5 亜鉛メッキとゴムとの接着について

亜鉛メッキでは銅-イオウの反応は考えられない。よって黄銅メッキの場合とは異なった反応機構であろうと考えられるが現在ではこの反応機構は明らかでない。もちろん、黄銅メッキと接着するゴムコンパウンドでは亜鉛メッキは接着しない。亜鉛メッキの場合のゴム配合上の特徴は一般にコバルト塩を配合することである。この接着反応中の作用は明らかでないが Buchan¹⁾ によるとコバルトは硫化物を生成すると同時に銅以外でゴムとの接着に有効な金属であるといわれている。一般にコバルトは加硫中、ポリサルファイド生成の触媒作用をなし、ゴムと亜鉛の界面でコバルト塩から金属サルファイドを作るものと考えられているが詳細は明らかでない。

6 接着性ゴムコンパウンドについて

最近、金属、繊維等とゴムとを接着させるために直接接着法の開発が盛んに行なわれている。これはいわゆる接着剤層をなくし、未加硫ゴム自体に接着性能を持たせ、加硫によって接着性を発現させる方法である。この例を特許等から簡単に説明する。

(i) 樹脂形成物添加法

黄銅メッキワイヤーおよびグラスファイバーとゴムとの接着をするために、ゴムに Methylene donor および Methylene Acceptor を配合することによって、接着性が増大するという特許¹²⁾があるが、特許のみで接着機構は明らかでない。特に Methylene donor を配合すると長時間の高温加硫によっても接着性が低下しないといわれている。

(ii) 活性充填剤添加法¹⁴⁾

従来法の接着法で圧縮、引張力には十分耐え、せん断力にもあ

る程度耐えることができたが、弾性回復を含めた応力に弱い欠点があった。また、シリカ微粒子の添加によって曲げ応力に強い製品が作れるが長期間にわたる比較的、大きな応力の場合には不十分であった。これに対して、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウムなどの微細な活性充填剤とアルデヒド、フェノール、アミンなどの樹脂形成物をゴムに添加することによって、長期間でも曲げ応力に強い接着を得ることができた。さらに、これに加え、鉛、鉄、マグネシウム、コバルト等の重金属の酸化物を添加することによって、接着力を強化することができる。

一文 献一

- 1) S. Buchan, "Rubber to Metal Bonding" (1948) London.
- 2) A. Maesele and E. Debruyne., American Chemical Society National Meeting (1968, April).
- 3) O. E. Adler., *Adhesives Age*, 1, 30 (1969).
- 4) С. К. Жеревков, "Крепление Резины к Металлам", 眞政訳, "ラバーダイジェスト", 5, 74 (1969).
- 5) 大和, 田中, 笹田, 工化, 61, 252, 255, 257, 260 (1958).
- 6) 大和, 田中, ゴム協, 32, 675 (1959).
- 7) W. G. H. Robins, Rubber-Metal bonding by the brass plating Process, D. I. C. Thesis, University of London (1946).
- 8) C. M. Blow, *India. Rubber J.* CXII 15, 519.
- 9) Gwathmey, Benton, *J. Phys. Chem. Tech.*, 46, 969 (1936).
- 10) A. E. Hicks, Lyon, *Adhesives Age*, 5, 21 (1969).
- 11) 大和, 吉永, 浜野, ゴム協, 20, 31 (1947); 吉永, 上野, 浜野, ゴム協, 20, 37 (1947); 吉永, 上野, 中村ら, ゴム協, 22, 77 (1949).
- 12) 日特公, 昭 44-26730 (公告昭 44 年 11 月 8 日).
- 13) B. P., 1108496 (公告 3, April 1968).
- 14) B. P., 1144704 (公告 5, March 1969).

プラスチック上へのメッキとその密着性

呂 戊 辰^{*1}

1 はじめに

プラスチック上に金属皮膜を作り、これによってプラスチック表面を金属化することは比較的古くより行なわれていることである。このようにプラスチック表面を金属化することの工業的な目的はプラスチックの軽量、成形性が良好また金属などのような腐食を受けないなどの性質の利点を利用すると同時に、外観を金属化することによって金属光沢と美観をもたせ、さらにプラスチックの機械的、電気的性質などを改良することにある。このプラスチックを金属化する方法としては真空蒸着法、陰極スパッタリング法、電導性塗料または電導性プラスチックを用いた電気メッキ法、さらには化学メッキにより電導性を付与し、これに電気メッキを施す方法などが行なわれている。これらのうち現在広く利用

されている方法は、化学メッキ後電気メッキを施す方法である。そこで本稿においては、この方法についての現状と問題点などについて主に述べることにする。

プラスチック上への電気メッキ法が開発され、これが急激に発展を見るようになった端緒としては、1950年代前半に現われた両面プリント配線基板のスルーホールへの電気メッキと1962年にABS樹脂への電気メッキがきわめて良好な密着性を示めすことが発見されたことである¹⁾と考えられる。すなわち、1962年前におけるプラスチック上へのメッキは、プラスチックと金属の間に密着性はほとんど存在せず、金属皮膜でプラスチックを包んだ形のもの、すなわちカプセル状(encapsulation)によって行なわれていたものである。しかしながらABS樹脂を素地として、この上に電気メッキを施した場合、きわめて高い密着性が得られることがわかり、メッキはカプセル状にする必要はなく、薄いメツ

*1 Boshin RO 武蔵工業大学：東京都世田谷区玉堤。

キ皮膜でも、また表面の一部においても密着性あるメッキ皮膜を生成させることが可能となった。さらに、今日ではポリプロピレン、ポリスルホンなど ABS 以外の樹脂に対しても良好な密着性あるメッキを施し得るようになり、工業的に利用されようとしている²⁻⁵⁾。このような工業的な発展にもかかわらず、プラスチックと金属メッキ皮膜との密着性はいかなる因子によって生ずるのかについては多くの論議がなされ、いまだ明確に解析されていないようである。

2 プラスチック (特に ABS 樹脂) 上への電気メッキ法

プラスチック、特に ABS 樹脂上へのメッキ法については実用的にはほとんど確立されており、これに関する著書も多く出版されている⁶⁻¹¹⁾。それらより代表的な処理工程の一例を挙げれば次のとおりである¹⁾。

- i) 機械的粗面化 (サンドブラストなどによる)
- ii) 化学エッチング (硫酸・クロム酸などの混酸液に浸漬)
- iii) 感受性化処理 (塩化第一スズ溶液に浸漬)
- iv) 活性化処理 (塩化パラジウム溶液に浸漬)
- v) 化学メッキ (化学銅メッキ)
- vi) 電気銅メッキ (硫酸銅電気メッキ液による)
- vii) 仕上電気メッキ

機械的粗面化は素地プラスチックと金属との結合は、金属上へのメッキとは異なり、その密着性は機械的な要因によるものとの考えのもとに、プラスチック表面を粗面化することによって、メッキ皮膜の引っかかり性 (mechanical keying action) を改善することを目的として行なわれるものである。しかし、この効果は ABS 樹脂などにおいては化学エッチングによって得られるため、実際にはほとんど行なわれていない。

化学エッチング工程においては、疎水性であるプラスチック表面を親水性に変えると同時に、ABS 樹脂においては、その表面に微細な腐食孔を作らせ、メッキの密着性を改善することにある。それゆえ、この工程がメッキ密着性にきわめて影響を与えるものであり、また密着性は、このエッチング工程によって、プラスチック表面に生成されると考えられる極性基に起因するものであるとする化学結合説と、微細な腐食孔にメッキ金属が入り込み、その投錨作用によるものであるとする機械的密着説とに大きく別れ論争がなされている¹²⁾。

感受性化処理、活性化処理工程では化学メッキをプラスチック表面に生成させるに必要な触媒を付与させる工程である。

化学メッキとしては化学銅メッキの他に化学ニッケルメッキも行なわれている。化学銅メッキ¹³⁻¹⁵⁾ はフェーリング・ホルマリン溶液を基礎としたものであり、また化学ニッケルメッキ¹⁶⁻¹⁸⁾ は 1944 年に Breuner が開発した次亜リン酸塩を還元剤としたものが多く利用されている。

最終仕上げの電気メッキを施す前に電気銅メッキを比較的厚く行なうことが一般に行なわれている。この目的は軟質の銅メッキを厚く施すことによって、化学メッキのみににおいてはメッキ皮膜の強度を補強すると同時に、電着応力の大なる硬い金属を直接メッキすることによる剥離の傾向を抑制し、また熱に対するプラスチックと金属の膨張係数の差に起因するフクレ、剥離を防止するためである。さらに銅メッキの平滑化能、光沢化能を利用し、メ

ッキ外観を改善することもこの目的の一つである。

仕上げメッキとしては装飾目的においては一般にニッケル・クロムメッキがなされ、また他の機能的目的に用いられる場合にはそれぞれの目的に応じて、一般の金属上へのメッキと同様なものが行なわれている。近年外装用、たとえば自動車のバンパーなどにプラスチック上へメッキを施した部品が用いられているが、金属上へのメッキと異なった腐食の現象が問題となり、金属上への一般の装飾メッキ法と同様に二重ニッケル、三重ニッケルメッキ法およびマイクロポーラス、マイクロクラフクロムメッキ法などが利用されようとしており、腐食の促進試験法の適用なども考えられてきている¹⁹⁻²⁴⁾。

3 プラスチック、特に ABS 樹脂とメッキ皮膜との密着性

これまでにプラスチック上に金属を電気メッキする方法の概略について述べてきた。これらについては前述したとおり、すでに実用化されているものである。しかし、金属メッキ皮膜とプラスチックとの密着性は何によって生ずるものであるかということについてはいまだ実証され確立された理論はないようである。

メッキを施したプラスチックより金属を剥離した場合、その剥離はプラスチックと金属との境界面で生ずるということは、一般に良好な密着性を示している場合にはほとんどないといわれている。良好な密着性を示している場合にはほとんどプラスチック内で剥離が生ずるのである。このように剥離がプラスチック内部で生ずるということはプラスチックとメッキ金属との境界面における密着力は、プラスチック内の弱い層よりも強いということの意味していることに他ならないと考えられる。このように強い密着力が何によって生ずるのであるかが上記のように種々論議されているのである^{4, 25-38)}。

ここでこれまでにプラスチックとメッキ金属との密着性について論議されたことについて、その概要を簡単に紹介することとする。プラスチック、特に ABS 樹脂とメッキ金属の密着性について始めて行なわれた報告は Saubestre ら²⁵⁾ によって提出された化学結合にもとづくものであるとする考えである。すなわち彼らは従来のプラスチックと金属の密着性に関する報告を引用し、クロム酸のような酸化剤を含む液での化学エッチングにおいて ABS 樹脂上に極性を有するラジカルが生成され、これとメッキ金属とが原子価結合を行なうことによって高い密着性が得られるのであることを主張した。

その後、この密着性に関する研究報告が数多く提出されるようになったが、それらの多くはこの化学結合によるものとする考えを否定したものであった。すなわち Ebneith および Klimaschewski³⁴⁾ は硫酸・クロム酸および硫酸・クロム酸・リン酸液により ABS 樹脂を化学エッチングし、樹脂表面に生成されると考えられる極性基の存在を赤外吸収スペクトルおよび ATR 法によって検討を行なった。この結果によると ATR 法では化学エッチングの前後においてほとんどスペクトルの吸収帯の位置には変化が見られず、この方法によっては極性基の存在が確認されなかった。一方 IR 法によっても同様であったが、 $6\mu\text{m}$ 、 $7.5\sim 9.5\mu\text{m}$ の範囲に多少の変化が見られ、これよりアシルまたはアルキル・ケトンおよびサルフェートまたはサルホネート基の存在が考えられるとした。しかしメッキ用のグラフト ABS 樹脂 (この樹脂の組織はブ

タジエン重合体がアクリルニトリル・スチロール共重合体の骨格中に球状に分散された形状をしている)と同じ化学エッチングを施したブレンド ABS 樹脂(ブタジエン重合体の球状は見られない)との間に、メッキ金属の密着性には大きな差異のあることより、極性基の存在はメッキ金属の密着性に関与しているということを擬間視している。またさらに真空蒸着法によって得られたメッキ皮膜は素地と化学結合が生じているとは考えられないにもかかわらず、化学メッキ法によって得られたメッキ金属との密着性とほとんど同じであったことより、プラスチックとメッキ金属との密着性は化学結合によるものではなく、機械的な密着によるものであるとしている。すなわち化学エッチングによってブタジエン重合体は溶解を受け、そこにメッキ金属が入り込み、この投錨作用による単なる機械的な密着であると主張した。

このように機械的な密着であるとするならば、その密着性は上記のように ABS 樹脂の構造、組織、特にブタジエンの形状、分散状態にきわめて密接な関係があるものと考えられる。このために ABS 樹脂表面の電子顕微鏡技術を用いた観察が多くなされるようになった。特に加藤³⁵⁾は ABS 樹脂のブタジエンの形状および表面層の断面の観察に対し優れた手法を見出している。これら多くの電子顕微鏡による ABS 樹脂の観察結果によると、上記したように、ABS 樹脂はアクリルニトリル・スチロール共重合体の堅い骨格中にポリブタジエンが球状に充填されているような組織をしており、このような構造の ABS 樹脂をクロム酸を含むエッチング液に浸漬すると図 1^{31,32)}に示した模型のように、エッチング液が樹脂表面より内部へ浸漬し、ABS 樹脂表面はほとんど肉眼的には何らの変化も受けた形跡は認められず、平滑面が維持されているにもかかわらず、電子顕微鏡下においては表面より約 1μ 程度の属に存在するブタジエン球が酸化分解され、溶出し、そのあとにいわゆる dove-tail 型といわれる腐食孔が生成される。

このように処理した後、ABS 樹脂を感受性化処理、活性化処理液に浸漬すると化学メッキに対し触媒となる金属がコロイド状の微粒子となって、特にその腐食孔に析出され、ついで化学メッキ液に浸漬すると、この触媒が多く存在していると考えられる腐食孔の内部より触媒粒子を核としてメッキが発達し、この小孔を埋め、さらに樹脂表面上にきわめて薄く連続した状態にメッキが発達され、電気メッキに適した程度に充分に電導性を持つようになる。このようにして化学メッキ金属は樹脂表面内に約 1μ 程度の深さの根が生えた状態に密着されるようになる。それゆえ、金属とプラスチックとの密着性はこの化学メッキ金属が dove-tail 型腐食孔へ入り込んだことによって生ずる投錨作用による機

械的なものであると考えられている。しかしながら、もちろん化学エッチングによって樹脂表面上に生成される極性基の作用をまったく否定するものではなく、化学エッチングによってプラスチックの疎水性表面が親水性に変えること、また感受性化処理あるいは活性化処理に用いた金属イオンは処理後の長時間にわたる水洗によっても除去され難いということなどは、極性基の生成に起因した現象であるとしている。

このような機械的密着機構に対しての反論も見られる。たとえば Logie および Rantell²⁷⁾ は化学エッチングを施した ABS 樹脂に化学銅メッキを施し、素地の樹脂をアセトンに溶解し、メッキ銅皮膜を作り、この銅皮膜に対して各種プラスチックを流し込み、さらに表面の銅皮膜を塩化第二鉄溶液で溶解除去し、各種プラスチックの表面をエッチングを施した ABS 樹脂の形状とまったく同じ状態としたものを作り、この面に対し感受性化処理、活性化処理を施して、化学メッキ、電気メッキを行ない、その密着性を測定したところ、ABS 樹脂においては、エッチングを施した後正規の方法によって作ったメッキ皮膜の密着性とほとんど同じ程度の密着性が得られたが、ポリプロピレンなどにおいてはきわめて低い密着性しか得られず、このポリプロピレンにクロム酸液による処理を施すと密着性がきわめて改善されるという結果を見出した。この結果より彼らは樹脂とメッキ金属との密着性は単に機械的な投錨作用によるものだけではなく、樹脂の化学的、物理的性質および表面の化学的性質にきわめて影響されるものであるとしている。すなわち ABS 樹脂で高い密着性が得られたことは表面に存在するニトリル基が重要な働きをするものとし、またポリプロピレンにおいてはクロム酸処理によって極性基が生成されたものとしている。

またさらに近年になって、化学エッチングによって樹脂表面に生成されると考えられる極性基の存在を確認しようとする試みも多くなされてきている。すなわち本間および中村³⁹⁾は IR 法に KBr 錠剤法を用い、またエッチング時に発生する気体をガスクロマトグラフにより分析し、極性基の存在を確認している。また和田ら⁴⁰⁾は種々の染料を用いてエッチングを施した ABS 樹脂への染着性および染着染料の濃度より極性基の種類およびその量を求めている。しかしながら、これら極性基が密着性にどのような役割を果たしているかについては何ら確認されていないようである。

古川ら⁴¹⁾はスチロール・ブタジエン共重合体を濃硫酸で処理することによって均一陽イオン交換樹脂膜を製造している。このことより考え ABS 樹脂においても単にブタジエン二重結合の酸化による極性基の生成のみならず、スルホン基などの生成も考えられるものである。また著者ら⁴²⁾はこのことから強陽イオン交換膜に感受性化処理、活性化処理を施し、化学メッキ、電気メッキを行ないそのメッキ皮膜の密着性を種々検討して見た。この結果、イオン交換膜表面は電子顕微鏡下においてエッチングを施した ABS 樹脂のような腐食孔は見られなかったが、乾燥状態における密着性試験において、その密着性はきわめて良好で、金属皮膜の剥離ではイオン交換樹脂が破壊され、メッキ層に固着されていることが見られた。しかもこの場合、メッキ直後の樹脂および化学メッキ層中に水分が含有された状態においては密着性はゼロであり、むしろメッキ層は樹脂表面より浮いているような状態であった。このようなメッキ層が樹脂表面より浮いた状態においても乾燥によって樹脂とメッキ金属の密着性がきわめて改善された。このよ

図 1 AB 樹脂へのエッチング液浸透模型図^{31,32)}

うなことから著者らは密着性の解明には乾燥時におけるイオン交換基, すなわち極性基と化学メッキ金属の個々および相互の挙動を探究することが必要であると考えた。

4 密着性試験法および密着性に影響をおよぼす諸因子

上記のように, プラスチックとメッキ金属との密着性については種々論議がなされているも, 真の密着力を定量的に測定することは現在ほとんど不可能であると考えられる。このことは始めにも述べたとおり, 真の密着においてはメッキ金属を引き剥した場合, その剥離は金属とプラスチックとの境界面では生ぜず, プラスチックの内部で生ずるためである。それゆえ種々の剥離試験の結果として得られた密着力の数値は, このプラスチック内部の弱い層の結合力を表わしているのに他ならないからである。

しかしながら, 一応定量的な測定法としては一定面積のメッキ面をこれと垂直方向に引張り, そのメッキ面が剥離するときの応力を測定する引張試験法⁴³⁻⁴⁵⁾ (Tensile Strength test) および一定幅のメッキ面を一定速度でメッキ面に垂直方向に引っ張り, 引き剥してゆくときの応力を測定する引き剥し試験法^{25,30)} (Jacquet test, または peeling test) が行なわれており, また定性的には加熱, 冷却をくり返す熱サイクル試験法^{22,24,25,46)} (thermal cycling test) があり, 実用上広く利用されている。

プラスチックとメッキ金属との間のこれら試験法による密着強度およびこれにおよぼす影響因子について, 化学結合説および機械的密着説のいずれの説が, それらを矛盾なく説明し得るのかについて Heymann ら³⁸⁾ は表 1 に示したように分類し, 機械的密着説を主張している。すなわちこの表の左側は実験によって得られた結果を示し, 右側は化学結合説および機械的密着説を基礎として算出された理論値および影響因子について+の符号はその現象を説明し得るものであり, -の符号は説明し得ないことを示したものであるとしている。

表 1 理論値および理論的解析と実験結果との関係³⁸⁾

実験結果	理論値および理論的解析	
	化学結合	機械的密着
1. 引張強さ $H_s \approx 250 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	+ $H_s \approx 400 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	+ $H_s \approx 150 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$
2. 引き剥し強さ $P_s \approx 1.6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	+ $P_s \approx 1.6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1}$	+ $P_s \approx 1.6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1}$
3. メッキ厚さは密着性に影響をおよぼした。 $P_s = c \cdot d^{1/2}$ から $P_s = c \cdot d$ (c : 定数, d : メッキ厚さ)	(+) $P_s = c \cdot d^{3/4}$	(+) $P_s = c \cdot d^{3/4}$
4. メッキ後 24 時間の放置は密着性を高めた	-	+ 素地が強固になる
5. プラスチック層がメッキに付着し剥離された	- yielding film	+ 金属とプラスチック相互作用はない かきわめて小さい
6. 処理法に影響された	-	+
7. 金属の種類によって密着性は影響されなかった。 (Cu, Ag, Al, Au)	(+) フェルミ準位の差により生ずる	+
8. 射出成形条件などに密着性は影響された	(+)	+
9. エッチング時間, エッチング効果によって密着性は影響された	(+/-)	+ ポリブタジエンの分布状態の差で生ずる

密着強度の値, 特に引き剥し試験における値およびその値がメッキ金属の種類, メッキ厚さに関係することに関して, 化学結合を主張する Saubestre ら²⁵⁾, また機械的密着を主張する Riedel ら³⁰⁾ によってそれぞれ理論的な解析が試みられている。

すなわち Saubestre らは引き剥し試験において, 剥離は図 2²⁵⁾ に示めすとおりのプラスチック内部に生じ, そのときの引き剥し力 F は

図 2 化学結合説による引き剥し試験のプラスチック-メッキ金属境界層の状態²⁵⁾

$$F = 0.38 \sigma_f \left(\frac{E_m}{E_f} \right)^{1/4} \cdot t_m^{3/4} \cdot t_f^{1/4} \quad (\text{単位は lb/in})$$

ここで F : 引き剥し力, E_m : メッキ属のヤング率
 σ_f : プラスチックの yielding film の引張り強さ
 E_f : プラスチックのヤング率, t_m : メッキ厚さ
 t_f : プラスチック yielding film の始めの厚さ

の理論式を誘導している。またメッキ層に付着してプラスチックより剥離されるプラスチック層を yielding film と呼んでいる。この引き剥し試験値と引張り試験における密着力との関係は

$$\text{引張強度} = 5.5 (F/t_m^{3/4}) \quad (\text{単位は psi})$$

であるとしている。引き剥し試験における実測値と上記式によって算出した理論値との比較を図 3²⁵⁾ に示した。これらによって彼らは密着力は化学結合によるものであるとしている。

図 3 化学結合による密着強さの理論値と実測値との関係²⁵⁾

プラスチック種類	F	F 最大値
A	●	○
B	▲	△
C	■	□

これに対し機械的密着を主張する Riedel ら³⁰⁾ は引き剥し試験においてメッキ皮膜のプラスチックよりの剥離は図 4 に示すとおり, スナップ (push button) がはづれるようにプラスチック面の dove-tail 型腐食孔に入り込んだ金属がはづれて剥離してゆくものとしてその引き剥し力 P を

$$P = 1.76 \sqrt{\frac{E \bar{a} h^3 b^4 K_L^8}{4 d^6}}$$

図4 機械的密着説による引き剥し試験のプラスチックとメッキ金属境界層の状態³⁰⁾

ここで P : 引き剥し力, E : 銅メッキの弾性率

$\bar{a}$: 投錨された金属の平均深さ

b : 剥離した銅メッキ幅, h : 銅メッキ皮膜の厚さ

K_L : 一つのスナップをはずすに要する力⁴⁷⁾

d : 隣接スナップ間距離

とし、この理論値と実測値とは図5³⁰⁾に示すようにきわめて良好な一致性を示したため、彼らは密着性は機械的なものであると主張した。

図5 機械的密着説による密着強さの理論値と実測値との関係³⁰⁾

—: 理論値 ●: 実測値 ○: Saubestreの実験値

密着強度ないしは密着試験結果に影響をおよぼす因子は表1のように数多くあり、このうちもっとも影響の大なるものは前記したように化学エッチングの条件である^{26,48,49)}。

その他、メッキ後放置ないしは乾燥によって密着性が改善されることに関して Saubestre²⁵⁾ は高エネルギー密度の水のような存在は化学結合に悪影響をおよぼすものであるとしているのに対し、機械的密着を主張する人々は水分の除去によって骨格を作っている共重合体樹脂が堅くなるためであるとしている³⁸⁾。しかし水分の挙動についてのより進んだ報告は見あたらなく、また含水状態においては化学メッキ皮膜の強度も乏しく、乾燥によって強化されることが経験されており、前記した著者らのイオン交換膜についての事柄とともに水分の挙動についての検討は必要であると考えられる。

剥離によって金属にプラスチックが付着してくることについて Heymann ら³⁸⁾は、化学エッチングによってプラスチックの骨格がまったく侵されなければ、前記したようなスナップのはずれるような状態で剥離し、プラスチック層の剥離は生じないとし、プラスチック層が剥離されるのはエッチングにより骨格樹脂が侵されて弱くなった層が生成されるためであるとしている。

またメッキ密着強度はプラスチックの成形法にきわめて影響さ

れるものであり、実用上問題となっている^{30,51~56)}。すなわち押し出し成形法、または圧縮成形法によって得られたプラスチックにおいてはそれを構成しているアクリルニトリル、スチロール、ブタジエンの比率を比較的広い範囲にわたって変化させても密着性はほとんど影響は見られないが、射出成形法によっては上記二法に比してその密着性は根本的に低く、かつ樹脂の組成、組織、成形条件にきわめて影響されることが知られている。このことは射出成形においては加熱溶融し流動性を持った樹脂が、比較的冷たい金型に充填されるさいのレオロジー機構によって、成形品の表面層に分子の配向および応力が生ずることによるためと考えられている。すなわちエッチングにおいて分子の配向が見られる表面ではエッチング液が内部に浸透し難く、また dove-tail 型腐食孔も均一なものが得難いとされ、さらには応力の開放によって弱い密着性では剥離されやすいためであるとされている。それゆえ射出成形においては射出成形機の加圧、加熱機構、樹脂ベレットの乾燥状態、ノズル、ゲートおよび金型の形状、温度、射出速度、射出圧力、金型温度などに応力、配向の少ない条件を採用することが必要であり、また成形後においては、応力の残留の有無の確認およびこれの除去を行なうことが必要であるとされている。これら実用上問題とされている諸因子の密着強度への影響については、プラスチックとメッキ金属の密着性の解明と同時に、さらに深い検討が必要であると考えられる。

5 おわりに

以上プラスチック上への電気メッキ法、プラスチックとメッキ金属との密着性などについての総括を簡単に述べたが、プラスチック上へのメッキは工業的にきわめて急速に進歩しているにもかかわらず、学問的にはその密着性すらも解明されていない現状であり、これらを解明することが急がれている。しかしながらこの密着性におよぼす因子は、知られているものだけでもきわめて多く、高分子を専攻する研究者と金属化学を専攻する研究者との共同研究が、今後の発展により必要なことではないかと考えられる。

また工業的にはきわめて進歩しているとはいえ、密着性の不明確な点より、種々の問題が存在しており、エッチング液、感受性処理液、活性化処理液さらに化学メッキ液などの改良、開発も望まれているものである。

さらに近年、ABS樹脂以外の樹脂類、たとえばポリプロピレン、ポリスルホンなどにおいてABS樹脂と同等またはそれ以上の密着強度のものが開発されてきているが、その他の樹脂に対しても容易にメッキが可能となる方法の検討も必要ではないかと考えられ、このようにメッキした金属とプラスチックとの複合材料の機能的な用途の開発も必要であろうと考えられる。

一文 献—

- 1) 例えば, E. B. Saubestre et al., *Metal Finishing*, 62, (11) 52 (1964) Nov.
- 2) V. A. Moek, *Materials Eng.*, 65, 891 (1961).
- 3) W. P. Innes, *Plating*, 54, 378 (1967).
- 4) R. R. Smith, T. D. Lewis, *Electroplating and Metal Finishing*, 21, 44 (1968).
- 5) G. Woldt, *ibid.*, 22, 23 (1969).
- 6) H. Norcus, *Metallizing of Plastics*, Reinhold Publishing Co. (1960) [中村 実訳: プラスチックの金属化, 広信社 (1965)].

- 7) 呂 戊辰, プラスチックのメッキ, 日刊工業新聞社(1963).
- 8) G. Müller, Plating ABS Plastics, Robert Draper Ltd. (1967).
- 9) R. W. Furness, The Practice of Plating on Plastics, Robert Draper Ltd. (1968).
- 10) 友野理平, プラスチックめっき実務読本, オーム社(1969).
- 11) W. Goldie, Metallic Coating of Plastics, Vol. I, II Electrochemical Publications Ltd. (1969).
- 12) 呂 戊辰, 金属化学, 4, 54 (1967).
- 13) E. B. Saubestre, AES Proceedings, 46, 264 (1959).
- 14) J. T. Tillery, Trans. Inst. Metal Finishing, 40, 28 (1962).
- 15) E. B. Saubestre, Plating, 51, 1062 (1964).
- 16) K. Lang, Metalloberfläche, 19, 257 (1965).
- 17) C. C. Weelsly, Plating, 53, 107 (1966).
- 18) D. W. Baudrand, Electroplating and Metal Finishing, 20, 2 (1967).
- 19) J. H. Weaver, Plating, 54, 517 (1967).
- 20) W. Metzger, H. P. Sasse, Galvanotechnik, 59, 90(1968).
- 21) I. C. Hepfer et al., Plating, 55, 584 (1968).
- 22) V. C. Carter, Trans. Inst. Metal Finishing, 64, 49 (1968).
- 23) E. B. Saubestre, Electrochem. Technology, 6, 341(1968).
- 24) W. P. Innes, Plating, 56, 51 (1969).
- 25) E. B. Saubestre et al., Plating, 52, 982 (1965).
- 26) F. Haskó und R. Fáth, Galvanotechnik, 59, 32 (1968).
- 27) G. R. Logie, A. Rantell, Trans. Inst. Metal Finishing, 46, 97 (1968).
- 28) K. Wiebush, Galvanotechnik, 56, 409 (1965).
- 29) K. Heymann, *ibid.*, 56, 413 (1965).
- 30) N. Riedel, *ibid.*, 57, 579 (1969).
- 31) E. Zahn, K. Wiebush, Kunststoffe, 56, 773 (1966).
- 32) K. Wiebush, Product Finishing, 19, (11) 44 (1966) Nov.
- 33) E. B. Atkinson et al, Trans. J. Plastics Inst., June 549 (1967).
- 34) H. Ebner, W. Klimaschewski, Galvanotechnik, 58, 308 (1967).
- 35) K. Kato, Polymer, 8, 33 (1967); プラスチック, 19, (2) 32 (1968).
- 36) K. Heymann et al, Kunststoffe, 58, 309 (1968).
- 37) M. Matsunaga et al, Metal Finishing, 66, (11) 80 (1968); 金属表面技術, 19, 223 (1968).
- 38) K. Heymann et al, Galvanotechnik, 59, (8) 652(1968).
- 39) 本間英夫, 中村 実, 金属表面技術, 20, 329 (1969).
- 40) 和田正敏 et al, 工化, 72, 2055 (1969).
- 41) 古川真雄 et al, *ibid.*, 66, 866 (1963).
- 42) 呂 戊辰, 松本誠臣, 未発表.
- 43) W. Goldie, Electroplating and Metal Finishing, 19, 286 (1966).
- 44) 岡村康弘, 雨宮富平, 金属表面技術, 20, 242 (1969).
- 45) N. F. Murphy, E. F. Swansey, Plating, 56, 371 (1969).
- 46) E. B. Saubestre, J. Hajdu, *ibid.*, 55, 51 (1968).
- 47) H. Dettner, 金属化学, 3, 57 (1966).
- 48) H. Orth et al, Galvanotechnik, 57, 698 (1966).
- 49) K. Weibush, *ibid.*, 59, 640 (1968).
- 50) H. Narcus, Trans. J. Plastics Inst., June, 529(1967).
- 51) W. T. Lee, Product Finishing, 20, 37 (1967) Feb.
- 52) F. W. Walker, Product Finishing, 19, (4) 94 (1966) Apr.
- 53) U. H. Fürstenbery, Metalloberfläche, 20, 322 (1966).
- 54) S. S. Steen, SPE Journal, 24, (10) 77 (1968).
- 55) J. E. Pritchard, Electroplating and Metal Finishing, 22, 29 (1969).
- 56) W. Goldie, Product Finishing, 22, (5) 53 (1969) May.

エ ッ チ ン グ プ ラ イ マ ー

重 名 潔・三代沢良明^{*1}

1 緒 言

金属塗装の目的は金属を腐食環境から保護することと同時に、金属面に色彩をほどこして美観を与えることである。塗料の主剤は顔料とバインダーとしての樹脂であり、その塗膜は長期間自然の激しい環境にさらされるから、当然、塗膜の耐候性、付着性、防錆性などの耐久性が要求される。“さび”発生の電気化学的説によれば、金属面への酸素と水をシャ断することによって、“さび”を抑制できるはずである。しかしながら、塗膜は一般に通気性であり、十分な防錆性を発揮することはできない。さらに金属面との付着も、ほとんどの塗料が van der Waals 力あるいは水素結合のような二次的結合であって、化学的結合に比べて非常に弱い。したがって、塗装の場合にはあらかじめ金属の表面をリン

酸塩などによって化成処理をほどこすか、あるいはサンドブラストなどの機械的な処理を行なって防錆性、付着性を与える方法がとられている。しかしながら、最もきびしい腐食環境におかれる鉄橋、船舶のような長大建築物に対する化成処理は技術的にかなり困難であり、このような場合には、エッチングプライマー（またはウォッシュプライマー）と称する金属前処理塗料が用いられる。この塗料の発明は、第二次大戦中に米国の Bakelite Co. で Whiting らによりなされ、防錆力、付着力のすぐれた画期的な塗料であった。以来、急速に発展し、鉄鋼をはじめとして軽金属やメッキ面に対するすぐれた表面処理塗料として、金属の防錆に重要な役割を果している。このように広い用途を持つエッチングプライマーの化学は、多くのすぐれた研究や総説²⁻⁶⁾があるが、塗料成分の配合は複雑でその方法に微妙な点が多く、その造膜機構、金属への付着機構はいまだ十分に明らかになっていない。一般的には樹脂-リン酸クロムの被膜がリン酸塩を仲介して金属面

^{*1} Kiyoshi JUNA, Yoshiaki MIYOSAWA 関西ペイント株式会社中央研究所：平塚市八幡 1200.