

## ポリ乳酸へのめっき技術の開発 (第2報)

### — セルロース繊維複合材の検討 —

金属材料科 田中宏樹 岩澤 秀 大竹正寿\*  
環境科学衛生研究所 望月玲於

## Development of plating technology for polylactic acid (2nd Report)

### - Examination of cellulose composite materials -

TANAKA Hiroki, IWASAWA Shigeru, OTAKE Masatoshi and MOCHIZUKI Reo

As a result of investigating a high adhesion plating method for cellulose fiber composites of polylactic acid, a biomass plastic, we found that plating samples with a good appearance and an average adhesion strength of about 3 N/cm can be obtained by plasma treatment for 2 minutes, UV treatment for 3 minutes, and alkali treatment with 2 g/L sodium hydrate for 1 minute.

From these results, it was suggested that there is a suitable duration and concentration for the etching process, and that when the etching is excessive, the adhesion of the plating cannot be maintained due to deterioration of the resin or the like.

keywords : plating, polylactic acid, biomassplastic, cellulose fiber composites

バイオマスプラスチックであるポリ乳酸のセルロース繊維複合材への高密着なめっき方法を検討した結果、プラズマ処理2min、UV処理3min、水酸化ナトリウム濃度2g/Lのアルカリ処理1minで外観が良好で平均密着強度3N/cm程度のめっき密着強度が得られた。このことから、エッチング処理には適した時間や濃度があり、エッチングが過剰な場合、樹脂の劣化等を伴うことでめっきの密着力が保てないことが示唆された。

キーワード：めっき、ポリ乳酸、バイオマスプラスチック、セルロース繊維

#### 1 はじめに

CO<sub>2</sub>排出量削減等に対応するため、ポリ乳酸(PLA)等のバイオマスプラスチックが利用されている。特に、PLAセルロース繊維複合材(PLA/CMF)は、自然由来の原料として環境に配慮したうえで、耐熱性、耐衝撃性、耐食性、成形性等の特性を向上でき、日用品をはじめとして利用が広がりつつある。一方、PLA/CMFにめっきを施すことができれば、電磁波シールド性や耐候性、意匠性を付与し、自動車部品や家電筐体への更なる用途展開が期待できる。当研究所では、

これまでにPLAへのめっき方法を検討し、エッチングにアルカリ処理(溶液温度50°、処理時間1h、水酸化ナトリウム200g/L)を実施することでめっきが全面析出し、3N/cm程度の密着強度が得られることを確認している<sup>1)</sup>。しかしながら、現在、PLAセルロース繊維複合材(PLA/CMF)に対するめっきは検討された例はほとんどない。そこで、本研究では、PLA/CMFに対して密着強度の高いめっき方法を検討した。

---

\*現 食品科

## 2 方法

### 2.1 エッチング方法およびめっき処理方法

PLA/CMFの樹脂板を試料とし、表に示したプラズマ、UV、アルカリ処理によるエッチングを実施し、表面改質効果を評価した。その後、コンディショニング、酸浸漬、触媒付与、活性化および無電解ニッケルめっきを実施し、更に置換銅めっきおよび硫酸銅めっきを実施した（図1）。



図1 めっき工程

### 2.2 評価方法

#### (1) エッチングによる表面改質効果の評価

エッチング後の試料を用いて、表面粗さ（算術平均高さSa、表面の面積展開比Sdr）および試料表面の濡れ性（水接触角）を求めた。Saはエッチングによって形成した凹凸の深さ方向の大きさを

示す指標である。また、Sdrは樹脂とめっき皮膜が結合する面積を示す指標となることから、めっき密着力に対する影響が大きいと考えられる。SaおよびSdrは白色光干渉計 Talysurf CCI HD（アメテック(株)製）、水接触角は接触角計測装置 Theta（Biolin Scientific社製）を用い、1試料につき3ヶ所を測定し、平均値を求めた。また、エッチング後の表面形態について、走査電子顕微鏡 SU3900（日立ハイテク製）を用いて観察した。

#### (2) めっき密着力の評価

めっき後の試料について、目視で外観を確認し、良好であった場合に、密着強度試験を実施した。密着強度試験は、硫酸銅めっき後の試料へ幅5mmの切れ込みを入れて皮膜の一部を試料から引き剥がした後、専用の治具で掴み、引き剥がし速度0.40mm/sで90°方向へ剥離した際の密着強度（引き剥がし強度）を精密万能試験機 AG-X plus（島津製作所製）を用いて測定した。測定の間隔は0.1sとし、平均値、最大値および最小値から密着強度のばらつきを評価した。

## 3 結果および考察

### 3.1 エッチングによる表面改質効果の評価

エッチング後の水接触角は、UVで1～3min、プラズマで1～2minの処理時間で親水性が向上したが、両者とも、5min以上の処理での親水性向上は認められなかった（図2）。一方、アルカリ処理（溶液温度30°C、浸漬時間1min）では、水酸化ナトリウム濃度1～20g/Lの範囲で水接触角80°付近で推移し、40g/Lで70°、100g/Lで35°を示し、高濃度で水接触角が大きく低下した（図3）。プラズマ処理では酸素ラジカル等による樹脂表面への水酸基やカルボニル基などの極性官能基の導入、UV処理では光エネルギーや処理時に

表 エッチング方法及び条件

エッチング方法	条件
プラズマ処理	気相：大気、圧力：40Pa、放電時間：1、2、5min、励起周波数：約2MHz、印加電圧（高周波側）：80V、印加電圧（高周波側）：800V 電極間距離：100mm、照射距離：150mm
UV処理	処理時間：1min、3min、5min、10min 照射強度（184nm）：7mW/cm <sup>2</sup> 、（254nm）：57mW/cm <sup>2</sup> 、照射距離30mm
アルカリ処理	1、2、5、10、20、50、100g/L水酸化ナトリウム水溶液浸漬、30°C、1min

発生したオゾンによる樹脂表面の改質による水酸基等の導入などが行われ、親水化したことが考えられるが、官能基の生成速度が緩やかになったため、一定の処理時間からは親水性が大きく変化しなかったと考えられる。また、アルカリ処理ではポリイミドの水酸化カリウム水溶液への浸漬処理によりめっき密着力の向上とともにカルボキシル基およびカルボキシラートイオンが形成されるとい報告<sup>2)</sup>があるが、ポリ乳酸でも同様に、エステル結合の加水分解等により、水酸基、カルボキシル基等の親水基の導入が行われ、親水性が上昇したと考えられる。

エッチング後の算術平均高さSaは、いずれのエッチング処理 (UV処理、プラズマ処理およびアルカリ処理) とも処理時間や処理濃度に対して大きな変化を示さなかった (図4、5)。処理前の樹脂試料の算術平均高さSaが大きいいため、エッチングによる変化が評価出来なかったと考えられる。

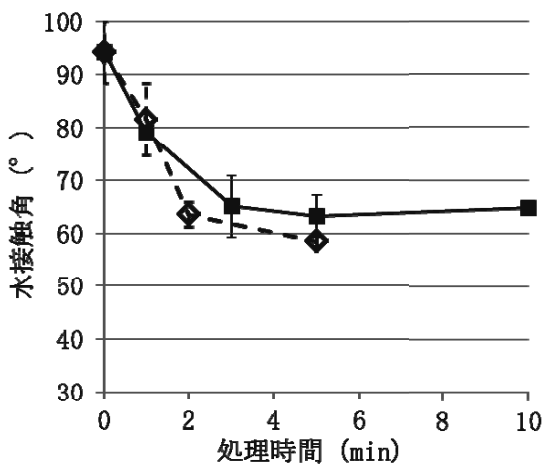


図2 UV処理、プラズマ処理後の水接触角  
エラーバー：標準偏差  
■：UV処理、◇：プラズマ処理

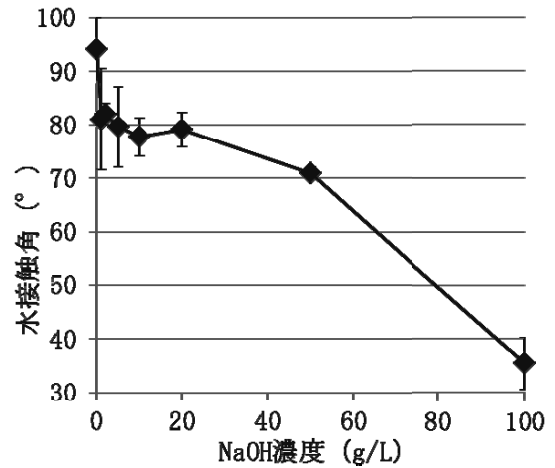


図3 アルカリ処理後の水接触角  
エラーバー：標準偏差

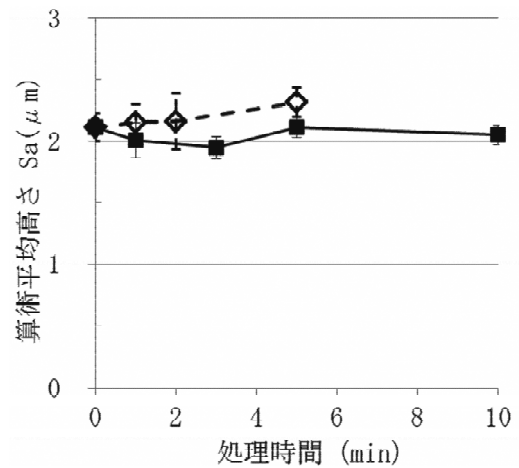


図4 UV処理、プラズマ処理後の算術平均高さ  
エラーバー：標準偏差  
■：UV処理、◇：プラズマ処理

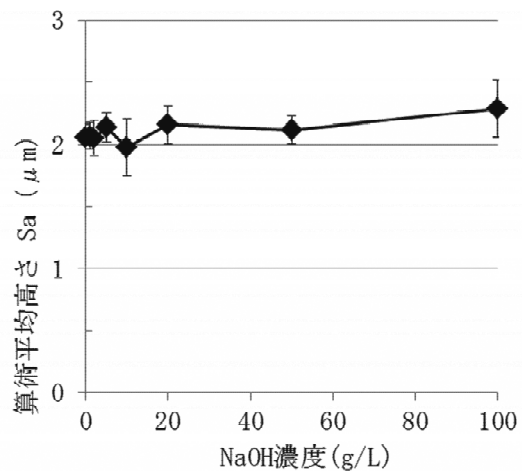


図5 アルカリ処理後の算術平均高さ  
エラーバー：標準偏差

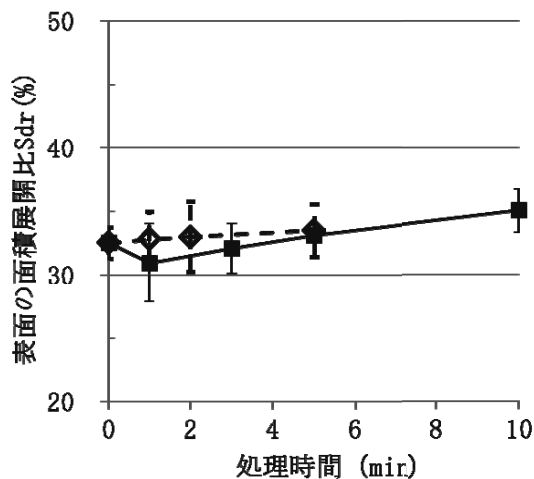


図6 UV処理、プラズマ処理後の表面の面積展開比  
エラーバー：標準偏差  
■：UV 処理、◇：プラズマ処理

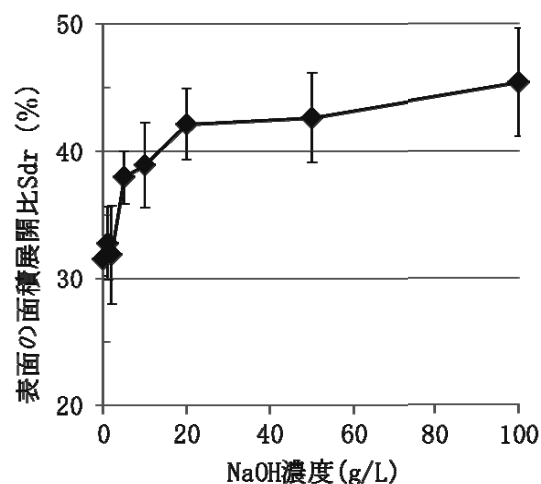


図7 アルカリ処理後の表面の面積展開比  
エラーバー：標準偏差

一方、表面の面積展開比Sdrは、UV処理、プラズマ処理においては処理時間に対して大きな変化を示さなかったが、水酸化ナトリウム濃度5~20g/Lまで急激に、それ以降緩やかな上昇が見られた(図6、7)。また、表面形態においては、アルカリ処理について、アルカリ濃度が上昇するほど、エッチング後の表面が荒れている様子が観察された(図8)。アルカリ処理においては、水酸化ナトリウム濃度が高くなるにつれ、エステル結合の切断等による表面粗化が進行したと見られる。

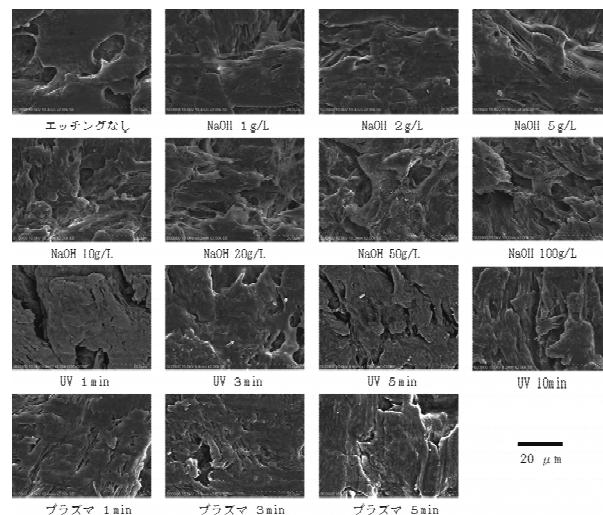


図8 各エッチングにおける表面SEM像

### 3.2 めっき密着力の評価

エッチング方法として、UV処理またはプラズマ処理を実施しためっき試料と、同様にエッチング方法として、水酸化ナトリウム濃度10g/L以下のアルカリ処理を実施しためっき試料について、いずれもめっき皮膜の未析出部分や剥がれの発生等は認められず、良好な外観であった。水酸化ナトリウム濃度20g/Lのアルカリ処理においては、めっき後の表面にざらつきが見られた。水酸化ナトリウム濃度50g/L以上の処理においては、めっき析出後に容易に皮膜が剥離したために、めっき密着強度の測定が行えなかった。めっき密着強度は、UV処理においては3min、プラズマ処理においては2minで平均密着強度は3N/cm程度であり、最も高くなる傾向が見られ、5min以上の処理では密着強度が低下する傾向が見られた(図9)。また、アルカリ処理では、水酸化ナトリウム濃度2g/Lにおいて平均密着強度は3N/cm程度で最も高くなる傾向が見られ、5g/L以上ではめっき密着強度が低下した(図10)。

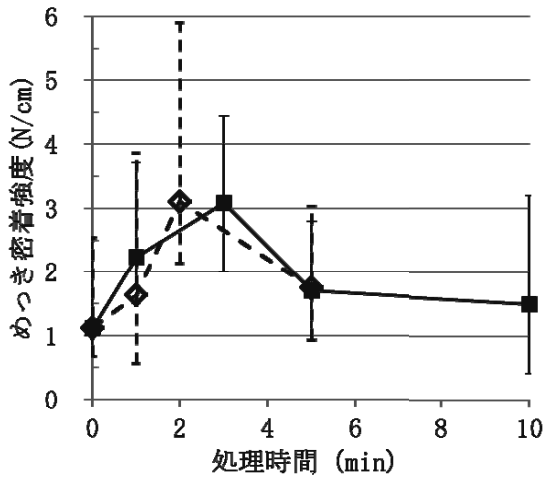


図9 UV処理、プラズマ処理のめっき密着強度  
エラーバー：最大値及び最小値  
■：UV 処理、◇：プラズマ処理

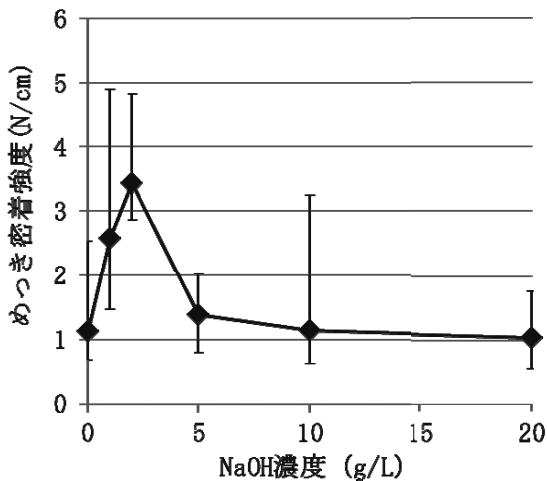


図10 アルカリ処理のめっき密着強度  
エラーバー：最大値及び最小値

水接触角が小さく濡れ性が高いほど、触媒付与量の増加並びにめっき金属および樹脂間の化学結合力の向上によりめっき密着力が向上すると考えられている<sup>3,4)</sup>。しかしながら、処理が過剰となった場合、樹脂表面がダメージを受け、めっき剥離時に樹脂の強度が十分でなく、密着強度が低下した可能性が考えられる。5 g/L以上のアルカリ処理において、表面粗化が進行したことでエッチングが過剰となったことは対応しており、5 min以上のUV処理またはプラズマ処理を実施した場合には表面粗さに大きな変化が見られなかったものの、樹脂の強度への影響があったことが示唆される。これは、ポリプロピレンやポリエチレン等の樹脂に対して異種接合の前処理として2 minプラ

ズマ処理を実施した場合に比べ、3 min以上プラズマ処理を実施した場合に接着力が低下したという報告<sup>5)</sup>と傾向が一致する。これらから、エッチングは短時間(2~3 min以内)のUV処理またはプラズマ処理か、2 g/L以下の低濃度のアルカリ処理が適切であり、5 min以上のUV処理やプラズマ処理や5 g/L以上の高濃度のアルカリ処理では親水性が向上するものの、樹脂の強度低下等を伴うことでめっき密着力が保てないことが示唆された。また、PLAはセルロース繊維と複合化することで、PLAに対するアルカリ処理(溶液温度50°、処理時間1 h、水酸化ナトリウム200g/L)<sup>1)</sup>よりも低温、低濃度、短時間(溶液温度30°、処理時間1 min、水酸化ナトリウム2 g/L)の処理でめっきが可能となることがわかった。

#### 4 まとめ

本研究では、PLA/CMFに対して密着強度の高いめっき方法を検討した。その結果、エッチング方法として、プラズマ処理2 min、UV処理3 minまたはアルカリ処理2 g/L 1 minを実施した場合に平均密着強度3 N/cm程度のめっき密着強度が得られた。エッチング処理には適した時間や濃度があり、エッチングが過剰な場合、樹脂の劣化等を伴うことでめっきの密着力が保てないことが示唆された。本研究で得られた知見は、低環境負荷のエッチング法でめっきを施したPLA/CMFを利用した家電筐体や自動車部品等の製品化への貢献が期待される。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、試料提供にご協力いただきましたエフピー化成工業株式会社の赤澤様に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 望月玲於 他：ポリ乳酸へのめっき技術の開発—エッチング方法の検討—。静岡県工業技術研究所研究報告第15号, 50-52(2022).
- 2) 高德誠：平滑樹脂表面/めっき皮膜間の密着力向上 関東学院大学大学院工学研究科 博士学位論文(2016).
- 3) 森川務 他：めっき皮膜の密着力とその改善方法 表面技術, 表面技術, 58 (5), 9-16

(2007).

- 4) 北晃次：ABS樹脂の前処理方法．表面技術，  
64 (12), 12-17(2013).
- 5) 稲葉彩乃 他：異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第7報）—プラズマ照射による接着性向上—．静岡県工業技術研究所研究報告第13号，71-74(2022).