

有機被膜によるめっき微細欠陥の被覆に関する研究（第2報）

大川香織*

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

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、めっき表面を強固で緻密な有機化合物で被覆して、めっき製品の品質向上を目指す。本年度は、製造現場での作業性の向上を考慮し、これまでに温度制御が必要であった有機被膜の形成について、室温加工の可能性を検討した。

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、めっきのふくれや素材が錆びる問題がある。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被膜の形成を試み、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について、めっきの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被膜で覆い、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

基板として、黄銅（C2801P）に硬質クロムめっきを施したものを使用した。11-(2-Bromoisobutyrate)-undecyl-1-phosphonic acid（11-BUPA）（Sigma-Aldrich）、メタノール（Sigma-Aldrich）、二臭化銅（CuBr₂）（Sigma-Aldrich）、Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine（Me6TREN）（TCI）、4,4'-Bipyridyl（Sigma-Aldrich）、アスコルビン酸（TCI）はそのまま使用した。親水性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）、疎水性モノマーはメタクリル酸メチル（MMA）（Sigma-Aldrich）を用いた。モノマーは、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 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 THF 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、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。

2.2.2 ARGET ATRP 法によるめっきへの表面開始重合

HEMA：モノマー（0.325g）、Milli-Q 水（3 ml）CuBr₂（11 mg）、Me6TREN（13.0 μl）、アスコルビン酸（4.4 mg）を攪拌して反応溶液を調整した。次に、反応容器に11-BUPA 基板を入れ、調整した溶液を注ぎ、室温で重合した。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。

MMA：モノマー（20 ml）、Milli-Q 水（4ml）メタノール（16ml）、CuBr₂（7.4 mg）、4,4'-Bipyridyl（51.5 mg）、アスコルビン酸（58.1 mg）を攪拌して反応溶液を調整した。次に、反応容器に11-BUPA 基板を入れ、調整した溶液を注ぎ、室温で重合した。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。

2.3 基板表面の評価

2.3.1 高感度反射測定法（IRRAS 法）による表面分析

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、IR 測定を行った。条件は分解能 4cm⁻¹、積算回数 1000 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

X 線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ株式会社

* 化学部

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 $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu=1486.6\text{eV}$) を使用した。

3 結果及び考察

重合開始基が固定化された基板 (11-BUPA 基板) を用い、ARGET ATRP 法により、めっき表面への親水性および疎水性ポリマーの表面開始重合を試みた。基板の表面のポリマーを確認するため、IRRAS 法により FT-IR 測定を行った結果を図 1 および図 2 に示す。図 1 より、SIP 処理基板には 1700cm^{-1} 付近に PHEMA の $\text{C}=\text{O}$ 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。次に図 2 より、PMMA の $\text{C}=\text{O}$ に由来する 1700cm^{-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。これらの結果から、めっき表面に親水性および疎水性ポリマー薄膜が形成されていることが示唆された。

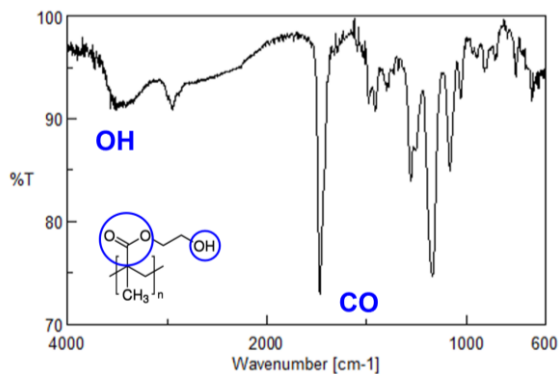


図 1 HEMA を表面重合しためっき表面の IRRAS スペクトル

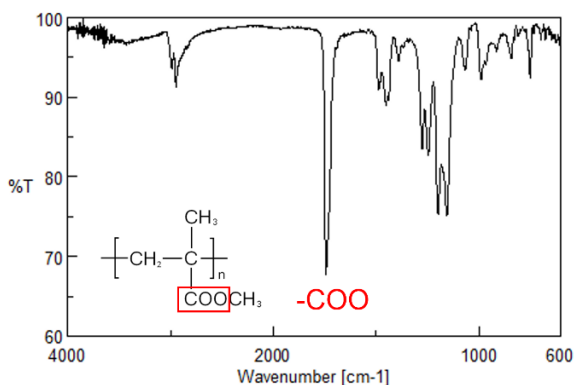


図 2 MMA を表面重合しためっき表面の IRRAS スペクトル

さらに図 3 および図 4 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。図 3 より、PHEMA のカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) に由来する 286eV およ

びエステル基 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) に由来する 289eV 付近のピークが認められた。さらに図 4 より、PMMA のカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) に由来する 286eV およびエステル基 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) に由来する 289eV 付近のピークが認められたことから、クロムめっき表面に PHEMA および PMMA が重合していることが明らかとなった。

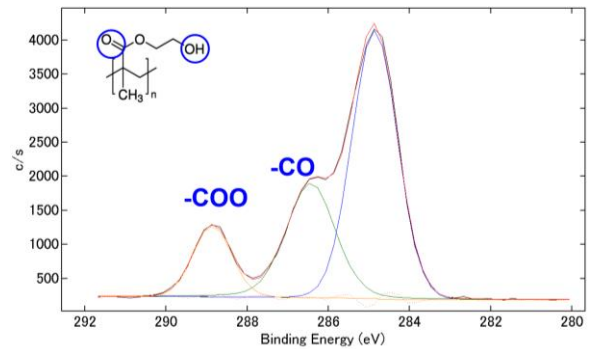


図 3 HEMA を重合しためっき表面の $\text{C}1\text{s}$ ナロースペクトル

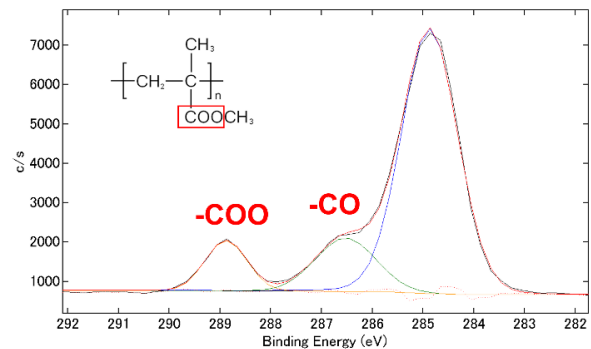


図 4 MMA を重合しためっき表面の $\text{C}1\text{s}$ ナロースペクトル

次に、表面重合した基板を PHEMA および PMMA の良溶媒である純水および THF 中に 1 週間浸漬し、表面のポリマーの耐久性を評価した。浸漬試験後の IR スペクトルを図 5 および図 6 に、XPS ワイドスペクトルの結果を図 7 および図 8 に示す。図 5 および図 6 より、それぞれ PHEMA および PMMA の標準スペクトルとよく一致した結果が得られた。また、図 7 および図 8 より、重合基板からは表面に重合されたポリマー由来の炭素が検出されたが、めっき由来のクロムは検出されなかった。これらの結果から、めっき表面のポリマーは剥離せず、強固な化学結合で被覆されていることが証明された。しかしながら、均一な有機被膜の面積は数 cm^2 程度で大面積への均一被膜加工には課題が残った。

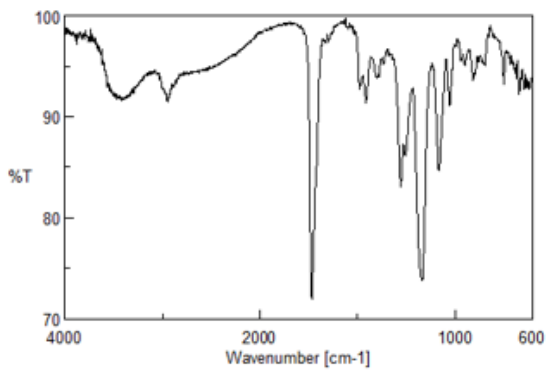


図5 HEMA を表面重合しためっき基板の浸漬試験後のIRRAS スペクトル

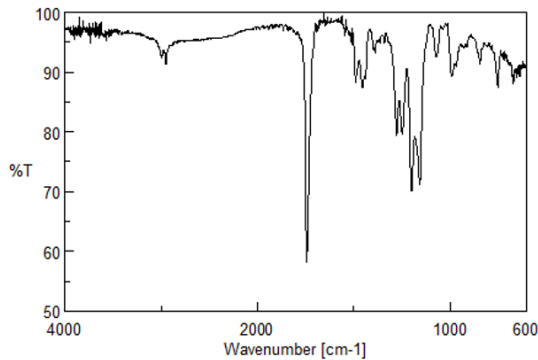


図6 MMA を表面重合しためっき基板の浸漬試験後のIRRAS スペクトル

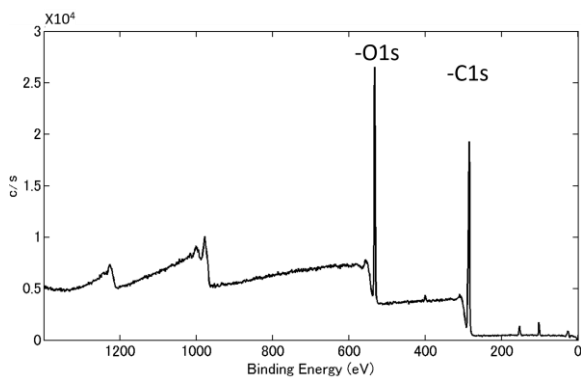


図7 HEMA を表面重合しためっき基板の浸漬試験後のXPS ワイドスペクトル

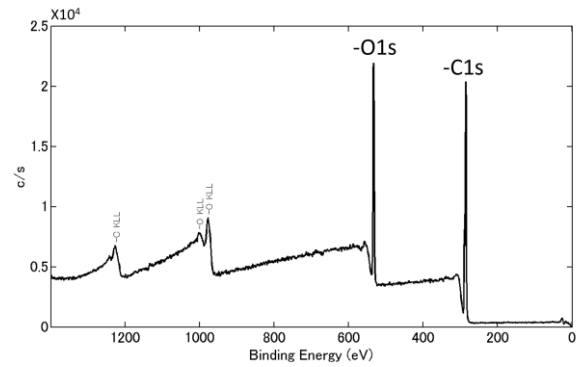


図8 MMA を表面重合しためっき基板の浸漬試験後のXPS ワイドスペクトル

4 まとめ

ARGET ATRP を応用した表面開始重合法による、クロムめっき表面へのポリマーの薄膜形成における室温加工について検討した。その結果、親水性および疎水性ポリマーを室温で重合することができた。すべての工程を室温で行うことができれば、製造現場での生産性が向上する。ただし、grafting from 法でクロムめっき表面に強固な有機被膜を形成することはできたが、均一な有機被膜の面積は数 cm 程度であった。大面積への均一被膜加工には課題が残った。今後は、grafting to 法による加工技術を駆使して大面積化を検討するとともに、本研究の目標である水栓等の硬質クロムめっき製品での防食性や耐久性について検討する予定である。

【参考文献】

- 1) 大川ら, 岐阜県工業技術研究所研究報告 No.7, pp37-40, 2018
- 2) 大川ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp23-24, 2023