

金属材料への表面処理技術に関する研究（第2報）

—表面開始重合によるステンレス上への有機皮膜の形成—

大川香織*、小寺将也**

Study on surface treatment for metal (II)

—Synthesis of polymer thin film on stainless steel by surface-initiated polymerization—

OKAWA Kaori* and KODERA Masaya**

金属素材の高機能化には表面処理は非常に有効な手法であり、技術開発が盛んに行われている。本研究では、ステンレス製刃物表面への強固で均一な有機皮膜形成を目指し、表面開始重合法によるステンレス上への化学結合による有機皮膜の形成について検討した。

1. はじめに

カミソリやメスの表面には、防汚や切削抵抗を低減するために、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コーティングされている。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を形成するために、さまざまな表面処理法の開発が強く望まれている。これまでに、刃物に多く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・撥油性を有する自己組織化単分子膜 (SAM 膜) の形成を試み、カミソリ刃の切削抵抗を最大 20% 低減させることに成功した¹⁾。SAM 膜の膜厚は用いる有機化合物の鎖長で決まるため、この方法では厚さ数 nm 程度の皮膜しか得られない。そこで、数 nm から数百 nm の有機皮膜の形成を目指し、電子移動により活性化剤が再生する原子移動ラジカル重合 (Activators ReGenerated by Electron Transfer Atom Transfer Polymerization, ARGET ATRP)^{2,3)} を応用した表面開始重合 (Surface-initiated Polymerization, SIP)⁴⁾ に着目した。ARGET ATRP は従来の重合法よりも反応条件等を厳密にする必要がないため、製造現場への適用が期待できる。本研究では、表面開始重合法を用い、SUS420J2 表面へのポリメタクリル酸メチル (PMMA) の薄膜形成を試みた。

2. 実験

2. 1 基板および試薬

基板として、10mm×10mm の SUS420J2 を使用した。試験片表面は #400、#800 および #1200 の SiC 研磨紙で湿式研磨した。表面の有機汚染層を除去するために、メ

タノールで 30 分間超音波洗浄し、さらに Milli-Q 水で 10 分間洗浄した。送風乾燥器で乾燥後、実験に供した。テトラヒドロフラン (THF) (富士フィルム和光純薬株式会社)、11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid (11-BUPA) (Sigma-Aldrich)、メタクリル酸メチル (MMA) (Sigma-Aldrich)、メタノール (Sigma-Aldrich)、二臭化銅 (CuBr₂) (Sigma-Aldrich)、2,2'-ジピリジル (bpy) (Sigma-Aldrich) およびアスコルビン酸 (東京化成工業株式会社) はそのまま使用した。

2. 2 実験

2. 2. 1 SUS 表面への開始基の固定化

1.0mM 11-BUPA 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 (25°C) で行った。反応後、100°C で 1 時間加熱処理をした後、THF で洗浄して未反応の 11-BUPA を除去し、風乾して実験に供した。処理した基板は以下 11-BUPA 基板とする。

2. 2. 2 ARGET ATRP 法による SUS420J2 への表面開始重合

メタノール (16ml)、Milli-Q 水 (4ml) および MMA (20ml) を容器に入れ、10 から 15 分窒素バブリングを行った。上記の容器に CuBr₂ (7.4mg)、bpy (51.5mg) およびアスコルビン酸 (58.1mg) を加え、攪拌した。SUS420J2 を入れた反応容器に調整した溶液を注ぎ、70°C で 48 時間重合した。基板を取り出し、メタノール、Milli-Q 水で洗浄し、未反応のモノマー等を除去した。処理した SUS 基板を以下 SIP 基板とする。

2. 3. 1 X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による表面分析

X 線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ株式会社製、PHI 5000 Versa Probe II) を使用し、処理基板および未処理基板の表面に存在する元素の同定および化学状態分析を行った。励起 X 線源は AlK α (hv=1486.6eV) を使用した。

2. 3. 2 高感度反射測定法 (IRRAS 法) による表面分析

* 技術支援部、**金属部

フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社製、FT/IR-6700）および高感度反射測定装置（RAS PRO 410）を使用し、未処理および SIP 基板の IR 測定を行った。条件は分解能 4cm^{-1} 、積算回数 1000 回とした。

3. 結果及び考察

未処理基板および 11-BUPA 処理基板のワイドスペクトルを図 1 に示す。図 1 (a)より、未処理基板の表面からは、530 eV に酸素の 1s 電子(O1s)、724 eV および 712 eV に鉄の 2p 電子(Fe2p)、さらに 576eV にクロムの 2p 電子 (Cr2p) の結合エネルギーを示すピークがそれぞれ確認され、これらはステンレスの構成成分に由来するものである。また、284eV 付近に見られる炭素の 1s 電子(C1s)に由来するピークは表面汚染層に由来するものである。一方、図 1 (b)より、11-BUPA 処理基板からは、0 から 250eV の間に、11-BUPA の臭素に由来する 180eV および 68eV 付近に Br3p3 および Br3d に加え、190 eV および 133 eV 付近に 11-BUPA のリンの P2s と P2p の結合エネルギーを示すピークが明確に認められた。このことから、SUS 基板上に重合開始基が固定されたものと考えられる。

重合開始基が固定化された SUS 基板を用い、ARGET ATRP 法による表面開始重合を行い、SUS の表面への PMMA の表面開始重合を試みた。基板の表面の PMMA を確認するために、未処理基板および SIP 処理基板の IRRAS 法により FT-IR 測定を行った結果を図 2 に示す。図 2 (a) (b) を比較すると、SIP 処理基板には 1700cm^{-1} 付近に PMMA の C=O に由来するピークが認められ、未処理基板には認められなかった。顕微正反射法による測定ではスペクトルが得られないことから、SUS 表面に PMMA の薄膜が形成されていることが示唆された。

さらに図 3 に XPS による SIP 基板表面の炭素のナローキャンスペクトルを示す。PMMA の炭化水素 (C-C および C-H) に由来する結合エネルギーである 285.0 eV、カルボニル基 (C-O) に由来する 286eV およびエステル基 (O-C=O) に由来する 289 eV 付近のピークが認められたことから、SUS 表面に PMMA が重合していることが明らかとなった。

4. まとめ

ARGET ATRP を応用した表面開始重合法による、SUS420J2 表面への PMMA の形成を検討した結果、SUS 上へ化学結合により PMMA を重合することができた。今後は、膜厚の制御やポリマー種の検討を行い、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。

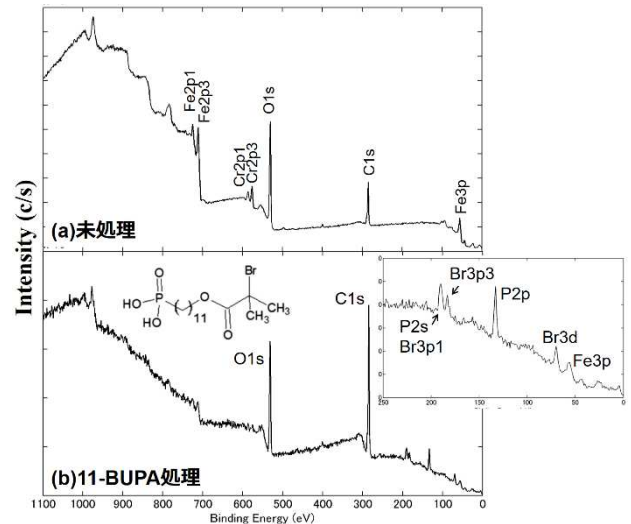


図 1 基板表面の XPS ワイドキャンスペクトル (a)未処理、(b)11-BUPA 処理

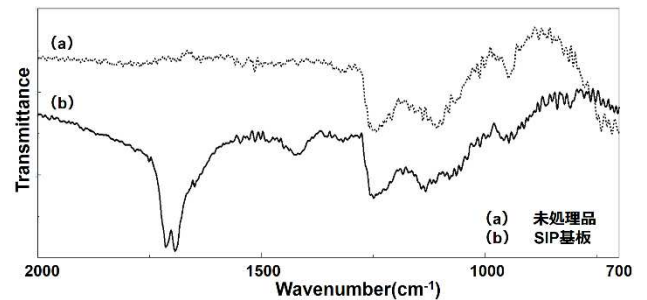


図 2 IRRAS 法による基板表面の IR スペクトル

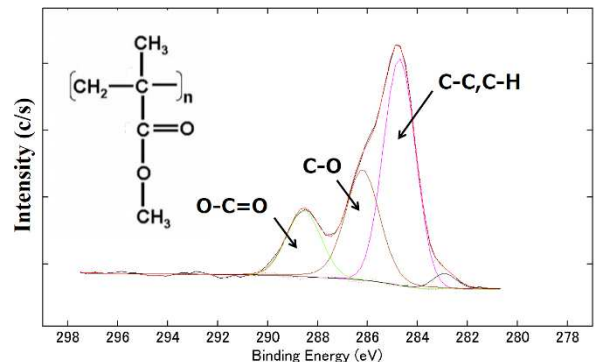


図 3 SIP 基板表面の C のナローキャンスペクトル

【参考文献】

- 1) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.4, pp31-34, 2016
- 2) Matyjaszewski, K.ら, Proc. Natl. Acad. Sci., vol.103, pp15309-15314, 2006
- 3) Jakubowski, W.ら, Angewandte Chemie, vol.45, pp4482-4486, 2006
- 4) Controlled Radical Polymerization Guide, ALDRICH, pp12-16, 2012