

〈一般研究課題〉 光重合を用いたポリマー粒子分散イオン液体の
トライボロジー評価

助成研究者 大同大学 柚谷 啓



光重合を用いたポリマー粒子分散イオン液体の トライボロジー評価

柚谷 啓
(大同大学)

Evaluation of Tribological Properties of Polymer Particles Dispersed Ionic Liquids via Photopolymerization

Kei Somaya
(Daido University)

Abstract :

In recent years, ionic liquids (ILs) have attracted considerable attention as excellent lubricants in high-vacuum environments, such as semiconductor manufacturing systems and space. ILs are room-temperature melting salt consisting of anions and cations and have non-volatility, high thermal stability, and high ion conductivity. In addition, the dispersion of various material particles into ILs can improve tribological properties and give new functions. However, dispersing particles into ILs with surfactants is troublesome because of the limited availability of suitable surfactants. Direct particle production by sputtering requires no surfactants but could cause damage to ILs with high voltage. In this study, we proposed a novel method for direct particle production in ILs by photopolymerization. The proposed method can simply produce organic nano-micro particles in ILs by radical polymerization using light irradiation to ILs mixed with monomer in advance. We selected *N,N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethane-sulfonyl) imide as dispersion medium ILs and tried to copolymerize two monomers (1, 6-Bis(acryloyloxy)-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluorohexane and 1H, 1H, 2H-Hepta-decafluoro-1-decene) by this method. Observing the ILs applying this method with an optics microscope, we found milky white polymer particles. Furthermore, 100nm-order particles were observed with Scanning Electron Microscope (SEM). In addition, we conducted the ball-on-disk tribological test and compared the tribological properties between ILs and ILs + polymer particles. As a result, we found that the proposed method's polymer particle dispersion into ILs can improve tribological properties.

1. はじめに

近年、半導体製造の真空プロセスや宇宙などの真空環境用潤滑剤として、イオン液体が注目されている。イオン液体はアニオンとカチオンから成る常温融解塩であり、従来の潤滑油と比較して極めて優れた難揮発性、熱安定性、イオン伝導性を有する。さらには一部のイオン液体はそのトライボロジー特性も優れたものを示している。イオン液体は比較的新しい液体であることから溶媒・分散媒としての性能はあまり明らかとはなっていないが、カーボンナノチューブや金属ナノ・マイクロ粒子を分散させることで物理特性の向上や磁性などの新しい特性の付与が可能であると報告^{1,2)}されており、イオン液体への粒子添加に注目が集まりつつある。

イオン液体に粒子を分散させる方法として「各イオン液体に適した表面修飾を行う方法²⁾」「イオン液体に直接スパッタリングする方法³⁾」が挙げられる。前者は界面活性剤などを用いて粒子表面を化学修飾させる必要があるが、多種多様なイオン液体に適した界面活性剤を開発するのは困難であり、後者はスパッタリングに伴う高い電圧によってイオン液体自体の構造を破壊し、分解してしまうことが問題となる。

そこで本研究ではイオン液体に直接モノマーを入れ、特定波長の光を照射することで光重合反応を起こし、ポリマー粒子をイオン液体中に直接合成する手法を提案する。本手法ではイオン液体中にポリマー粒子の元となるモノマーおよび重合反応開始剤を投入し、イオン液体に吸収されない波長の光を用いて共重合させるだけで簡易かつイオン液体へのダメージが少なくポリマー粒子分散イオン液体を製作できる。ここでは提案する手法により生成されるポリマー粒子の評価を行うとともに粒子分散イオン液体のトライボロジー性能評価も行うことで潤滑剤としての性能を明らかとすることを目的とする。

2. ポリマー粒子合成法

2.1 使用するイオン液体

本研究では分散媒のイオン液体として比較的高い熱安定性と低粘度を有するアンモニウム型イオン液体 N, N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium bis (trifluoromethane-sulfonyl) imide ([DEME][TFSI], 関東化学製) を選定した。表1に[DEME][TFSI]の物性及び構造を示す。

表1 使用するイオン液体の物性

Product name	N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) Ammonium bis(trifluoromethane-sulfonyl) imide
Molecular weight	426.4
Density	1.41 g/mL (at 24°C)
Viscosity	0.120 Pa·s (at 24°C)
Conductivity	0.262 S/m
Cation	Anion
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CF}_3-\text{S}-\text{N}^--\text{S}-\text{CF}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

2.2 使用するモノマーおよびポリマー粒子重合方法

2種類のモノマーA (1,6-Bis(acryloyloxy)-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorohexane, 東京化成工業株式会社), モノマーB (1H,1H,2H-Heptadecafluoro-1-decene, 東京化成工業株式会社) および光重合開始剤 (Omnirad 819, IGM Resins B.V.) によってラジカル共重合を起こさせポリマー粒子生成を試みた。図1に使用したモノマーの構造を、図2には重合後のポリマーの予想構造を示す。ラジカル共重合では開始剤によるラジカルによってモノマーの二重結合のうち反応性の低い結合が切断され、一方の電子とラジカルが結びつき安定する。他方の電子は新たなラジカルとなり、他のモノマーと連鎖的に反応を起こし、ラジカルが消失するまで鎖を成長させる。

図3に重合・分散プロセスの模式図を示す。重合前のモノマーと重合開始剤を混合(a)し、これをガラス容器中の[DEME][TFSI]に滴下(b)ののち物理攪拌と超音波攪拌(c)とで混合して分散させた。ここに青色LED光(470nm, 3W)を120s照射(d)することで重合反応を起こし、ポリマー粒子を生成した。モノマーAとBの割合それぞれ50wt%で混合し、光重合開始剤の分量は混合物全体の質量に対して2wt%とした。混合物は[DEME][TFSI] 2.0gに対して0.1gを滴下した。図3には製作したポリマー粒子分散イオン液体の外観も合わせて示す。

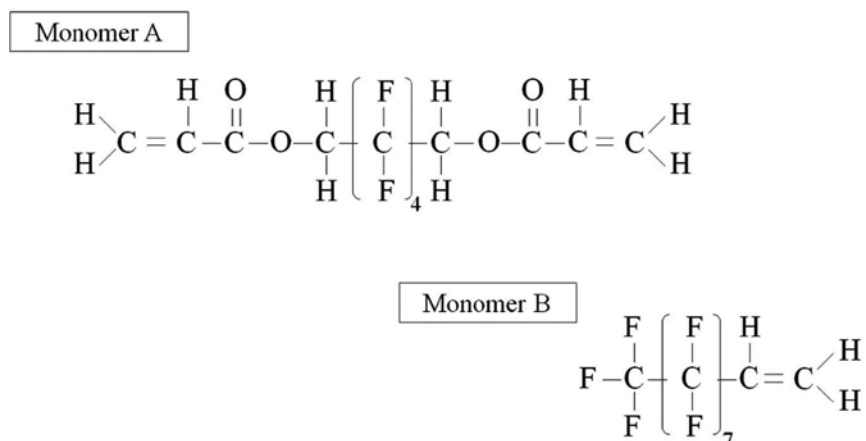


図1 本実験で使用するモノマーの構造式

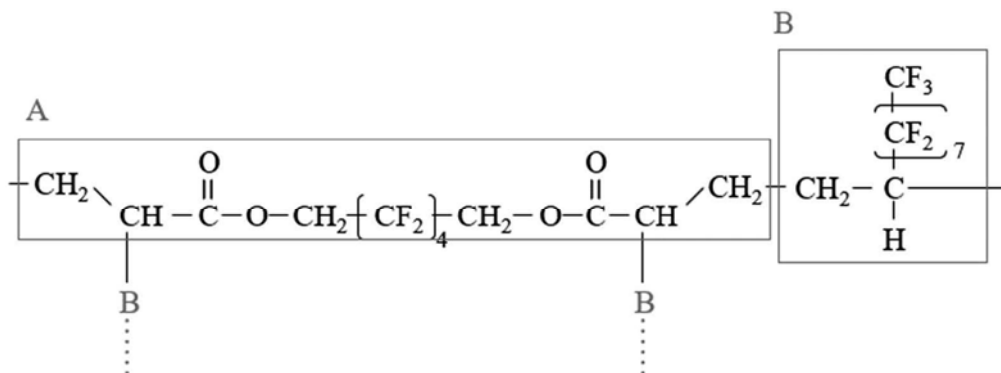


図2 光重合により生成されるポリマーの予想構造

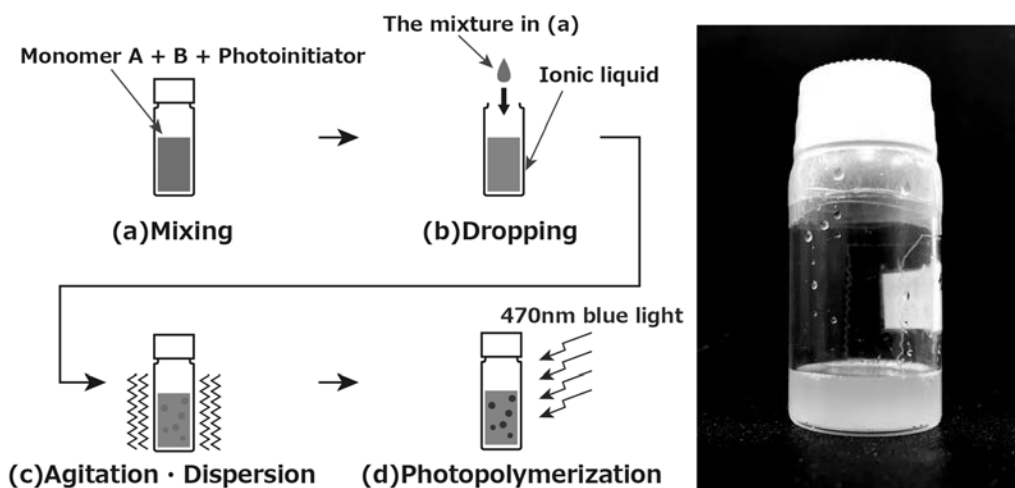
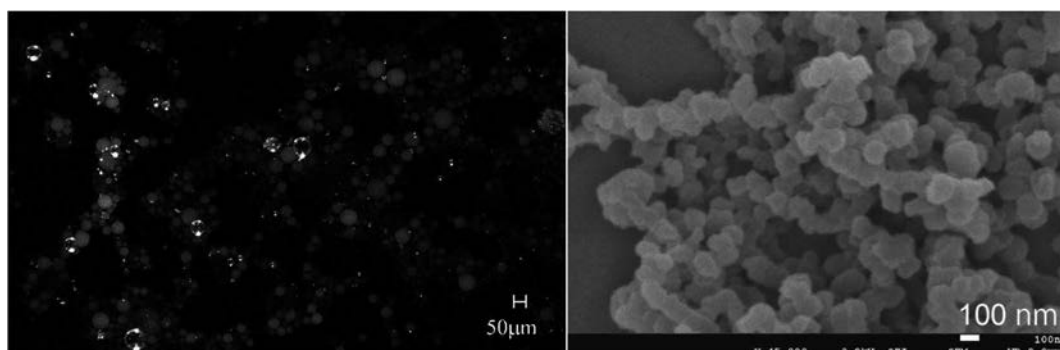


図3 光重合によるポリマー粒子分散イオン液体の製作手順および製作した分散イオン液体

3. 生成粒子の観察と分析

図4に本手法で得られたポリマー粒子画像を示す。図4(a)は光学顕微鏡(Hirox製RH-2000)により撮影した画像であり、図4(b)は走査型顕微鏡(SEM:日本電子製JSM-7500FA)によって撮影したものである。図4(a)を見ると数十 μm 程度の白色の真球状の粒子を確認することができる。真球状の粒子は溶媒内で攪拌している間に重合反応している場合に見られる特徴であり、乳白色であることからこの粒子はフッ素系結晶ポリマーの特徴を有しており、poly(1,1,2,2-tetrafluoroethylene)の構造をもつ予想構造の結晶ポリマーと考えられる。次に図4(b)を見ると、100nmオーダの粒子も確認でき、本手法によってナノ粒子が生成されていることが明らかである。



(a) Optic microscope image

(b) SEM image

図4 生成したポリマー粒子の観察画像

4. 摩擦摩耗試験方法および試験結果

4.1 摩擦摩耗試験方法

摩擦試験には往復動摩擦試験機(新東科学製, トライボギアTYPE:40)を用い、ボールオンディスクの形態で試験を行った。表2に試験条件を示す。ボール、ディスクともに材質はSUJ2を用いた。ボールはS ϕ 10mm(ツバキ・ナカシマ製), ディスクは ϕ 24mm \times t7.8mmの試験片(スタンダードテストピース製)を用いた。試料表面はアルミナを用いてバフ研磨を施し鏡面状態に仕上げ、試験前後にはアセトンを用いて試験片の超音波洗浄を行った。試験後に電子顕微鏡(日本電子製,

JSM-7800F)を用いてディスクの摩耗痕を観察し、さらに摺動面に対してフーリエ変換赤外分光法 (FTIR : JASCO製, FT/IR-470 Plus)による分析を行った。

表2 ボールオンディスク試験条件

Normal load	4.5 N
Stroke	10 mm
Sliding speed	3140 mm/min
Test time	30 minutes
Temperature	25 °C (Room temperature)
Lubricant	30 μ l

4.2 摩擦試験結果

図5に本研究で提案した手法によりポリマー分子を分散させた[DEME][TFSI]の摩擦係数の時間推移を示す。比較のため[DEME][TFSI]単体のデータも合わせて同図中に示す。はじめに[DEME][TFSI]の動摩擦係数を見ると試験開始直後は0.065付近であるが、50s経過するまでに大きく低下し0.058~0.060を推移している。次にポリマー粒子分散[DEME][TFSI]に注目すると試験開始直後に安定した値をとり、試験時間である300sの間緩やかに低下し続けた。試験開始時には0.062と[DEME][TFSI]単体よりも大きな値を示しているが、試験終了時には[DEME][TFSI]単体と比較して17%低い0.050にまで達している。これは試験が進行するにつれてポリマー粒子が物理的に砕かれ、その一部が試験片表面にポリマーに付着することで低摩擦のフッ素ポリマー膜が形成されたためと考える。

4.3 摩耗痕観察

図6に試験後の試料摺動面における光学顕微鏡画像を、図7にSEM画像示す。はじめに光学顕微鏡画像をみると、[DEME][TFSI]単体の場合には明確な摺動痕が観察できる。また、ポリマー粒子分散[DEME][TFSI]ではかすかな摺動痕が見られるが、表面の状態は摺動前とほとんど変化がない。次に図7をみると、双方とも孔とみられる黒い領域が確認でき、その形状は[DEME][TFSI]単体の場合では皺状であり、ポリマー粒子分散[DEME][TFSI]においてはおおよそ円形をしている。この領域は摺動部以外では観察できないことから、試験片金属に含まれる炭化物などが摺動により欠落した痕であり、前者は欠落孔付近が摺動により変形・圧潰したものと推測する。後者は表面にフッ素ポリマーの膜が形成されることで試験片表面が保護され、欠落孔がほとんど変形せずに残っているものと考えられる。

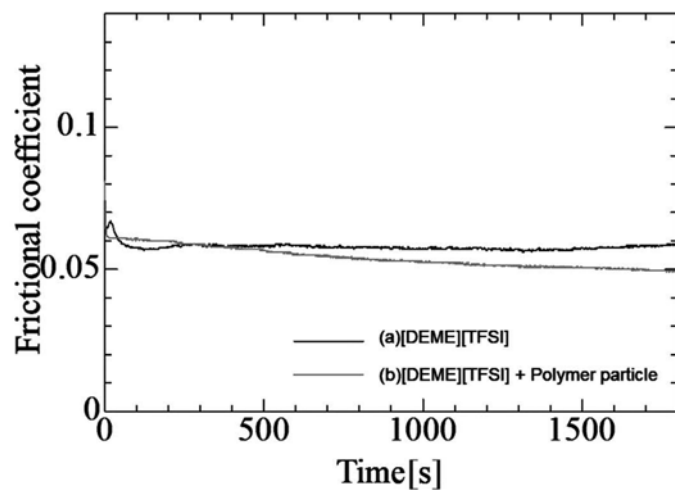


図5 ポリマー粒子の有無による摩擦特性の比較

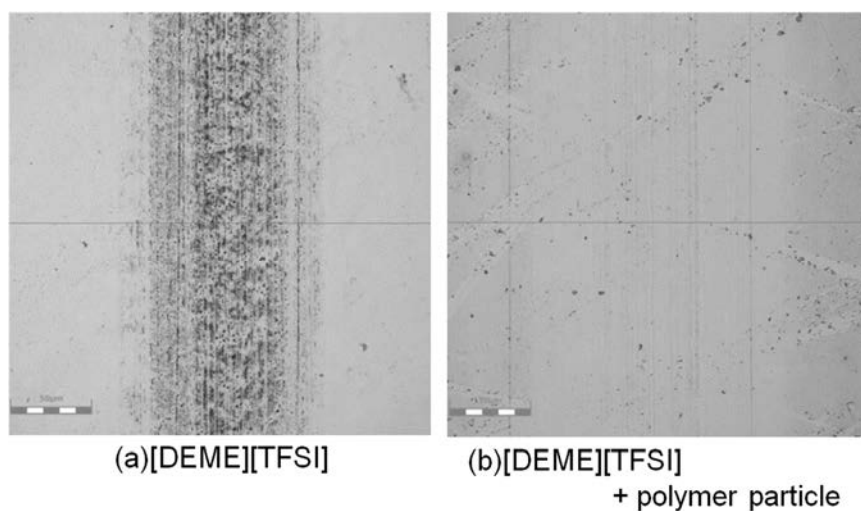


図6 ボールオンディスク試験後における摩耗痕光学画像

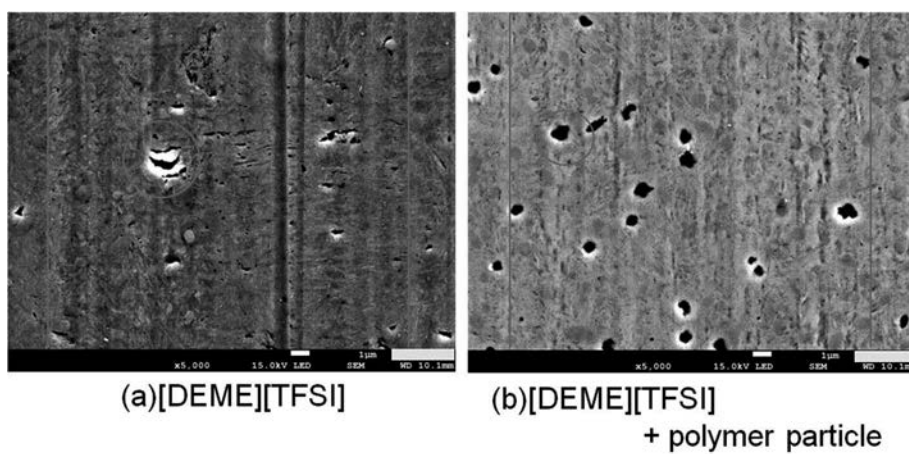


図7 ボールオンディスク試験後における摩耗痕SEM画像

4.4 FTIR分析

図8に試験後の摺動面のフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) による分析結果を示す。確認すると、両者とも1362, 1500~1600, 2400 cm^{-1} 付近にピークを有しており、これらは[DEME][TFSI]由来のものであると考えられる。また、ポリマー粒子分散[DEME][TFSI]の摺動面では1374, 1457, 1750, 2976 cm^{-1} のピークが目立つ。これらは生成されたフッ素系ポリマー粒子による保護膜によるものと推測できる。現在、生成粒子自体のIRスペクトルを確認中であり、今後粒子のスペクトルと比較を行うことで生成されたフッ素系ポリマーが摺動面に膜として残存していることを明らかとしていきたい。

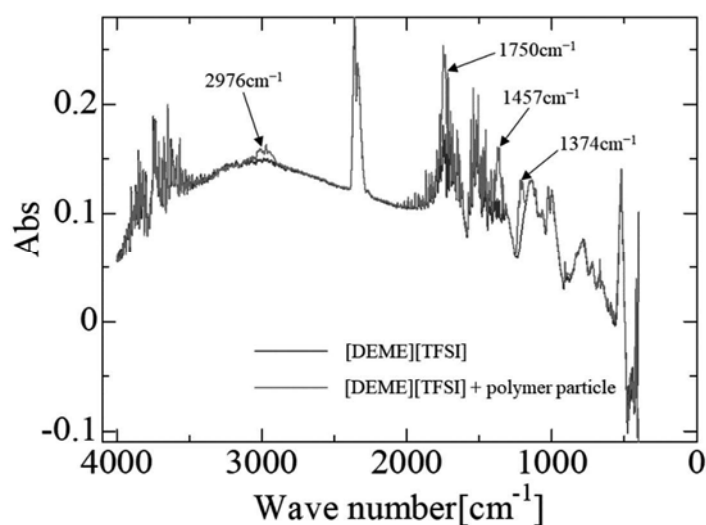


図8 試験前後の摺動面におけるFTIRスペクトル

5. おわりに

本研究ではイオン液体に直接モノマーを入れ、ポリマー粒子をイオン液体中に直接合成する手法を提案し、生成されるポリマー粒子の評価を行うとともに粒子分散イオン液体のトライボロジー性能評価を行った。その結果以下の結論を得た。

- (1) 提案する手法を用いることで、イオン液体中に直接ポリマー粒子を合成することが可能であり、直径100nm~50 μm までの粒子の生成が確認できた。
- (2) 本手法を用いたフッ素系ポリマー粒子分散イオン液体は摩擦係数を低減させ、摺動面の摩擦を抑制する。これはフッ素系ポリマー粒子が摺動面に付着し、低摩擦のフッ素系ポリマーの膜が形成するためと考える。

参考文献

- 1) Wang, B. et al.: Rheological and Tribological Properties of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 8749.
- 2) Okabe, T. et al.: Development and performance of a magnetic ionic liquid for use in vacuum-compatible non-contact seals, *Precis. Eng.*, 47 (2016) 97.
- 3) Torimoto, T. et al.: Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 243117.