

プラスチック上へのメッキ法

Plating Methods on Plastics

松 永 正 久*・萩生田 善 明*

Masahisa MATSUNAGA and Yoshiaki HAGIUDA

プラスチックへのメッキが工業的規模でおこなわれるようになったのは比較的新らしく、いま発達の上にある。ここではプラスチック上へメッキするいろいろな方法について論じ、とくにその標準工程としての ABS 樹脂上への無電解銅メッキについて、その密着機構の主要要素が機械的なものであることを筆者の実験を中心にして解説してある。その結果をもとにして密着性の改善法および ABS 以外のプラスチックに対するメッキ法に対する考え方を述べている。

1. 緒 言

不導体上にメッキする方法が紹介されたのはきわめて古いことであって、1835年に J. von Liebig によって発表された銀鏡反応が最初であるとされている。その後 1844年、von Liebig の弟子の当時 Sorbonne 大学の無機化学の教授であった C. A. Wurtz はニッケルの次亜リン酸塩の溶液の還元によってニッケルを析出させており、1850年にやはり von Liebig の弟子の Stuttgart の化学の教授であった H. von Fehling はアルカリ性酒石酸銅から還元によって亜酸化銅を析出させた。これらは現在の銀、ニッケル、銅の無電解メッキの初めであるとされている³⁾。

しかし工業的なベースでこのような技術が実用化したのは比較的新らしいことであって、Wurtz の最初の発見からちょうど 100 年たった 1944 年のことであった。National Bureau of Standards の Brenner および Riddel はニッケルの電気メッキを研究中、偶然にアンモニア性クエン酸ニッケルと次亜リン酸ソーダの溶液から無電解でニッケルが析出することを発見した。そして 1952 年この研究をもとにして、General American Transportation Corporation はいわゆる Kanigen 法といわれているニッケルの無電解メッキ法を紹介した。

1950 年代の初めプリントサーキットの研究が盛になり、これに対してはニッケルや銀よりも銅の無電解メッキが適していることが発見され、銅に対する研究が急に盛んになって、1955 年以来、数多くの銅の無電解メッキ法が開発された。

プラスチックに対するメッキが今日のように盛んになったのは、光沢メッキに負うところが多い。1960 年代において、添加剤を加えることによって銅やニッケルの光沢メッキが出来るようになって、メッキしたプラスチック製品は装飾的な部品、機械部品として亜鉛ダイカストやプレス製品に代わって広く用いられるようになった。

以上に述べたようにプラスチックへのメッキはその技術が新らしく、しかもわが国においては根本的な技術は外国よりの輸入であるので、不明な点・解決を要する点が多くある。いまこれらの問題点のうちで筆者らのおこなった密着の機構に関する問題と文献によるいろいろなプラスチックへのメッキ法とを主体にして述べる。

2. プラスチックへのメッキの利点

メッキしたプラスチックの利点は多くの著者によって紹介されており、たとえばつぎのような点があげられている¹⁾²⁾³⁾。まずプラスチック自身のもつ特長として、(i) 成形が容易なこと、プラスチックは金属よりはるかに成形しやすく、原料費・工作費は金属より安価である。(ii) 軽量なこと、プラスチックの比重は純物質としては 0.8~2.2 くらい、可塑剤・充填材を含むものでも 2~2.5 くらいであり、金属よりもはるかに軽量である。(iii) ある種の薬品、海水などに対し耐食性が強い。

つぎに金属をメッキすることによって、プラスチックの欠点を補うものとしては、(i) 機械的性質の改善、たとえば耐摩耗性はメッキした金属、ニッケルや硬質クロムメッキなどと同程度まで良好になり、抗張力、衝撃強さなども著しく向上する。(ii) 吸湿性の除去、プラスチックの中には水、空気、溶剤などを吸収する性質のものがあるが、メッキによってこれらの性質は改善される。そのほかに (iv) 耐熱性の向上 (iii) 時効変形の減少 (v) 帯電防止などがあげられる。

3. 初期導体被膜の作製

プラスチックにメッキするにあたっては、まず表面に導体の被膜をつけることが必要である。これに対してはいろいろな方法が提案され実施されている。

(1) 電導性ペイント

表面にペイントを塗布し、乾燥するだけで電導性被膜が形成されるならば、非常に簡便である。初期の段階において、この方式の主要な欠点は金属の含有量の少ない

* 東京大学生産技術研究所 第 2 部

ことによる高抵抗であった。しかし最近はこの点も是正され、金属含有量の多い、電導性の良いペイントが供給されるようになった。

ペイントの組成は銀粉を適当な溶剤——ケトン、炭化水素、アルコールなど——に分散させたものである。銀は加熱すると抵抗が低下するので、一般にプラスチックの変形温度以下で加熱する。良い密着を望むときは溶剤はプラスチック自身を溶解するものを用いる。しかし現用のペイントで工業的用途を満足させるほど固着性の良いものはないようであり、この形式のものは電鍍における離型剤として用いられるにとどまる。

(2) 真空蒸着

真空蒸着法は装飾的用途には広く用いられ、電子工業部品にも良く使われる。しかしこのような場合は電気メッキで厚さを増すことはない。メッキの第一段階として電導性被膜を作るための蒸着法は次の欠点を有している。

(i) 高価な装置を必要とすること、(ii) 複雑な形状の部品はうまく蒸着できないで影の部分を生ずるおそれがある。(iii) 蒸着被膜とプラスチックとの結合はファン・デル・ワールス力によるので、密着強さが弱く、電気メッキのときまたはその後に被膜が破壊しやすい。(iv) 被膜がうすいとき、異常に高い表面抵抗を示すことがある。これは金属が一樣に蒸着されず、凝集して粒状に凝着するためである。このような被膜を用いると電気メッキにおいてピンホールを生じたり、多孔性になったりするので、かなり厚く蒸着しなければならない。

(3) 気相メッキ法

この方法も広く行なわれるようになったのは最近のことであるが、原理は1890年 Mond, Langer および Quinke によって紹介されている。この方法は揮発性の $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の熱分解によって、金属ニッケルを生成させるものである。最近においてはカルボニル化合物のほかに、水化物、ニトロジル、アセチルアセトネイトのような有機金属化合物が使用されるようになった。これらのうちのあるものは比較的低い温度で分解するので、多くのプラスチックに電導性被膜をつけることができる。

この方法の利点は次のような点があげられる。(i) 超高純度の金属が析出する。(ii) 低い温度においても無孔性の析出物が得られる。(iii) 複雑な形状のものも金属化できる。(iv) 高い生産性が可能であり、薄い被膜は秒の単位で析出する。またこの方法の欠点としては、(i) この方法に用いられる化合物はとくに不安定であり、空気または湿気によって容易に分解する。そのため価格が高く、保存が困難である。(ii) これらの化合物の多くは毒性がある、(iii) ある種の水化物は空気にふれると直ちに燃焼する。このような点に関していろいろの改善が行なわれるであろうが、近い将来において、こ

の方法がプラスチックメッキの下地として使われるようになることはなさそうである。

(4) 無電解メッキ

金属塩の水溶液から還元剤によって金属を析出させる方法で、プラスチック上へのメッキの下地として用いられるものは多くはこの方法である。メッキできる金属としていままで報告されているものは、Au, Ag, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Sb, As, Pd などであり³⁾、合金としては Ni-W, As-Zn³⁾、Ni-Co, Ni-Co-B, Ni-Fe-P, Ni-W-P, Co-P, Co-Ni-P, Co-W-P などである⁶⁾。還元剤としては、いろいろな薬品が可能であるが、一般に用いられているものは次亜リン酸塩またはアルデハイドである。

メッキ法としてはスプレイ法と浸漬法とがある。スプレイ法は還元剤と金属イオン溶液の2つの噴射口を有するガンによっておこなわれる。この方法の特徴としては、(i) ガンの外側で出合うまで、二液が混合することがないので安定のままで保持できる。(ii) 浸漬槽の大きさによって制限されないで大型の工作物を処理できる。(iii) 数秒でメッキでき、形の複雑なもの孔の内などにもメッキできることなどである。

浸漬法は現在もっとも広く用いられる方法である。この利点は液の条件に対してコントロールを行なうことができ、一定期間その状態に保たせることができる。

4. プラスチックへのメッキの標準工程

プラスチックへのメッキの標準形は ABS 樹脂への銅メッキであり、筆者らのおこなった実験も主としこの線であるので、この標準形について少しくわしく説明しておく。

(1) ABS 樹脂の概要

ABS は3種のモノマー、アクリロニトリル (acrylonitrile)、ブタジエン (butadiene)、スチレン (styrene) の共重合体であって、その3成分の配合割合、重合の形式、添加剤の種類によって種々のものが作られている。もと耐衝撃性のポリマーとして開発されたが、無電解メッキが非常にうまくつくことがわかったので、現在はプラスチックへのメッキといえば ABS 樹脂へのメッキを想像するようになった。

ABS 樹脂にはいろいろの種類があり、その中のブタジエンが無電解メッキに対して主要な役割を演じている。ブタジエンがどのような形態をしているかは、電子顕微鏡によるレプリカ法によっても一応検討することができるが、これを明瞭な形で染色して現わすことに成功したのは加藤⁸⁾¹¹⁾¹²⁾である。その方法は比較的簡単で、1% の四酸化オスシウム (OsO_4) の溶液に一夜浸漬しておく、ブタジエン相に Os が析出して、電顕像にコントラストをあらわすものである。われわれの使用した ABS 樹脂をこのようにして撮影した写真の一例は図1

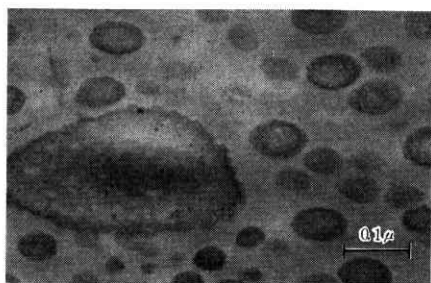


図 1 ABS 樹脂の組織

に示してある。

(2) ABS 樹脂へのメッキの標準形

ABS 樹脂へ金属をメッキする方法は各社で開発され、いろいろな薬品が提案されているが、ここでは比較的標準的と考えられ、我々が実験に使用した方法を述べる。

- (i) アルカリ洗滌，アルカリ性洗滌剤の中で 50～60°C で 5 分間洗滌し，グリースや指紋などを除去する。

- (ii) 水洗

- (iii) 酸性洗滌剤で(i)を中和し，エッチング液の汚染を防ぐ。

- (iv) 水洗

- (v) エッチング，硫酸・無水クローム酸等の液に浸漬し，エッチングを行なう。標準液は

硫	酸	600 cc
リ	ン	酸
水		250 cc
無水クローム酸		2.8 g/l

であり，液温 60°C，エッチング時間は 15～20 分を標準としている。

- (iv) 感受性化処理，感受性化(sensitising)用の液は塩化第一スズ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l，塩酸 40 cc/l，液温は室温，浸漬時間は 3 分である。

- (v) 活性化処理，活性化(activation)用には Pd, Ag, Au などを使用し，液温は室温，浸漬時間は 1 分である。

A. 塩化パラジウム	PdCl_2	0.5 g/l
塩	酸	3 cc/l

B. 塩	化	金	$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 g/l
塩	酸			1.5 cc/l

C. 硝	酸	銀	AgNO_3	1.5 g/l
アンモニア水	NH_4OH			1.2 cc/l

- (vi) 無電解銅メッキ液，無電解銅メッキ液は下記のものを使用した。

A. 硫酸銅	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24 g/l
ホルマリン(37%)	HCHO	60 cc/l

- B. ロッシェル塩



水酸化ナトリウム NaOH 25 g/l

使用直前に，A : B : 水 = 1 : 1 : 1 に混合し，pH=12 に調整する，液温 18～24°C，標準浸漬時間は 15 分である。

(vii) 銅ストライク

浴組成	硫酸銅	150 g/l
	硫酸	15 cc/l
操作条件	温度	24°C
	陰極電流	1.5 A/dm ²
	時間	5 分

(viii) 光沢銅

浴組成	硫酸銅	200 g/l
	硫酸	40 cc/l
	光沢剤	
操作条件	温度	24°C
	陰極電流	4 A/dm ²
	時間	40 分

これらの操作により，銅メッキの厚さは 40μ くらいとなる。以上は標準となる一例を示したものにすぎず，いろいろの変形のあることは当然である。

(3) エッチングの意義

エッチングはプラスチックのメッキ工程において重要な作業であって，表面を親水性にし，かつメッキの密着を良好にするために，ブタジエン相を除去してタブテール(Dove-tail)型の孔を作ることにある。これについては後に詳細に述べる。

(4) 感受性化処理の目的

この工程は比較的強い還元剤を腐食処理によって膨潤化された表面層に吸着させ，つぎの工程の活性化処理で表面に析出される触媒被膜の密着性を改善することにある⁶⁾。われわれのおこなった電子回折試験・X線マイクロアナライザーによる試験の結果では Sn または Sn 化合物の表面への析出が認められず，この処理そのものに疑問をもったのであるが，呂⁵⁾の研究結果によれば，この感受性工程をほどこした方が，つぎの活性化処理において，処理液の濃度，pH，処理温度などをより広い範囲に使用せられ，かつ不合格率が感受性処理をほどこさない場合よりも少なくなっている。このことから感受性処理工程が重要であることがわかる。

(5) 活性化処理

感受性化剤は上記の第一スズイオンのように，比較的強い還元性を有し，貴金属イオンを含んだ液に触れるとこの貴金属は還元される。還元析出した金属はさらにメッキを施す場合に触媒作用を示す。

活性化処理をほどこした面からは明らかに金属の析出が認められる。図2は銀による活性化処理後の被膜の電子顕微鏡(a)および電子回折(b)写真である⁷⁾。(a)において点状に析出しているのが銀の粒子で，その大きさ

は $30 \sim 100 \text{ \AA}$ 程度である。(b)の電子回折像は明らかに銀であるが、(a)の電顕像のどの部分が銀であるかを示すため、銀の回折リングに対する暗視野像をみると、点状粒子の反転像が強く現われることから、この物質が銀であることがわかる。パラジウム、金の場合には粒子はさらに微細であり、とくに金の場合には明瞭な回折像を示さない。

これらの写真よりみられるように、活性化による銀の析出は一樣であって、AS 相の上にもBの位置にも同じように分布している。これは次にのべるように密着が機械的要素による一つの証拠とみることができる。

(6) ABS 樹脂の加工条件と密着性

ABS 樹脂の成形条件は密着性にいちじるしい影響を及ぼす。これは前処理と無電解メッキが適正であれば、剝離はメッキ界面直下のプラスチック層でおこるので、成形の際に変形したプラスチック表面層の物性に左右されるためである。以下の実験結果もそれを示している。

使用した試料はサイロラック A, T, H の3種で、幅 77mm, 長さ 128mm, 厚さ 3mm の板である。成形条

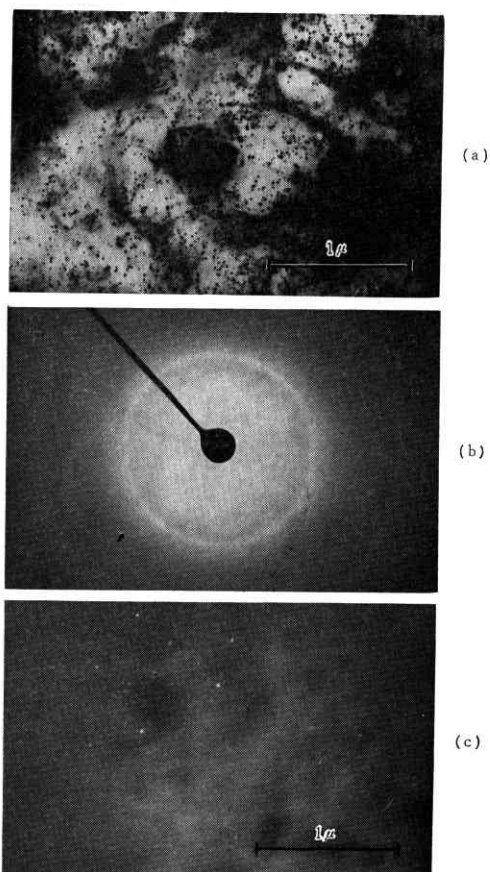


図 2 活性化による銀の析出⁷⁾

活性化液
 AgNO_3 1.5 g/l
 NH_4OH 1.22 cc/l

件は、射出成形の場合は、名機製作所 SJ 35 型成型機 (screw type) を使用し、樹脂温度 220°C , 240°C , 260°C 、この温度に対応する射出速度 10, 3, 2.5 F.C.V. とした。ここで記号 F.C.V. は flow control valve の意味で、この機械のノズルの射出率を制御する目盛をあらわし、数字の大きい方が射出速度が大きいことを表わす。なお圧縮成形の場合は、金型温度 170°C 、圧縮圧力 40 kg/cm^2 である。

エッチングは標準液を用いて、20分浸漬した。また電顕試料はレプリカ法によった。図3はプラスチックの種類と成形条件とを変えたときの剝離強さの変化を示す。一般に射出速度が小さく、成形温度が高いほど、剝離強さが大きいことが示されている。またプラスチックの種類から見れば、A, T, H の順に剝離強さは小さくなるが、成形条件による変化はいずれも同じ傾向を示している。この結果を電顕写真に対比すると、たとえば、H の場合には図4のようになる。図4の(a)(b)(c)の順に樹脂温度は低い方へ、射出速度は大きい方へ、表面付近のひずみと繊維性が増大していることがわかる。

3種のABS樹脂のブタジエンの量は、A, T, H の順に大きくなるが、これらの樹脂の抗張力はそれぞれ、3500, 3200, 2400 psi と報告されており、下地の樹脂の抗張力がブタジエンの量とともに減少し、剝離強さもこれと平行の関係がある。このことは剝離がプラスチック層内でおこることに関連して、メッキの剝離強さにプラスチックの強さが影響していることを示している。

以上のように、ABS樹脂の組成・表面組織がメッキの密着強さに影響のあることがわかった。現在、密着強さを向上させるためのABS樹脂の開発、成形方法の改良がきそっておこなわれている。たとえば、上記の圧縮

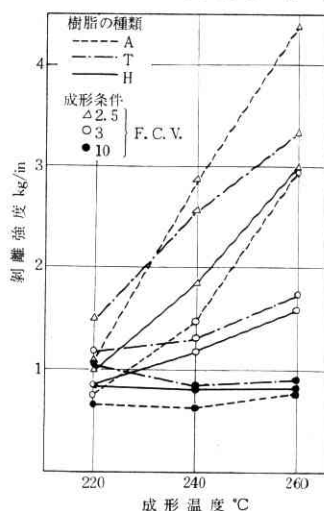


図3 ABSの樹脂の種類と成形条件が剝離強さにおよぼす影響(伊藤⁷⁾)

成形の場合は、射出成形の場合の最高の強さの2倍以上の剝離強さを示し、成形方法の改善のみによって、この程度の剝離強さの向上が期待でき、またそのような成形機械が出現しつつある。

(7) 接着機構は物理的か化学的か

接着が物理的または機械的に行なわれているのか、

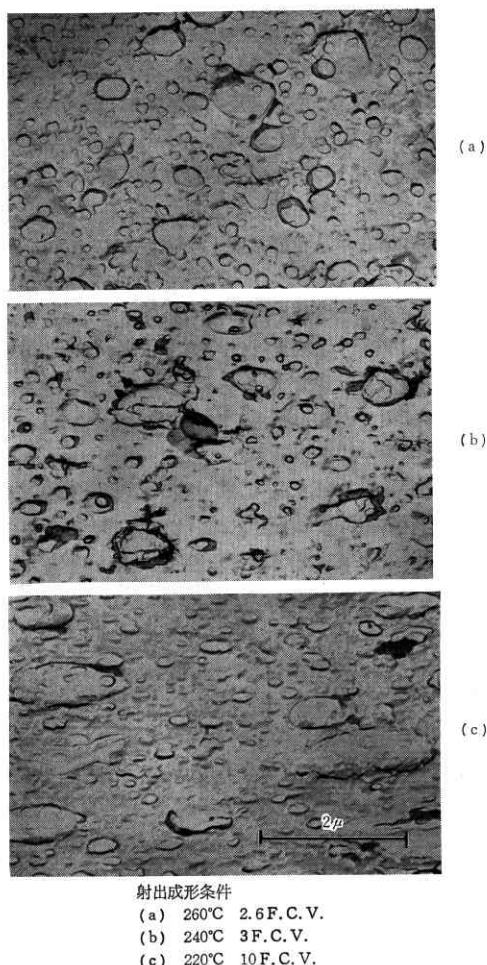


図 4 樹脂の成形条件が表面組織に及ぼす影響⁷⁾

あるいは化学結合がおこっているのかについてはいろいろな説があつて一定しない。おそらくプラスチックの種類・性質・表面処理の方法などによつてちがっているであろう。

しかし、少なくとも ABS 樹脂に関してのみいへば、機械的結合が相当大きな比率を占めていることが理解される。以後、筆者らの実験を例としてこれを説明しよう。

まずブタジエンを含まない AS 樹脂にメッキしてみるとその剝離強さは 200~300 g/in であり、ABS 樹脂に対する正常なメッキの剝離強さの 1/10 以下である⁷⁾。このことはブタジエンが密着に大きな役割を演じていることがわかる。密着向上に対するブタジエンの影響についても二つの考えがある。一つは化学的な見解で、エッチングによるブタジエンの活性のあるもので増加を考える。第二は機械的な条件で、ブタジエンがエッチングによって除去され、表面下に空隙を作り、メッキの“いかり”効果が密着性に寄与するという考え方である。

電顕による観察では前者の可能性は少ない⁷⁾。無電解

銅の析出の過程を電子顕微鏡によってしらべると、ブタジエンのところにも AS の相のところにもほとんど区別なく、ほぼ一様に無電解銅の被膜が析出するからである。後者のいかり効果は非常に良く観察される。エッチング条件は密着強度に大きな影響を及ぼし、これはいかり効果によることがたしかめられた。

使用した試験片はサイコラック T、射出成形 260°C、2.5 F.C.V. および 220°C、10 F.C.V. の 2 種類であり、エッチング液は水と濃硫酸の混合液で、硫酸の濃度を 5 段階に変化させた。結果を総括して図 5 に示す。この図からわかるように、大きな剝離強さを得るのに適した硫酸濃度は 50 ないし 60% であり、40% では濃度不足であり、70、80% ではオーバーエッチングであることがわかる。また、射出成形 220°C、10 F.C.V. の場合はいずれも剝離強度は小で、濃度による相違も少ない。

以上の結果を微視的に検討するため、同じエッチング条件の試験片に、10 分間無電解銅メッキを行ない、ミクロトーム切片法によって試料を作製、検鏡した。図 6 は射出成形 260°C、2.5 F.C.V. の場合を示す、硫酸 50%、60% の場合は、エッチングが適切で、ダブテールの深さも大きく、検鏡の際しらべた分布も多く、剝離強度の大きい事実と一致する。40% の場合はエッチング不足で、タブテールの分布が少ない。70%、80% のときはブタジエンの選択的溶解が行なわれず、全相はほぼ一様に溶解するものと考えられ、境界が平坦で密着性が不可である。

射出成形 220°C、10 F.C.V. の試料の場合には 260°C、2.5 F.C.V. の試料と比較すると、ダブテールの分布が少ない。これは剝離強さ試験の結果とも一致するが、成形条件がエッチングにも影響を及ぼすことは注意しな

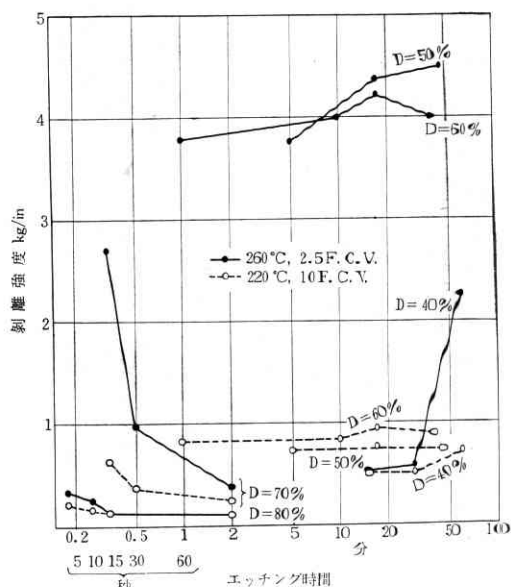


図 5 エッチングに用いた硫酸の濃度と剝離強度との関係 (D は使用硫酸の濃度を示す) (伊藤⁷⁾)

ればならない。

以上のように、ABS 樹脂に対するメッキの付着は機械的な効果が大きいと考えられ、これは Heymann⁹⁾、Müller¹³⁾ らの見解と一致する。しかし化学結合力がまったく無いとは断言できない。たとえば普通の剝離テスト

では、剝離が界面からおこらないので、プラスチックの素地の強さよりも、界面の接着力の大きいことを意味し、機械的結合のみが密着の原因であると断定できないと考える。とくに定量化されていないが、電顕により観察されるダブルテールが均一に接着面全体にわたって分布しているわけでないにもかかわらず、普通の条件では界面より剝離しないことは、界面の接着力が相当に強いことを意味している。筆者らは密着機構の一つの側面をあらわすダブルテールの役割を重視した上で化学的結合を考える必要があると考える。

5. プラスチックへのメッキの考え方

ABS 樹脂へのメッキから類推されるように、機械的結合を強める空孔を表面に作ることで、強い剝離強さを得る要件であるとするならば人為的にこのような空孔を作ることが考えられる。そのほかにも化学的に表面を変化させて化学結合を起こしやすくすれば、機械的なアンカーリングが無くても強い結合が得られるという考え方もある。現在、空孔を作る方法として実用化され、または考え得られることは次のとおりである。

(1) プラスチックの構造に依存するもの

i) 溶解しやすい成分を含有せしめ、エッチングにより取り去るもの、ABS 樹脂はこの代表的なものであって、そのほかにも各種の成分を樹脂内に含有させることのみがなされている。あるいは表面層だけこのような組織にすることができれば、内部の特性に影響を及ぼすことなく好都合である。

ii) 表面にのみ空孔を作る方法、ラバーホームのような空孔を表面に作る方法である。初めから空孔が存在するので、エッチングの時間が短縮できるものとする。

(2) 機械的に空孔を作る方法

機械的に空孔を作る方法としていろいろな方法が紹介されている、たとえば、液体ホーニング、ドライブラスティング、パレル法などがあるが、あまり組織的に研究されていない。表面粗化の後、圧延、ショットブラストなどの加工により表面層を押しつぶして凹所をダブルテール型にすれば良い密着が得られる。

(3) 化学的エッチング

化学的にエッチングすることは表面に凹凸を作る意味では物理的・機械的な形状の問題であるけれども、表面粗化だけの作用とは考えられぬ。むしろ疎水性 (hydrophobic) の表面を親水性 (hydrophilic) にする効果は充分期待できるし、場合によっては表面構造を変化させて、化学結合を起こしやすくする効果がある。化学的エッチングにはスルホン化と酸化と二種が広く行なわれている。

スルホン化は通常硫酸を用い表面を腐食する方法であり、硫酸のほかにスルホン酸、p-トルエンスルフォ

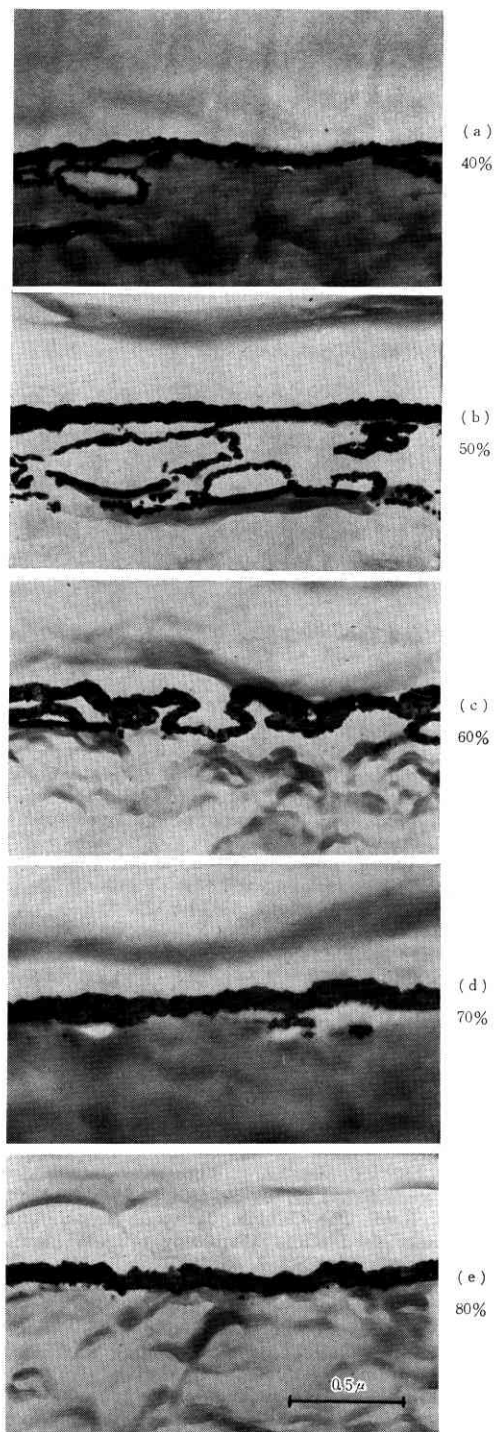


図 6 エッチング液 (硫酸) の濃度による表面形状の相違⁷⁾

ン酸、塩化スルホン酸なども用いられる。アミンのような塩基が効果があるという報告もある。酸化は硫酸—無水クローム酸等の薬品が広く用いられる。これはエッチングとともに文字とおり表面を酸化させるものであり、酸化層は化学結合に有利であるといわれている。

① 表面を物理的に変化させる方法としては

(i) 拡散法、プラスチックと金属とは軟化温度がちがうので、プラスチック中に金属が拡散するとは考えにくい。しかし Stuart¹³⁾ によればある条件ではこれが可能であり、きわめて良好な密着が得られると報告している。この方法は比較的安定な熱硬化性プラスチックたとえばメラミン、尿素樹脂、フェノールホルムアルデハイド等のプラスチックに応用されている。

(ii) 接着剤を媒介とする方法。完全に重合していない接着剤を媒介として、プラスチック上に無電解メッキする方法であり、過去において良果を得たという報告があるがあまり発達していない³⁾。

つぎに表面を純化学的に変化させるものとしては次のような方法が考えられる。

(i) プラスチックの表面層だけを変化させておく方法。表面層だけをメッキのつきやすい組成にしておく方法が考えられている。文献に表われているものとしてはアンモニウム化合物を表面に含有させてメッキをつきやすくした例がある。

(ii) 表面層を化学的に変化させる方法、後にのべる P.T.F.E. の Na 処理などこの好例であり、メッキのつきにくいプラスチックも表面層だけを変化させることによってメッキできるようにすることができよう。

(iii) 放射線照射による方法、放射線の照射によって表面を変える方法がチェコにおいて行なわれたという報告があるが詳細は不明である³⁾。

6. ABS 以外の樹脂へのメッキ

ABS 樹脂がメッキ用としてすぐれた特性をもっている。そのほかのプラスチックへのメッキがあまり普及していない。しかし、いろいろのプラスチックはそれぞれ特徴があり、その特性を生かしてメッキ製品を作ろうとすることが行なわれている。いまではどんなプラスチックでも難易や結合力の差こそあれ、メッキできるというのが定説のようである。しかし、メッキした金属との機械的性質のちがいによってはがれやすいプラスチックが存在したり、構造が安定なために結合力が小さかったり、ABS にくらべてメッキの利点がないためにあまり研究が行なわれていないプラスチックが存在するものもまた当然であろう。

メッキ前処理の考え方として前項にのべた、Goldie¹⁴⁾ は ABS 以外のいろいろのプラスチックに ABS の場合とほぼ同じ条件でメッキし、その剝離試験を行なって

いる。その結果を見ると、試験条件が一定でないので正確に比較することはできないが、図 5 の ABS の良好な場合にくらべて低い。Goldie³⁾ は ABS と同じ処理で密着力の低いプラスチックに対しても特殊な前処理法を紹介している。たとえば弗化樹脂に対しては Na 処理を¹⁰⁾、デルリンに対しては p-トルエンスルホン酸と過塩化エチレン、ジオクサン、シリカゲルなどの混液を、ポリエチレン、ポリプロピレンに対しては硫酸またはスルホン酸処理を、ポリスチレンに対してはスルホン酸によるエッチングを推奨している。呂⁵⁾ も数多くのプラスチックへのメッキに成功している。

ポリプロピレンへのメッキはこのプラスチックが繰り返し曲げに強く、耐熱性があるので注目されている。いろいろな技術が開発されているが、Union Carbide 社により開発された方法は純粋の化学結合をねらったもので、その密着強さは ABS の場合の 5 倍にも及ぶという¹⁵⁾。

7. 結 言

以上、プラスチックにメッキする方法とその密着機構とについて、筆者の研究と文献をもとにして解説してきた。プラスチックへのメッキの問題点として、これらの点のほか、用途の開発や試験法の検討などの問題があるが与えられた紙数が尽きたので、また別の機会にしたいと思う。

(1968 年 10 月 31 日受理)

文 献

- 1) G. Müller and D. W. Bandrand, Plating ABS Plastics, Robert Draper, Ltd. Teddington, 1967.
- 2) R. W. Furness, The Practice of Plating on Plastics, R. Draper, Ltd. 1968.
- 3) W. Goldie, Electroplated Plastics, R. Draper Ltd. 1967. Electroplating and Metal Finishing, 18, 414 (1965); 19, 3, 49, 97, 133, 185, 286 (1966).
- 4) H. Narcus, Metallizing of Plastics, Reinhold, 1960, 中村・福田訳, プラスチックの金属化, 広信社, 1965.
- 5) 呂成辰, プラスチックのメッキ, 1965, 日刊工業.
- 6) 石橋知, 無電解メッキ, 1968, 朝倉書店.
- 7) 松永, 萩生田, 伊藤, ABS 樹脂上へのメッキの電子顕微鏡的形狀と密着性, 金属表面技術, 19, 6, 223, 1968.
- 8) 加藤嵩一, ABS 樹脂メッキ加工の電子顕微鏡的研究, 金属表面技術, 19, 7, 290, 1968.
- 9) K. Heymann, Theory and Practice in the Plating of ABS Plastics, Product Finishing (E) 19, 12, 38, 1966.
- 10) W. Goldie, Metallizing Fluocarbon Resins, Metal Finishing (A) 62, 12, 50, 1964.
- 11) K. Kato, The Osmium Tetroxide Procedure for Light and Electron Microscopy of ABS Plastics, Polymer Engg Sci. 7, 38, 1967.
- 12) K. Kato, Molding Anisotropy in ABS Polymers as Revealed by Electron Microscopy, J. Electron Microscopy (Tokyo) 17, 23, 1968.
- 13) I. Stuart, New Technique in Plating on Plastics, Prod. Fin. (E) 16, 8, 72, 1963.
- 14) W. Goldie, An Evaluation of Mechanically Adherent Electroplated Plastics, Metal Finishing J. 11, 265, 1965.
- 15) 山本信義, UCC 法, ポリプロピレンへの金属メッキ, 工業材料, 16, 12, 2, 1968.