

| | |
|---------|--|
| 氏名（本籍） | 梅田 泰（神奈川県） |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 乙第84号 |
| 学位授与の日付 | 平成31年3月22日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項該当 |
| 学位論文題目 | 樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの開発 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 坂本 幸弘 (副査) 教授 井上 泰志 教授 内田 史朗 准教授 高橋 芳弘 関東学院大学 教授 高井 治 関東学院大学 教授 田代 雄彦 |

学位論文の要旨

樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの開発

本論文は樹脂材料上にめっきに必要な前処理において、現状は環境負荷が高い重クロム酸を含む前処理液を使用しており、その代替として、環境負荷の軽減と生産性、密着性の向上を目指した研究について報告するものである。開発初期にはオゾン水による樹脂改質を試み、マイクロ・ナノオゾンバブルをモノトランフィルムを用いた装置で、低濃度オゾンによりABS樹脂表面が改質され、めっき密着性が得られることが分かった。また、オゾン濃度、処理時間、液温、pHの変動による樹脂改質状況の変化からめっき密着力に変化が発生することが分かった。モノトランフィルムは素材が樹脂であることから、処理経過時間により、樹脂の微細孔径が変化している可能性があり、水中に停滞するバブル径が安定しない問題があり、マイクロ・ナノオゾンバブルの安定的な生成が必要となり、新規設備として、オゾン加圧溶解し、大気開放時に発生するバブルをメッシュにより分解し、マイクロバブルを形成させ、コイル状にパイプを巻き付け、気液2相槽旋回流を組み合わせた装置を開発し、安定的なめっき密着強度が得られるようになった。その装置を用いてファインバブル低濃度オゾン水により、樹脂表面を改質し、樹脂表面形態、表面官能基の調査を行い、密着に重要な水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、カルボニル基(C=O)の発現を確認した。さらに析出金属膜と樹脂間断面観察により調査し、層間の樹脂内部に金属浸透層があることも分かった。樹脂改質層深さについても検証を行った。これまで、オゾンファインバブルオゾン水での樹脂改質はABS樹脂には有用であるが、他種の樹脂への改質が困難であり、

次に、酸化力の強い電解硫酸による樹脂改質を試みた。

本研究ではABS樹脂、PEEK樹脂、PP樹脂への前処理を行ない、表面改質の研究を行った。重要な機能としてめっき密着性があるが、前処理後の下地の形態、表面粗さ、表面官能基について調査を行い、適度な表面粗さ、水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、カルボニル基(C=O)の官能基の発現により、表面の一定の密着力を得られることが分かった。しかし、表面の官能基の状況から表面の改質が電解硫酸の酸化力が強く、過度の改質であるが分かった。そこで加熱硫酸により、PP樹脂表面を溶解し、一定の表面粗さを形成し、さらに電解硫酸を用いて密着に必要な官能基を発現させることで、さらに強い密着力を得ることを確認した。最後に電解硫酸処理で重要なABS樹脂、PP樹脂表面の官能基について詳細に調査を行い、XPS、FT-IRによる解析を行い、結果からPP樹脂およびABS樹脂の酸化反応についても考察を行った。

審査結果の要旨

本論文は樹脂上への低環境負荷前処理による高密着めっきの研究と題し、一般的に使われている自動車、家電製品、家庭用品向けの樹脂上めっきの低環境負荷の前処理を検討した。

第1章では序論として、環境対応における社会的背景を述べ、現在の低環境負荷前処理の対策事例について説明し、改善の目的として物理的アンカーだけでなく樹脂表面の改質による官能基が密着強度を得るための方法であることを示した。

第2章ではナノ多孔フィルムを用いたマイクロおよびナノバブル低濃度オゾン水生成設備によるABS樹脂のめっき前処理と題して、環境負荷の少ないマイクロ及びナノバブル低濃度オゾン水により樹脂の表面を改質し、表面を過剰に粗化することなく、めっき密着性が得られる手法について検討した。また、マイクロおよびナノバブル低濃度オゾン水の処理時間、濃度、温度、pH条件を変化させることによるめっき密着強度の影響について検討を行い、処理時間、濃度、pHの変化が密着強度に影響のあることが分かった。

第3章ではウルトラファインバブル低濃度オゾン水を使用しためっき前処理の密着性および樹脂改質表面の性状の解析と題して、2章で検討出来なかったオゾン濃度の安定化を分かり、めっきにおける重要な品質の項目である、めっき密着性を向上させるための前処理後の樹脂表面形態、表面粗さ、樹脂表面の触媒付着量について調査し、さらにめっき後の断面を観察し、めっき面と樹脂界面の金属浸透層についても調査を行った。次に、めっき後の試料をマイクロスラリージェットで吹き付けることで、単位時間内の摩耗量を測定し、前処理による樹脂改質深さについても検討を行った。めっき膜の密着強度に影響する官能基の発現とめっき膜と樹脂界面の樹脂内部にめっきされた金属が浸透し、密着強度が向上していることが分かった。

第4章では電解硫酸を用いた各種樹脂へのめっき前処理の試行と題し、第3章までのマイクロおよびナノバブル低濃度オゾン水、あるいはウルトラファインバブル低濃度オゾン水では出来な

かった多種の樹脂へのめっき前処理として可能性がある電解硫酸処理に着目し、ABS 樹脂、PEEK 樹脂およびPP 樹脂の前処理として検討を行い、ABS 樹脂、PP 樹脂への密着を得た。電解硫酸が樹脂上めっきの前処理として使用可能であることが確認できた。

第5章では電解硫酸を前処理としたPP 樹脂に特化しためっきと題し、ABS 樹脂に変わる、各種製品の軽量化を可能とするPP 樹脂に特化して、めっき密着性を向上させるための検討を行った。前処理条件を検討し、樹脂表面形態、粗度および官能基について調査を行い、親水基である(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)などの発現により密着が向上することが分かった。

第6章では加熱硫酸および電解硫酸を前処理に用いた高密着めっきと題し、第5章で得られた知見を基に、さらなる密着強度の向上を目指した。第5章の検証から、過剰な前処理により樹脂の重合が切れ、高い密着強度が得られていないことが分かった。加熱硫酸により表面をマイルドに溶解し、表面をRzjisで1.0 μm程度の粗さにし、その後電解硫酸によって、めっき密着性に重要な親水基(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)を発現させるための検討を行った。この結果、表面を過剰な前処理を行わずに、表面の官能基を発現させ、高密着のめっき膜を得ることが出来た。

第7章では電解硫酸処理による樹脂表面の反応についての考察と題し、これまでの章で検討を行ってきた、電解硫酸処理後の樹脂表面の官能基について、XPSを使用し、さらなる調査を行い、樹脂表面に親水基である(-OH)、触媒付与に關与するカルボニル基(C=O)、カルボキシル基(-COOH)の発現があることが分かった。さらに過剰な前処理は樹脂の重合を開裂させてしまうことも分かった。

本論文は、樹脂を低環境負荷の前処理であるオゾンや電解硫酸を使用して、ABS 樹脂、PP 樹脂といった樹脂上のめっき密着強度性が得ることが出来、工業的応用の可能性に対して、重要な知見を得たものである。

従って学位論文申請者の梅田泰は、博士(工学)の学位を得る資格があると認められる。