研 究 ノ ー ト

複合めっき膜中のフェノール樹脂粒子含有状態と ポリアミドとの接着

内藤 邦子*・出口 和夫*・黒崎 重彦**

Surface States of Composite Coatings Containing Phenol

Resin Particles and Their Adhesion to Polyamide

Kuniko NAITOH*, Kazuo DEGUCHI* and Shigehiko KUROSAKI**

1. 結 言

フェノール樹脂粒子含有亜鉛複合めっき面と被覆高分子のポリアミドのはく離試験において、複合めっき表面に露出した粒子の表面積占有率及び亜鉛表面の粗さが、高分子被覆との接着性に影響を及ぼすことを前に報告した¹⁾。したがって、亜鉛表面の粗さによる接着力の向上という因子を可能な限り消去するため、亜鉛部を充分に平滑にすれば、複合めっき表面の樹脂粒子の含有状態の差に起因する接着強さへの影響を検討することができると考えられる。この複合めっき面とポリアミドのはく離は界面で起こり、その界面は亜鉛-ポリアミド間、亜鉛-樹脂粒子間、樹脂粒子-ポリアミド間の3種類に区別することができた。また接着に影響する樹脂粒子の含有量は体積当たりではなく、表面積当たりで表わすべきであり、真の表面占有率が測定できれば、樹脂粒子及び金属と高分子被覆層との接着強さが得られるはずである。ここで表面からの脱落、引き抜きが容易に起こると考えられる樹脂粒子を entrap された粒子と称し、粒子の半分以上が埋まり、脱落、引き抜きが不可能と考えられるものを embed された粒子と称する。ところで、めっき液中の樹脂粒子の懸濁量及び電流密度を変化させたときに得られた複合めっき表面の SEM 観察から、析出亜鉛面が平滑であるためには、懸濁量が100g/l以上、電流密度30A/dm²以上という条件でなければならないことがわ

かっている²⁾。したがって本報では、めっき膜厚を変化させることによって樹脂粒子の表面露出の割合を変化させ、十分に平滑な亜鉛面に entrap 及び embed された樹脂粒子の表面積を実測し、複合めっき表面とポリアミドとはく離強さから、entrap 及び embed された粒子がポリアミドとの接着において、どのように影響を及ぼすかについて検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 試料の作成

めっき下地は片面をシールしたステンレス板に平滑面を表にしてまきつけた電解銅はくを陰極として用い、電解脱脂、酸洗を行なった。酸性亜鉛めっき浴(硫酸亜鉛450g/l、塩化アンモニウム15g/l、ホウ酸30g/l、pH4.5～5.0)中にフェノール樹脂粒子(平均粒径1～3μm、比重1.150、群栄化学工業株式会社製)100g/lを界面活性剤を用いて懸濁させ、浴温は50°C、電流密度を30A/dm²でめっきを行なった。また比較用として、樹脂粒子を含まない亜鉛めっきも行なった。この際、めっき膜厚が1, 2, 3, 4, 5及び8μmとなるように時間を調節し、かくはんは22±2l/minの液循環によって行なった。

2-2 複合めっき皮膜表面の露出粒子の表面積測定

2-1で作成された各試料の表面を走査型電子顕微鏡(日本電子製)を用いて、10個所撮影し、表面に露出している樹脂粒子の半径及び露出部分の弦の長さをノギスを用いて測定した。この際、embedされた樹脂粒子の半径の測定は、39種類の円定規を使用し、写真にあらわれた弧に相当する円から、その粒子の半径を求めた。

2-3 接着方法及びはく離強さの測定

被覆高分子としてシート状のポリアミドを用い、接着方法及びはく離強さの測定法は前報²⁾と同様である。

* 上村工業(株)中央研究所 (〒573 枚方市出口1-5-1)
C.Uyemura & Co., Ltd. Central Research Lab.
1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573

** 大阪工業大学 (〒535 大阪市旭区大宮5-16-1)
Osaka Institute of Technology
5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka 535

Fig. 1 Relationship between film thickness and surface area of phenol resin particles contained in the composite surface.

Fig. 2 Adhesion of polyamide to zinc only and zinc-phenol resin particles composite coatings.

● Zinc only
○ Zinc contained phenol resin particles composite coatings

3. 実験結果及び考察

接着強さに関与する entrap された粒子の表面積は金属に埋まっている部分である。その表面積 S は粒子の半径を r 、金属に埋まった部分の弦の長さ $2a$ をとすると、

$$S = 2\pi r^2 - 2\pi \int_0^{\sqrt{r^2 - a^2}} |f(x)| \sqrt{1 + \{f(x)\}^2} dx$$

$$f(x) = \sqrt{r^2 - x^2}$$

で計算できる。なお、embed された粒子の接着強さに寄与する露出した部分の表面積も同様に計算した。

めっき膜厚を変化させた場合、樹脂粒子-亜鉛複合めっき表面の entrap 及び embed された粒子の表面積占有率の変化を図 1 に示した。図 1 から、entrap された粒子の表面積占有率はめっき膜厚とともに増加したが、膜厚が $3\mu\text{m}$ 以上で約 18% と一定値を示した。また、めっき膜厚が $1\mu\text{m}$ のときには、embed された粒子の存在は

Table 1 Peel strength of composite coatings to polyamide.

Film thickness (μm)	Peel strength (g/inch)			
	Zn-polyamide	Zn-phenol resin	phenol resin-polyamide	total
1	$\frac{99.0}{100}$ m_1	$\frac{1.0}{100}$ n	$\frac{0}{100}$ O	1600
2	$\frac{90.6}{100}$ m_2	$\frac{8.1}{100}$ n	$\frac{1.3}{100}$ W	1800
3	$\frac{80.8}{100}$ m_3	$\frac{16.7}{100}$ n	$\frac{2.5}{100}$ W	1950
4	$\frac{79.0}{100}$ m	$\frac{17.0}{100}$ n	$\frac{4.0}{100}$ W	2100
5	$\frac{76.6}{100}$ m	$\frac{17.8}{100}$ n	$\frac{5.6}{100}$ W	2200 ± 50
8	$\frac{70.3}{100}$ m	$\frac{18.1}{100}$ n	$\frac{11.6}{100}$ W	2300 ± 50

認められなかったが、膜厚の変化とともに embed された粒子の表面積占有率が増加し、 $8\mu\text{m}$ の膜厚で約 12% を示した。

めっき膜厚の変化に伴う複合めっき面及び亜鉛のみの場合とポリアミドとの離れ強さの変化を図 2 に示した。亜鉛めっきのみの場合、膜厚 $3\mu\text{m}$ 以下では、膜厚の変化とともにポリアミドとの離れ強さは増加した。これは SEM による表面観察から判断して、膜厚が $3\mu\text{m}$ 以下では亜鉛の成長が不十分で、離れ強さに影響を及ぼす表面の粗さが定常になっていないためと考えられる。また、めっき膜厚 $3\mu\text{m}$ 以下では、樹脂粒子を含有したことによる大きな有意差は認められなかった。しかし、膜厚が $4\mu\text{m}$ 以上になると、亜鉛めっきのみの場合、その離れ強さは 2000g/inch と一定値を示したが、樹脂粒子含有複合めっき面においては、膜厚の増加に伴い、離れ強さも増しているのが認められた。

つぎに、フェノール樹脂粒子含有亜鉛めっき面とポリアミドの接着において、亜鉛-ポリアミド間のはく離強さ $m\text{g/inch}$ 、亜鉛-フェノール樹脂粒子間のはく離強さ $n\text{g/inch}$ 、フェノール樹脂粒子-ポリアミド間のはく離強さ $w\text{g/inch}$ とすると、図 2 の複合めっき面とポリアミド間のはく離強さは、全面積に占める金属、entrap 及び embed された粒子のそれぞれの表面積占有率に、 m 、 n 及び w を乗じたものの和として得られるものと仮定できる。各膜厚時の亜鉛、樹脂粒子及びポリアミド間のそれぞれのはく離強さは表 1 のように表わされる。なお、めっき膜厚が 1, 2 及び $3\mu\text{m}$ の場合の亜鉛-ポリアミド間のはく離強さ m_1 , m_2 及び m_3 は、実験結果から、それぞれ、 $m_1=1550 \pm 50$, $m_2=1750 \pm 50$, $m_3=1900\text{g/inch}$ が得られ、膜厚が $4\mu\text{m}$ 以上の場合には $m=2000 \pm 50\text{g/inch}$ の値を用いて計算した。以上から、 n と w についての 6 つの式を組合せ、 $n > 0$, $w > 0$ と仮定して得られた値を算術平均と標準偏差で示すと、

亜鉛-フェノール樹脂粒子間のはく離強さ

$$n = 1700 \pm 400 \text{ g/inch}$$

フェノール樹脂粒子-ポリアミド間のはく離強さ

$$w = 6000 \pm 1600 \text{ g/inch}$$

が得られた。この結果から、entrap状態だけの樹脂粒子を含有した複合亜鉛めっき皮膜とポリアミドとの接着においては、樹脂粒子を含有したことによる有意差は認められなかった。しかし、物理的に金属に固着されたembed状態の樹脂粒子が4%以上の表面積占有率を有した皮膜においては、ポリアミドとのはく離強さが6000 g/inchのフェノール樹脂粒子がアンカーの役目をなし、接着力の向上に効果が認められた。このことは、本研究の基礎となった無機物質と有機物質との複合体化及び固

体間の接着に関する技術的想定と一致した。

終わりに、本研究の遂行にあたり、御協力を頂きました群栄化学工業株式会社の佐藤栄男氏、飯塚登志氏に深く感謝いたします。

(1978-7-17 受理)

(昭和53年5月、本協会第57回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 内藤邦子, 出口和夫, 久保光康, 黒崎重彦; フェノール樹脂粒子含有亜鉛めっき面と高分子の接着, 本誌, **28**, 517 (1977)
- 2) 内藤邦子, 西村敏行, 久保光康, 黒崎重彦; フェノール樹脂粒子含有複合亜鉛めっき-樹脂含有量と電析条件との関係, 本誌, **28**, 325 (1977)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

界面の探求

佐 藤 正 雄 (幾 徳 工 大)

<総 説>

鉄鋼材料の水素ぜい性と表面処理

吉 澤 四 郎 (京 都 大)
他 1 名

<研 究>

金属プレートを用いた蒸着の輻射熱

小 坂 雅 夫 (工 学 院 大)

酸性光沢スズめっきの際の界面微分容量と
めっき表面との関係について

松 田 好 晴 (山 口 大)
他 4 名

アルミニウム粉末のエチルアルコールサスペン
ジョンにおける電気泳動電着機構

桑 野 三 郎 (静 岡 工 試)
他 1 名

コバルトめっき電極の水素過電圧に及ぼす
バナジウム, モリブデン共電着の影響

柳 原 護 (静 岡 工 試)

硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化
皮膜をカソード分極している時のインピーダンス変化

佐 藤 敏 彦 (芝 工 大)
他 1 名

<講 義>

——速度論シリーズ(1)——
反応速度論—アノード分極を中心に—

高 村 勉 (東 芝)

<資 料>

特許にみるソ連におけるめっき及び陽極酸化技術の進歩

石 橋 喜代司