

層状金属チオラートの劈開メカニズムの解明と 固体潤滑特性の高機能化

名古屋工業大学 大学院工学研究科工学専攻

江口 裕

1. はじめに

機械製品の燃費や寿命を向上させるためには、摺動部で発生する摩擦や摩耗を低減させることが重要である。そのため、摺動部には様々な潤滑剤が利用されているが、中でも固体潤滑剤は、潤滑油の使用が困難な高温や高荷重、高真空などの過酷な条件でも潤滑性を示すことから広く用いられている。代表的な固体潤滑剤としては、グラファイトや二硫化モリブデン (MoS_2) などの層状物質が知られている。これらの物質はシート状の構造が弱い相互作用によって積層した結晶構造を有し、せん断応力によって層状結晶の劈開が容易に生じるため固体潤滑性を示す。しかしながら、これらの多くは自然鉱物からトップダウン的に調製されており、精密な構造設計による潤滑特性の制御は困難である。

そこで、筆者らはボトムアップ的に構造構築が可能な2次元配位高分子が、既存材料と相補的な固体潤滑剤として有用であると考えて検討を行ってきた^{1,2}。特に、配位子の選択によって精密な層構造の設計が可能な層状金属チオラートは、固体潤滑性を分子設計に基づき制御できると期待される(図1)。これまでに、直鎖アルカンチオールを配位子とする層状銀チオラート (AgSR) が MoS_2 やフッ素樹脂と比べても優れた固体潤滑性を示すことを明らかにした。また、パラ置換チオフェノール誘導体を配位子とする層状 AgSR の固体潤滑性が、導入した官能基間の相互作用に大きく依存することを報告してきた。

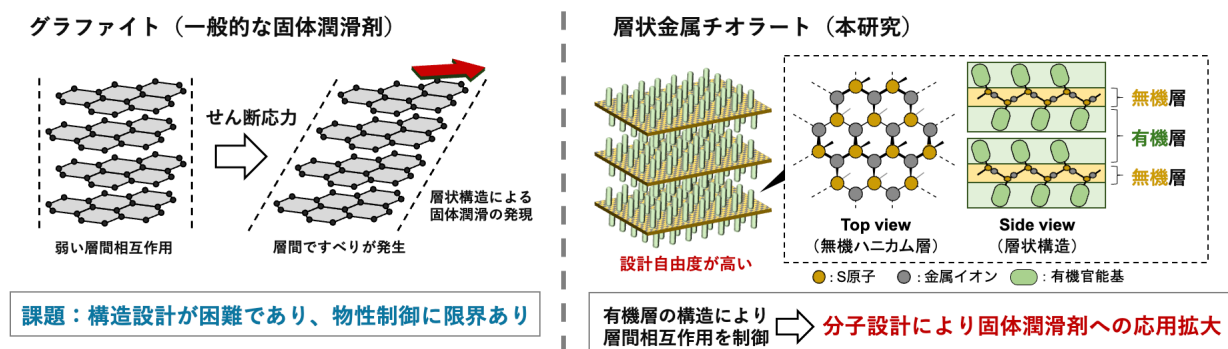


図1 一般的な層状固体潤滑剤と層状金属チオラートの比較

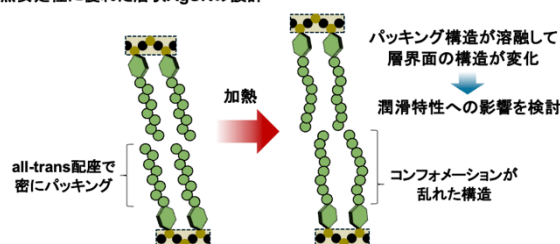
以上のように、固体潤滑剤としての層状 AgSR の興味深い特性が明らかになりつつあるが、一方で材料開発を進める上で未解明な点も多い。例えば、温度変化によって生じる有機置換基の相互作用変化の影響は、社会実装を想定した際に重要な問題である。また、空気中の水分はグラファイトの潤滑において重要な役割を果たしているが、層状 AgSR と水分子の相互作用については未解明である。そこで本研究では、これらの環境要素が層状 AgSR の構造や固体潤滑特性に与える影響を明らかにし、材料特性を自在に制御するための分子設計指針の獲得を目指し検討を行った。

2. 層状 AgSR の固体潤滑性に及ぼす温度の影響

2.1 側鎖のパッキング状態の温度変化と固体潤滑性

筆者らはこれまでに、直鎖アルキル基を有する層状 AgSR が優れた固体潤滑性を示すことを報告してきた。これは、層状 AgSR の有機層内においてアルキル鎖が密にパッキングし、対向するアルキル基との間での相互貫入をしていない層構造を形成するためと考えられる。一方で、アルキル基を有する層状 AgSR は、配位子が形成するパッキング構造の熔融などに由来した熱相転移を起こすことが知られている。相転移に伴うアルキル基のコンフォメーション変化が層状 AgSR の固体潤滑性に与える影響は、材料としての利用可能温度域に影響することに加え、潤滑メカニズムへの理解を深めるためにも重要である。しかし、直鎖アルカンチオールを配位子に有する従来の層状 AgSR は、アルキル基のコンフォメーション変化に続きカラムナー液晶相への転移が生じるため、層状構造を保ったままの物性測定は検討されていない。そこで、今回新たに熱安定性の高い層状 AgSR として *p*-アルコキシチオフェノラートを設計し、層構造の温度変化と固体潤滑性について検討した。

熱安定性に優れた層状AgSRの設計



層状AgSAr-OC10の合成

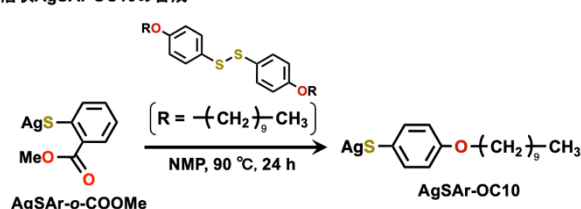


図2 熱安定性に優れた層状 AgSR の設計と合成

パラ位にドデシロキシ基を有する銀チオフェノラート (AgSAr-OC10) は、銀チオサリチラート (AgSAr-o-COOMe) の配位子交換反応によって合成した。AgSAr-OC10 の熱特性を DSC によって評価したところ、145 °C 付近に吸熱ピークが観測され、結晶状態が大きく変化していることが示唆された。そこで、温度可変粉末 X 線回折 (PXRD) 分析により層構造の変化を評価したところ、層構造自体は保持しつつも、相関距離が 38.1 Å から 38.7 Å へとわずかに増加することが明らかとなった (図3)。また、温度可変 FT-IR において 2920 cm^{-1} 付近の CH_2 変角振動に由来するピークの温度変化を評価した結果、アルキル基の配座が all-trans 配座に近い規則的なパッキング構造から、gauche 配座を含む秩序性の低い状態へと転移していることが明らかとなった。

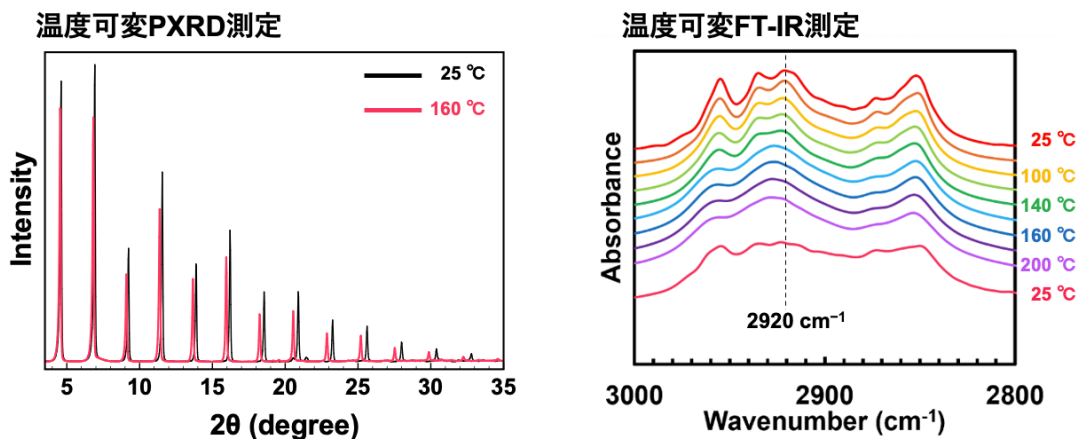


図3 AgSAr-OC10 の温度可変 PXRD パターンおよび温度可変 FT-IR スペクトル

そこで、温度変化に伴う固体潤滑特性の変化を評価するため、加熱ステージ上での ball-on-plate 摩擦試験を行った。AgSAr-OC10 の粉体試料を担持させたセルロースろ紙に対し、鋼球(直径 0.48 mm)を荷重 5 N で往復摺動させた際の摩擦係数を種々の温度条件で測定した(図4)。その結果、25℃から 160 ℃までの温度範囲において大きな摩擦係数の変化は認められず、いずれの温度条件でもその値は 0.1 程度と高い潤滑性を示した。すなわち、アルキル基の熔融に伴うコンフォメーション規則性の低下は、固体潤滑性にほとんど影響しないことが示された。AgSAr-OC10 の有機層界面における相互貫入の状態がコンフォメーションに大きく依存せず、高温域においても劈開が生じやすい状態であったためと考えられる。これらの結果は、AgSAr-OC10 が広い温度範囲で利用可能な固体潤滑剤となる可能性を示している。

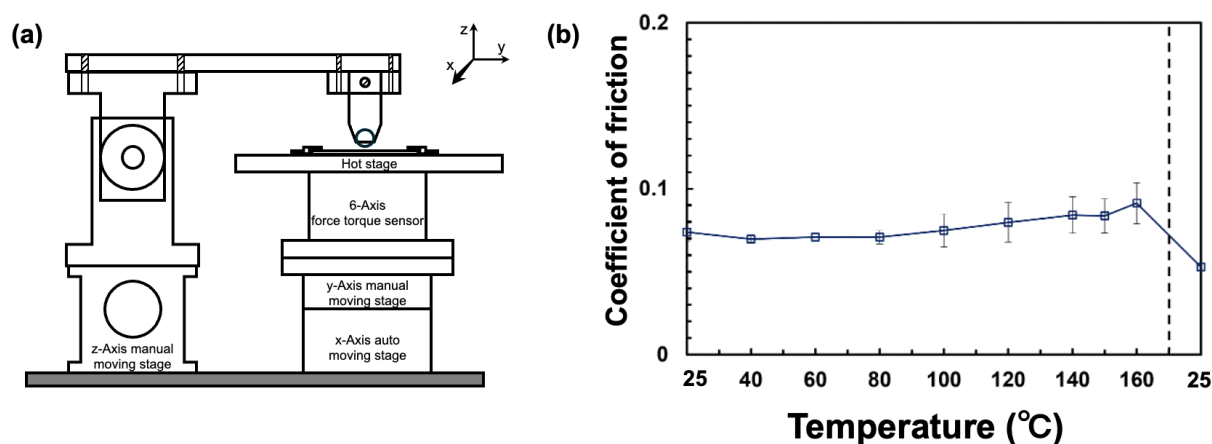


図4 (a) 摩擦試験機の模式図、および(b) AgSAr-OC10 の固体潤滑性の温度依存性

2. 2 層間相互作用の温度変化と潤滑性

筆者らはこれまでに、パラ位に様々な官能基を導入した層状銀チオフェノラートの固体潤滑性を系統的に評価することで、構造と固体潤滑性の相関を検討してきた。その結果、層状 AgSR の固体潤滑性は有機層の層界面に生じる相互作用の大きさに強く依存し、特に水素結合などの強い相互作用を形成できる官能基を有する場合、固体潤滑性が大きく低下することを見出した。一方で、水素結合の強さは温度によって変化し、高温時にその寄与は小さくなると予想される。そこで、温度応答性を有する固体潤滑剤の開発を指向し、パラ位にカルボキシル基を有する層状銀チオフェノレート(AgSAr-COOH、図5)の固体潤滑特性の温度依存性を評価した。

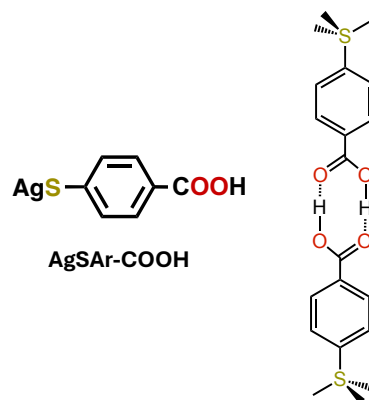


図5 AgSAr-COOH の構造

はじめに、温度可変 FT-IR によって AgSAr-COOH の水素結合の状態の評価を試みた。25 ℃から 140 ℃までの温度範囲で測定を行った結果、カルボン酸の二量体形成に特徴的な幅広い吸収体(3300–2500 cm^{-1})で温度変化に伴う吸光度変化が認められた(図6a)。この吸光度変化は可逆的であり、水素結合の強さを反映したピークシフトに由来することが示唆された。次に、加熱ステージ上での摩擦試験により固体潤滑特性の温度依存性を評価し、水素結合の強さとの相関を検討した。室温における AgSAr-COOH の固体潤滑性を前項と同じ方法で測定したところ、摩擦係

数の値は 0.65 程度となった。そこで、温度変化に伴う摩擦係数の変化率を 3200 cm^{-1} での吸光度の変化率と比較したところ、二つの数値変化には強い相関が見られた(図6b)。これらの結果は、相関に作用する水素結合の強さが固体潤滑性に影響していることを示しており、温度応答性を有する固体潤滑剤の開発に向けた有用な知見である。

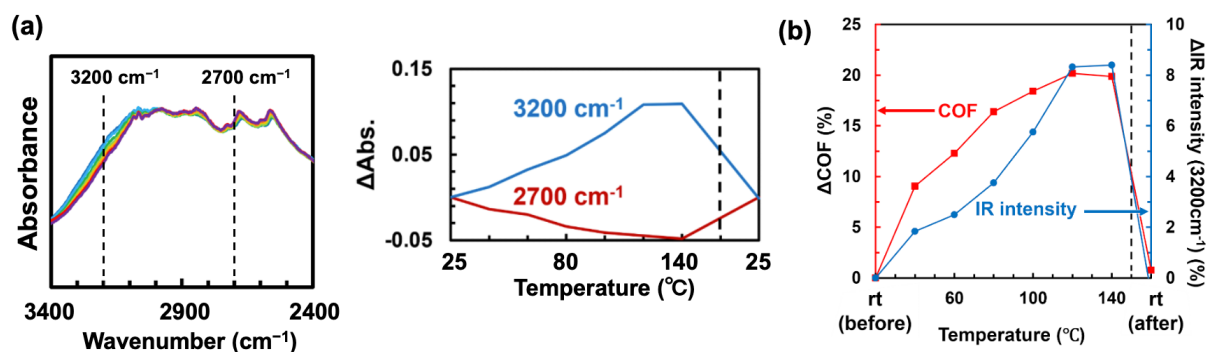


図6 (a) AgSAr-COOH の温度可変 FT-IR スペクトルおよび (b)温度変化に伴う摩擦係数と水素結合に由来する吸光度の変化率の相関

3. 親水的な置換基を有する層状 AgSR の吸湿特性

湿度の高い日本において、材料が吸湿することによる性能の変化は材料設計上の障害となりうる。そこで、層状 AgSR の吸湿についても検討するため、親水性を有する置換基を導入した AgSR を用いて検討を行った。

親水性置換基としてはオリゴエチレンオキシド鎖を有する AgSR (AgSAr-C5O2) を設計し、AgSAr-*o*-COOMe の配位子交換反応によって合成した(図7)。AgSAr-C5O2 の構造を PXRD で評価した結果、他の層状 AgSR と同様に規則性の高い層構造を形成していることが明らかとなった。そこで、飽和 KNO_3 水溶液により相対湿度を約 94%に制御した密閉容器中に AgSAr-C5O2 粉末を静置させ、吸湿による質量変化を計測した。その結果、親水性の高いオリゴエチレンオキシド鎖を有するにもかかわらず、7日間の間に質量変化は認められなかった。一般的に、オリゴエチレンオキシド鎖は親水性が高く、吸湿性を示す化合物も多く知られている。しかしながら、AgSAr-C5O2 では層状結晶内でオリゴエチレンオキシド鎖が密にパッキングした結晶構造を形成し、水分子が内部へ侵入できなかったと考えられる。このことから、親水基を導入した場合においても耐湿性の高い材料を設計できる可能性が示され、高湿度環境でも安定して機能する固体潤滑剤につながると期待される。高湿度環境における層状 AgSR の構造変化や固体潤滑性との相関については、今後詳細に検討する予定である。

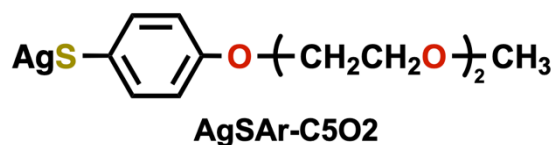


図7 AgSAr-C5O2 の構造

9. まとめ

本研究では、新たな固体潤滑剤として期待される層状 AgSR について、温度や湿度がその構造や潤滑特性に与える影響を検討した。その結果、有機置換基の選択により温度応答性を制御でき

ることが明らかとなった。また、親水的な置換基を有する場合においても、吸湿性が低く、特性変化の少ない材料が得られる可能性が示された。これらの知見をもとに、今後は用途に合わせた高機能な固体潤滑剤の開発につながることを期待される。

謝辞

本研究は(公益財団法人)天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。本助成により多くの科学的知見を得ることができ、研究環境の充実や実験を担当した学生の指導にも役立てることができました。手厚いご支援に心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) H. Eguchi, S. Kato, S. Maegawa, F. Itoigawa, K. Nagata, “Solid-Lubrication Properties of Copper Benzene-1,4-Dicarboxylate, a Metal–Organic Framework with a Two-Dimensional Layered Crystal Structure” *RSC Appl. Interfaces* **2025**, 2, 451–459.
- 2) R. Muramatsu, H. Eguchi, K. Nagata, “Organic–Inorganic Hybrid Solid Lubricants Based on 2D Silver Thiolate Coordination Polymers Featuring Precise Interlayers” *Langmuir* **2025**, 41, 27746–27755.