

有機被膜によるめっき微細欠陥の被覆に関する研究（第1報）

大川香織*

Study on covering of microdefects in plating by organic coating (I)

OKAWA Kaori*

金属製品や樹脂製品の表面に耐食性と装飾性を向上させるためにめっきを施すことがあるが、めっき表面には凹状欠陥とよばれる孔（ピンホール）があり、めっき皮膜のふくれや素材の腐食といった二次的な不良・欠陥の原因となる。本研究は、強固で緻密な有機被膜で被覆して、めっき製品の品質向上を目指す。本年度は、クロムめっきの表面への強固で緻密な有機皮膜を形成すること検討した。その結果、めっき表面へ化学結合により親水性および疎水性有機被膜を重合することができた。

1. はじめに

金属製品や樹脂製品の表面にクロムめっきを施すと、光沢感や高級感が得られるだけでなく、耐腐食性・耐摩耗性・耐熱性・耐薬品性など多種多様な機能が付与できる。一方で、めっき不良は、材料や製品の品質や特性に大きな影響を及ぼす。代表的なめっき不良の一つに、孔（ピンホール）がある。クロムめっきの表面には微細な孔（ピンホール）が存在しており、製品の使用環境次第ではピンホールに水分が入りこみ、めっき皮膜のふくれや素材が錆びる問題がある。一方、これまでに当センターでは、鉄系材料へ撥水・撥油性を有する自己組織化膜の形成を試み、表面を緻密な有機被膜で覆うことで、錆の発生を抑制できることを明らかにできた¹⁾。そこで、本研究は、この有機被膜の被覆技術をめっきの孔（ピンホール）を封止する技術に応用する。具体的には、クロムめっき表面に存在する酸化皮膜から有機化合物を化学的に結合させて、表面開始重合（Surface-initiated Polymerization, SIP）により、めっき表面を緻密な有機皮膜で覆い、錆発生の原因となる水および酸素を遮断することで、防食性が高いめっき加工技術の開発を目指す。

2. 実験

2.1 基板および試薬

めっき基板として、市販の水栓を切断して使用した。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。モノマーはヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）（純正化学株式会社）およびメタクリル酸メチル（MMA）（Sigma-Aldrich）を用い、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 めっき表面への開始基の固定および表面開始重合

2.2.1 めっき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、めっき基板を所定の時間、大気雰囲気下で浸漬した。反応はすべて室温（25℃）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、処理した基板を11-BUPA基板とする。

2.2.2 ARGET ATRP 法によるめっきへの表面開始重合

Bhairamadgiらの方法を参考に重合を行った²⁾。HEMA および MMA (10ml)、TFT (20ml)、CuBr (100mg)、4,4'-Bipyridyl (294mg)を攪拌し、反応容器に11-BUPA基板を入れ、調整した溶液を注ぎ、80℃で4時間重合した。基板を取り出し、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。処理した基板を以下SIP基板とする。

2.3 表面分析

2.3.1 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、11-BUPA基板およびSIP基板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。

2.3.2 高感度反射測定法（IR-ATR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、SIP基板のIR測定を行った。条件は分解能4cm⁻¹、積算回数64回とした。

3. 結果及び考察

11-BUPA 処理基板のワイドスペクトルを図1に示す。11-BUPA 処理基板からは、0 から 250eV の間に、11-

* 化学部

BUPA の臭素に由来する 180eV および 68eV 付近に Br3p 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、めっき基板上に重合開始基が固定されたものと考えられる。

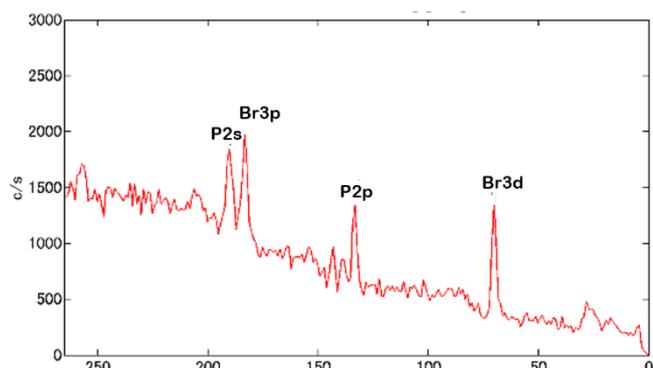
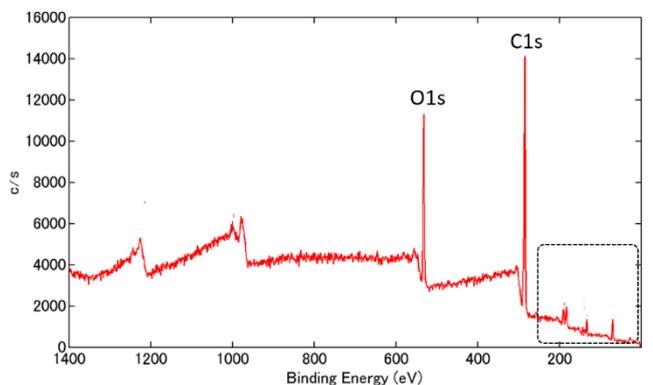


図1 反応開始基を固定化しためっき表面の XPS ワイドスペクトル

次に、11-BUPA 基板を用い、めっき表面への親水性ポリマーのポリヒドロキシエチルメタクリレート (PHEMA) および疎水性ポリマーのポリメチルメタクリレート (PMMA) で SIP 処理基板とした。それぞれの表面の赤外吸収スペクトルを図2および図3に示す。図2より、処理基板には 3400 cm^{-1} および 1700 cm^{-1} 付近に PHEMA の水酸基とカルボニル基に由来するピークが認められ、PHEMA の標準スペクトルとよく一致した。さらに、図3より、PMMA のカルボニル基に由来する 1700 cm^{-1} 付近にピークが認められ、PMMA の標準スペクトルとよく一致した。以上のことから、めっき表面に PHEMA および PMMA の薄膜が形成されていることが明らかとなった。

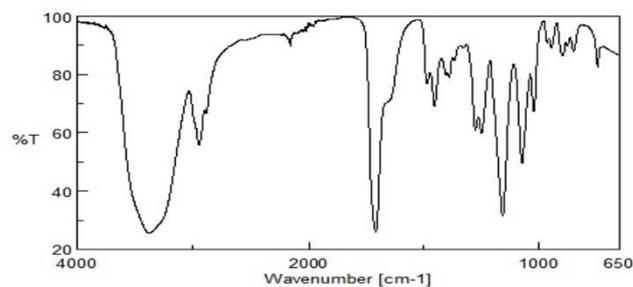


図2 HEMA を表面重合しためっき表面の IR-ATR スペクトル

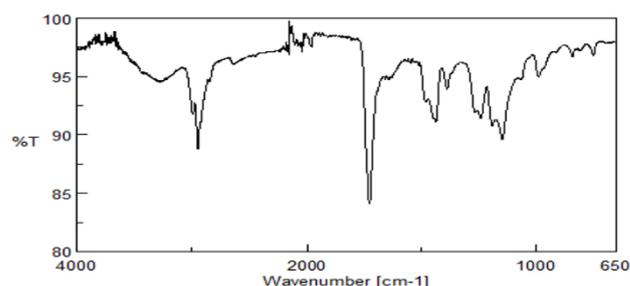


図3 MAA を表面重合しためっき表面の IR-ATR スペクトル

4. まとめ

表面開始重合法によるクロムめっきの表面への有機被膜の形成を検討した。その結果、めっき上へ化学結合により親水性および疎水性有機被膜を重合することができた。この処理を行うことで、表面の濡れ性を制御することが可能となるため、防食性だけでなく、防汚性や抗菌性などの新たな機能を付与できる可能性がある。

【参考文献】

- 1) 大川ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No.7, pp.37-40, 2018
- 2) Bhairamadgi N.ら, *Langmuir*, vol.30, pp.2068-2076, 2014