

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：51501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820034

研究課題名(和文)イオン液体と多孔性シリカ膜の複合による超低摩擦系の創製と制御

研究課題名(英文)Fabrication and control of low frictional system combining ionic liquids and porous silica film

研究代表者

荒船 博之(Arafune, Hiroyuki)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90707811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は高い熱安定性と不揮発性を示すイオン液体における潤滑特性およびその能動制御について検討した。SiO₂界面における潤滑特性を検証したところ、ハロゲンフリーのメチルホスホネート塩においてトリフルオロスルホニルイミド塩と同等の潤滑特性が得られた。また、イオン液体保持相としてイオン液体ポリマーpolyDEMM-TFSIおよびPMMAを骨格とするイオン液体型ダブルネットワークゲル(DNイオンゲル)を開発した。得られたDNイオンゲルは高い圧縮強度(30MPa)と熱安定性(5%重量減少温度：320℃)を示した。また温度増大に伴う摩擦係数の低減が確認され、潤滑特性の能動制御について指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, lubrication properties of ionic liquids possessing high thermal stability and negligible volatility were examined. Lubrication properties of halogen-free ionic liquid, 3-ethyl-1-methylimidazolium methylphosphonate (EMIm-MePhos) at SiO₂/SiO₂ interfaces showed low friction compared to trifluorosulfonylimide salt with same cation. An ionic liquid-type double network ion gel (DN ion gel) composed of an ionic liquid polymer polyDEMM-TFSI and polymethylmethacrylate was fabricated to examine the active control of lubrication properties. Obtained DN ion gel showed high compression strength (30 MPa) and thermal stability (5% weight loss temperature:320 degreesC). Sliding speed dependence of friction coefficient (stribeck curve) of DN ion gel slightly shifted to lower value as temperature increased. Such behavior was supposed to be due to the decrease of polymer adsorption on counter face, which was expected to be utilized for active lubrication control.

研究分野：分析化学、トライボロジー、高分子化学

キーワード：イオン液体 多孔質材料 イオンゲル

1. 研究開始当初の背景

1997年の京都議定書策定を背景とした消費型社会から循環型社会への移行が求められる中、資源に乏しい日本においては高効率かつ長寿命なプロセスの開発は早急の課題である。このようなプロセス開発において、表面と接触面に関する科学と技術を包括的に扱うトライボロジー分野は、機械機器の性能劣化の75%を占める表面・接触面の劣化改善に寄与するものと考えられ、その効果は先進工業国においてGDPの1.0-1.4%に相当する(Minami, *Molecules* 2009)と算出されている。これまでポリマーブラシ(Kleinら, *Nature* 2003ほか)をはじめとする材料において超低摩擦界面($\mu < 0.001$)の達成が報告されているものの、これらの材料は大規模合成が困難であり、また低摩擦特性を付与できる材料が制限されているため、より汎用的な低摩擦界面の創製法が求められる。これら固体潤滑剤に比べ、液体潤滑剤による流体潤滑は高付加容量、高摩耗耐性、低摩擦といった利点を有するが、潤滑油の熱安定性の低さと蒸発による潤滑層の喪失が欠点となる。従来の潤滑油に比べ、常温で液体塩として存在するイオン液体は熱および酸化に対する高い安定性、不揮発性といった特徴を有することから、極限条件下(宇宙空間など)や極微量(マイクロ、ナノ流路など)での反応溶媒や潤滑剤として有効である(Bermudezら, *Molecules* 2009)。

2. 研究の目的

従来用いられているイオン液体の潤滑剤応用の課題として①流動的なイオン液体の長期安定的な摩擦界面への保持や②摩擦界面における化学反応により生成されるハロゲン化水素の抑制が挙げられる。また、③潤滑特性の能動制御は未だ発展途上の分野である。本研究ではイオン液体の保持相として高い吸着容量と熱安定性を有するメソポーラスシリカ膜を適用し、シリカ表面におけるイオン液体の潤滑特性について検証を行う。ここで、摩擦界面におけるハロゲン化水素の抑制にあたり、アニオン種の選択によるトライボ化学反応の抑制の効果について検証する。また、潤滑特性の能動制御の検討にあたり、イオン液体を内包するポリマーゲルの創製と潤滑特性評価についても検討を行う。

3. 研究の方法

多孔質SiO₂層の形成にあたり、鑄型界面活性剤Pluronic F127を含むエタノール溶液を調製した。Pluronic F127(1.38g)、MilliQ水(6.07g)、エタノール(26.49g)および1MHCl(0.30g)を混合した後、室温で30分間攪拌した。続いてシリカ源としてテトラエチルオルトケイ酸(TEOS)3.2mlを滴下し、これを室温で1時間攪拌した。得られた溶液を600rpmでスライドガラス上にスピコートし、これを30℃で1晩静置した後、500℃で4時間焼成したものを(SBA-16基板)を多孔質SiO₂層として用いた。

表面粗さの効果について検証するため、SBA-16基板と平滑Si基板について潤滑特性の比較を行った。また、吹きガラスの要領で平滑ガラスディスクを作製した。イオン液体中のアニオンが有するハロゲンの効果について検証するため、同一カチオンを有するハロゲン含有イオン液体およびハロゲンフリーイオン液体について潤滑特性の比較を行った。得られたサンプルの潤滑特性評価については各サンプル表面にイオン液体を滴下し、復摺動型の摩擦試験機トライボギア type-38(新東科学)による摩擦力測定から評価した。イオン液体としては以下の4種を適用し、潤滑特性評価を行った。

Table 1 各イオン液体の構造

カチオン	アニオン	名称
		DEME-BF4
		DEME-TFSI
		EMIm-TFSI
		EMIm-MePhos

並行してイオン液体の保持相としてポリマーゲルの開発を行った。イオン液体の保持相として機能する潤滑ゲルの開発においては、ゲルを構成する骨格ポリマーに①高い機械的強度と②熱安定性および③イオン液体に対する相溶性が求められる。そこで本研究では比較的高い熱安定性と低粘度を有するDEME-TFSIをベースとして、これを誘導退化して得られるイオン液体ポリマー poly-*N,N*-diethyl-*N*-(2-methacryloyloylethyl)-*N*-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(PDEMMTFSI)および、比較的高い熱安定性とDEME-TFSIに対して相溶性を示す polymethylmethacrylate(PMMA)を骨格ポリマーに適用した。これらをダブルネットワークゲルとして構築することにより、高強度かつ熱安定性を有するダブルネットワークイオンゲル(DNイオンゲル)の開発を行った。

合成においては逐次的ラジカル重合反応を行うことで1stネットワークとしてPDEMMTFSI、2ndネットワークとしてPMMA、溶媒としてDEME-TFSIを内包するDNイオンゲルを作製した。得られたDNイオンゲルの強度および熱安定性については圧縮試験および熱重量測定によって評価した。また、潤滑特性の能動制御にあたり、トライボギア type-38による加熱下での摩擦力測定を行った。

4. 研究成果

4-1 多孔質 SiO₂ および平滑 SiO₂ におけるイオン液体の潤滑特性

SiO₂ 多孔質化の効果について検証するため対向面にガラス球、潤滑剤に DEME-BF₄ を適用し、荷重 0.196N において潤滑特性評価を行った。(Fig.1)。多孔質 SiO₂ 層である SBA16 基板においてはすべり速度減少に伴い摩擦係数が増大する混合潤滑の傾向を示した。一方、平滑 SiO₂ においては SBA16 基板に比べ全体的に摩擦係数が低減する結果となった。本系のような微小細孔(ca.7nm)においては従来のテクスチャリングによる流体動圧効果は薄く、多孔質化に伴う表面粗さの増大によるものと考えられる。

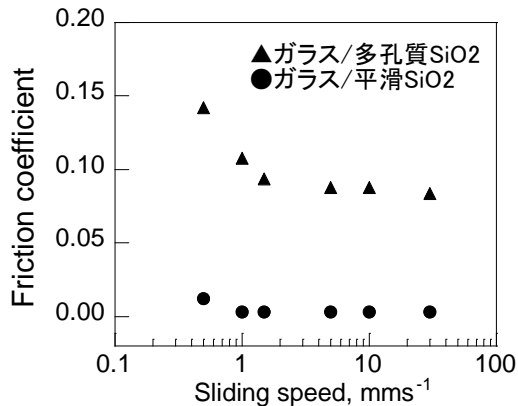


Fig.1 ガラス/多孔質 SiO₂ およびガラス/平滑 SiO₂ における DEME-BF₄ の潤滑特性

4-2 平滑 SiO₂ 間におけるハロゲンフリーイオン液体の潤滑特性

ハロゲンが含まれるイオン液体は金属界面において低摩擦トライボフィルムを系制する一方、ハロゲン化水素による腐食をもたらす事が課題となっている。そこで平滑ガラス/平滑 SiO₂ 界面における潤滑特性について代表的なイミダゾリウム系イオン液体としてフッ素含有イオン液体の EMIm-TFSI および EMIm-MePhos について荷重 0.98N における摩擦係数のすべり速度依存性からハロゲン有無の効果について検証した(Fig.2)

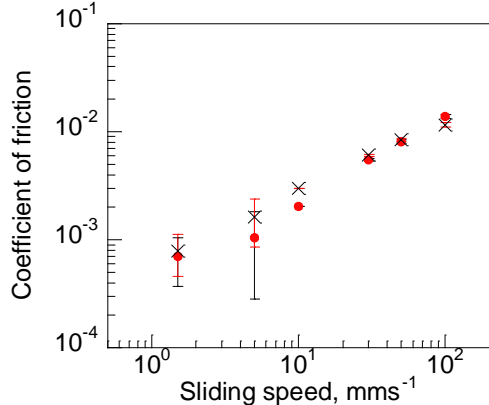


Fig.2 平滑 SiO₂/平滑 SiO₂ 界面における EMIm-TFSI(●), EMIm-MePhos(×) の潤滑特性

その結果、EMIm-MePhos を用いた場合において、同一カチオンを有する EMIm-TFSI と同程度を示す結果となった。ハロゲンフリーイオン液体である EMIm-MePhos は材料表面における腐食の由来となるハロゲン化金属やハロゲン化フッ素を生じないことから、安定な潤滑面を提供するイオン液体として期待できる。

4-3 イオン液体含有高強度ゲルの開発とその潤滑特性

ポリマー表面におけるポリマー鎖の吸着寿命 τ_b および再吸着寿命 τ_r はそれぞれ次式で表せる(Kurokawa ら、Langmuir 2005)。

$$\tau_b = \tau_r \exp[(F_{ads} - F_{el})/T] \quad (1)$$

$$\tau_r \sim \eta R_f^3 / T \quad (2)$$

一方、ポリマー界面における弾性変形による摩擦力 f_{el} は τ_b に比例することが知られている。したがって上式(1)、(2)から $f_{el} \propto \exp[1/T] / T$ となり摩擦力は温度増大に対して単調減少することが予測され、ポリマーゲル系における潤滑特性の温度制御が期待できる。しかしながら、従来のゲルでは内包する溶媒の蒸発により、高温下での潤滑利用は困難であった。そこで難揮発性のイオン液体を内包したイオンゲルを作製し、潤滑特性の温度制御を検討した。

DN イオンゲルについて圧縮速度 10%strain/min により得た Stress-strain 曲線を示す(Fig.3)。得られた DN イオンゲルの圧縮破断強度は 30MPa であり、構成ポリマーから作製したシングルネットワークゲルの圧縮強度(PDEMMTFSI: 1MPa, PMMA:3MPa)に比べて 1桁大きい値を示した。これまでに報告された高強度イオンゲルである tetra-PEG イオンゲル(20MPa ;Fujii ら、Soft Matter 2012)やアミノ酸系イオン液体を内包した DN ゲル(>25MPa ; Moghadam ら、Chem. Commun., 2015)と比べ、本系は同等以上の圧縮強度を有することが明らかとなった。

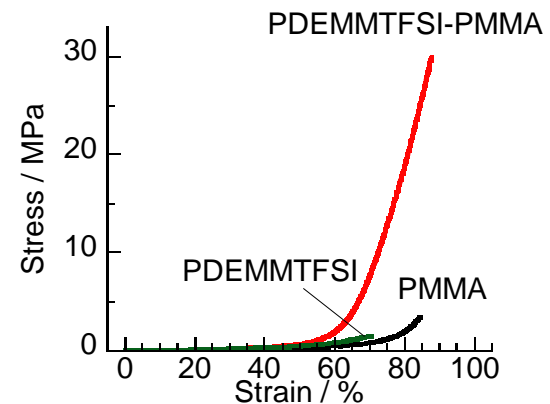


Fig.3 各ポリマーゲルにおける圧縮破断試験結果

また、熱重量分析の結果から本系の 5%重量減少温度が 320°C であり、一般的な潤滑油で

あるポリ α オレフィンの227°Cに比べ100°C近く高い値であった。この結果は、DN イオンゲルが耐熱性の高い潤滑ゲルとして活用可能であることを示している。そこで潤滑特性のすべり速度依存性について検証した。25°Cから50°C、80°Cへの温度増大に伴いストライベック曲線がシフトし、また最小摩擦係数が減少していく様子が観測された(Fig.4a)。この結果は温度増大に伴う界面の f_{el} の減少または内包するDEME-TFSIの粘度減少に起因するものと考えられる。

そこで各温度におけるDEME-TFSIの粘度測定から得られたプロットを補正したところ、1つのストライベック線図には収束せず、高温ほど摩擦係数が低い結果となった(Fig.4b)。このことから、得られた結果は温度増大に伴う f_{el} の減少に起因するものと考えられる。以上の結果から、高強度ポリマーゲルを利用したイオン液体潤滑の能動制御について指針が得られた。

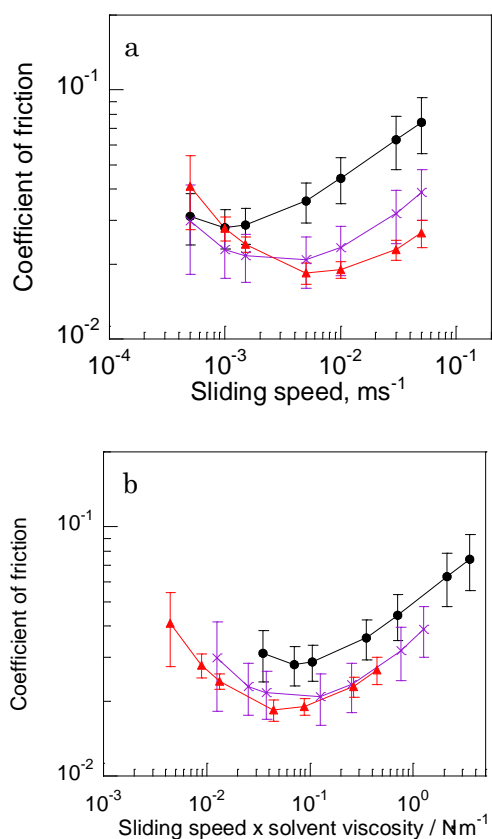


Fig.4 各温度におけるDN イオンゲルの粘度補正前(a)および補正後(b)の潤滑特性(●25°C, ×50°C, ▲80°C)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

(1) Hiroyuki Arafune, Saika Honma, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Miki Miura,

Hidemitsu Furukawa, Takaya Sato
Highly Robust and “Low Frictional Double-Network Ion Gel”

Adv. Mater. Interfaces, 5,1700074(2017)

DOI: 10.1002/admi.201700074

(2) Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Masaya Hino, Masashi Mizukami, and Kazue Kurihara, “Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements”

Langmuir, 31,13265(2015)

DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03354

(3) Kumkum Ahmed, Yosuke Watanabe, Tomoya Higashihara, Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Takaya Sat, Masato Makino, Masaru Kawakami, Hidemitsu Furukawa

“Investigation of mechanical properties and internal structure of novel ionic double-network gels and comparison with conventional hydrogels”

Microsyst. Technol, 1-8(2015)

DOI: 10.1007/s00542-015-2630-4

[学会発表] (計 5 件)

(1) 荒船博之、上條利夫、森永隆志、佐藤貴哉、

“ロバストな低摩擦系を指向したイオン液体型濃厚ポリマーブラシと平滑膜の複合”
2017/6/9 繊維学会年次大会、タワーホール船堀

(2) 荒船博之、本間彩夏、森永隆志、上條利夫、佐藤貴哉

“イオン液体を内包するダブルネットワークゲルの潤滑特性解析”
2016/9/21 繊維学会秋季大会、山形大学工学部、米沢、山形

(3) “ガラス表面間に閉じ込められたイオン液体のナノ-マクロ潤滑特性評価”
上條利夫、荒船博之、森永隆志、佐藤貴哉、日野正也、水上雅史、栗原和枝

2016/9/14 日本分析化学会第65年会、北海道大学、札幌、北海道

(4) “イオン液体を内包するダブルネットワークゲルの潤滑特性”

荒船博之、上條利夫、森永隆志、本間彩夏、佐藤貴哉、水上雅史、栗原和枝

2016/9/14 日本分析化学会第65年会、北海道大学、札幌、北海道

(5) “Lubrication properties of Double network ion gel”

Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Miki Miura, Takaya Sato, Symposium of Polymer Science Japan 65th annual meeting, 2016/5/25, 神戸国際会議場、兵庫

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称：特願 2015-019366 ダブルネットワークゲル-固体物ハイブリッド構造体，独立行政法人国立高等専門学校機構
発明者：森永隆志、佐藤貴哉、上條利夫、荒船博之、古川英光：
権利者：同上
種類：特許
番号：5892570
取得年月日：2016年3月
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒船 博之 (ARAFUNE, Hiroyuki)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科(化学
生物コース)・准教授
研究者番号：90707811