

金属材料への表面処理技術に関する研究 (第4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 (IV)

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。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⁾。しかしながら、この方法では厚さ数 nm 程度の皮膜しか得られない。もう少し厚みのある強固な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)^{3,4)} を応用した表面開始重合 (Surface-initiated Polymerization, SIP)⁵⁾ に着目した。SIP は膜厚の制御が比較的容易であり、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。ARGET ATRP 法による SIP によりポリメチルメタクリレート (PMMA) を SUS 上へ化学結合により重合することができた²⁾ が、本研究では、生体適合性を有する 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を用い、さらに環境負荷低減のために水系での PHEMA 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、#1500 および #2000 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。11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid

(11-BUPA) (Sigma-Aldrich)、HEMA (純正化学株式会社)、メタノール (Sigma-Aldrich)、二臭化銅 (CuBr₂) (Sigma-Aldrich)、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン (Me₆TREN) 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。

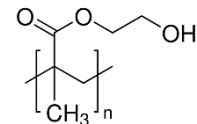


図1 PHEMA の構造式

2.2 重合

2.2.1 SUS 表面への開始基の固定化

1.0mM 11-BUPA メタノール溶液を調整し、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、メタノール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

100mM HEMA 水溶液を調整し、窒素バブリングを行った。上記に CuBr₂ (11.1mg)、Me₆TREN (11.5mg) およびアスコルビン酸 (4.4mg) 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、60°C で 1 時間重合した。基板を取り出し、メタノール、Milli-Q 水で超音波洗浄し、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 分析

2.3.1 高感度反射測定法 (IRRAS 法) による表面分析

日本分光株式会社製 FT/IR-6700 および RAS PRO 410 を使用し、未処理、SIP 基板および 11-BUPA 基板の IR 測定を行った。条件は分解能 4cm⁻¹、積算回数 2000 回とした。

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

アルバック・ファイ株式会社製 PHI 5000 Versa Probe

* 技術支援部

II を使用し、SIP 基板の表面に存在する元素の同定およびガスクラスターイオン銃 (GCIB) による深さ方向分析を行った (エッチングレート: PMMA 換算で 124.86nm/min)。励起 X 線源は AlK α ($h\nu=1486.6\text{eV}$) を使用した。

3. 結果及び考察

基板の表面の PHEMA を確認するために、未処理基板および 11-BUPA の IRRAS 法により FT-IR 測定を行った結果を図 2 に示す。11-BUPA 基板には 1740 cm^{-1} 付近に 11-BUPA のカルボニル基に由来するピークが認められたが、未処理基板には認められなかった。さらに ARGET-ATRP 法による SIP 基板の IR スペクトルを図 3 に示す。図 1 の PHEMA 構造式より、O-H 伸縮振動に由来する 3400~3200 cm^{-1} のピークと 1740 cm^{-1} 付近のカルボニル基に由来するピークが認められたことから、SUS 上に PHEMA 皮膜が形成されていることがわかる。

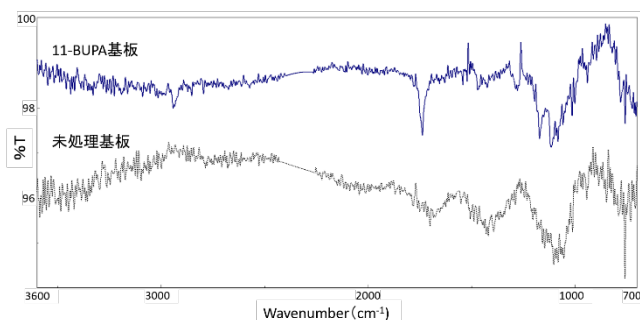


図 2 IRRAS 法による基板表面の IR スペクトル

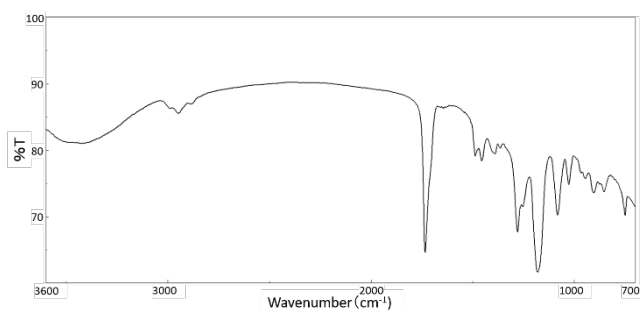


図 3 IRRAS 法による SIP 基板表面の IR スペクトル

次に、SIP 基板のワイドスペクトルを図 4 に示す。表面からは、PHEMA の酸素と炭素 (図 1) に由来する 530 eV 付近の 1s 電子 (O1s) と 284eV 付近に見られる 1s 電子 (C1s) に由来するピークが認められ、これは図 1 より PHEMA の炭素と水素に帰属するものである。これまでの結果から、SUS 基板上に PHEMA が重合されたものと考えられる。

さらに図 5 に GCIB による深さ方向分析の結果を示す。表面からスパッタ時間が経過するとともに、炭素と水素の強度が著しく低下しており、これらの元素は PHEMA

の主鎖に由来すると考えられる。PHEMA 皮膜の膜厚は PMMA 換算で約 150nm と推定された。

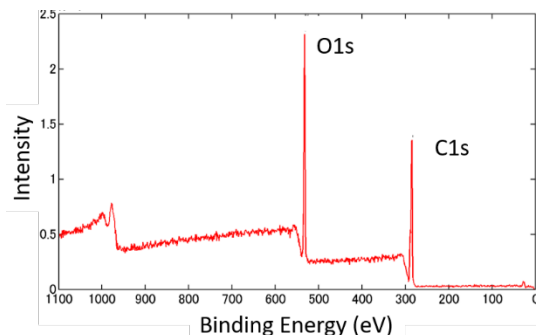


図 4 SIP 基板表面の XPS ワイドスキャンスペクトル

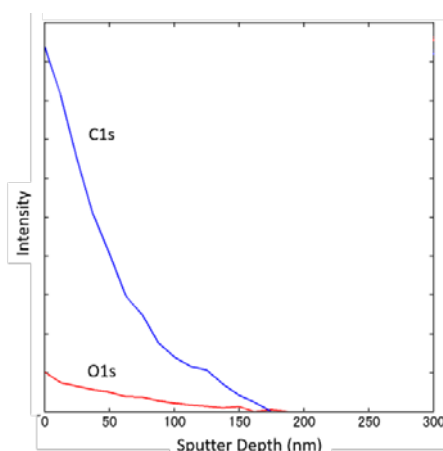


図 5 GCIB による SIP 基板の深さ方向分析

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 PHEMA の形成を検討した結果、SUS 上へ生体適合性を有する PHEMA 皮膜の作成に成功した。PHEMA はコンタクトレンズ用材料として認可されており刃物だけでなく、カテーテルなどの医療用途への適用も期待できる。さらに水系での重合は、環境負荷を低減することが可能である。今後は、カミソリ刃やメスに処理を施し、切れ味試験などの評価を行う予定である。

【参考文献】

- 1) 大川ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No.4, pp31-34, 2016
- 2) 大川ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.1, pp29-30, 2020
- 3) Matyjaszewski, K. ら, Proc. Natl. Acad. Sci., vol.103, pp15309-15314, 2006
- 4) Jakubowski, W. ら, Angewandte Chemie, vol.45, pp4482-4486, 2006
- 5) Controlled Radical Polymerization Guide, ALDRICH, pp12-16, 2012