

金属材料への表面処理技術に関する研究（第6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**、小河廣茂**

Study on surface treatment for metal (IV)

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

OKAWA Kaori*, KODERA Masaya** and OGAWA Hiroshige**

表面処理は金属素材の高機能化に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、表面開始重合法を用いてステンレス表面に化学結合によるフッ素系有機皮膜を形成し、切れ味について評価した。

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、密着性が弱い。このため、刃物等の被削物との抵抗が大きい製品は、皮膜がはがれやすい問題があった。これまでの研究では、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 表面に、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⁾。ただし、この方法では 2nm 程度の膜厚しか得られないため、より厚膜で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）^{2,3)}を応用した表面開始重合（Surface-initiated Polymerization, SIP）⁴⁾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。本研究では、ARGET ATRP 法による SIP により、フッ素系ポリマーである Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEMA) を SUS 製メスの表面へ直接重合し、切れ味を評価した。

2. 実験

2. 1 基板および試薬

基板として、市販のメスホルダー用替刃 No.22 を使用した。11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid (11-BUPA) (Sigma-Aldrich)、メタノール (Sigma-Aldrich)、一臭化銅 (CuBr) (Sigma-Aldrich)、 α,α,α -Trifluorotoluene (TFT) (Sigma-Aldrich)、4,4'-Bipyridyl (Sigma-Aldrich) はそのまま使用した。2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) (TCI) は、重合禁止

剤/安定剤除去剤 (Sigma-Aldrich) を詰めたカラムで精製してから使用した。

2. 2 メス表面への開始基の固定および表面重合

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、メスを所定の時間、大気雰囲気下で浸漬した。反応はすべて室温（25℃）で行った。反応後、100℃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。以下、処理したメスを 11-BUPA メスとする。

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

Bhairamadgi らの方法を参考に重合を行った⁵⁾。TFEMA (10ml)、TFT (20ml)、CuBr (100mg)、4,4'-Bipyridyl (294mg)を攪拌し、11-BUPA メスを入れた反応容器に調整した溶液を注ぎ、80℃で24時間重合した。メスを取り出し、THF、Milli-Q 水で超音波洗浄し、未反応のモノマー等を除去した。処理したメスを以下 SIP メスとする。

2. 3 表面分析

2. 3. 1 高感度反射測定法 (IRRAS 法) による赤外分光分析

日本分光株式会社製 FT/IR-6700 および RAS PRO 410 を使用し、未処理および SIP メスの 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)

アルバック・ファイ株式会社製 PHI 5000 Versa Probe II を使用し、SIP メスの表面に存在する元素の同定を行った。励起 X 線源は AlK α (hv=1486.6eV)を使用した。

2. 4 切れ味試験

当センターで開発した 6 軸多関節ロボットによる切れ味試験機で評価した⁶⁾。切断用プレートにセットされたクリスタルゲル（タナック製、硬さ 25 JIS E）をあらかじめプログラムされたロボットの運動軌跡に従って切断動作させた。

* 化学部

** 技術支援部

3. 結果及び考察

3. 1 IRRAS および XPS による表面分析

未処理メスおよび SIP メスの IRRAS 法による赤外吸収スペクトルを図1に示す。SIP メスには 1755cm^{-1} 付近に PTFEMA のカルボニル基に由来するピークとともに C-F 結合の伸縮振動に由来する $1000\sim 1400\text{cm}^{-1}$ のピークが認められた。

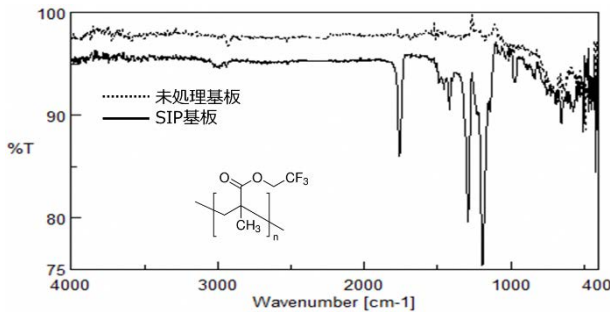


図1 IRRAS 法による SIP メス表面の IR スペクトル

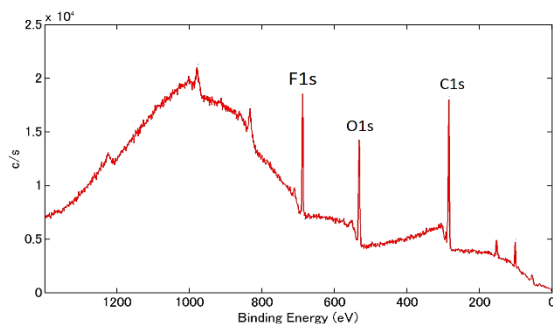


図2 SIP メス表面のワイドスペクトル

さらに、SIP メスのワイドスペクトルを図2に示す。表面からは、PTFEMA の F1s に由来する 685eV 付近のピークが認められた。以上の結果から、メス表面上に PTFEMA が形成されていることが明らかとなった。

3. 2 6軸多関節ロボットによる切れ味試験

切れ味は、ゲルを定速で連続切断した際に生じる切断方向の力成分である Fx の荷重変化で評価した。手術用メスは多くても、2、3 回しか使用しないが、皮膜の耐久評価もかねて、40 回連続切断を行った。未処理および SIP メスを 40 回切断動作させたときの荷重計測結果を図3に示す。SIP メスは未処理メスと比較して、切削時の荷重変化は、試験中未処理メスとほぼ変わらなかった。固体表面に形成されたポリマーブラシの摩擦係数は非常に小さいことが知られているが、この現象はポリマーが良溶媒に浸漬し、グラフト鎖が伸展している状態で発現する⁷⁾。今回の切れ味試験は溶媒がない状態でっており、グラフト鎖が伸展できない環境下のため、期待された切削抵抗の低減が得られなかったと考えられる。

次に、切れ味試験後の SIP メス刃先の XPS ワイドスペクトルの結果を図4に示す。PTFEMA の F1s に由来する 685eV 付近のピークが認められ、切れ味試験後も表

面の PTFEMA は剥離していない。このことから、SIP メス表面の PTFEMA は化学結合により固定化されており、耐久性があることがわかった。

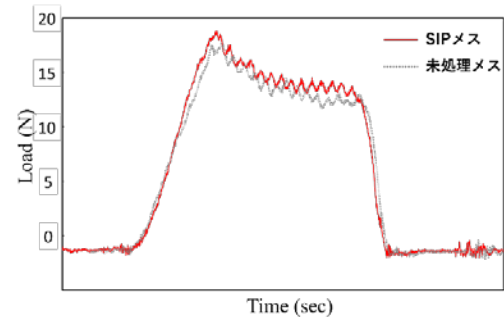


図3 ロボットによる切断時の荷重計測結果

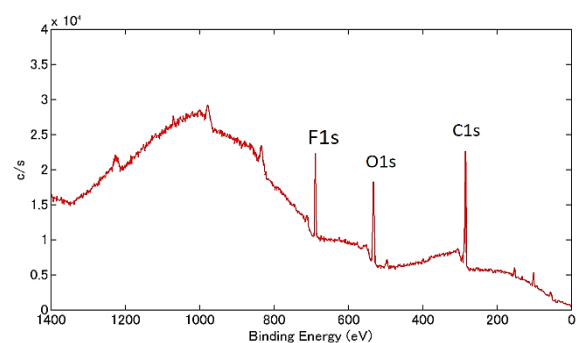


図4 切れ味試験後の SIP メス刃先のワイドスペクトル

4. まとめ

ステンレス製メス表面にフッ素系ポリマーである PTFEMA を ARGET ATRP 法により重合し、メス表面上に PTFEMA 薄膜を形成することができた。ロボットによる切れ味試験を行ったところ、PTFEMA メスの切削抵抗は未処理のメスに比べ、ほとんど変わらなかったが、切れ味試験後も表面の PTFEMA は保持されており、被膜には耐久性があることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.4, pp31-34, 2015
- 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
- 5) Bhairamadgi N.ら, Langmuir, vol.30, pp2068-2076, 2014
- 6) 小河ら, 機械材料研究所研究報告 No.5, pp1-4, 2012
- 7) 辻井敬亘, SEN'I GAKKAISHI Vol.64, pp140-143, 2008