

ポリプロピレンのめっき特性に及ぼす添加剤の影響

金属材料科 田中宏樹

Effect of additives on the adhesion of polypropylene to plating

Hiroki Tanaka

In this research, we evaluated the effects of additives, namely, cellulose nanofibers (CNF) and dispersants for CNF dispersion, on the mechanical properties of plating on polypropylene containing the additives. As a pretreatment method for plating, the surface of a sample was roughened by UV irradiation after being caused to swell with an organic solvent (xylene). Subsequently, the electro-less nickel plating and the electrolytic copper plating were applied to the samples, and measured the adhesion strength of the plating. As a result, it was found that the adhesion strength of the plating was improved when a dispersant with a high solubility parameter was added to the polypropylene. The reason may be as follows. As the solubility parameter of the polypropylene approaches xylene due to the addition of the dispersant, the swelling property of the material caused by the organic solvent in the pretreatment step of plating increases. Irradiating the sample whose swelling amount has increased with UV introduces fine irregularities in the sample, and the physical adhesion strength between the resin and the plating film is improved consequently.

Keywords : plating, cellulose nanofiber, polypropylene

キーワード : めっき、セルロースナノファイバー、ポリプロピレン

1 はじめに

ポリプロピレン (PP) は、低比重性、機械物性、優れた成型加工性を持つことから、自動車部品用の樹脂材料のうち約半分を占め、自動車用プラスチック材料の主流となっている¹⁾。一方で、PPはクロム酸によるエッチングがされにくいことから、めっきを施すことが難しく、自動車部材などで用いられる場合の加飾は塗装や材料着色などによる場合が多い²⁾。しかし、めっきには独自の意匠性を付与できることや、電磁波シールド性、耐食性、機械強度などの耐久性を付与できるなどの利点があり、PPの用途展開のためにはめっき性の評価は重要と考えられる。また、近年、自動車業界からはPPのさらなる機械特性の向上やCO₂排出源の削減による環境適応性の向上などの要求がある。その対応策の一つとして、自然由来であり、鉄鋼に対して5倍程度の引っ張り破断強度を持つとされる、セルロースナノファイバー (CNF) をPPに複合化する技術への取り組みが盛んになっている³⁾。PPに対してCNFを複合化する際には、分散剤を必要とする場合が多く、CNFの効果と合わせて分散剤が樹脂の特性へ与える影響についても考慮すべきである。本研究ではPPにCNFおよび分散剤を添加することによる樹脂とめっきの密着性への影響

を調査した。

2 材料と方法

2.1 樹脂試料作製

本研究で評価した各試料の材料を表1に示す。試料①～⑥全てについて、PPは日本ポリプロ(株)製ポリプロピレン (ノバテックPP) を用いた。PPと混練するCNFは水分散タイプ (CNF-A) と粉末タイプ (CNF-B) の2種類について検討した。試料②についてはエチレン系コポリマー (分散剤I) のみを添加し、試料③については分散剤IとともにCNF-Aの配合比率を2 wt%として添加し、試料を作製した。

表1 各試料に用いた材料

試料①	PP
試料②	PP、分散剤 I
試料③	PP、分散剤 I、CNF-A
試料④	PP、CNF-B
試料⑤	PP、分散剤 II
試料⑥	PP、分散剤 II、CNF-B

CNF-Bについては、分散剤を選択する予備試験として、マレイン酸変性ポリプロピレン2種（分散剤IIおよび分散剤III）に対してCNF-Bを添加した試料を作製し、パーキンエルマー社製赤外分光イメージング装置（Frontier Spotlight 400）を用いて分散性を評価した（図1）。この結果から、分散性の高かった分散剤IIIをCNF-Bの混練時の分散剤として採用した。樹脂試料の作製工程を図2に示す。試料④～⑥での材料の配合比率は、それぞれ重量でPP：CNF=97：3、PP：分散剤=97：3、PP：分散剤：CNF=94：3：3とした。樹脂混練にはテクノベル(株)製2軸混練押出機（KZW20TW-45MG-NH-1100SKG）を用いて押出を行い樹脂フィラメントとし、ペレタイザを用いてペレットを調製した。ペレットは80℃、4hrで乾燥したのちに、樹脂プレス機を用いて、180℃、4.1kPa、5min（保持時間）の条件でプレス成型を行って樹脂板とした。

試料サイズは30mm×90mm、厚さ2mmとし、試料の表面状態を統一する目的で、耐水研磨紙を用いて最大高さRz=5～6μm（算術平均粗さRa=0.8～1.0μm程度）に調製し、めっき用の試料とした。試料の表面粗さについてはアメテック(株)製触針式表面粗さ形状測定機（フォームタリサーフ PG1840）を用いて計測し、評価した。

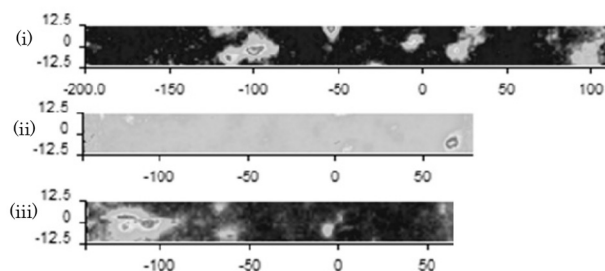


図1 試料断面における赤外分光イメージングによるCNF濃度分布

(i)CNF-Bのみ添加、(ii)CNF-B、分散剤II添加、(iii)CNF-B、分散剤III添加
（画像はカラーをモノクロ変換して記載）

大 ■■■■■ 小
濃度分布の表示方法

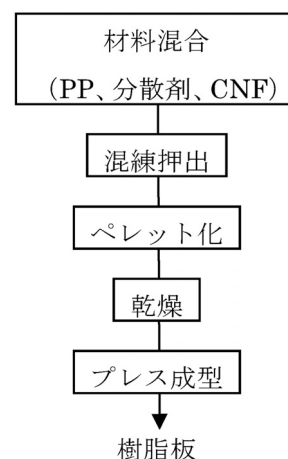


図2 樹脂試料作製工程

2.2 めっき工程

めっき工程及び評価方法を図3に示す。めっきの密着性には前処理工程が大きな影響を及ぼすと考えられる。本研究では、めっきの前処理（表面粗化工程）として、環境負荷物質であるクロム酸などを用いず、PPへのめっき手法として実例のある、膨潤（有機溶剤浸漬）後にUV照射を用いる手法について検討した⁴⁾。有機溶媒はキシレン（特級）を用い、浸漬条件は70℃、30minとした。また、UV照射には、江東電気(株)製小型紫外線表面処理装置（KOL1-300）を用い、UV照射強度および処理時間はそれぞれ60mW/cm²、15minとした。めっき工程には、キザイ(株)製化学ニッケルめっき液（ナイコプレートプロセス）を用い、パラジウム触媒を用いた無電解ニッケルめっきののちに銅置換処理を施し、奥野製薬工業(株)製硫酸銅めっき用光沢剤（トップルチナ870）を用い、電気銅めっきを行った。電気銅めっきの電流密度は1, 2, 3 A/dm²の3条件とし、膜厚が20μmになるようめっき時間を調整した。

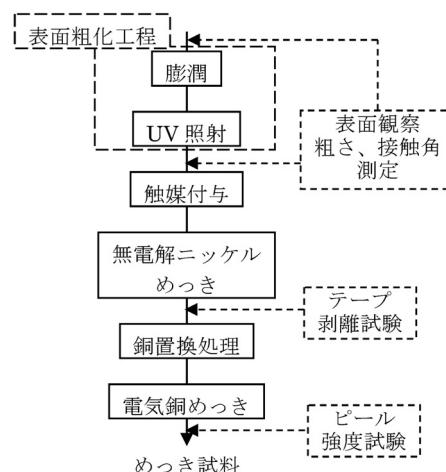


図3 めっき工程および評価方法

2.3 評価方法

無電解ニッケルめっきの密着性を定性的に確認するために、無電解ニッケルめっき後の試料について、セロハンテープ（3M社製Scotch Brand Tape）を密着させたのちに引き剥がす簡易的なテープ剥離試験を行い、剥離した無電解ニッケルめっきの様子から、めっきの表面粗化工程を評価した。さらに定量的にめっきの密着性を評価するために、電気銅めっき後の試料について、(株)島津製作所製精密万能試験機（オートグラフ AG-X plus）を用い、専用の治具により90°剥離時のピール強度（引きはがし強度）の測定を実施した（図6）。また、表面粗化工程による表面粗さと水滴接触角（試料表面ぬれやすさ）の変化を評価した。接触角はAttension社製微小面積接触角計（Theta）を用いて計測し、評価した。また、表面性状は(株)日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡（S3700-N）を用い、加速電圧15kVとして観察した。

3 結果および考察

3.1 前処理条件（溶剤による膨潤およびUV照射処理）の有効性の確認

試料①についてテープ剥離試験の結果を図4に示す。膨潤およびUV照射により、めっきと樹脂との密着性が改善し、テープによる剥離量が少なくなる傾向が見られ、膨潤およびUV照射を行った試料では剥離が見られず、めっきと樹脂との間に良好な密着性が得られた。これより、PPに対しては膨潤ならびにUV照射がめっきの表面粗化工程として有効であることが確認された。

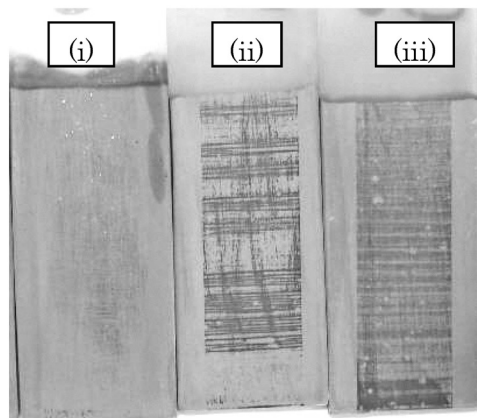


図4 表面粗化工程の有無によるめっき密着強度の変化
 (i)膨潤+UV照射 (ii)UV照射のみ (iii)表面粗化なし

3.2 めっき条件の検討

試料①における電流密度とピール強度との相関を図5に示す。ピール強度は1 A/dm²から2 A/dm²においては上昇するが、2 A/dm²以上の電流密度では変化しないことがわかった。そこで、各試料のめっき時の電流密度は2 A/dm²に統一して試料を作製した。

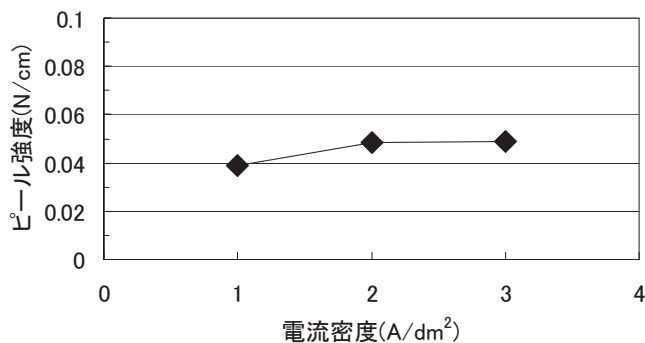


図5 電流密度によるめっきのピール強度

3.3 CNFおよび分散剤添加効果の評価

各試料に対するめっきのピール強度を図6に示す。各試料の測定数は3とした。試料①、④～⑥についてはピール強度は0.1N/cm前後であったが、試料②、③については0.2N/cm前後であり、CNF-Aを加えた試料のみならず分散剤のみ加えた試料にも、1.8倍程度のピール強度の上昇が見られた。この要因を検証するために、物理的な接着効果に関しては表面粗化工程の前後における表面性状および表面粗さを評価し、化学的な接着効果に関しては水滴接触角の変化を評価した。その結果を次節に示す。

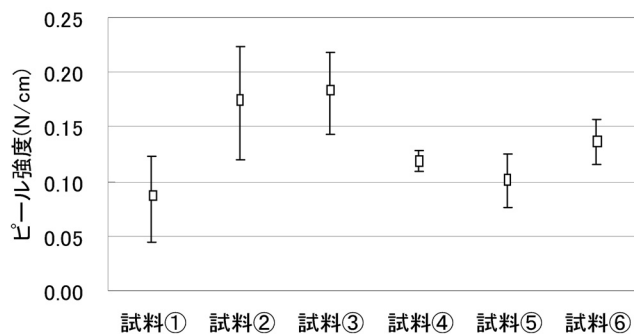


図6 試料によるめっきのピール強度

3.4 表面粗化工程における添加剤の効果の評価

表面粗化前後の接触角および表面粗さの変化を図7、8に示す。接触角については、試料①～⑥のいずれの試料も表面粗化工程後の接触角が大きくなり、疎水性が上昇する傾向を示していた。これは、膨潤に

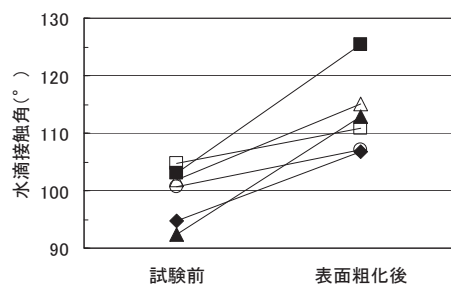


図7 表面粗化による水滴接触角の変化

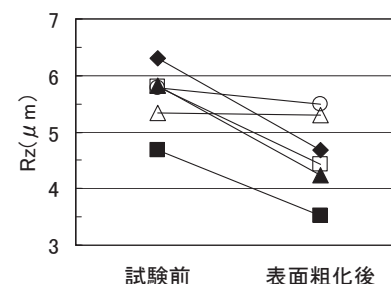
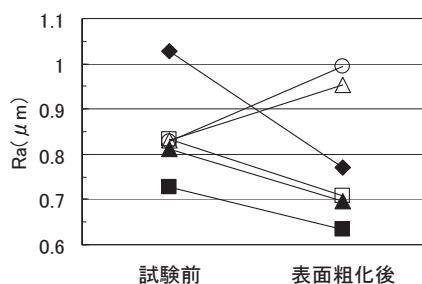


図8 表面粗化による粗さの変化

○ : 試料① □ : 試料② ■ : 試料③ ◆ : 試料④ △ : 試料⑤ ▲ : 試料⑥

使用したキシレンが疎水性であることの影響と考えられる。

表面粗さについて、CNF-A、CNF-B、および分散剤Iを添加した試料はいずれも表面粗化工程により算術平均粗さおよび十点平均高さについて、減少する傾向が見られた。また、電子顕微鏡による表面観察により、試料①、④～⑥と比較して試料②および③は表面がより細部まで粗化されている様子が観察された（図9）。表面粗さ計測は $2.5\mu\text{m}$ 間隔以下の粗さは評価できないことから、表面粗化工程により表面の間隔の大きな粗さは消失し、試料②、③においては表面粗さ計測で評価できない $2.5\mu\text{m}$ 以下の細かさの構造が出現したと考えられる。また、分散剤Iを添加した試料②、③の特徴として、膨潤時の重量変動が1.7倍程度に増加していることがわかった（図10）。これには材料の溶解度パラメータ（SP値）が関係している。SP値とは、樹脂および有機溶媒の極性を表す指標であり、樹脂と有機溶媒のSP値が近いほど、膨潤性が向上すると考えられる⁵⁾。表2にキシレンおよびPPのSP値の理論値を示す。試料②、③の膨潤量が大きい理由については、分散剤IのSP値が高く、試料②、③がキシレンにより近いSP値であったためと考えられる。また、CNF-Bの分散に用いた分散剤IIIはPPを無水マレイン酸でグラフト処理することで疎水性をやや増大する処理を行った樹脂であるが、PPに対するSP値の変動は少なく、試料の膨潤性に大きく寄与しなかったと考えられる。

これらの結果から、試料②、③については、膨潤による樹脂の膨張の影響によりその後のUV照射過程で平均的な表面粗さの高さは減少する一方、 $2.5\mu\text{m}$ 以下のより細かい凹凸が発生し、樹脂とめっき皮膜の間のアンカー効果が強化され、めっきの密着性が上昇した可能性が示唆された。また、CNFが密着性向上に直接的に寄与しなかった原因としては、CNFは親水性が高いため有機溶媒の膨潤性は向上せず、その結果

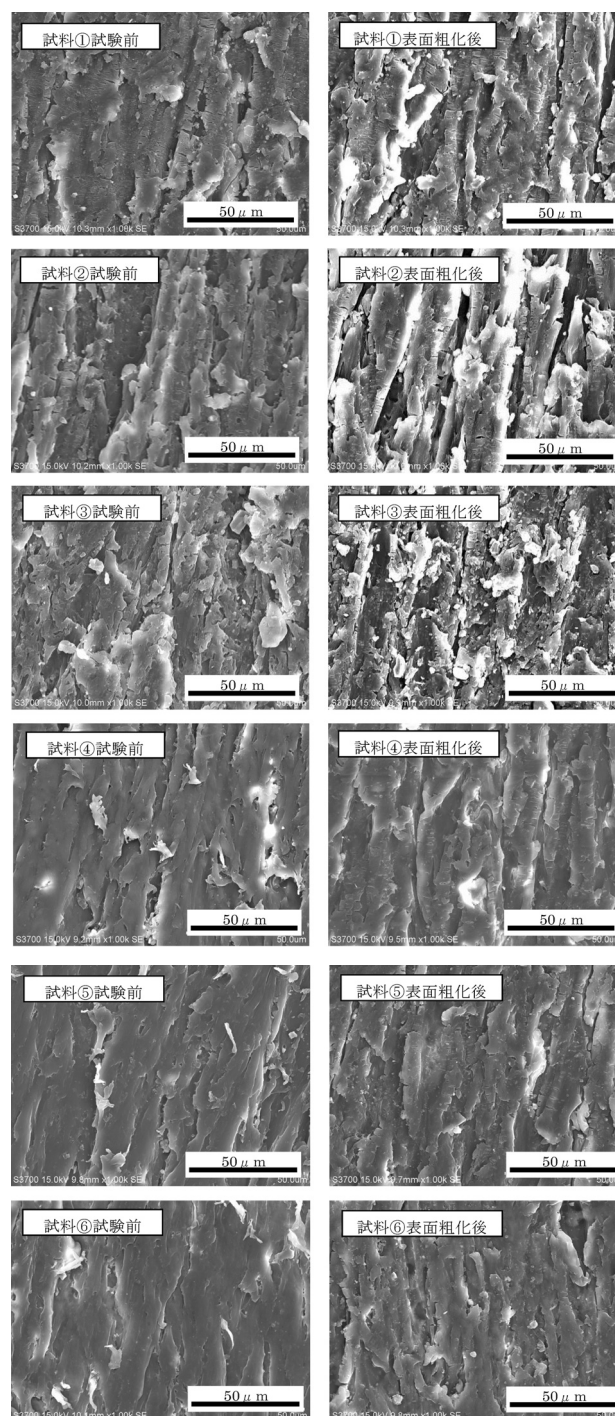


図9 試料の表面粗化工程による表面性状の変化

として密着強度の向上に寄与しなかったと考えられる。本研究の結果より、複合化した樹脂に応じて膨潤に用いる溶媒や膨潤時の温度や時間を最適化し、膨潤量を調整することで、よりめっき密着性を向上させる可能性が示唆される。

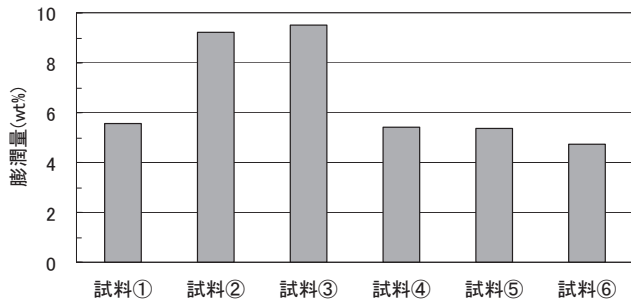


図10 膨潤工程での重量変動

表2 溶解度パラメータ (SP値)

PP	8.1
キシレン	8.8

4 まとめ

本研究では、PPのめっき特性に及ぼす添加剤 (CNFおよびCNF分散剤) の影響を評価した。その結果、溶解度パラメータの高い分散剤を添加した場合にめっき密着性が向上する現象が観察された。この要因としては、分散剤の添加によって、めっきの前処理工

程における材料の有機溶剤への膨潤性が上昇することで、UV照射工程において微細な凹凸が導入され、物理的なめっき密着強度が上昇した可能性が示唆された。

謝辞

本研究を進めるにあたり、試料提供および試料調製にご協力いただいた東洋レジン株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 藤田祐二：自動車用ポリプロピレンの開発現場。Polyfile, 46 (539), 32-34 (2009)。
- 2) 株式会社東レリサーチセンター：自動車分野，加飾部材と加飾方法。「材料の加飾技術」，(株黎明社，静岡) p.325 (2017)。
- 3) ナノセルロースフォーラム：複合材料化，ポリプロピレンとセルロースナノファイバーの複合方法，「図解よくわかるナノセルロース」，(株日刊工業新聞社，東京) p.158 (2015)。
- 4) 鈴木友貴 他：ポリプロピレン樹脂成形体表面への無電解Niめっき方法。特開2016-160506 (2016.9.5)。
- 5) 本間精一：プラスチックの基礎，熱可塑性プラスチック，「プラスチック材料大全」，(株日刊工業新聞社，東京) p.47 (2015)。