

# 自己組織化膜による刃物の表面改質技術の開発 (第1報)

大川 香織、細野 幸太、大津 崇

## Development of surface modification for cutlery by self-assembled monolayer (I)

Kaori Okawa, Kouta Hosono and Takashi Otsu

金属製品表面への強固な有機皮膜形成による撥油・撥水性の発現をめざし、金-硫黄結合を利用して、フルオロアルキル基を有するアルカンチオールを用いて金めっき表面への自己組織化膜の形成を検討した。

### 1. はじめに

金属製品の撥油性・撥水性は、表面に表面自由エネルギーの低い物質をコーティングすることで発現している。表面自由エネルギーの小さい物質として、飽和フルオロアルキル基を有するフッ素系有機化合物がもっとも適している。現在、金属上への有機皮膜の形成には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を中心とした、フッ素系ポリマーが用いられており、フッ素系ポリマー粒子懸濁液を表面に塗布した後、焼き付けて皮膜化しているため、密着性が弱く、被削物との抵抗が大きい製品、例えば刃物では皮膜がはがれやすい問題がある。また、膜厚を薄くすることができないため、形状が変わると性能に影響を及ぼす製品への処理には向かない。さらに、県内刃物業界は、低価格な外国製品の台頭により差別化に迫られており、刃物表面への機能性有機皮膜の形成技術の開発が強く望まれている。

これまでに当所において、大気圧プラズマジェット処理により、メスの側面に  $\text{CF}_3$  皮膜を形成し、撥水・撥油性を付与することに成功した<sup>1)</sup>。大気圧プラズマジェットは簡単な装置を用いて皮膜形成を行え、ピンホールフリーであることが利点だが、膜厚調整が容易でなく、ジェットであることから形成膜の形状が円形に限られ、膜中央が厚くなってしまふ。また、成膜できる製品はほぼ平板に限定される。

金属表面へ有機分子を直接合成することは困難だが、貴金属表面には、ある特定の有機化合物が化学吸着し、ち密な有機皮膜を形成することが知られている<sup>2,3)</sup>。これらの有機皮膜は自発的かつ規則的に集積されることから自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer、以下 SAM と略) と呼ばれ、基材表面と強固な化学結合により固定化される。SAM はナノオーダーの膜厚調整が可能であり、被覆対象物の立体形状に影響を与えないため、形状が性能に影響を及ぼす製品への処理に最適である。また、金属製品の多くは、貴金属めっきを施せることから、これらを組み合わせることにより、金属表面への撥油性・撥水性を持った高密着性有機皮膜の形成を検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 基板および試薬

基板として、25mm×47mm の鉄製替刃にニッケル-金めっきを施したものを使用した (金めっきの厚みは約 1 $\mu\text{m}$ )。表面の有機汚染層を除去するために、Piranha 溶液に 1 時間浸漬後、純水で洗浄し窒素で風乾して使用した。アルカンチオールとして、1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ) (以下 PFDT と略) (Sigma-Aldrich) を用いた。

#### 2.2 基板表面の評価

##### 2.2.1 金基板への PFDT 皮膜の形成

基板を窒素雰囲気下で 1.0mM の PFDT のエタノール溶液に所定の時間浸漬した。反応はすべて 20°C で行った。

##### 2.2.2 オージェ電子分光分析

アルバック・ファイ製オージェ電子分光分析装置 PHI 700Xi を使用し、未処理金めっき基板および PFDT 処理した金めっき基板のオージェスペクトルを測定し、表面の定性分析を行った (加速電圧: 5kV、照射電流: 10nA、倍率: 2000 倍)

##### 2.2.3 接触角測定

ステンレスまたはテフロンコーティングした注射針を取り付けたマイクロシリンジを使用し、室温 20°C で基板表面に 1 $\mu\text{l}$  または 2 $\mu\text{l}$  の液を滴下し、協和界面科学株式会社製接触角計 DMs-200 を用いて接触角を測定した。5 回の平均値を接触角  $\theta$  とした。

##### 2.2.4 PFDT 皮膜の表面張力

ぬれ性を評価するため、PFDT 皮膜の表面張力を算出した<sup>4)</sup>。接触角の大きさは固液界面に働く三つの張力に依存する。三つの張力は、固体の表面張力  $\gamma_s$  と液体の表面張力  $\gamma_L$  および固液界面張力  $\gamma_{SL}$  からなり、接触角はこれらが均衡を保った状態での数値である。この状態は、式(1)(Young の式)で表される。

$$\gamma_s = \gamma_L \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} \cdots (1)$$

$\theta$  : 接触角

$\gamma_s$  : 固体表面の表面張力

$\gamma_L$  : 接触角測定液の表面張力

また、固体と液体が接着する状態は、式(2)(Dupre の式)で表される。

$$\gamma_s + \gamma_L = W_{SL} + \gamma_{SL} \dots (2)$$

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \dots (3)$$

式(1)と式(2)より、Young-Dupre の式(3)が導かれる。さらに、下記に示す拡張 Fowkes の式(4)から、PFDT 皮膜の分散力成分 $\gamma_s^d$ 、双極子成分 $\gamma_s^p$ 、水素結合成分 $\gamma_s^h$ を算出した。さらに、これらの値から PFDT 皮膜の固体表面張力 $\gamma_s$ を求めた。 $\gamma_s$ は、分散力成分 $\gamma_s^d$ 、双極子成分 $\gamma_s^p$ 、水素結合成分 $\gamma_s^h$ の和(5)として表される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} \dots (4)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h \dots (5)$$

式(4)を用いて、PFDT の各成分値を算出するために、各成分のエネルギーが既知である超純水、n-ヘキサデカンおよびヨウ化メチレンを使用し、接触角 $\theta$ を測定した。各溶液の各エネルギー値を表1に示す。

表1 液体の表面張力

	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)	$\gamma_L^h$ (mN/m)
超純水	72.8	29.1	1.3	42.4
ヨウ化メチレン	50.8	46.8	4.0	0
n-ヘキサデカン	27.6	27.6	0	0

### 3. 結果及び考察

洗浄した金めっき基板および金めっき基板を 1.0 mM の PFDT エタノール溶液に 20 時間、浸漬した場合の水に対する接触角測定の画像をそれぞれ図1(a)および(b)に示す。

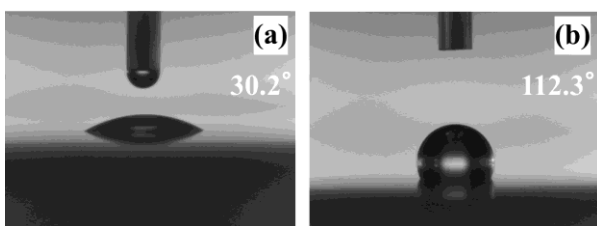


図1 金めっき基板(a)および PFDT 処理金めっき基板(b)の水に対する接触角

図1(a)より、金めっき基板の水に対する接触角は 30.2°であるが、PFDT 溶液に浸漬した基板では 112.3°と高い撥水性を示した(図1(b))。さらに、金めっき基板を、PFDT エタノール溶液に所定の時間浸漬した場合の水に対する接触角を図2に示す。浸漬15分後で 112.5°と高い撥水性を示し、ほんのわずかな時間で基板上へ PFDT 皮膜が形成されている。その後、30分後に一番大きい値である 115.4°を示し、その後は約 112°に安定した。これは、初めに、PFDT 分子が無秩序に金めっき上へ結合し、その後、PFDT 同士の Van

der Waals 力が強く働くことで、基板表面上で PFDT 分子の配列が早くなり、規則正しく配向した PFDT 皮膜が形成されていると考えられる。このことから、安定した皮膜を得るには、浸漬時間を長くすればいいことがわかる。

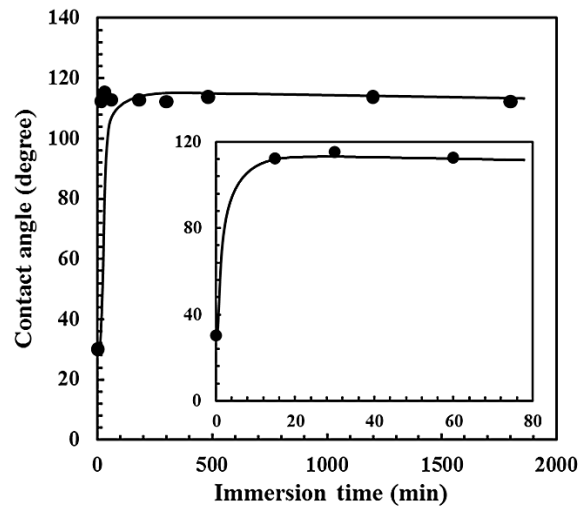


図2 PFDT 溶液に所定の時間浸漬した金めっき基板の接触角

次に、未処理の金めっき基板および PFDT 溶液に 20 時間浸漬した金めっき基板のオージェスペクトルを図2(a)および図2(b)に示す。図2(a)より、未処理の金めっき基板には、汚染層由来の炭素と硫黄、めっき由来の金のピークが認められる。一方、図2(b)より、PFDT 処理金めっき基板のオージェスペクトルには、659 eV 付近にフッ素に由来するピークが認められた。オージェ電子は、数 nm の深さからのみ発生するため、極表面層

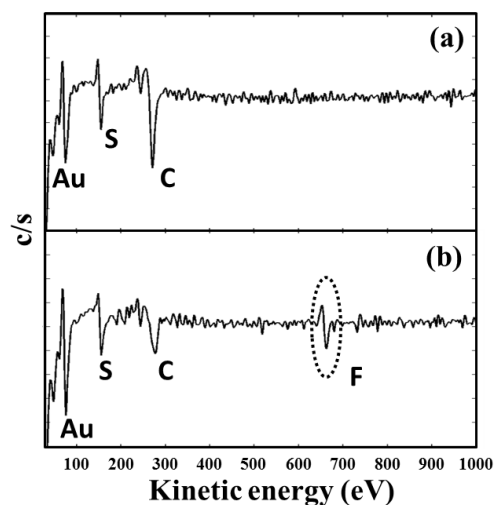


図3 金めっき基板(a)および PFDT 処理金めっき基板(b)のオージェスペクトル

に PFDT が存在していることがわかった。

表2に 1.0mM の PFDT 溶液に 20 時間浸漬した金めっき基板の純水、ヨウ化メチレンおよび n-ヘキサデカンに対する接触角測定の結果と、参考に PTFE の接触角<sup>5,6)</sup>を示す。PFDT 処理基板の接触角はいずれの溶液においても、PTFE よりも大きい値を示し、PTFE よりも高い撥水・撥油性を有することがわかる。

表2 PFDT 処理基板と PTFE の各溶液に対する接触角

		PFDT 処理基板	PTFE
接触角	純水 (°)	112.3	104~114
	ヨウ化メチレン (°)	93.3	88
	n-ヘキサデカン (°)	73.7	34~45

さらに、得られた値を用いて、式(4)から、PFDT 皮膜の分散力成分、双極子成分、水素結合成分を求めた結果と、参考に PTFE の値<sup>9)</sup>を表3に示す。式(5)より、金めっき基板上の PFDT 皮膜の固体表面張力 $\gamma_s$ は 11.9 mN/m と算出された。表3より、PFDT 皮膜の固体表面張力の方が PTFE よりも値が低いのは、PTFE の構造は CF<sub>2</sub> が連なっているため、PTFE 最表面は CF<sub>2</sub> で覆われているのに対し、PFDT の末端は CF<sub>3</sub> で、表面自由エネルギーは -CF<sub>2</sub> より -CF<sub>3</sub> の方が小さいためである<sup>7)</sup>。これらの結果から、PFDT 処理金めっき基板の最表面は、CF<sub>3</sub> 基で完全に覆われていることを示している。

表3 PFDT 皮膜および PTFE の表面自由エネルギー

	$\gamma_s$ (mN/m)	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^h$ (mN/m)
PFDT	11.9	11.3	0.2	0.4
PTFE	21.5	19.4	2.1	0

このように、表面を撥水・撥油性にするには -CF<sub>2</sub> や -CF<sub>3</sub> などの表面自由エネルギーの小さい官能基を基板に対して垂直に配向させることが有効である。

#### 4. まとめ

金-硫黄結合を利用した金めっき表面への自己組織化膜の形成を検討した結果、フルオロアルキル基を有するアルカンチオールを用いて、金属表面へ撥水・撥油性を付与できた。防汚性を付与するためには、水の接触角が 150°以上なければならぬが、平滑な固体表面における水の接触角の理論上の限界はおよそ 115-120°である。150°を越える接触角を示す超撥水表面は、表面エネルギーを低くするだけでは発現できず、金属表面に凹凸を作り、限りなく面-液面が多い点で水を接触させる構造を付与しなければならない<sup>7,9)</sup>。

さらに、皮膜を刃物に施した場合は、皮膜の耐久性が重要となる。金-硫黄結合は 45kcal/mol と、準共有結合並みの安定な結合を形成することがすでに見いだされている<sup>10)</sup> が、刃物への適応には、直線摺動式試験機での静摩擦係数・動摩擦係数測定など、皮膜の耐久性評価を行う必要がある。

#### 【謝 辞】

基板を供試頂いたフェザー安全剃刀株式会社に深謝します。

#### 【参考文献】

- 1) 特開 2013-151587,
- 2) 杉村博之 他, 表面技術, 62(2), pp98-103, 2011
- 3) 高井治 他, 表面技術, 55(12), pp758-763, 2004
- 4) 石原清貴 他, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79(9), pp404-409 2006
- 5) 藤田英二, ダイキン工業 テクニカル資料
- 6) 小林秀樹, 色材, 68(12), pp735-740, 1995
- 7) 宮下徳治, ネットワークポリマー, 25(1), pp34-43, 1995
- 8) 四分一敬, J. Soc. Powder Technol., Japan, 37(4), pp260-272, 2000
- 9) 小林元康 他, 表面科学, 31(6), pp276-282, 2010
- 10) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. Annu., Rev. Phys. Chem. 1992, 43, 437.