検討することが重要となってくる。Fig. 3-5 に親水性イオン液体、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板のしゅう動回数における動摩擦係数を測定した結果を示した。測定は 50 回のしゅう動で得られた値をプロットした。

ブランク（鉄系基板のみ）の場合、動摩擦係数は、しゅう動回数が増加するにつれて減少し、50 回で約 0.4 に達した。これは、すべりにより鉄基板が削られ、摩擦面に摩耗粉が付着することで摩擦低減効果が高まるためであると推測された⁸⁾。また、比較物質（1,2,6-ヘキサントリオール[HT]）の動摩擦係数は、最初のしゅう動では約 0.33 であったが、しゅう動回数が増えると、最終的には動摩擦係数が増加し、約 0.4 となった。これは、添加剤を添加しない場合に得られた値（ブランク）とほぼ同じであった。さらには、水溶性潤滑剤の基剤として用いられる [PEG] はしゅう動回数が増えると、最終的には動摩擦係数が増加し、約 0.3 となった。

一方、親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]は最初のしゅう動で約 0.13 の動摩擦係数を示し、摩擦低減効果を示した。さらに、しゅう動回数の数が増加しても動摩擦係数は、約 0.15 と安定していた。しゅう動回数が増加しても、親水性イオン液体は、静電相互作用並びに水素結合によって鉄系基板と強固に吸着していることが、この結果を発現していると示唆された。

また、[PEG] は繰り返し測定で高分子鎖が切断され、吸着性の低い低分子化合物となり、しゅう動によって鉄基板上から分子が離れ、摩擦係数が上昇したと考えられる。一方で、親水性イオン液体は低分子化合物ではあるが吸着性が高いため、しゅう動により分子が離れても新たな親水性イオン液体の分子が吸着されるため、50 回のしゅう動後も摩擦係数が一定であると示唆された。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

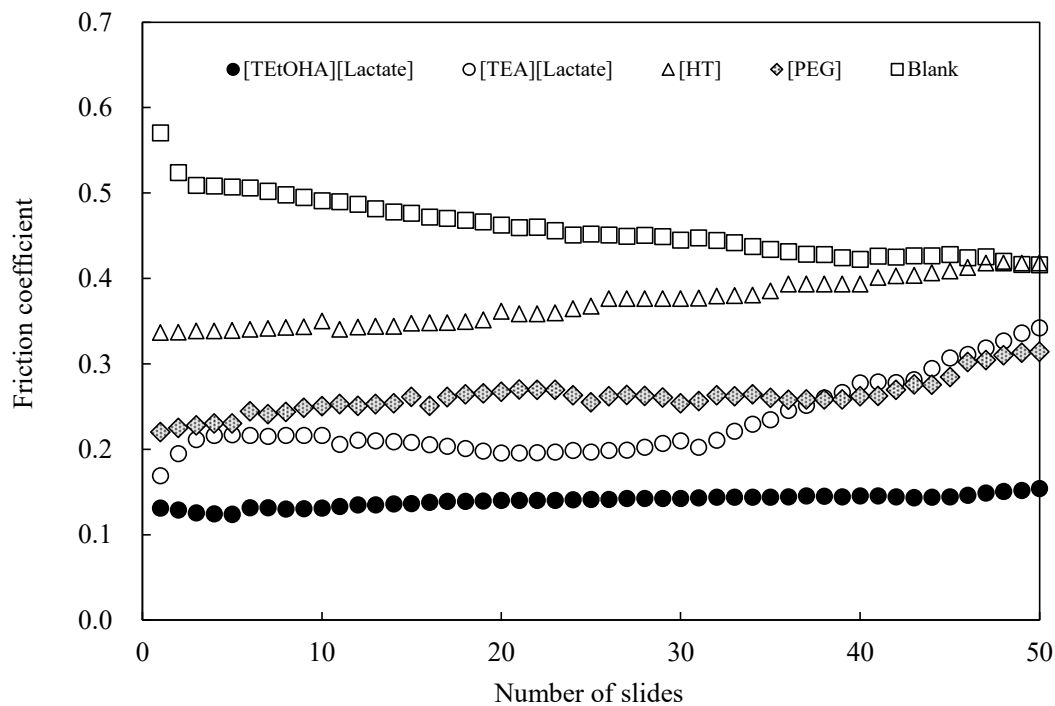


Fig. 3-5 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された
しゅう動回数依存性摩擦試験

3.3.1.5. 温度依存測定

一般的に有機化合物の吸着は温度が上昇すると分子運動が増加することで吸着性が低下し、吸着物質の脱離が起こることから、各温度における摩擦試験を行った。測定はシャーレに鉄系基板を固定し、リボンヒーターをシャーレに巻き、温度調整後、この基板と接触子（ボール）を各親水性イオン液体水溶液に10分程度浸漬させ、摩擦試験を行った。Fig. 3-6に各種親水性イオン液体、比較物質の1.0 wt%水溶液、ブランクの鉄系基板の温度における動摩擦係数を測定した結果を示した。測定は5回のしゅう動で得られた値の平均値とした。[HT]はしゅう動速度の増加とともに動摩擦係数が増加し、45℃ではブランクとほぼ同じ動摩擦係数となった。また、[TEA][Lactate]は温度増加とともに動摩擦係数が直線的に増加しているのに対し、[MEtOHA][Lactate]、[DEtOHA][Lactate]は、増加の傾きが大きく減少した。さらに、[TEtOHA][Lactate]は温度増加にもかかわらず、動摩擦係数変化が見られなかった。温度が上昇すると、吸着物質の脱離が起こるが、親水性イオン液体は、静電相互作用並びに水素結合によって鉄系基板と吸着していることから、カチオンにヒドロキシ基を多く含む[TEtOHA][Lactate]が最も優れる結果となったと示唆された。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

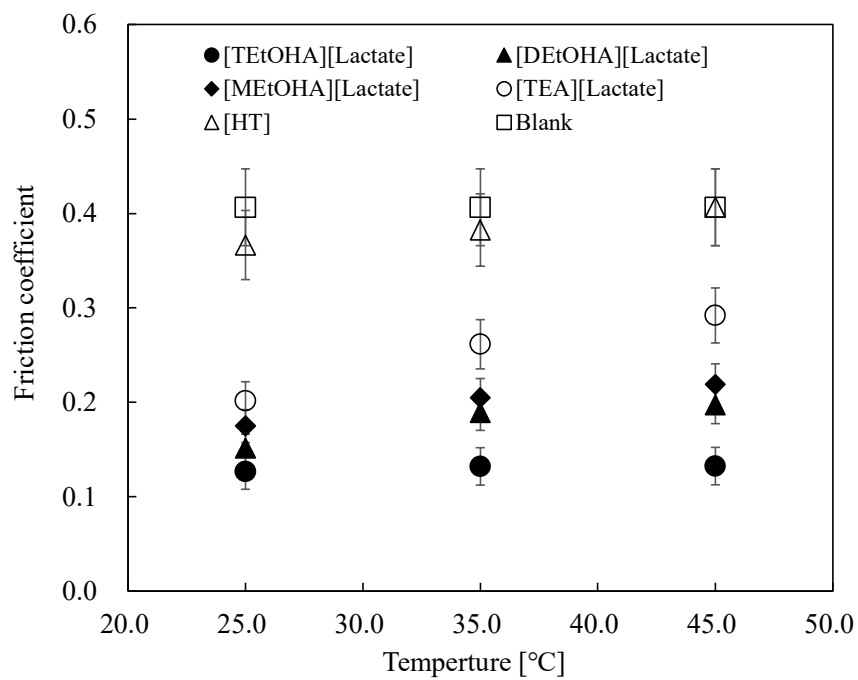


Fig. 3-6 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された温度依存性摩擦試験

3.3.2. 親水性イオン液体の動摩擦係数測定：アニオン構造比較

3.3.2.1. 標準繰り返し測定

Fig. 3-7 に各種親水性イオン液体、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板の動摩擦係数を測定した結果を示した。親水性イオン液体の動摩擦係数は、比較物質の [HT] (非イオン液体サンプル)、[PEG] (既存水溶性潤滑剤基剤サンプル) よりも低くなった。さらに、動摩擦係数は、2.3.2.1. の吸着質量結果の傾向と同様に、アニオンの違いによって動摩擦係数に差はほとんど見られず、3.3.1.2 の結果と同様に、吸着膜があるほど動摩擦係数が低下していることがわかる。

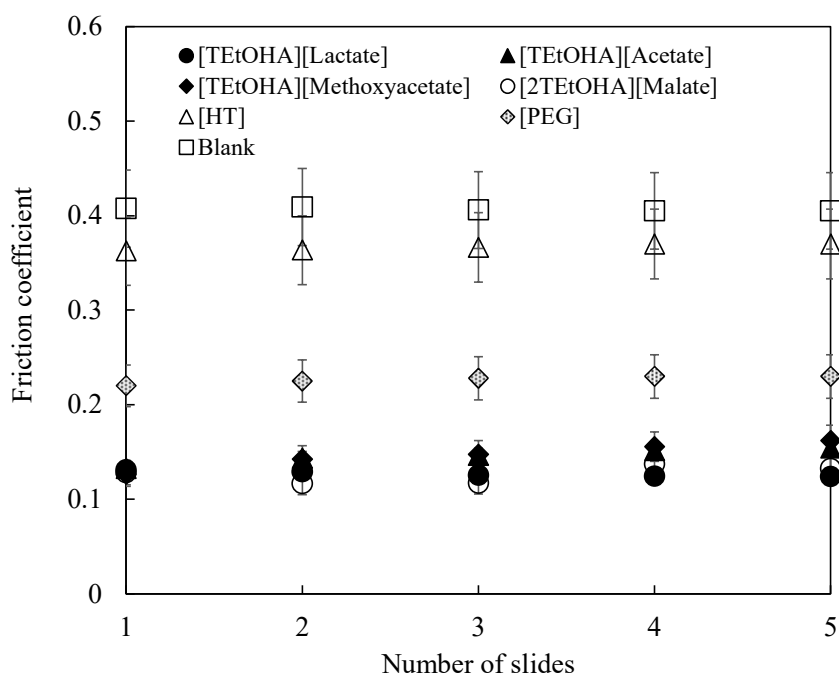


Fig. 3-7 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された
しゅう動回数ごとの摩擦試験

3.3.2.2. 荷重依存測定

Fig. 3-8 (a) に親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]、[2TEtOHA] [Malate]と、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板の各荷重における動摩擦係数を測定した結果を示した (b) は (a) を一部拡大した)。測定は 5 回のしゅう動で得られた値の平均値とした。[HT]は荷重が増加するとともに動摩擦係数が大幅に増加した。親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]の動摩擦係数の荷重に対する増加は、0.1~0.3 程度とわずかに上昇した。対照的に、[2TEtOHA] [Malate]の場合、負荷が 0.49 N から 4.9 N に増加しても、動摩擦係数は増加せず、一定のままであった。この結果は、吸着膜構造の違いに起因すると推測された。吸着膜構造は、2.3.2.1 の QCM-D 測定より、高い吸着質量と分子占有面積を有すること、および 2.3.2.2 のフォースカーブ測定結果より、高い斥力を示すことより、緻密で厚い吸着膜の存在が影響していると示唆された。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

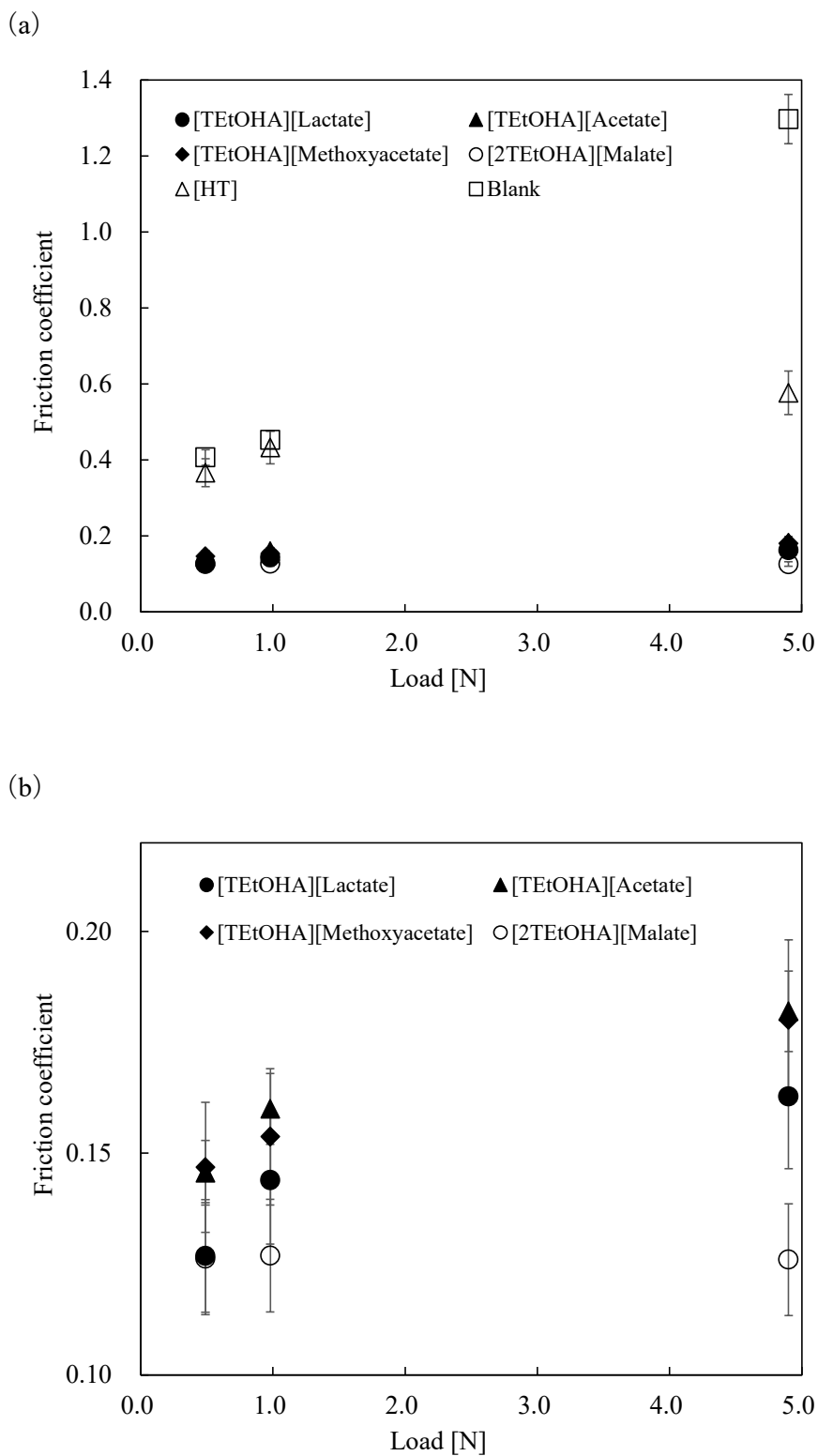


Fig. 3-8 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された荷重依存性摩擦試験

3.3.2.3. 速度依存測定

Fig. 3-9 に親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]、[2TEtOHA] [Malate]と、比較物質の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板のしゅう動速度における動摩擦係数を測定した結果を示した。測定は 5 回のしゅう動で得られた値の平均値とした。[HT] はしゅう動速度の増加とともに動摩擦係数が増加し、1.0 mm/s ではブランクとほぼ同じ動摩擦係数となった。

親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]の動摩擦係数のしゅう動速度に対する増加は、0.1~0.3 程度とわずかに上昇した。対照的に、[2TEtOHA] [Malate]の場合、負荷が 0.1 mm/s から 1.0 mm/s に増加しても、動摩擦係数は増加せず、一定のままであった。この結果は、吸着膜構造の違いに起因すると推測された。親水性イオン液体の吸着膜構造は、2.3.2.1 の QCM-D 測定より、高い吸着質量と分子占有面積を有すること、および 2.3.2.2 のフォースカーブ測定結果より、高い斥力を示すことより、緻密で厚い吸着膜の存在が影響していると示唆された。

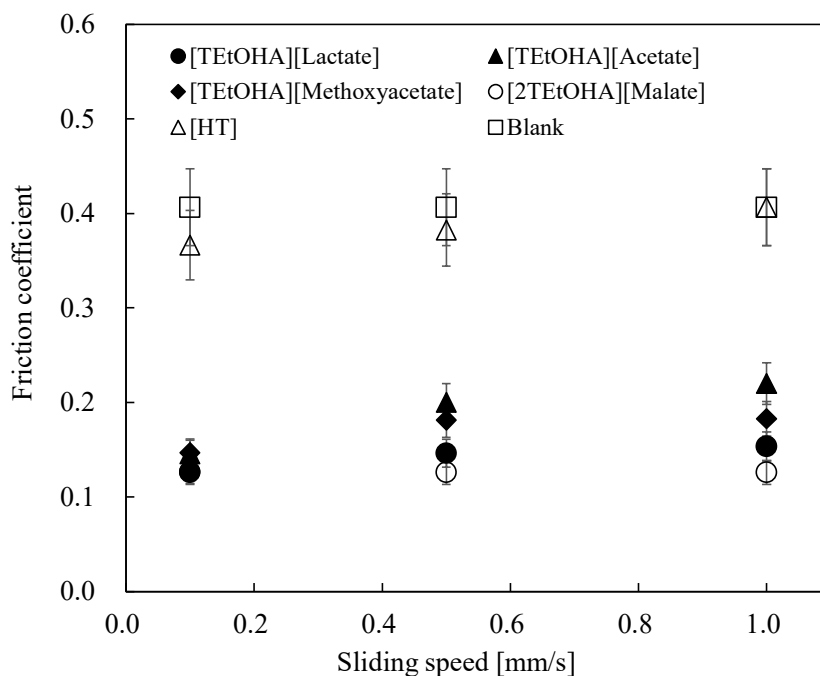


Fig. 3-9 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された速度依存性摩擦試験

3.3.2.4. 回数依存測定

Fig. 3-10 に親水性イオン液体の[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]、[2TEtOHA] [Malate]と、比較物質 [HT] (非イオン液体サンプル)、[PEG] (既存水溶性潤滑剤基剤サンプル) の 1.0 wt% 水溶液、ブランクの鉄系基板のしゅう動回数における動摩擦係数を測定した結果を示した。測定は 50 回のしゅう動で得られた値をプロットした。

ブランク (鉄系基板のみ) の場合、動摩擦係数は、しゅう動回数が増加するにつれて減少し、50 回で約 0.4 に達した。これは、3.3.1.4 で述べたように、鉄基板がすべりで削られ、摩擦面に摩耗粉が引っ掛かることで摩擦低減効果が促進されたためであると推測された。また、比較物質 (1,2,6-ヘキサントリオール[HT]) の動摩擦係数は、最初のしゅう動では約 0.33 であったが、しゅう動回数が増えると、最終的には動摩擦係数が増加し、約 0.4 となった。これは、添加剤を添加しない場合に得られた値 (ブランク) とほぼ同じであった。さらには、水溶性潤滑剤の基剤として用いられる [PEG] はしゅう動回数が増えると、最終的には動摩擦係数が増加し、約 0.3 となった。

対照的に、各親水性イオン液体は最初のスライドで約 0.13 の動摩擦係数を示し、すべての親水性イオン液体は摩擦低減効果を示した。しゅう動回数の数が増加すると、動摩擦係数は、[TEtOHA] [Lactate]、[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]の順で徐々に増加した。一方で、[2TEtOHA] [Malate]の繰り返し 50 回測定 of 動摩擦係数は、[TEtOHA] [Lactate]よりもさらに小さい 0.13 で安定したことから、[2TEtOHA] [Malate]がこの研究で使用したサンプルの中で最も顕著な摩擦低減効果を示した。

第3章

親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用

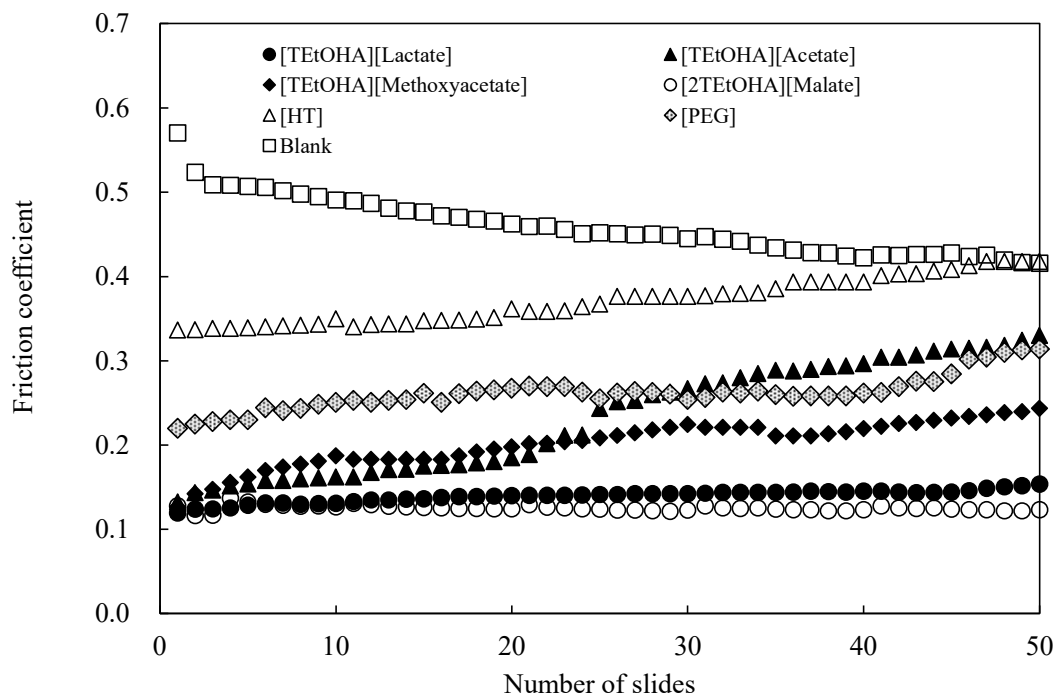


Fig. 3-10 親水性イオン液体水溶液中の鉄系基板で測定された
しゅう動回数依存性摩擦試験

3.4. 吸着層の構造と特性

Fig. 3-7 から Fig. 3-10 に示すように、[2TEtOHA] [Malate]の各しゅう動条件での摩擦低減効果は、[TEtOHA] [Lactate]や[TEtOHA] [Methoxyacetate]、[TEtOHA] [acetate]よりも優れていた。親水性イオン液体の吸着は、基板だけでなく、摩擦測定では鉄球側、フオースカーブ測定ではカンチレバー側にも発生すると考えられる。最初の概算として、鉄系基板は、pH 7 の水溶液では表面電荷が負になったため、鉄球とシリカカンチレバーの両方が鉄系基板と同じ吸着傾向を示した。Fig. 3-11 に、鉄球またはカンチレバーから加えられた常圧下での吸着膜の構造の概略図を示した。[2TEtOHA] [Malate]の場合 (Fig. 3-11 a)、[Malate]アニオンによって結合された2つのカチオンは、境界潤滑条件下で2つの対向する表面 (つまり、基板-鉄球または基板-カンチレバー) に吸着が可能となった。このパッキング配置は、測定された高い反発力に寄与する可能性があり、それにより、他の親水性イオン液体サンプルと比較してより高い潤滑性をもたらすことが考えられた。さらに、水性媒体中の親水性イオン液体を含む水和無機塩が摩擦を低減することが報告されている^{9,10)}。もう1つの親水性イオン液体サンプルである[TEtOHA] [Lactate] (Fig. 3-11 b) も、同等の吸着密度で吸着膜を形成できる。ただし、常圧下では吸着膜の構造が崩れる場合がある。したがって、[2TEtOHA] [Malate]で測定された優れた潤滑特性は、(i) 境界潤滑条件下での比較的高い充填配置、(ii) 有意な吸着量 (mg/m^2)、および (iii) 高い ΔD_3 (adsorption) 値によって示唆される吸着膜の高い粘弾性の以上3つの要因によるものであると考えられる。

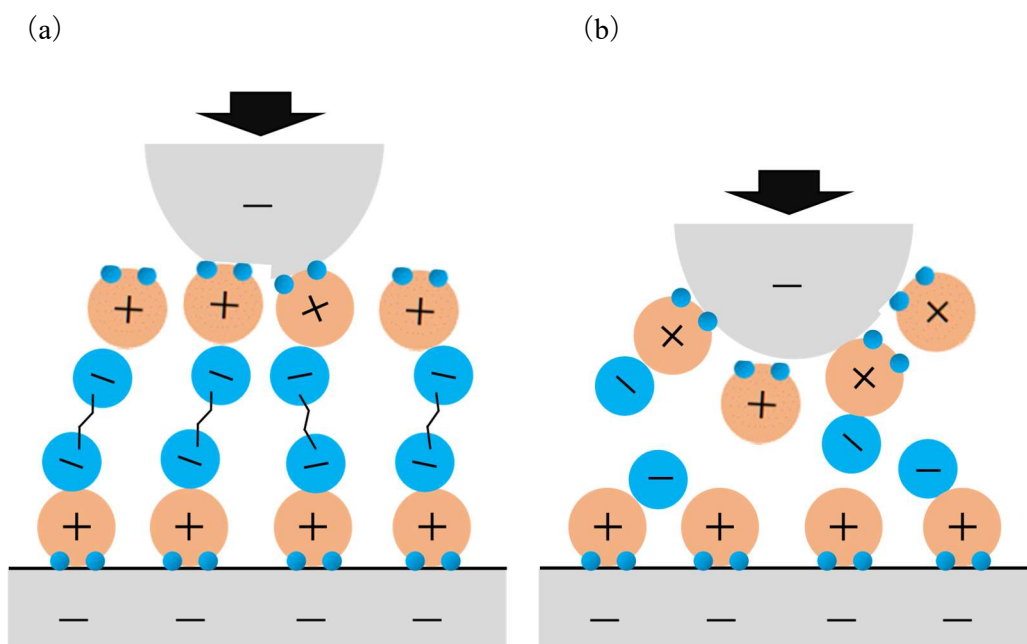


Fig. 3-11 鋼球またはカンチレバーからの常圧下での吸着膜の構造

(a) [2TEtOHA] [Malate] 、 (b) [TEtOHA] [Lactate]

3.5. 結論

カチオンあるいはアニオンにヒドロキシ基を持つ親水性イオン液体を合成し、鉄系基板上の動摩擦係数を、各しゅう動条件にて測定した。親水性イオン液体を含む水溶液中の鉄系基板上の動摩擦係数は、添加剤を含まないものよりも小さいことが見出された。吸着質量が高い親水性イオン液体は、緻密な吸着膜の存在により動摩擦係数が低下した。さらに、[2TEtOHA] [Malate]は、連続測定や負荷依存測定の摩擦結果に基づくと、最も高い潤滑性を示した。これらの結果は、第2章で評価した QCM-D とフォースカーブの結果を考慮すると、[2TEtOHA] [Malate]で観察された優れた潤滑は、(i) 境界潤滑条件下での吸着分子の比較的高い充填配置によるものであること、(ii) 有意な吸着量 (mg/m^2)、および (iii) 吸着膜の高い粘弾性が寄与していると示唆された。このことは、親水性イオン液体が、水溶性潤滑剤、金属表面処理剤、金属酸化物微粒子の処理剤としての潜在的な用途が期待されるものとなった。

3.6. 参考文献

- 1) H. Kamimura, T. Chiba, N. Watanabe, T. Kubo, H. Nanao, I. Minami, S. Mori, *Tribology online*, 1, 2, 40-43 (2007) .
- 2) H. Kamimura, T. Kubo, Ichiro Minami, S. Mori, *Tribology international*, 40, 620-625 (2007) .
- 3) I. Minami, *The Chemical Times*, 1, 12-16 (2009) .
- 4) 佐々木信也ら はじめてのトライボロジー 講談社 (2013) .
- 5) K. Sakai, *J.Oleo Sci*, 11, 17-22 (2011) .
- 6) K. Sakai, *J.Oleo Sci*, 62 489-498 (2013) .
- 7) S. Campen, *Tribol Lett*, 237-248 (2012) .
- 8) K. Hiratsuka, K. Muramoto, *Wear* 259, 467-476 (2005) .
- 9) B. C. Donose, I. U. Vakarelski, K. Higashitani, *Langmuir*, 21, 1834-1839 (2005) .
- 10) C. Perez-Martinez, S. Perkin, *Langmuir*, 35, 15444-15450 (2019) .

第4章 親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール 混合膜の相互作用

4.1. 緒言

第2、3章では、親水性イオン液体の金属材料に対する吸着特性並びに、摩擦特性について述べた。親水性イオン液体中のヒドロキシ基の有無によって、金属材料と静電的相互作用並びに水素結合によって吸着し、密な吸着膜を形成することが明らかとなった。

一方で、親水性イオン液体は蒸気圧はほとんどゼロであり、真空中でも蒸発せず、高いイオン導電性を有するため、電子顕微鏡の試料前処理剤（導電性付与剤）として利用されているが、親水性イオン液体と生体膜（リン脂質二重膜）の相互作用に関しては、イミダゾリウム塩系の疎水性イオン液体を用いた報告例が多かった^{1,2)}。

このような先行研究も鑑み、本章では親水性イオン液体と生体膜の相互作用を評価する目的で、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。具体的には気水界面に展開した単分子膜の表面圧測定^{3,4)}、および、リポソームを構成する二分子膜に対する蛍光異方性測定を行った

4.2. 実験方法

4.2.1. 試薬及び調製方法

膜物質には L- α -dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC、純度 > 99 %、富士フィルム和光純薬株式会社) とコレステロール (純度 > 99 % 富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。これら膜物質の化学構造を Fig. 4-1 に示した。また、展開溶媒にはクロロホルム (分光分析用、純度 99.8 %、富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。

親水性イオン液体は ethyl (2-hydroxyethyl) dimethylammonium methanesulfonate (純度 > 99 %、ミヨシ油脂株式会社) を用い、0.01 wt%、0.1 wt% に水で希釈して用いた。比較物質には、メタンスルホン酸アンモニウム (純度 96 %、ミヨシ油脂株式会社) とメタンスルホン酸ナトリウム (純度 96 %、富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。これらの物質の化学構造を Fig. 4-2 に示した。

蛍光異方性測定用の試薬として、テトラヒドロフラン (試薬特級、富士フィルム和光純薬株式会社)、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン (DPH) (富士フィルム和光純薬株式会社) を使用した。DPH の化学構造を Fig. 4-3 に示した。また、Millipore Milli-Q Direct-Q UV 3 で精製した超純水をすべての実験に使用した。

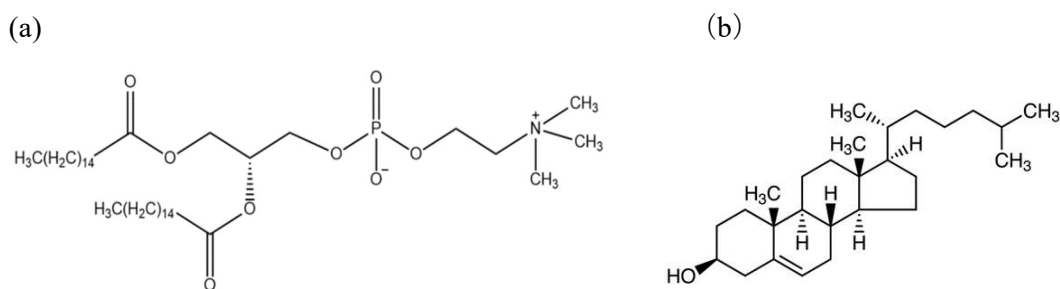


Fig. 4-1 膜物質の化学構造 (a) DPPC (b) コレステロール

(日本油化学会の許可を得て転載)

第4章
親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用

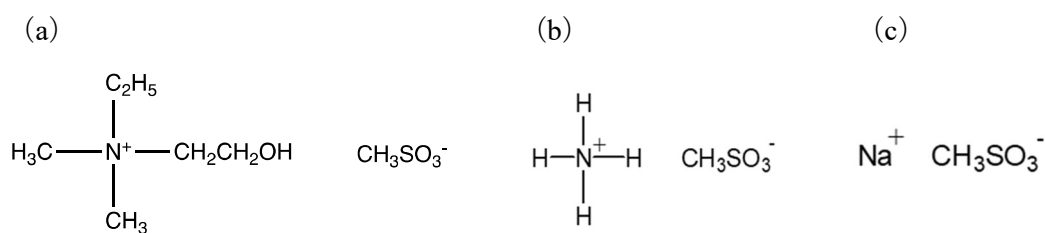


Fig. 4-2 親水性イオン液体と比較物質の化学構造

- (a) ethyl (2-hydroxyethyl) dimethylammonium methanesulfonate
(b) メタンスルホン酸アンモニウム (c) メタンスルホン酸ナトリウム
(日本油化学会の許可を得て転載)

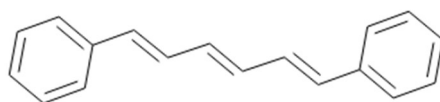


Fig. 4-3 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエンの化学構造

4.2.2. 表面圧測定

表面圧測定には、Wilhelmy プレートを備えたトラフ (KSV NIMA Small) を用いた。単分子膜は、下層溶液にコレステロールモル分率を 0、0.2、0.4、0.6 および 1.0 に設定した 17 μL のクロロホルム溶液 (0.5 mmol/dm^3) を適用することによって調製した。下層液 (約 39 cm^3) は、超純水、親水性イオン液体水溶液 (0.01 wt%、0.1 wt%)、メタンスルホン酸アンモニウム水溶液 (0.1 wt%)、並びにメタンスルホン酸ナトリウム水溶液 (0.1 wt%) である。これらの実験条件下で膜物質と比較した場合、過剰量の親水性イオン液体及び比較物質が水溶液中に存在した。単分子膜を 25 $^{\circ}\text{C}$ にて 10 分間静置し、5 cm/min のバリア圧縮率で表面圧力を測定した。

4.2.3. 蛍光異方性測定

蛍光異方性測定は、評価試料に導入した色素を励起して得られる蛍光の強度や蛍光波長を解析することで、物性を評価する方法である。この測定より膜の流動性を知ることができる。膜の流動性が低い場合、蛍光分子の回転運動が小さく、すべての分子が比較的同じ方向をしている（異方性）ため、蛍光異方性の値は大きくなる。一方、膜の流動性が高い場合、蛍光分子の回転運動が大きく、分子の方向がばらばらとなり（等方性）、蛍光異方性の値は小さくなる。

蛍光異方性 (γ) は、以下の式 (9) で定義される。

$$\gamma = (I'' - I^\perp) / (I'' + 2I^\perp) \quad (9)$$

ここで、 I'' は入射光の偏光面と平行な成分の蛍光強度、 I^\perp は入射光の偏光面と垂直な成分の蛍光強度であり、以下の式 (10)、(11) で算出される。

$$I'' = I''_1 \times I''_3 \quad (10)$$

$$I^\perp = I^\perp_2 \times I^\perp_4 \quad (11)$$

二枚の偏光板をそれぞれ縦横で 4 通りで蛍光測定することで蛍光異方性を算出した。

Fig. 4-4 に蛍光異方性測定方法を示す。

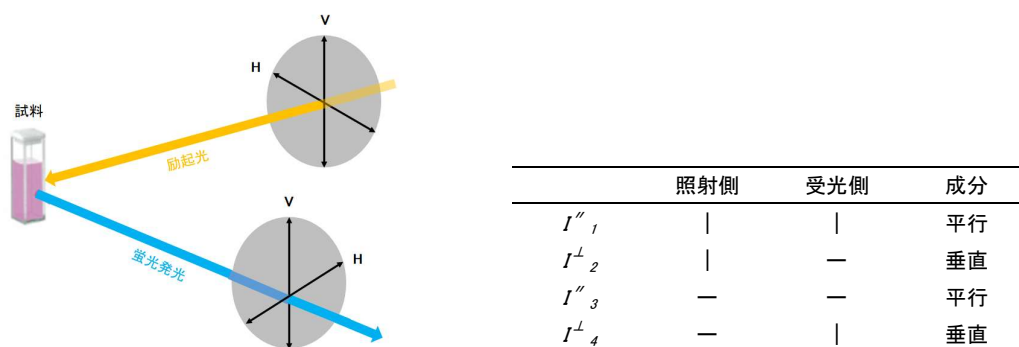


Fig. 4-4 蛍光異方性測定の概略図

第4章

親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用

実験手順は次の通り行った。テトラヒドロフランを溶媒とした疎水性の蛍光プローブである10 μL のDPH 10 mmol/dm^3 を、コレステロールのモル分率を 0 ならびに 0.2 に設定した10 mmol/dm^3 相当のリポソーム分散液 3 cm^3 に添加した。その後、遮光下 25 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間インキュベーションし、360 nm の励起波長と 500 nm の蛍光波長で蛍光測定を行った (F-2700 系分光蛍光高度計 (日立ハイテクサイエンス))。

コレステロールのモル分率が 0 (DPPCのみ) のリポソーム分散液は、次の手順で調製した。50 mL のスクリー管に DPPC を 0.2202 g 秤量し、クロロホルムを 1 mL 入れ溶解させた。この溶液が入ったスクリー管を回転させながら窒素を吹き込み、クロロホルムを揮発させ、スクリー管内に DPPC 膜を作成した。そして、室温で 24 時間減圧乾燥を行い DPPC 膜を得た。これに、超純水もしくは親水性イオン液体水溶液 (0.1 wt%)、メタンサルホン酸アンモニウム水溶液 (0.1 wt%)、メタンサルホン酸ナトリウム水溶液 (0.1 wt%) を加えて 80 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間加熱した。加熱後、ボルテックスミキサーを用いて 3000 rpm で3分間混合し、10 mmol/dm^3 相当のリポソーム分散液を得た。コレステロールのモル分率が0.2のリポソーム分散液は、DPPC を 0.1762 g、コレステロールを 0.0232 g 秤量して同様の操作を行い、10 mmol/dm^3 相当のリポソーム分散液を得た。得られたリポソームの平均径は 880~960 nm であった。

4.3 結果と考察

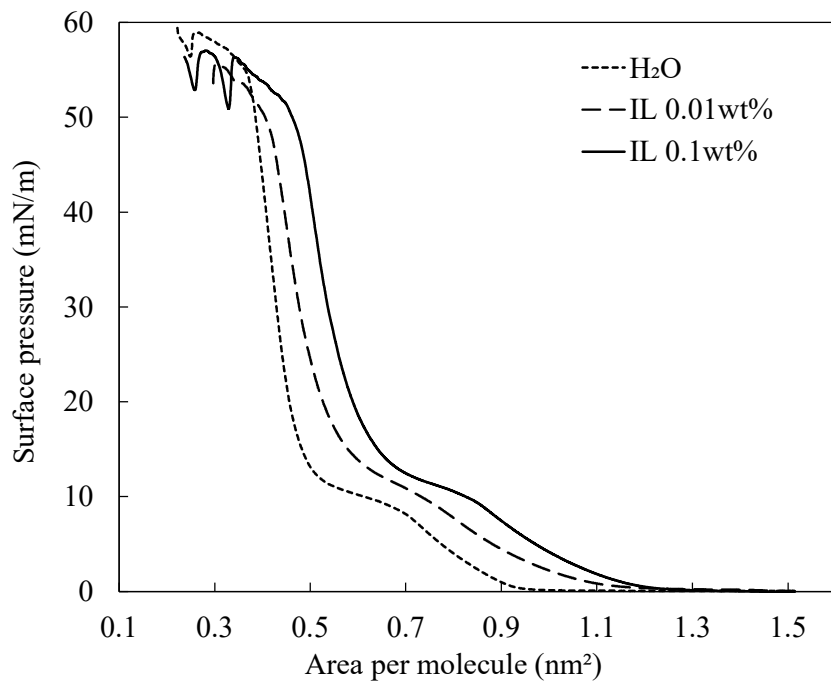
4.3.1 親水性イオン液体を下層液に添加したときの表面圧-面積 (π - A) 等温線

表面圧-面積 (π - A) 等温線は、下層水溶液に溶解した親水性イオン液体 (0.01 および 0.01 wt%) の存在下及び非存在下で測定した。親水性イオン液体水溶液 (0.1 wt%) の表面張力は 72.1 mN/m と測定され、純水の表面張力とほぼ同じであった。これは、この研究で使用された親水性イオン液体が実際に水性媒体に溶解され、空気/水溶液界面で単分子層を形成しないことを示している。 π - A 等温線結果を Fig. 4-5 に示す。ここでは、膜物質の総量 (DPPC-コレステロール) に対するコレステロールのモル分率を (a) 0、(b) 0.2、(c) 0.4、(d) 0.6 及び (e) 1.0 に設定した。DPPC 単独系 (Fig. 4-5 a) では、液体膨張膜から液体凝縮膜への転移が約 10 mN/m で生じることが確認され、その後、固体膜が形成された。特に、親水性イオン液体が添加された場合、DPPC の分子占有面積が高面積側にシフトしたことから、親水性イオン液体が DPPC と相互作用することが明らかとなった。さらに、親水性イオン液体の濃度が高くなると、高面積側へのシフトが顕著になることから、本現象の濃度依存性を確認することができた。

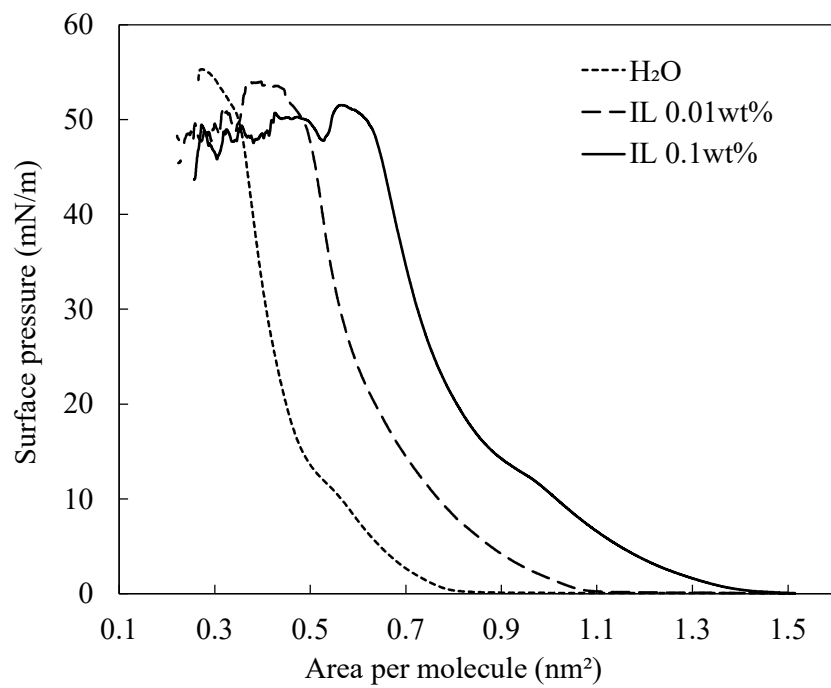
次に、DPPC 単層系に対するコレステロールモル分率の影響に焦点を当てる。液体膨張相から液体凝縮相への移行は、コレステロールを添加しない場合に観察されたように、低コレステロールモル分率で親水性イオン液体の非存在下で確認された (Fig. 4-5 b)。0.1 wt% の親水性イオン液体の添加では約 10 mN/m で相転移を引き起こしたが、今回の実験条件においては、0.01 wt% の親水性イオン液体濃度では相転移は検出されなかった。

コレステロールのモル分率が高くなると、液相の領域が狭くなり、低面積側で固相への転移が起こり始めた (Fig. 4-5 c および d)。DPPC がない場合 (Fig. 4-5 e)、固相のみが観察された。これらのシステムに親水性イオン液体を添加すると、膜物質の分子占有面積が高面積側にシフトした。これらの結果から、親水性イオン液体は、単層または混合単層の両方の物質 (DPPC およびコレステロール) と相互作用できることが示唆された。

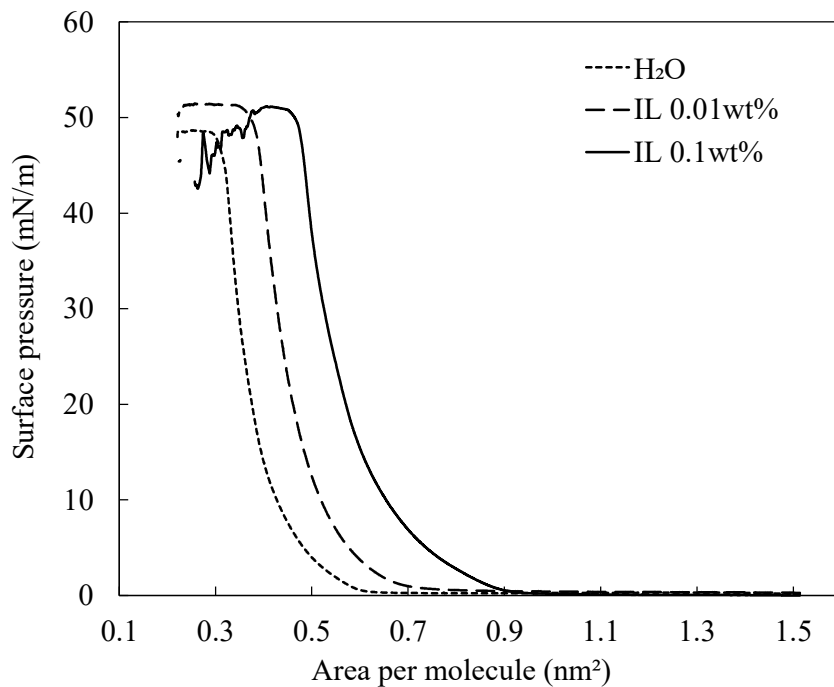
(a)



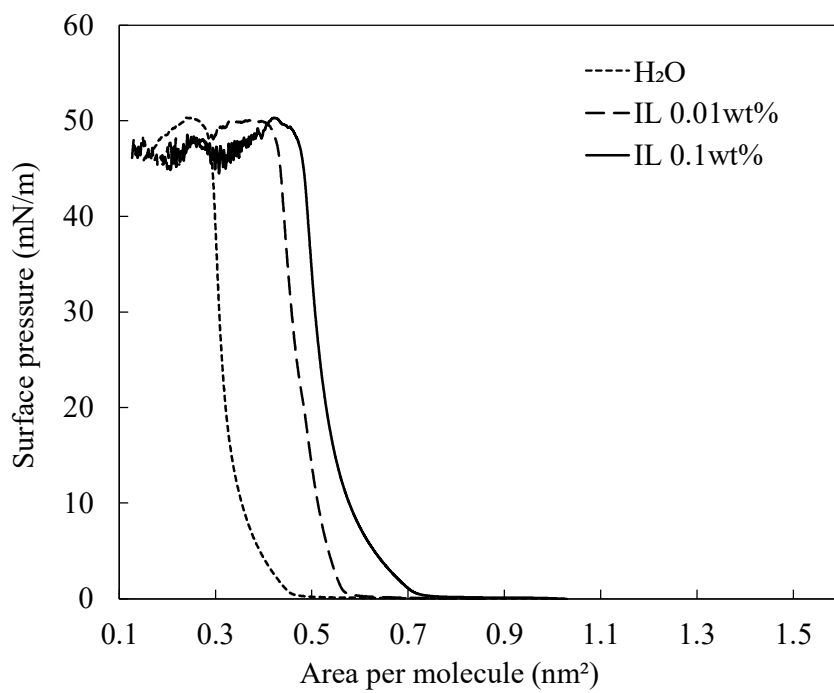
(b)



(c)



(d)



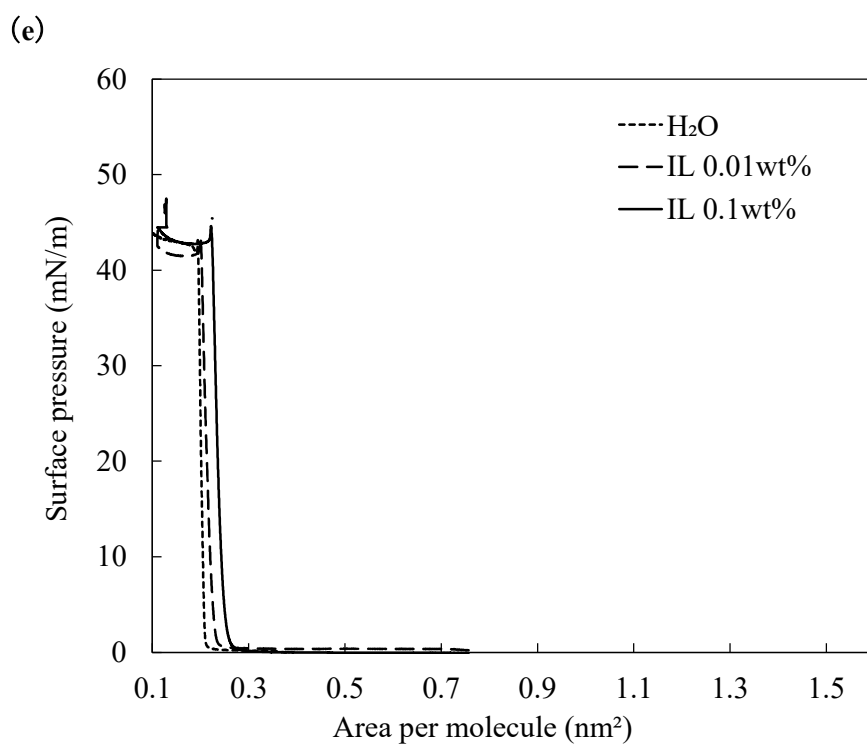


Fig. 4-5 親水性イオン液体を下層液に添加した

DPPC コレステロール共存系の π -A 等温線

コレステロールのモル分率 (a) 0、(b) 0.2、(c) 0.4、(d) 0.6、(e) 1.0.

(日本油化学会の許可を得て転載)

第4章

親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用

親水性イオン液体と膜物質の相互作用を検証する目的で、低表面圧時 (5 mN/m) と高表面圧時 (20 mN/m) におけるコレステロールのモル分率に対する分子占有面積をプロットした。結果を Fig. 4-6 に示す。どちらの表面圧においても、親水性イオン液体を添加しない場合、コレステロールのモル分率が増加するにつれて、分子占有面積は減少した。つまり、コレステロールの添加は、単分子膜を密にすることが示された。ここに親水性イオン液体を添加すると、検討したすべてのコレステロールモル分率において分子占有面積が増加した。さらに、親水性イオン液体を添加しない場合、コレステロールのモル分率が上昇するとともに、直線的に分子占有面積は小さくなった。一方で親水性イオン液体を添加した場合、コレステロールのモル分率が 0.2 のときに分子占有面積が DPPC 単独よりも増大した。従って、親水性イオン液体と DPPC との相互作用は、このモル分率で最大となることが結論付けられた。このモル分率は、細胞膜を構成しているリン脂質とコレステロールの組成に非常に近似しており⁵⁾、生体膜を用いた実験で使った親水性イオン液体の相互作用効率の向上を示している。

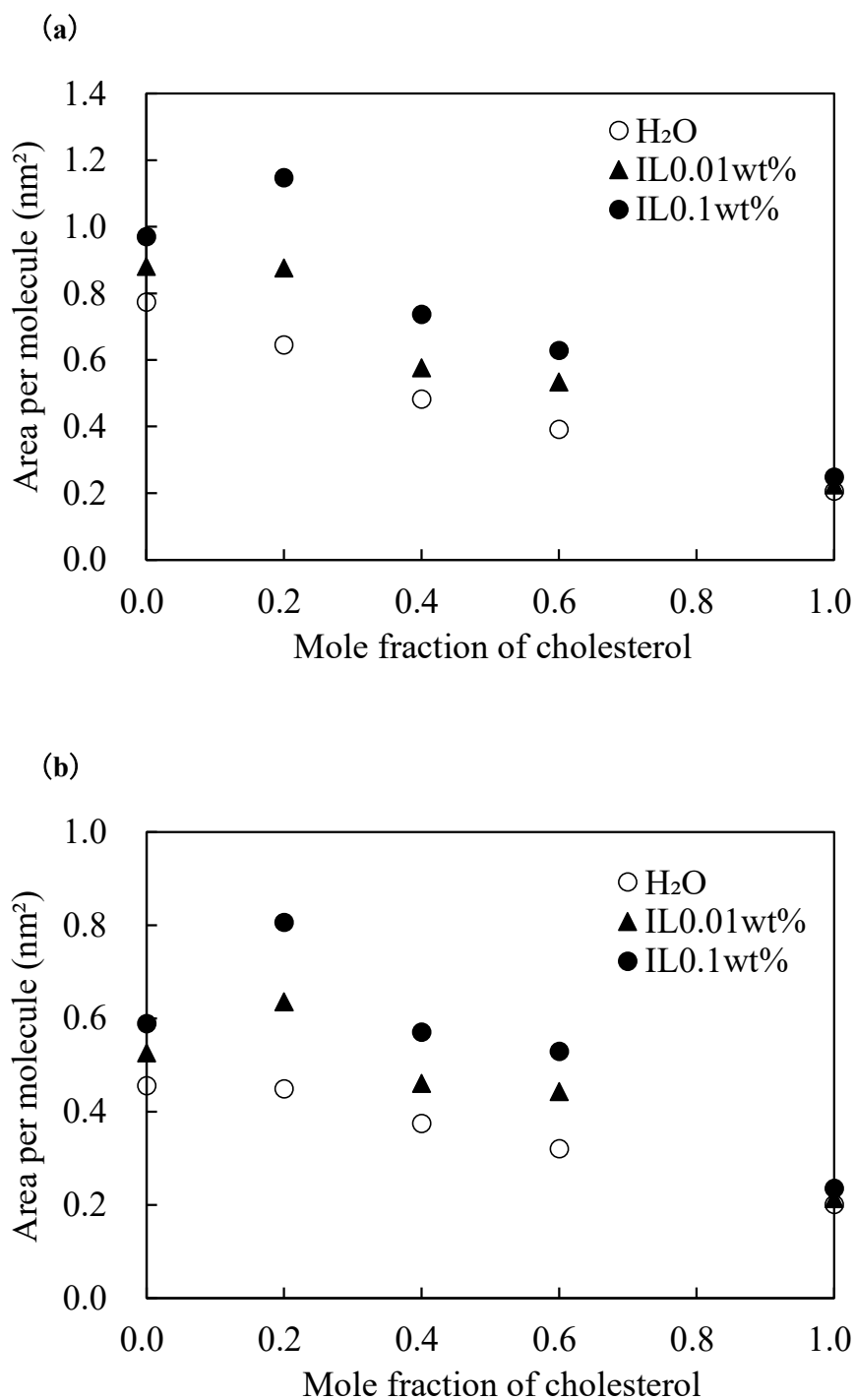


Fig. 4-6 一定表面圧における分子占有面積とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5 \text{ mN/m}$ 、(b) $\pi = 20 \text{ mN/m}$

（日本油化学会の許可を得て転載）

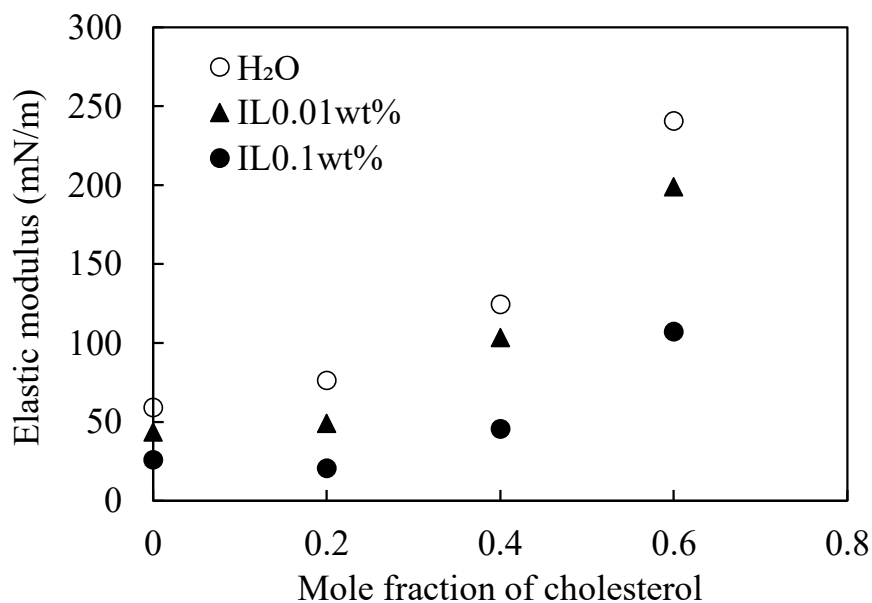
単分子膜のギブス弾性率 (C_s^{-1}) は、次の式⁶⁾ (12) に従って π - A 等温線から算出した。

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T \quad (12)$$

ここで、 A は表面圧 π での分子占有面積、 T は温度である。結果を Fig. 4-7、4-8 に示す。全般的には、コレステロールの添加は C_s^{-1} を増加させ、それによって膜の弾性が高まった。この結果は既報での知見と一致した⁷⁾。DPPC のカルボニル基とコレステロールのヒドロキシ基との間に水素結合が形成され、相互作用が増強されることも報告されている⁸⁾。さらに重要なことに、すべてのコレステロールのモル分率で、親水性イオン液体を添加すると、 C_s^{-1} が減少し、その結果、単分子膜の弾性が低下し、単分子膜が柔らかくなることが分かった。

親水性イオン液体の存在下で、0.2 のコレステロールのモル分率で計算された C_s^{-1} が DPPC 単独系よりも低かったことは非常に興味深い結果であった。これは、高い表面圧力 (Fig. 4-7 b、20 mN/m) で明確に表れている。さらに、親水性イオン液体の添加により、高コレステロールモル分率で C_s^{-1} が大幅に減少し、固体膜に対応する値から液体凝縮膜に相当する値に低下した⁹⁾。この振る舞いは、親水性イオン液体のカチオンにヒドロキシ基、アニオンにスルホニル基を含み、これらの官能基は水素結合を介して、2つの膜物質 (DPPC とコレステロール) と相互作用することで発現すると考えることができる。さらに、親水性イオン液体のカチオンのかさ高さは、膜物質のパッキングが緩くし、それによって弾力性を低下させ、柔軟性を高めたと考えられる。

(a)



(b)

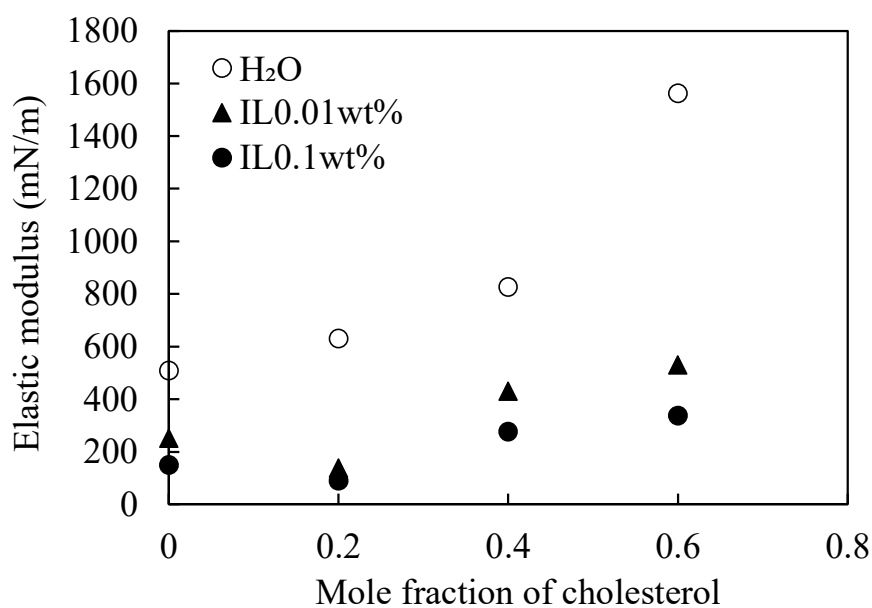


Fig. 4-7 一定表面圧における膜弾性率とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5$ mN/m、(b) $\pi = 20$ mN/m. コレステロールのモル分率 : 0, 0.2, 0.4, 0.6.

(日本油化学会の許可を得て転載)

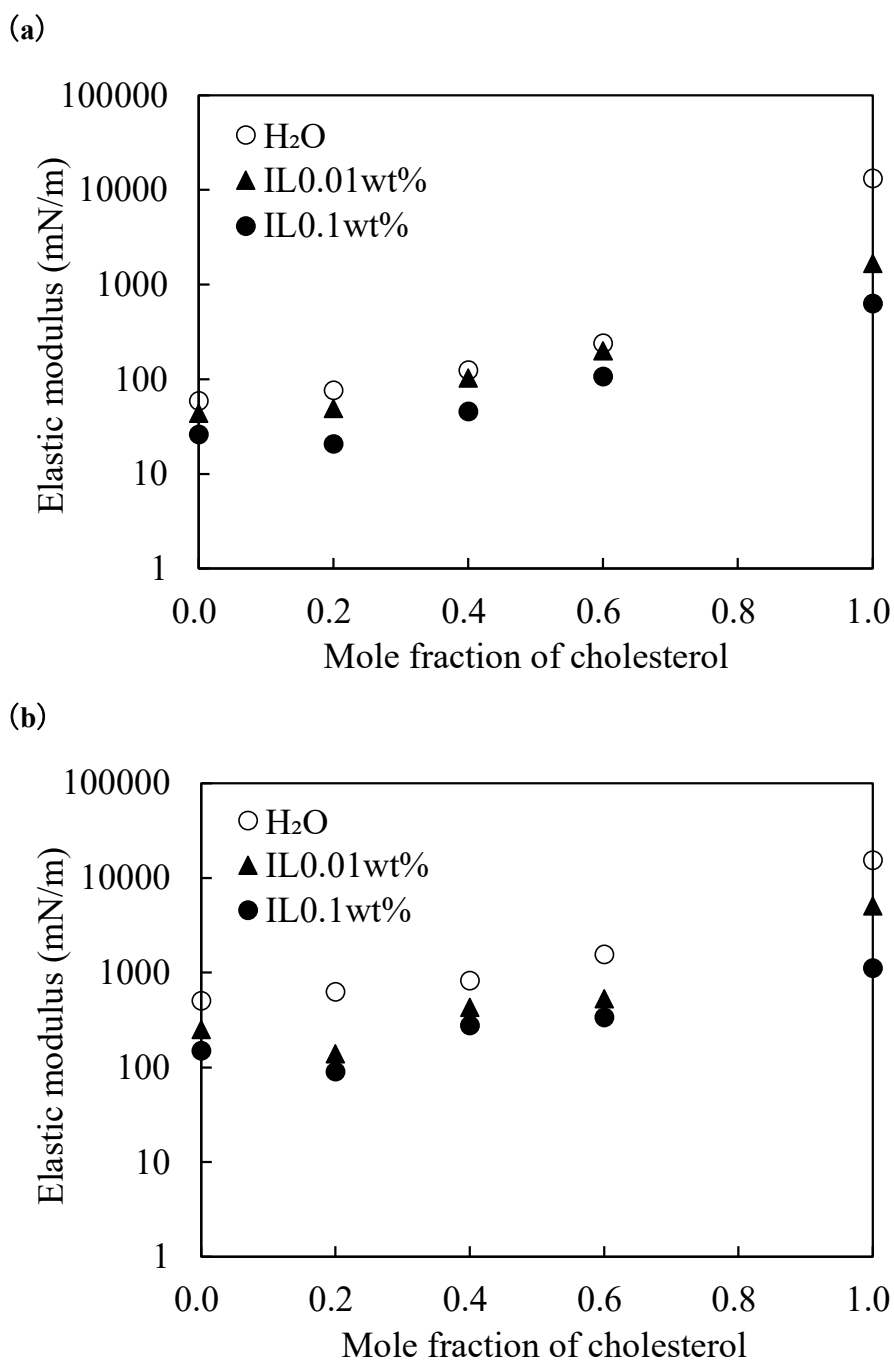


Fig. 4-8 一定表面圧における膜弾性率とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5 \text{ mN/m}$ 、(b) $\pi = 20 \text{ mN/m}$. コレステロールのモル分率 : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0.

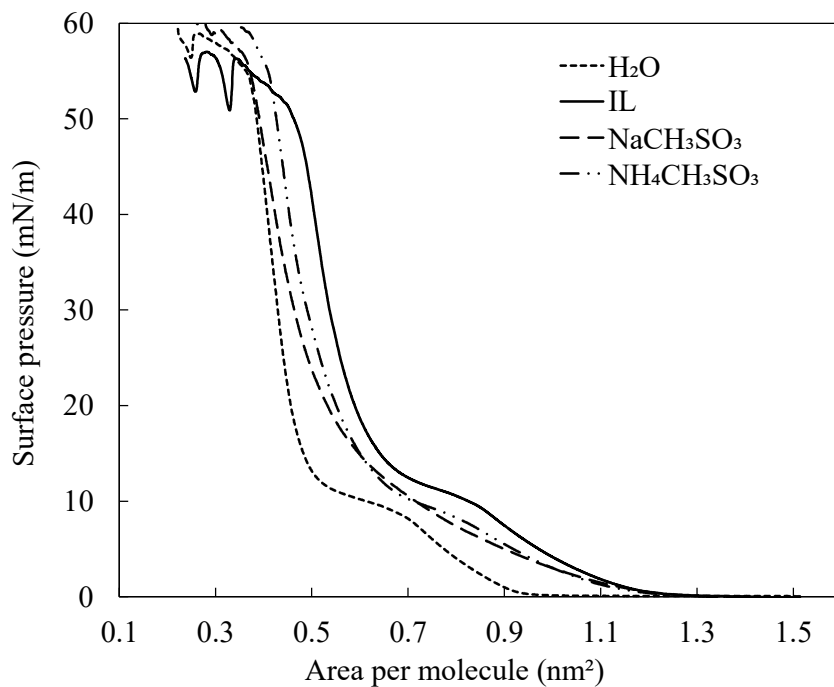
(日本油化学会の許可を得て転載)

4.3.2. 下層溶液中の比較材料による表面圧-面積 (π - A) 等温線

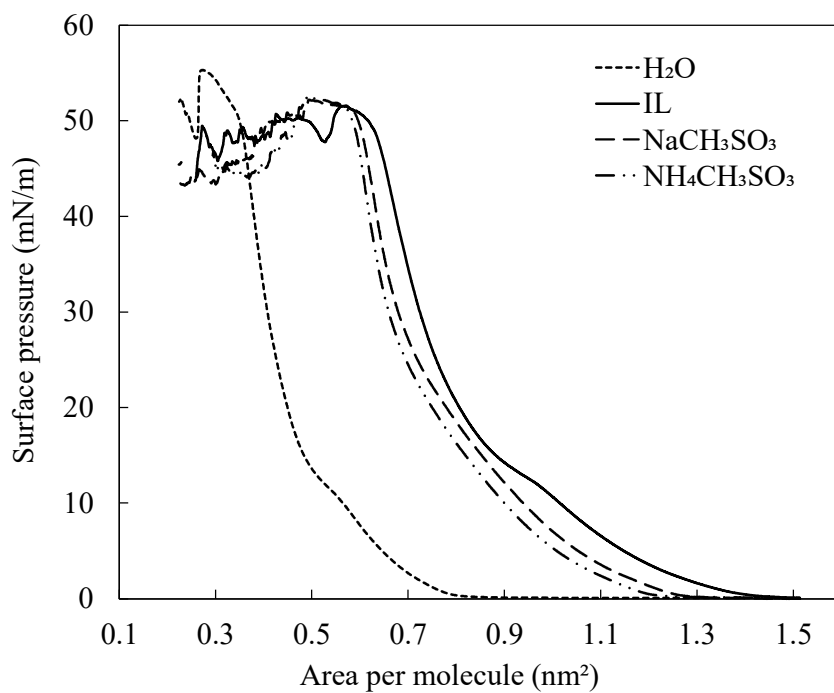
下層水溶液 (0.1 wt%) の溶解した比較物質 (メタンスルホン酸アンモニウムとメタン
スルホン酸ナトリウム) で測定した π - A 等温線を Fig. 4-9 に示した。これらの比較物質
は、4.2.1 で述べたように、アニオンの化学構造が親水性イオン液体のそれと同一であ
る。また、表面圧 5 mN/m と 20 mN/m における分子占有面積を Fig. 4-10 に、これら表
面圧での Cs^{-1} を Fig. 4-11、4-12 にそれぞれ示す。親水性イオン液体を添加した場合と同
様、いずれかの比較物質を添加した場合、分子占有面積が高面積側にシフトした。つま
り、これら比較物質も膜物質と相互作用することがわかった。しかし、そのシフト幅は
同じ質量パーセント濃度 (0.1 wt%) で比較すると、親水性イオン液体を添加した場合よ
りも小さくなった。モル濃度で表記すると、メタンスルホン酸アンモニウムは 8.8
mmol/dm³、メタンスルホン酸ナトリウムは 8.5 mmol/dm³ となり、親水性イオン液体の
4.7 mmol/dm³ よりも著しく高いモル濃度であった。それにもかかわらず、親水性イオン
液体は比較物質よりも分子占有面積が高面積側に大きくシフトし、親水性イオン液体は
他の比較物質よりも単分子膜の性質に及ぼす効果が高いことが示唆された。

コレステロールのモル分率が 0.4 および 0.6 の系では、比較物質の添加で Cs^{-1} が上昇
した (Fig. 4-11)。塩化カルシウムの添加は、コレステロールを含む膜のパッキングを強
めることが報告されており¹⁰⁾、この報告は今回の知見と一致している。一方で、親水性
イオン液体を添加した系については Cs^{-1} が低下を示し (Fig. 4-12)、親水性イオン液体
が膜のパッキングを疎にしていることを示している。前節でも述べたが、親水性イオン
液体のカチオンとアニオンには、それぞれヒドロキシ基とスルホン基を含み、DPPC
とコレステロールの双方に相互作用する。さらに、親水性イオン液体のカチオンは比較
物質のカチオンと比較して、より立体的でかさ高い構造が、今回の結果に寄与してい
ると考える。

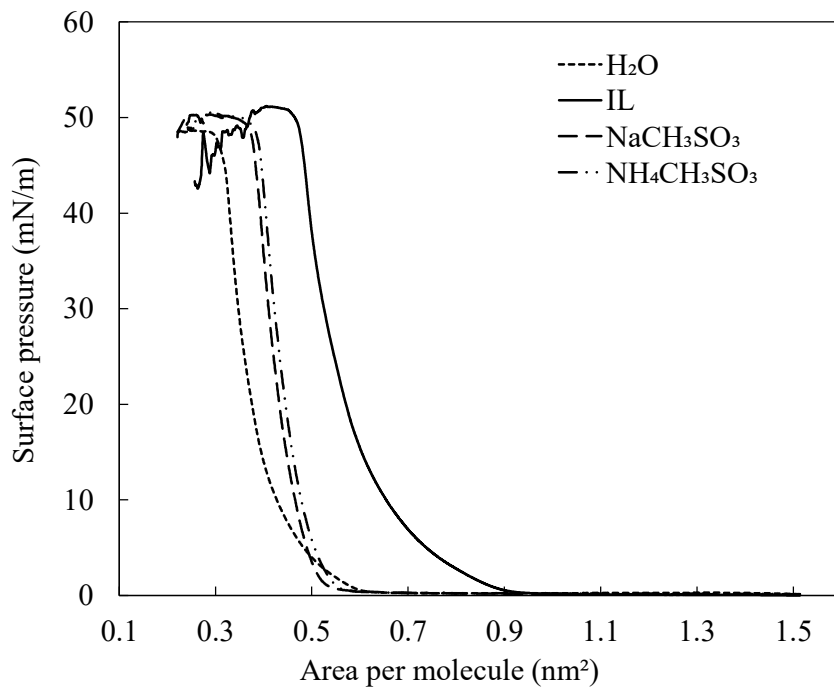
(a)



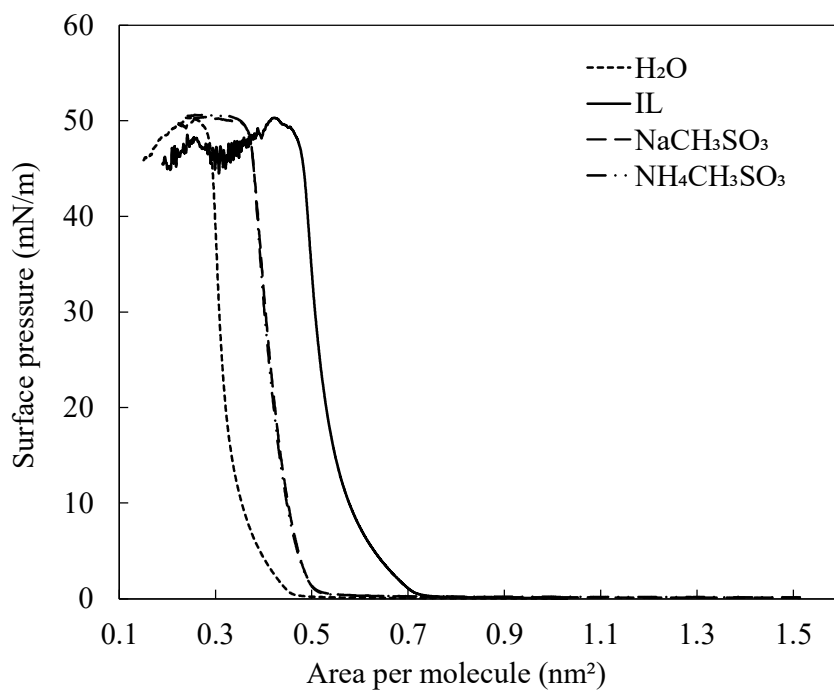
(b)



(c)



(d)



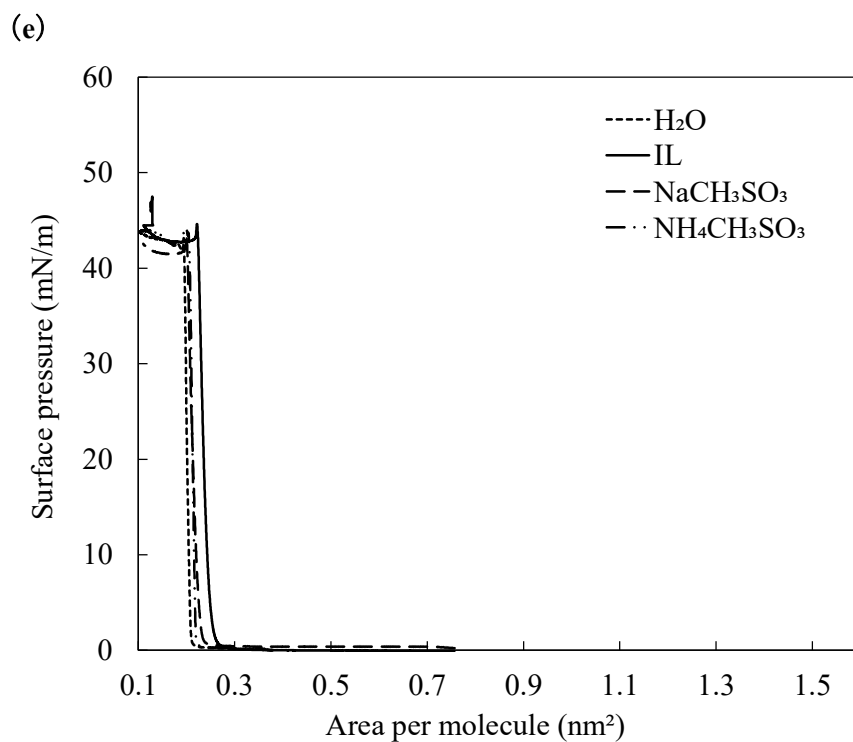


Fig. 4-9 親水性イオン液体、比較物質を0.1 wt% 下層液に添加したときの π - A 等温線
コレステロールのモル分率 (a) 0、(b) 0.2、(c) 0.4、(d) 0.6、(e) 1.0.

(日本油化学会の許可を得て転載)

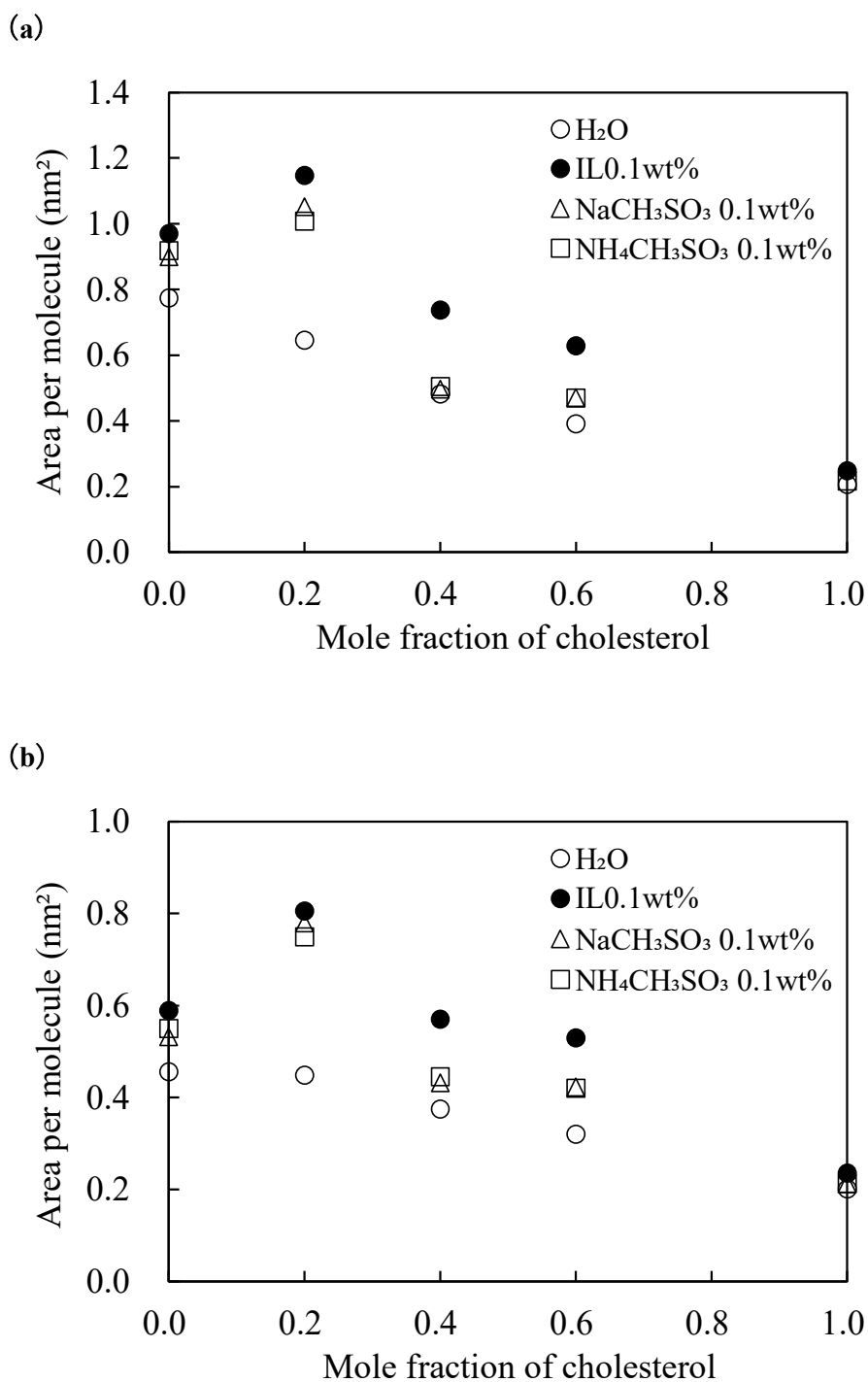


Fig. 4-10 親水性イオン液体、比較物質を 0.1wt% 下層液に添加した際の一定表面圧における分子占有面積とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5 \text{ mN/m}$ 、(b) $\pi = 20 \text{ mN/m}$.

(日本油化学会の許可を得て転載)

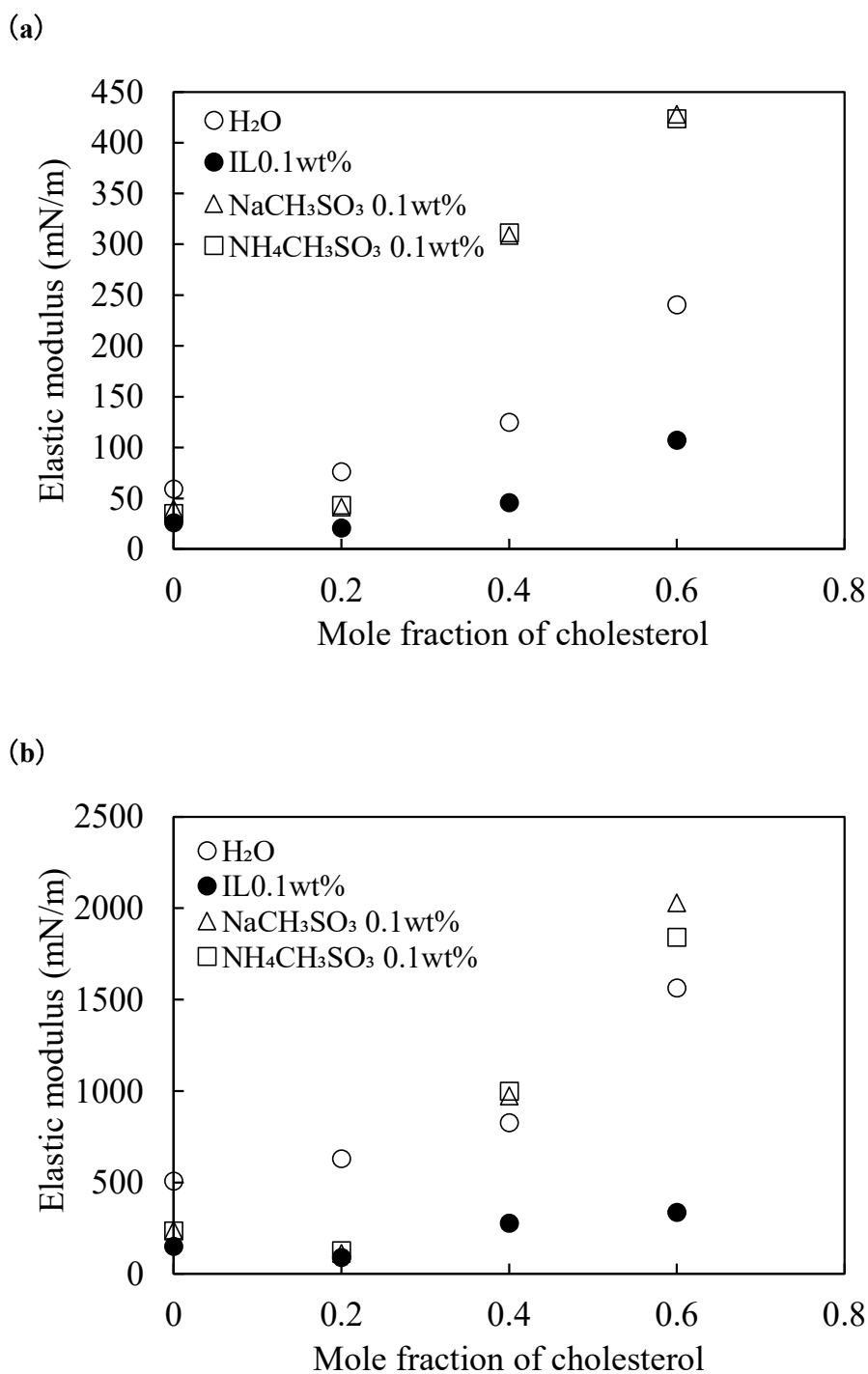
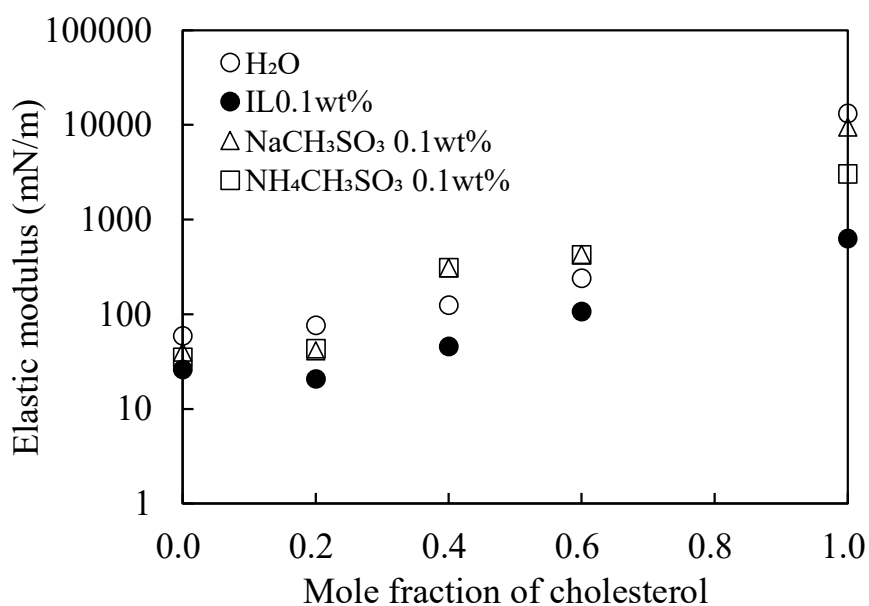


Fig. 4-11 親水性イオン液体、比較物質を 0.1wt% 下層液に添加した際の一定表面圧における膜弾性率とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5$ mN/m、(b) $\pi = 20$ mN/m. コレステロールのモル分率 : 0, 0.2, 0.4, 0.6.

(日本油化学会の許可を得て転載)

(c)



(d)

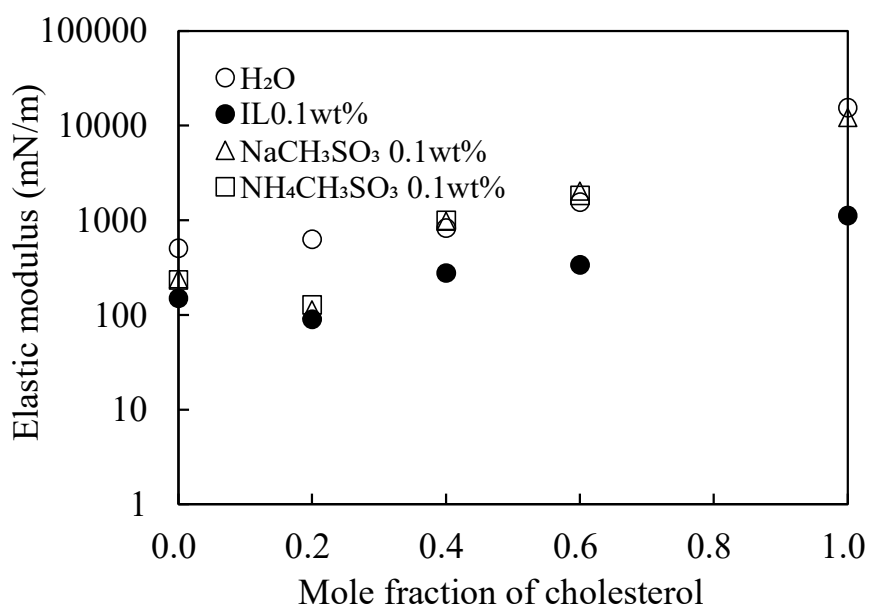


Fig. 4-12 親水性イオン液体、比較物質を 0.1wt% 下層液に添加した際の一定表面圧における膜弾性率とコレステロールのモル分率の関係

(a) $\pi = 5$ mN/m、(b) $\pi = 20$ mN/m. コレステロールのモル分率 : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0.

(日本油化学会の許可を得て転載)

4.3.3. 二分子膜の蛍光異方性

DPPC 単独系及び DPPC とコレステロールの混合系（コレステロールのモル分率が 0.2）で調製したリポソームに対する蛍光異方性を測定した。蛍光異方性の値が高くなるほど、リポソームを構成している二分子膜の流動性が低いことを意味する¹¹⁾。結果を Fig. 4-13 に示す。親水性イオン液体の比較物質であるメチルスルホン酸ナトリウム（0.1 wt% 水溶液）とメチルスルホン酸アンモニウム（0.1 wt% 水溶液）の添加は、それらのエラーバーを考慮に入れると、蛍光異方性に限定的な影響を及ぼした。一方、親水性イオン液体（0.1 wt%水溶液）を添加すると、蛍光異方性は著しく低下した。これは、単分子層のパッキングが緩いため、二分子膜の流動性が増加したことを示している (Fig. 4-5)。また、この結果は、Fig. 4-7に見られるように、 Cs^+ の減少をさらに裏付けている。

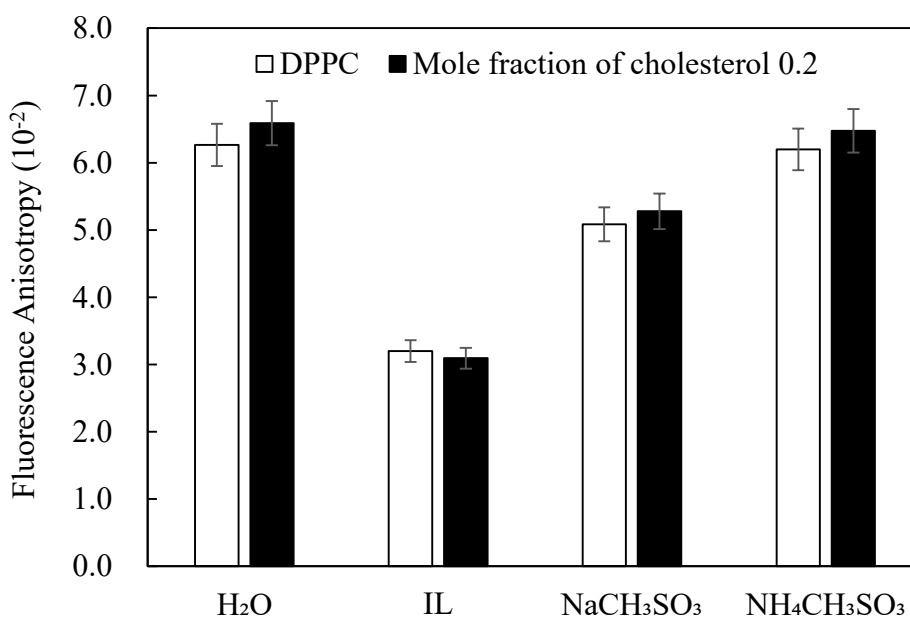


Fig. 4-13 親水性イオン液体、比較物質を 0.1 wt% 下層液に添加したときの DPPC 単独系および DPPC-コレステロール混合系における蛍光異方性測定結果
(日本油化学会の許可を得て転載)

4.4. 結論

親水性イオン液体 (ethyl (2-hydroxyethyl) dimethylammonium methanesulfonate) と DPPC 単独膜あるいは DPPC-コレステロール混合膜との相互作用を解析する目的で、 π -A 等温線を測定した。親水性イオン液体を下層液に添加することで、分子占有面積は高面積側にシフトし、この現象はコレステロールのモル分率が 0.2 のときに最大となった。さらに、親水性イオン液体を添加すると、膜物質のパッキングが疎となり、膜の弾性率が低下する（あるいは膜の柔軟性が上昇する）ことも示された。これは、DPPC または DPPC-コレステロール混合系のリポソームでの蛍光異方性測定によって裏付けられた。親水性イオン液体のかさ高いヒドロキシ基含有カチオンとスルホニル基含有アニオンは、DPPC とコレステロールの双方との相互作用を可能にし、膜のパッキングの減少をもたらした。モル分率 0.2 のコレステロールの組成は、細胞膜が構成するリン脂質とコレステロールの組成に非常に近似しており、本研究の親水性イオン液体と生体膜との強い相互作用性を示唆している。ここで報告された発見は、細胞膜界面での親水性イオン液体の構造およびパッキング特性の理解を深め、機能性材料の合理的な設計へと繋がること期待される。

4.5. 参考文献

- 1) E. O. Kervin, *Colloids Surf. A*, 274, 11-17 (2006) .
- 2) E. O. Kervin, *Int. J. Mol. Sci*, 9, 498-511 (2008) .
- 3) 林誠人, 前田佳子, *油化学*, 34, 758-766 (1985) .
- 4) S. Ohki, B. C. Ohki, *Theoretical Biology*, 62, 389-407 (1976) .
- 5) R. K. Bharati, N. Arne, *Thrombosis Research*, 18, 629-641 (1980) .
- 6) T. Mori, *Acc. Mater. Surf. Res*, 5, 198-209 (2020) .
- 7) T. Miyoshi, S. Kato, *Langmuir*, 31, 9086-9096 (2015) .
- 8) T. Kimura, *Membrane*, 6, 2-12 (1981) .
- 9) J. T. Davis, E. K. Rideal, *Academic Press*, 265 (1963) .
- 10) M. Ueno, T. Yamaguchi, S. Ogihara, *Chem. Soc. Jpn.* 6, 1232-1241 (1985) .
- 11) H. Sakai, K. Tsuchiya, S. Yamaguchi, T. Endo, *Oleo Science*, 18, 11-19 (2018) .

第5章 総括

本論文は、「親水性イオン液体の各種材料に対する相互作用とその応用」と題して、親水性イオン液体として水素結合性官能基を有したプロトン性イオン液体と非プロトン性イオン液体を用いて、イオン液体の化学構造および pH が金属材料として金属酸化物への吸着挙動に及ぼす影響を評価し、吸着膜の組成と性質を評価して金属酸化物との相互作用について検討した。さらに、その吸着膜の潤滑特性についても検討して実産業における知見を深めた。また、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対するイオン液体の添加効果を詳細に検討した。以下に研究成果を述べる。

第1章「序論」では、イオン液体とイオン液体の金属分野への応用例並びに生体分野への応用例に関する過去の研究例やその重要性について述べ、最後に本研究の意義と目的を示した。

第2章「親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用」では、親水性イオン液体を合成し、固体（金属酸化物）/水溶液界面での吸着を評価した。QCM-Dを用いて親水性イオン液体のカチオン構造による吸着質量を評価した結果、[HT]（非 IL サンプル）や [TEA] [Lactate]（カチオン中の OH を含まないサンプル）などの比較材料の吸着質量よりも大きかった。さらに、吸着質量は、カチオンのヒドロキシ基の数が増えるにつれて増加した（[MEtOHA] < [DEtOHA] < [TEtOHA]）。AFM フォースカーブ測定と XPS の結果は、[TEtOHA] [Lactate] が鉄系基板上に密な吸着膜を形成することが確認するのでもあった。

異なるアニオンを有し、カチオンにヒドロキシ基を持つ親水性イオン液体の吸着質量は、アニオンの構造に関係なく、[Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate] と [TEtOHA] カチオン間でほぼ一定であった。一方、1分子に2つの [TEtOHA] カチオンを有する [2TEtOHA] [Malate] の吸着質量は、[TEtOHA] [Lactate]、[Methoxyacetate]、[Acetate] の約 1.8 倍であった。

第5章 総括

親水性イオン液体は静電相互作用によって負に帯電した鉄系基板に吸着され、金属酸化物の表面ヒドロキシ基は水素結合を形成し、基板と水素結合を形成することで、高い吸着能力を示した。金属酸化物の表面電荷状態が負の場合、アニオンの構造の違いは、カチオンの構造の違いよりも吸着への影響が小さいと考えられる。

第3章「親水性イオン液体が形成する吸着膜の潤滑特性評価とその応用」では、ヒドロキシ基を持つ親水性イオン液体が鉄基板上に形成する吸着膜の動摩擦係数を測定した。親水性イオン液体は、従来、水溶性潤滑剤として使用される親水性化合物よりも吸着量が高く密な吸着膜を形成することから、高い潤滑効果を発揮すると予測した。そこで、本章では、水平直線往復しゅう動運動方式（ハウデン式ボールオンプレート型）の摩擦試験を用いて、標準繰り返し、荷重依存、速度依存、回数依存、温度依存の各しゅう動条件における摩擦特性を詳細に検討した。

親水性イオン液体を含む水溶液中の鉄系基板上の動摩擦係数は、添加剤を含まないものよりも小さいことが見出された。吸着質量が高い親水性イオン液体は、緻密な吸着膜の存在により動摩擦係数が低下した。さらに、[2TEtOHA] [Malate]は、連続測定や負荷依存測定の摩擦結果に基づくと、最も高い潤滑性を示した。これらの結果は、第2章で評価した QCM-D とフォースカーブの結果を考慮すると、[2TEtOHA] [Malate]で観察された優れた潤滑は、(i) 境界潤滑条件下での吸着分子の比較的高い充填配置によるものであること、(ii) 有意な吸着量 (mg / m^2)、および (iii) 水和を伴う吸着膜の高い粘弾性が寄与していると示唆された。このことは、親水性イオン液体が、水溶性潤滑剤をはじめ、金属表面処理剤、金属酸化物微粒子の処理剤としての潜在的な用途が期待されるものとなった。

第4章「親水性イオン液体とリン脂質・コレステロール混合膜の相互作用」では、親水性イオン液体と生体膜の相互作用を評価する目的で、リン脂質単独膜あるいはコレステロールとリン脂質の混合膜に対する親水性イオン液体の添加効果を検証した。具体的には親水性イオン液体 (ethyl (2-hydroxyethyl) dimethylammonium methanesulfonate) と気水界面に展開した DPPC 単独膜あるいは DPPC-コレステロール混合膜単分子膜の表

第5章 総括

面圧 (π -A 等温線) 測定および、リポソームを構成する二分子膜に対する蛍光異方性測定を行った

π -A 等温線測定から、親水性イオン液体を下層液に添加することで、分子占有面積は高面積側にシフトし、この現象はコレステロールのモル分率が 0.2 のときに最大となった。さらに、親水性イオン液体を添加すると、膜物質のパッキングが疎となり、膜の弾性率が低下する (あるいは膜の柔軟性が上昇する) ことも示された。これは、DPPC または DPPC-コレステロール混合系のリポソームでの蛍光異方性測定によって裏付けられた。親水性イオン液体のかさ高いヒドロキシ基含有カチオンとスルホニル基含有アニオンは、DPPC とコレステロールの双方との相互作用を可能にし、膜のパッキングの減少をもたらした。モル分率 0.2 のコレステロールの組成は、細胞膜が構成するリン脂質とコレステロールの組成に非常に近似しており、本研究の親水性イオン液体と生体膜との強い相互作用を示唆している。ここで見出された知見は、細胞膜界面での親水性イオン液体の構造およびパッキング特性の理解を深め、機能性材料の合理的な設計へと繋がる事が期待される。

以上、本論文では、親水性イオン液体の金属材料に対する相互作用並びに生体材料との相互作用に焦点を当て、その吸着挙動、潤滑特性、生体膜との相互作用について親水性イオン液体の化学構造との相関について着目し、それらの化学構造と吸着・潤滑性、生体膜との相互作用に関する理論を体系化し、十分な知見を得た。さらには、潤滑材分野への応用を見据え、各しゅう動条件における潤滑特性を評価し、高潤滑性を示す結果であった。

イオン液体はすでに様々な産業への応用検討が進められ、一部は工業化されている。これらの検討結果は、いまだ検討例が少なく応用例も限られている親水性イオン液体に関する有益な理論的知見を得られただけでなく、応用に繋がる有益な情報を示すことができた。本研究を通じて得られた知見は、幅広い分野で応用される技術であると確信する。

研究業績

本論文を構成する主論文

1. Adsorption of Hydrophilic Amine-Based Protic Ionic Liquids on Iron-Based Substrates
(鉄系基板への親水性アミン型プロトン性イオン液体の吸着)
Kotaro Kaneko, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai
Journal of Oleo Science, Volume 70, Issue 3 333-339 (2021 年 3 月)
2. Lubrication by Adsorption Films of Hydrophilic Amine-based Protic Ionic Liquids : Effect of Anion Species
(親水性アミン型プロトン性イオン液体の吸着膜による潤滑 : アニオン種の影響)
Kotaro Kaneko, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai
Journal of Oleo Science, Volume 70, Issue 11 1615-1621 (2021 年 11 月)
3. Interaction between Hydrophilic Ionic Liquid and Phospholipid/Cholesterol Mixed Film
(親水性イオン液体とリン脂質/コレステロール混合膜の相互作用)
Kotaro Kaneko, Aki Nakazato, Akihiro Ishikawa, Nobuhiro Kaneko, Akira Yashita, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, and Hideki Sakai
Journal of Oleo Science, Volume 71, Issue 1 67-74 (2022 年 1 月)

参考論文

1. Hydrophilic Quaternary Ammonium Type Ionic Liquids. Systematic Study of the Relationship among Molecular Structures, Osmotic Pressures, and Water-Solubility

(親水性第四級アンモニウムタイプイオン液体. 分子構造、浸透圧、および水溶性の関係を系統的に研究)

Koji Kawai, Kotaro Kaneko, and Tetsu Yonezawa

Langmuir, Volume 27, Issue 12, 7353-7356 (2011 年 6 月)

2. Bioinspired Choline-like Ionic Liquids: Their Penetration Ability through Cell Membranes and Application to SEM Visualization of Hydrated Samples

(生体模倣されたコリン様イオン液体：細胞膜を介したそれらの浸透能力および含水サンプルの SEM 可視化への応用)

Koji Kawai, Kotaro Kaneko, Hayato Kawakami and Tetsu Yonezawa

Langmuir, Volume 27, Issue 16, 9671-9675 (2011 年 7 月)

学会発表

- ① 表面技術協会第 143 回講演大会(2021 年 3 月 4～5 日、山梨／オンライン)
「イオン液体の鉄基板に対する吸着特性と潤滑効果」
○金子恒太郎、赤松允顕、酒井健一、酒井秀樹
ポスター発表
- ② トライボロジー会議 2021 春 東京(2021 年 5 月 24～26 日、東京／オンライン)
「親水性イオン液体の酸化鉄基板への吸着挙動と形成された吸着膜の潤滑性能」
○金子恒太郎、矢下亜紀良、赤松允顕、酒井健一、酒井秀樹
口頭発表

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始熱心なご指導とご鞭撻を賜りました、東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻 酒井秀樹教授、酒井健一准教授、赤松允顕助教に深く感謝申し上げます。

さらに学部生としてたくさんの実験にご協力いただき、多くの新しい知見を見出してくださいました石川彰紘氏、中里亜紀氏、終始温かな激励とご配慮を賜りました柴田真奈美氏、その他酒井・酒井研究室の皆様にも心より御礼申し上げます。

本論文の審査に際し、非常に有益なご指導、ご鞭撻を賜りました東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻 有光晃二教授、東京理科大学大学院理工学研究科機械工学専攻 野口昭治教授、東京理科大学大学院理工学研究科応用生物科学専攻 倉持幸司教授、東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻 中山泰生准教授に深く感謝申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、たくさんのお助言、御支援を賜りましたミヨシ油脂株式会社 河合功治技術統括兼第二技術部長、高松雄一郎係長、金子信裕研究員、矢下亜紀良研究員、その他研究員の皆様に甚大なる感謝の意を表します。

最後に、本論文をまとめるにあたり、終始支えてくれた家族に心から感謝の意を表します。

2022年3月

金子 恒太郎