

自己組織化膜による刃物の表面改質技術の開発（第2報）

大川 香織、細野 幸太、林 亜希美

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

Kaori Okawa, Kouta Hosono and Akemi Hayashi

ステンレス製刃物表面への強固な有機皮膜形成による撥水・撥油性の発現をめざし、ステンレスの不動態被膜の水酸基と化学的に結合できるホスホン酸誘導体に着目した。フルオロアルキル基を有するホスホン誘導体を用いて、ステンレス表面への化学結合による撥水・撥油性を有する自己組織化膜の形成を検討した。

1. はじめに

金属製品の撥水性・撥油性は、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。

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、緻密な有機皮膜を形成することが知られている^{1,2)}。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。これまでに当所において、金めっきを施したカミソリ刃表面へ、フルオロアルキル基を有するアルカンチオール皮膜を金-硫黄結合による SAM の形成により、撥水・撥油性を付与することに成功した³⁾。しかしながら、貴金属は高価であり、商品化を考えた場合、コスト高になってしまう。

そこで、ステンレスの不動態被膜の水酸基と反応することができるホスホン酸誘導体に着目した。A. Raman らは、この反応を利用し、オーステナイト系ステンレスである SUS316L 表面への SAM 膜の形成を報告している⁴⁾。本研究では、カミソリ刃やメスに用いられているマルテンサイト系ステンレスである SUS420J2 表面へ化学結合による撥水・撥油性を有する SAM 膜の形成を試みた。

2. 実験

2. 1 基板および試薬

基板として、10mm×20mm の SUS420J2 を使用した。試験片表面はバフ研磨して鏡面に仕上げた後、実験に供した。表面の有機汚染層を除去するために、アセトンで洗浄後、メタノールで 30 分間超音波洗浄し、さらに熱メタノール中で 10 分間洗浄した。送風乾燥器で乾燥後、実験に供した。撥水・撥油性を付与するため、フルオロアルキル基を有するホスホン誘導体は、1H,1H,2H,2H-Perfluoro-n-decylphosphonic acid (C₁₀H₆F₁₇O₃P) (以下と PFDPA 略) (Apollo Scientific Ltd.) を用いた (図1)。

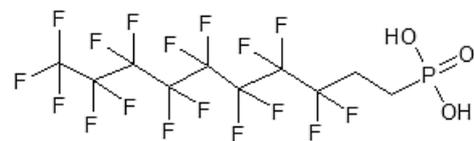


図1 PFDPA の構造式

2. 2 基板表面の評価

2. 2. 1 SUS420J2 基板への PFDPA 皮膜の形成

1.0mM PFDPA の THF 溶液を調整し、基板を所定の時間、大気雰囲気下で浸漬した。反応はすべて室温 (20°C) で行った。反応後、100°C で一時間加熱処理をした。

2. 2. 2 接触角測定による撥水・撥油性の評価

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 で基板表面に純水または n-ヘキサデカンを 1μl または 2μl 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 θ とした。

2. 2. 3 高周波グロー放電発光分光分析による表面分析

堀場製作所製マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (RF-GD-OES) を使用し、未処理基板および PFDPA 処理した基板の表面を Ar プラズマによりスパッタリング測定し、深さ方向の元素分析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1. 接触角測定による撥水・撥油性の評価

洗浄した SUS420J2 基板を 1.0 mM の PFDPA 溶液に 20 時間浸漬した場合の、純水および n-ヘキサデカンに対する接触角測定時の画像をそれぞれ図 2 (a) および (b) に示す。

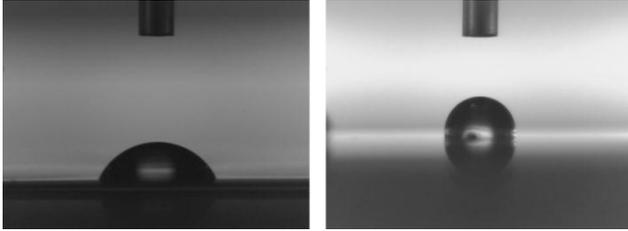


図 2 (a) 未処理 420J2 基板および PFDPA 処理 420J2 基板の純水に対する接触角

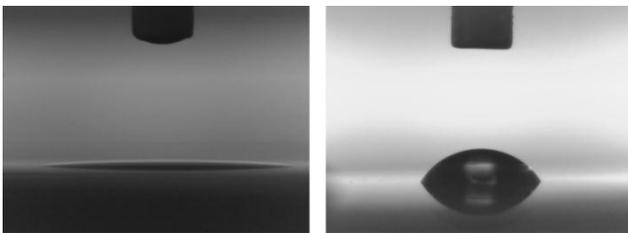


図 2 (b) 未処理 420J2 基板および PFDPA 処理 420J2 基板の n-ヘキサデカンに対する接触角測定に対する接触角

さらに、表 1 に PFDPA 処理した基板の純水および 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^{5,6)}を示す。未処理 SUS420J2 基板の対水接触角は、57.9°であったが、PFDPA 処理基板の純水に対する接触角は 100.5°と、未処理基板よりも撥水性を示したが、PTFE の 104~114°よりも若干小さい値を示した。未処理 SUS420J2 基板に n-ヘキサデカンを滴下するとただちに濡れ広がり、3.8°と非常に低い接触角を示したが、PFDPA 処理基板は 58.0°と高い値を示した。この値は、PTFE の 34~45°よりも大きいことから、PFDPA 処理基板の表面は、PTFE よりも高い撥油性を有していることが明らかとなった。

表 1 PFDPA 基板と PTFE の各溶液に対する接触角

		PFDPA 処理基板	PTFE
接触角	純水	100.5	104~114
	n-ヘキサデカン	58.0	34~45

また、PFDPA 処理基板を室温で大気中に放置したのちに、接触角を測定した結果を図 3 に示す。処理から 5 ヶ月経った後でも接触角の値に大きな変化は見られ

なかったことから、半年程度では、表面の PFDPA の構造には変化が起こらないことが示唆された。

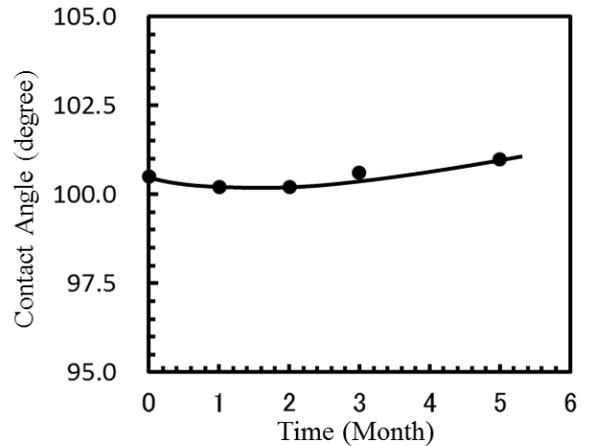


図 3 PFDPA 処理 SUS 420J2 基板の純水に対する接触角の経時変化

3. 2. 高周波グロー放電発光分光分析による表面分析

PFDPA 処理 420J2 基板の RF-GD-OES による深さ分析の結果を図 4 に示す。図 4 (a) より、スパッタリング

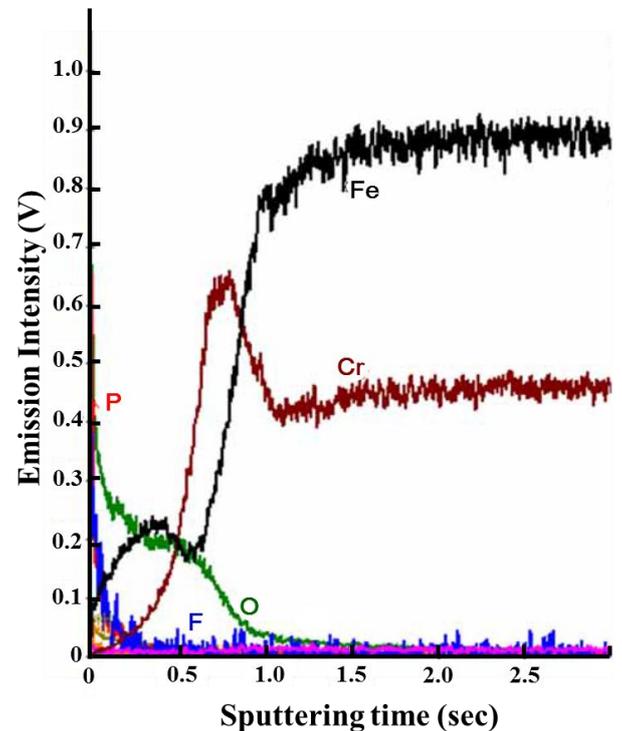


図 4 (a) PFDPA 処理した基板の RF-GD-OES による深さ方向分析

時間が 0.8 秒あたりに、クロムと酸素の濃化が認められ、SUS420J2 の不動態被膜の存在がはっきりとらえられている。さらに、スパッタリング時間を 0.3 秒まで拡大し

た図4 (b) より、0.05 秒までの間に、PFDPA に由来するフッ素と酸素およびリンの濃化が確認され、界面の状態をよくとらえている。これらの結果から、不動態被膜の上に PFDPA が存在していることがわかった。

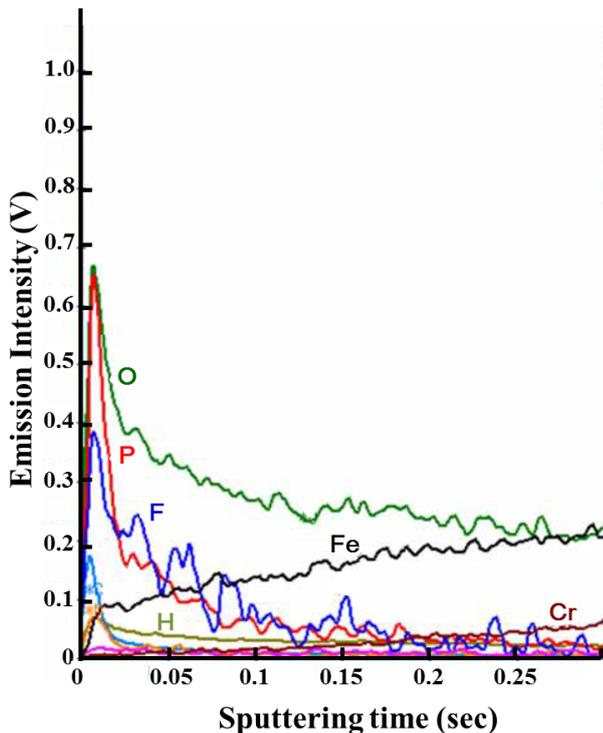


図4 (b) PFDPA 処理した基板の RF-GD-OES による
深さ方向分析

4. まとめ

SUS420J2 表面へ撥水・撥油性を付与することができた。防汚性を付与するためには、水に対する接触角が 150° 以上の超撥水表面でなければならないが、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およそ $115\text{--}120^\circ$ である。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、面一液面が多い点で水を接触させる構造を表面へ付与しなければならない⁷⁻⁹⁾。また、カミソリ刃やメスへの適応には皮膜の耐久性評価も必要である。今後、直線摺動式試験機での静摩擦係数・動摩擦係数測定などを行い、加えて、カミソリ刃やメスに処理を施し、切れ味試験などの評価も行う予定である。

【謝 辞】

SUS 基板を御提供頂いたフェザー安全剃刀株式会社および RF-GD-OES 測定を行った株式会社堀場製作所に深謝します。

【参考文献】

- 1) 杉村ら, 表面技術, 62 (2), pp.98-103, 2011
- 2) 高井ら, 表面技術, 55 (12), pp.758-763, 2004
- 3) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 第 2 号, pp.27-29, 2014
- 4) A. Raman, et.al, Langmuir, 22 (15), pp.6469-6472, 2006
- 5) 藤田, ダイキン工業 テクニカル資料
- 6) 小林, 色材, 68 (12), pp.735-740, 1995
- 7) 宮下, ネットワークポリマー, 25 (1), pp.34-43, 1995
- 8) 四分, J. Soc. Powder Technol., Japan, 37 (4), pp.260-272, 2000
- 9) 小林ら, 表面科学, 31 (6), pp.276-282, 2010