

## ポリプロピレン/セルロース繊維複合材への高密着な樹脂めっきの作製

## - セルロース繊維濃度と射出成形条件の検討 -

金属材料科	田中宏樹	磯部佑太	岩澤 秀
丸長鍍金株式会社	篠原恵吾		
エフピー化成工業株式会社	赤澤秀郎		

## Fabrication of Highly Adhesive Resin Plating on Polypropylene/Cellulose Fiber Composite Materials

## - Investigation of Cellulose Fiber Concentration and Injection Molding Conditions -

TANAKA Hiroki, ISOBE Yuta, IWASAWA Shigeru, SHINOHARA Keigo and AKAZAWA Hideo

Polypropylene/cellulose fiber composites (PP/CF) are novel materials that can reduce the use of resins derived from fossil fuels and are expected to widen where these composites can be used. In this study, we investigated the effects of CF composite on plating deposition and the effect of injection molding conditions on plating deposition and plating adhesion strength in order to produce resin plating with high adhesion to PP/CF. Results showed that CF composites roughened the sample surface after etching and improved plating deposition properties. In addition, the plating deposition properties and plating adhesion strength improved with lower injection speeds, and the target adhesion strength of 10 N/cm or more was achieved at speeds of 20 mm/s or less.

Keywords : cellulose fiber(CF), polypropylene, plating

ポリプロピレン/セルロース繊維複合材(PP/CF)は、化石燃料を由来とする樹脂の使用量を削減でき、用途拡大が期待される新規材料である。本研究では、PP/CF への密着性の高い樹脂めっきを作製するために、CF 複合化がめっき析出性に及ぼす影響と、射出成形条件がめっき析出性やめっき密着強度に及ぼす影響について調べた。その結果、CF 複合化によってエッチング後の試料表面が粗化し、めっき析出性が向上することがわかった。また、射出速度が低いほどめっき析出性及びめっき密着強度が向上し、20 mm/s 以下において、目標とした 10 N/cm 以上の密着強度を達成した。

キーワード：セルロース繊維複合材、ポリプロピレン、めっき

## 1 はじめに

ポリプロピレン (PP) は自動車用樹脂材料の約半分を占める材料であるが、非極性のために高密着なめっきが難しく、意匠性や耐久性の付与、新たな用途展開のために PP への樹脂めっき技術の確立が望まれている。めっきの密着性を高めるには、添加材付与や表面形態の適切な制御が効果的であることから、当所では、PP にセルロースナノ

ファイバー (CNF) を添加した PP/CNF 複合材 (PP/CNF) へのめっきを検討し、高密着なめっき条件や基材の組成、射出条件等を見出してきた<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>。しかし、PP/CNF はコストが高いことが課題である。最近では、安価でセルロース繊維の高配合により化石燃料由来樹脂の使用量を削減でき、高強度且つ高弾性率を有する<sup>3)</sup> PP/セルロース繊維複合材 (PP/CF) が新たに提案されているものの、

PP/CF に対する高密着な樹脂めっき技術は確立されていない。PP/CF は、PP/CNF と同様に、樹脂中の CF 濃度や基材作製時の射出成形条件を制御することでめっきの密着性を向上させられると考えられる。

そこで、本研究では、PP/CF への高密着な樹脂めっきを作製するため、基材の CF 濃度及び基材作製時の射出速度がめっき析出性やめっき密着強度に及ぼす影響を検証した。めっき密着強度の目標値は、一般的な自動車部品用途において必要とされる 10N/cm 以上とした。

## 2 方法

### 2.1 試料調製

基材は PP/CF を用い、ダンベル形引張試験片タイプ A1 の金型を用いて射出成形後、 $80 \times 10 \times 4$ mm の短冊型に切り出して用いた。CF 濃度は 0wt% (PP)、10wt%、20wt%、30wt%、40wt%、55wt%とした。また、CF 濃度 55wt%において、射出成形条件の影響を評価するために、射出成形機 EC100SXIII-2A (芝浦機械(株)製、最大射出圧力：220MPa) を用い、射出速度を 5mm/s、10mm/s、20mm/s、30mm/s、40mm/s、50mm/s として試料の成形を実施した。

### 2.2 めっき処理

基材を脱脂後に湿式浸漬処理によるエッチングを行い触媒付与後に無電解ニッケルめっきを施し、さらに電解銅めっきを約  $30\mu\text{m}$  ほど施してめっき試料とした。

### 2.3 評価

エッチング後の表面粗さは、白色光干渉計 Talysurf CCI HD (アメテック(株)製)を用い、算術平均高さ Sa と界面の展開面積比 Sdr を評価した。算術平均高さ Sa は 表面の平均面に対して、各点の高さの差の絶対値の平均を表し、界面の面積展開比 Sdr は表面積が定義領域の面積 (平坦な場合の面積) に対してどれだけ増大しているかを表す指標であり、いずれも値が大きいほど表面が粗いことを示す。表面形態は走査型電子顕微鏡 SU3900 (SEM、(株)日立ハイテク製)を用い、観察した。めっき後の試料について、画像解析ソフト Win ROOF (三谷商事(株)製)を用いめっき析出面積を算出した。また、マイクロ X 線 CT nano3DX (リガク(株)製)

を用い、X 線ターゲットは Cu、管電圧は 40kV、管電流は 30mA、画素サイズは  $1.08\mu\text{m}/\text{voxel}$  とし、CF 濃度 55wt%の複合材について、エッチング前後の CF の分布状態の確認を行った。めっき密着強度の評価は、精密万能試験機 AG-X plus (株式会社島津製作所製オートグラフ)を用いて専用の治具により  $90^\circ$  方向に剥離した際の剥離強度の測定を実施した。ロードセルは 500N を用い、めっき皮膜の測定幅は 5mm、測定速度は 0.4mm/s とした。

## 3 結果及び考察

### 3.1 CF 濃度の影響

CF 濃度が上がるにつれ、エッチング後の表面粗さが上昇する傾向が見られた。これは、表面近傍に  $\mu\text{m}$  オーダーの CF が存在することにより、表面粗さに影響が出ている可能性が考えられる。CF 濃度 10wt%以下では、エッチング前後で表面粗さの変化が小さかったが、20wt%以上からエッチングによって表面粗さが大きくなる傾向が見られた。CF 濃度 30wt%以上においては、算術平均高さ Sa よりも界面の展開面積比 Sdr が大きく変化する傾向が見られた(図 1)。エッチング後の SEM 像には、数  $\mu\text{m}$  程度の細孔が見られ、CF 濃度が高いほど、多数の細孔の生成が確認された(図 2)。CF 濃度 20wt%以下ではめっきはほとんど析出せず、30wt%から析出面積は増加し、55wt%で全面に析出した(図 3)。めっきの析出面積と算術平均高さ Sa、界面の展開面積比 Sdr の相関係数を算出したところ、それぞれ 0.90、0.94 であり、めっきの析出面積とエッチング後の表面粗さとの相関が有ることが示された。このことは PP/CNF 複合材のめっき析出性がエッチング後の表面粗さと関係性が見られること<sup>1)、2)</sup>と傾向が一致している。また、基材断面の X 線 CT 像においては、CF が射出方向に配向している様子が観察された。エッチング前後の金型界面近傍における X 線 CT 像においては、セルロースがエッチングによって脱落している様子が観察された(図 4)。これらより、表面に 1~数  $\mu\text{m}$  の細孔が形成されていた理由は、エッチングによって CF の一部が溶解や分解などを行うことにより、脱落したためと考えられる。また、全面析出が見られた CF 濃度 55wt%のめっき試料の断面を観察したところ、めっき皮膜が基材内部まで入り

こんでいる様子が観察された(図5)。細孔によるアンカー効果や内部までめっき皮膜が入り込むことでめっき密着強度が向上していると考えられる。

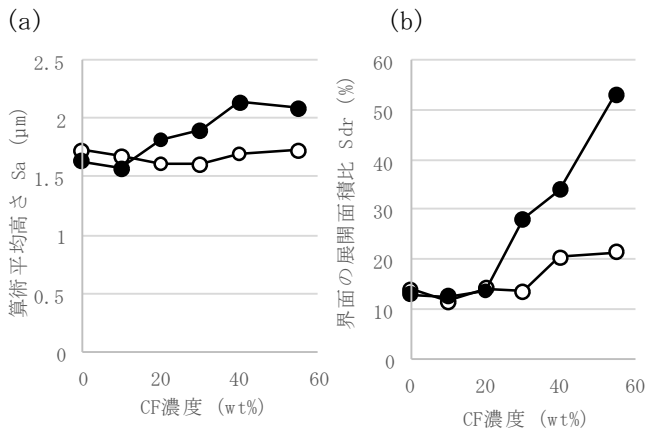


図1 CF濃度と表面粗さ

○:未処理、●:エッチング後  
(a)算術平均高さ  $S_a$ 、(b)界面の展開面積比  $S_{dr}$

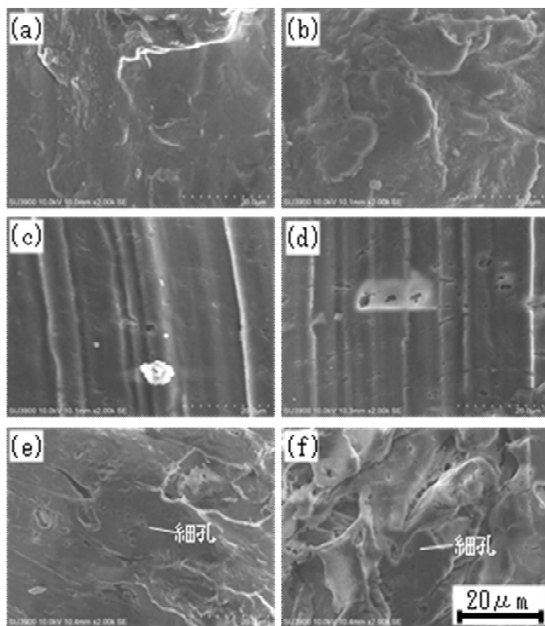


図2 CF濃度とエッチング後SEM像

(a)PP、(b)CF濃度 10wt%、(c)CF濃度 20wt%、  
(d)CF濃度 30wt%、(e)CF濃度 40wt%、  
(f)CF濃度 55wt%

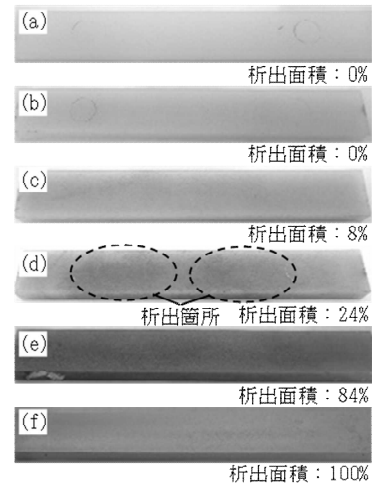


図3 CF濃度とめっき試料外観

(a)PP、(b)CF濃度 10wt%、(c)CF濃度 20wt%、  
(d)CF濃度 30wt%、(e)CF濃度 40wt%、  
(f)CF濃度 55wt%

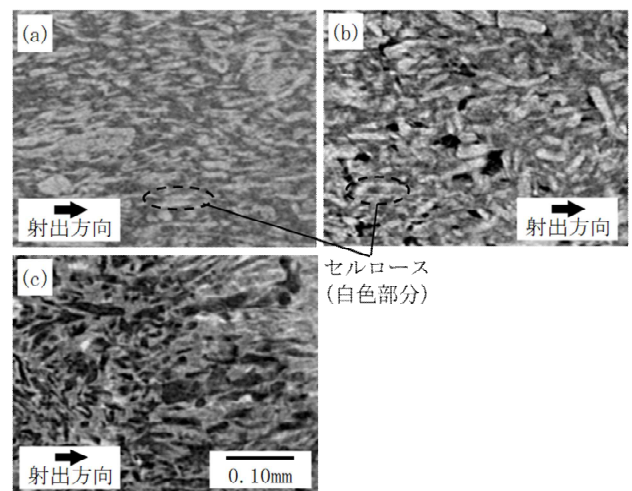


図4 X線CT像 (PP/CF濃度 55wt%)

(a)中心部、(b)金型界面近傍 (未処理)、  
(c)金型界面近傍 (エッチング後)

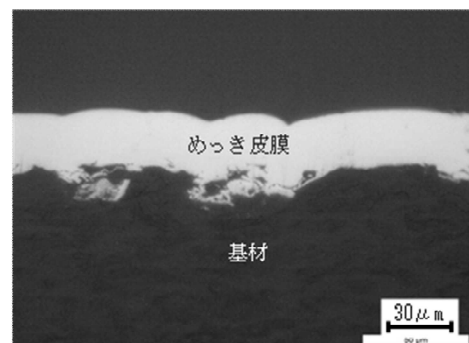


図5 断面観察写真

(PP/CF濃度 55wt%めっき試料)

### 3.2 射出速度の影響

CF 濃度 55wt%において射出速度を変化させたところ、射出速度が低いほど、未処理、エッチング後の表面粗さが大きい傾向が見られた(図6)。射出速度が高いほど金型の微細な構造の転写性が上がるとの報告<sup>5)</sup>から、射出速度が低いほど充填されるまでに時間がかかり、射出成形後表面の平滑性が減少したと考えられる。エッチング後のSEM像では、いずれも1~数 $\mu\text{m}$ 程度の細孔が多数見られた(図7)。射出速度40mm/s以上では一部未析出部分が見られたが、30mm/s以下においては、全面析出となった。しかしながら、5mm/sにおいては射出成形後において表面粗さが大きく、めっき試料表面全体にざらつきが見られた(図8)。めっき密着強度については、射出速度が低いほどめっき密着強度が高い傾向が見られ、20mm/s以下において10N/cmを上回った。5mm/sではややめっき密着強度が低下し、10mm/sにおいてめっき密着強度の最大を示した(図9)。射出速度が低いほど、めっき析出面積やめっき密着強度が上昇する傾向は、過去の当研究所でのPP/CNFへのめっきの析出性における傾向<sup>2)</sup>と同様である。射出成形時は、流動抵抗を小さくするために、せん断応力が最大となる金型近傍のスキン層に粘度の低い成分が偏析する<sup>4)</sup>ことから、金型近傍には粘度の低いPPがリッチとなると考えられる。射出速度が低いほどせん断応力が低下し、スキン層におけるCF濃度が高まり、未処理時の表面粗さが上がるとともに、めっき密着強度や析出性への寄与が大きくなった可能性が考えられる。

射出速度5mm/sにおいて、10mm/sと比較して密着強度が低下した要因を調べるために、めっき剥離後の基材の表面を射出速度5mm/sと10mm/sで比較した。いずれも白丸で囲んだ領域のような、基材の一部が引き延ばされた痕跡が観察された(図10)。このことから、めっき密着強度の上昇は、エッチングによって導入された凹凸とめっき皮膜とのアンカー効果が強まった結果、めっき皮膜の剥離は基材の延性的な破壊を伴うことでめっき密着強度が上昇したと考えられる。射出速度5mm/sにおいて、10mm/sよりも表面粗さが増加したにもかかわらず、ややめっき密着強度が低下した理由は、エッチングが過剰となって基材表面近

傍の強度が低下している可能性が考えられる。

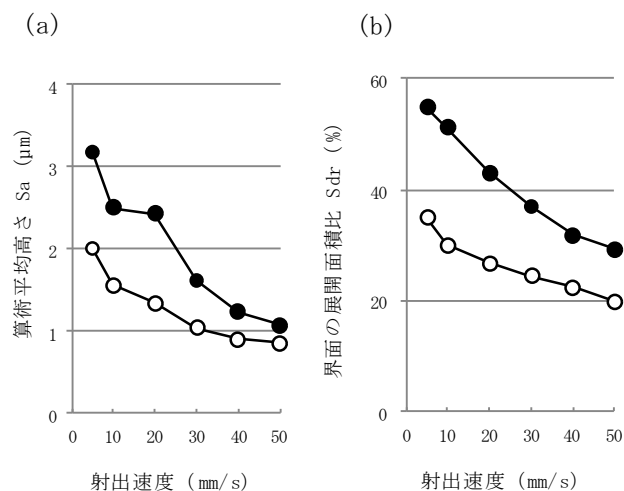


図6 射出速度と表面粗さ

○: 未処理、●: エッチング後  
(a) 算術平均高さ Sa、(b) 界面の展開面積比 Sdr

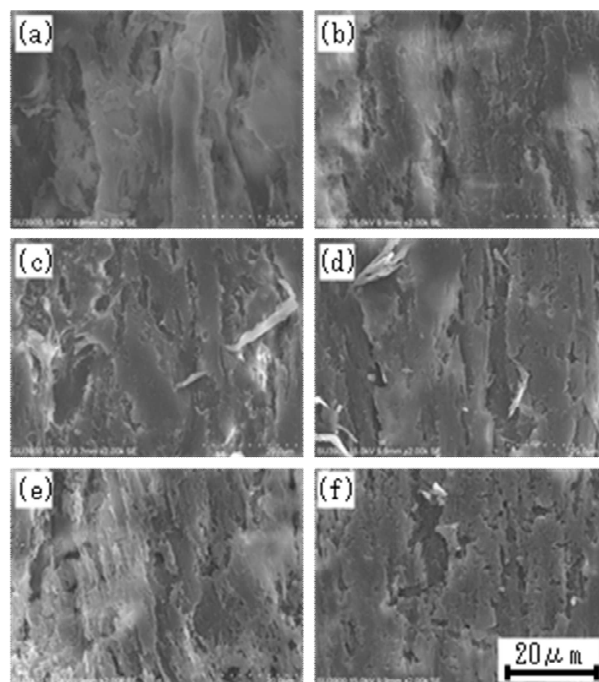


図7 射出速度とエッチング後SEM像

(a) 5mm/s、(b) 10mm/s、(c) 20mm/s、  
(d) 30mm/s、(e) 40mm/s、(f) 50mm/s

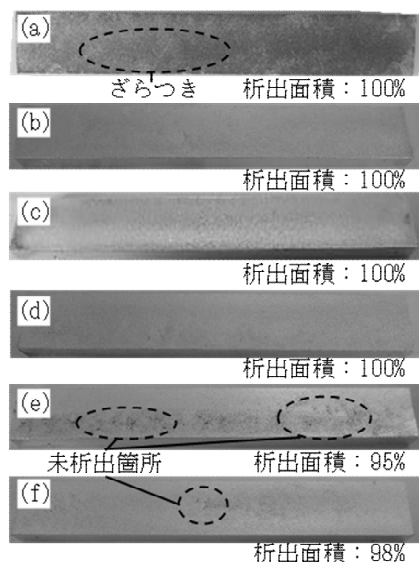


図8 射出速度とめっき試料外観

(a)5mm/s、(b)10mm/s、(c)20mm/s、  
(d)30mm/s、(e)40mm/s、(f)50mm/s

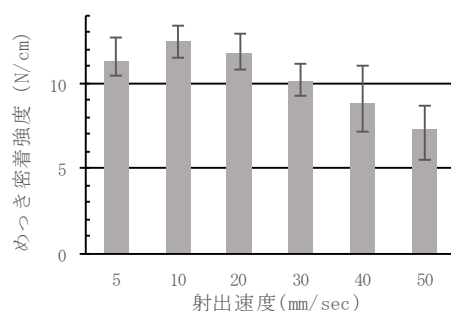


図9 射出速度とめっき密着強度

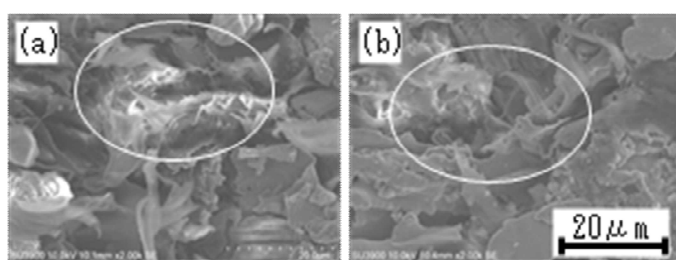


図10 めっき皮膜剥離後の基材表面 SEM 像

(a)射出速度:5mm/s、(b)射出速度:10mm/s

#### 4 まとめ

本研究では、PP/CF への高密着な樹脂めっきを作製するため、基材の CF 濃度及び基材作製時の射出速度がめっき析出性に及ぼす影響を検証した。その結果、CF 濃度が高いほど、エッチング後の基材表面が粗化し、めっき析出性は向上した。また、射出速度が低いほどめっき析出性及びめっき密着

強度が向上し、CF 濃度 55wt%、射出速度 20mm/s 以下において目標とした 10N/cm を超えるめっき密着強度を達成した。

#### 参考文献

- 1) 田中宏樹 他：ポリプロピレン/CNF 複合材への高密着な樹脂めっきの作製-エッチング後の表面性状とめっき密着強度-。静岡県工業技術研究所研究報告第 15 号，53-55 (2022)。
- 2) 田中宏樹 他：ポリプロピレン/CNF 複合材への高密着な樹脂めっきの作製 (第 2 報) -射出成形条件の検討-。静岡県工業技術研究所研究報告第 17 号，33-34 (2024)。
- 3) 久保田展弘 他：熱可塑性樹脂複合材、熱可塑性樹脂複合材粒子及び成形物。特許第 7617597 号 (2025.1.9)。
- 4) F. Pisciotto. et al. : Polymer Engineering & Science, 43(6), 1289-1297 (2003)。
- 5) Arlo, U et al : SPE ANTEC'00, 698 (2000)。