

令和元年6月17日現在

機関番号：32704

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05873

研究課題名(和文) ファインバブルと低濃度オゾン水を融合した環境に優しいプラスチック改質法の研究

研究課題名(英文) Combination of Fine Bubbles and Low Concentration Ozonated Water as an Environmentally Low Impact Method of Modifying Plastic Surfaces

研究代表者

田代 雄彦 (Tashiro, Katsuhiko)

関東学院大学・総合研究推進機構・教授

研究者番号：70727536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本ウルトラファインバブル低濃度オゾン水の最適条件は以下の通りであった。オゾン濃度1.5～2.0 ppm、マイクロバブルは30～70個/mL程度で、中心径90～100 nm程度のウルトラファインバブルが約3000万個/mLであった。また、中性溶液中の無機緩衝剤の添加は、最も高い密着強度を示し、処理時間延長に伴う密着強度の低下も抑制され効果的であった。更に、本処理時のABS導入量変化を実施した結果、現行の有害な6価クロム含有エッチング処理より数倍の負荷量でも全く問題無いことを確認した。したがって、本処理はクロム酸エッチング液の代替が期待でき、処理水のリサイクルも可能であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状、水回り部品や自動車等の装飾用外装部品にめっきをする場合、有害物質の6価クロムと高濃度の硫酸を含むエッチング液でプラスチック表面を数～十数 μm (=0.001mm)粗化することが行われている。しかし、各種の環境規制から世界的に代替法が望まれている。本処理法は、1mL中に約3000万個の低濃度のオゾンを含む約0.1 μm の微細気泡が充満している水中にプラスチックを浸漬することで、表面をほとんど荒らさずに従来法と同等の密着強度の得られる最適条件を見出した。本法が世界的に普及すれば、人にも環境にも優しく、社会的に大きく貢献できると考えている。

研究成果の概要(英文)：The optimum conditions of the present ultra-fine bubble low ozonated water were as follows. The ozone concentration was 1.5 to 2.0 ppm, the microbubbles were about 30 to 70 particles / mL, and the ultra-fine bubbles having a center diameter of about 90 to 100 nm were about 30 million particles / mL. The addition of inorganic buffer to the neutral solution resulted in plating with the highest adhesion strength, and was effective because the reduction in the adhesion strength with the extension of the treatment time was also suppressed. Furthermore, as a result of changing the amount of ABS resin introduced at the time of this treatment, it was confirmed that there were no problems, even with loads several times higher than the currently used harmful hexavalent chromium containing etching treatment. Therefore, this process showed the potential to be used as an alternative to chromic acid etchant. It was also found that recycling of the treated water is possible.

研究分野：表面工学

キーワード：ファインバブル 低濃度オゾン クロム酸フリー 環境対応型 密着強度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラスチックへのめっきは、機械的性質や耐候性の向上などの機能性改善が主目的である。また、めっきによる高級感や重量感の感応性付与、軽量化による金属材料の代替や電磁波シールドの効果も併せ持ち、多数の重要な役割がある。

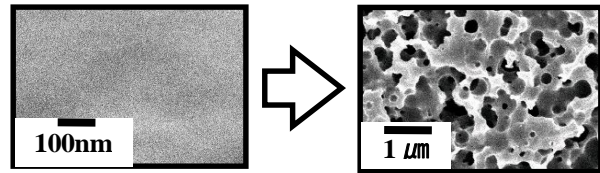


図1.クロム酸エッチング前後のABS樹脂の表面形態(FE-SEM像)

このめっきを施す前処理工程中で、最も重要な処理がエッチング(表面粗化)である。その液には発癌性物質の6価クロムを含む高濃度の無水クロム酸と硫酸を含む混合溶液が現在も世界的に使用されている。このエッチング液により、平滑な未処理のABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂は、図1の様に表面に数~十 μm の穴が多数形成される。そこにめっき液が浸透し、めっき金属が成長することで、ABS樹脂とめっき金属間の物理的な投錨効果により良好な密着性が得られる。

しかし、このエッチング液の廃液・排水が環境汚染問題を引き起こす可能性が高い。また、6価クロムは排水基準が厳しいため、排水処理コストに大きな負荷が掛かる。更に、RoHS指令や欧州ELV指令などによりめっき金属中の有害物質の含有が制限され、特にREACH規制では更に厳しく有害物質の使用に関して管理が要求されている。

したがって、有害物質を含まないエッチング液の代替が喫緊の課題である。

2. 研究の目的

最近話題のファインバブルと低濃度(0.3~2.0 ppm)のオゾン水を融合した新規のプラスチックへのめっき前処理法を考案し、汎用プラスチックに適用できる事を見出した。

本研究では、最適なバブル径およびオゾン濃度を明らかにし、現状使用されている有害な6価クロム(発癌性物質)を含むエッチング液の代替が期待できる。

更に、様々なプラスチックへも応用できる研究基盤の確立が研究目的である。具体的な研究内容は、オゾン濃度の最適化、バブル径の最適化、密着メカニズムの解析、各種プラスチックにマッチングする前処理技術の確立、である。

3. 研究の方法

本処理のオゾン濃度及びバブル径の最適値を明らかにし、処理水をリサイクルする。ファインバブル低濃度オゾン水製造装置を最適な状態で継続的に使用できる稼働条件を確立する。また、本処理法を現状使用中の有害な高濃度クロム酸エッチングに代替し、様々なプラスチックへ応用展開する。研究計画の方法は、以下のようである。

本処理のオゾン濃度及びバブル径の最適化、処理水のリサイクルを行う(平成28年度)

本処理を施したPI樹脂及びABS樹脂の密着メカニズムを解明する(平成29年度)

本処理及び各プラスチックにマッチングする前処理工程を確立する(平成30年度)

4. 研究成果

本研究は、ファインバブルと低濃度(1.5~2.0 ppmが最適)のオゾン水を融合した新規のめっき前処理法を汎用のABS樹脂に適用した。現状のめっき法は、有害な6価クロム(発癌性物質)を含むエッチング液が世界中で使用されている。本法は従来法で必須であったエッチング液の回収や電解再生(3価→6価クロム)、中和・廃液・排水処理を全く必要とせず、サステナブルケミストリーの前処理が期待できる。

まず、工業化を目的としたファインバブル低濃度オゾン水製造装置のオゾン濃度は低濃度の1.5~2.0 ppmが最適と判断した。約10倍の高濃度では、処理時間の短縮は可能となるが製造処理システムの配管等への影響も大きく、部品交換頻度が著しく高くなり、安定的な長期使用は難しいことが分かった。同時に、オゾン濃度も高くなるので作業時に人的危険が伴う可能性もあった。

本装置は、加圧溶解法と気液二相流旋回法の両法を併用してファインバブルを生成する。特にバブル径に影響を与えるのは後者のチューブの長さであり、7.5~50 m(標準20 m)まで五水準変化可能な付属装置を設計・製造した。それぞれのマイクロバブル(MB)及びウルトラファインバブル(UFB)径を同時測定したが、システムに組み込まれた“バブル除去棟”の効果が絶大で、MBは30~70個/mL程度であり、ほとんどが中心径90~100 nm程度のUFBが約3000万個/mLであった。また、UFB径はバブルがある程度の大きさになるとクラスターとして存在し、解析装置的にはバブル径が変化しない可能性を示唆している。更に、本装置稼働時のアイドリング時間は30分で、オゾン濃度は250 L槽内で均質に安定化することを確認した。

ABS樹脂に対し、本法の処理時間は約30分が最適であり、現行のクロム酸エッチング処理と同等の密着強度が得られる。また、TEMによる断面観察などから、ABS樹脂のB成分が優先的に溶出し、多数の溶出孔が形成され、最大の表面粗さを示す。本処理によりABS樹脂自体の表面硬度が増加し、同時に最表面に官能基を発現する。後続のアルカリ処理で強親水基も発現し、触媒吸着量が増加することで、めっきはスムーズに反応し完全成膜に至る。この溶出孔周辺でNiPめっきとABS樹脂間にサブミクロ

ンオーダーのアンカー効果、AS マトリックス部分と NiP めっき界面にナノレベルのアンカー効果を同時に発現する。また、改質層の厚さは最適処理で機械的な強度から 400 nm、組成的な変化から 800 nm であった(密着メカニズム)。

PI 樹脂に本処理を適用すると多数の針状突起が発現する。この発現メカニズムの解析を種々試みたが、解明は非常に難しかった。恐らく、バブルが弾ける時に発生する熱により、PI が溶解し、ミルククラウン現象の様に針状突起が生成したと考えている。また、材質が異なるため、ABS 樹脂ではこのような現象は発現しないことを確認している。

本処理時の ABS 樹脂導入手量(浴負荷量)変化を実施した。本処理は 20～30 分が最適であり、現行の 10 分のクロム酸エッチング処理と同等の密着強度であるが、処理時間が長くなる。この現行法は 3 価クロムの生成を抑制するため、浴負荷量は 0.1 dm²/L 未満と極めて小さく、本処理法が数倍の負荷量で問題なければ、現行プロセスに影響を与えない。そこで、0.1～0.5 dm²/L の浴負荷量で密着強度を評価したところ、全く問題無いことを確認した。

次に、処理水に無機緩衝剤を添加し pH を 4, 7, 10 と変化させた。その結果、pH 10 ではアルカリによるオゾン分解により処理液が黒濁し、所定のオゾン濃度に達しなかった。また、pH 4 では密着強度が無添加液(従来法)と比較して低い値を示し、UFB 濃度は一桁低下した。一方、pH 7 での密着強度は最も高い値を示し、処理時間延長に伴う密着強度の低下も抑制された。したがって、中性での無機緩衝剤の添加は非常に有効であった。更に、本処理システムを完全クロード化し、処理水(ファインバブル低濃度オゾン水)中の改質された樹脂成分を濾過し、その後 UV で処理液中に残存するオゾン进行完全分解後、リファレンス槽に戻し、約 250 L の水を循環使用した。クロード化前後での密着強度や改質度合い等は殆ど変わらず、処理水の全有機炭素濃度等の成分分析は未実施であるが(今後実施予定)、新建浴から半年は問題無く使用できることを確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- (1) 梅田 泰, 渡辺沙織, 田代雄彦, 本間英夫, 坂本幸弘
“マイクロ及びファインバブル低濃度オゾン水による立体成形 ABS 樹脂上へのめっき法”
材料の科学と工学, **56**, No.2, pp.71-76(2019), 査読有
- (2) 田代雄彦, 梅田 泰, 本間英夫
“ファインバブル低濃度オゾン水を用いた ABS 樹脂の表面改質”
表面技術, Vol. **68**, No.6, pp.321-325(2017), 査読無
- (3) T. NOMURA, H. NAKAGAWA, K. TASHIRO, Y. UMEDA, H. HONMA, O. TAKAI
“Metallisation on ABS plastics using fine-bubbles low ozonated water complying with REACH regulations”, Transactions of the IMF, Vol. **94**, No.6, pp.322-327, 2016, 査読有
- (4) 梅田 泰, 野村太郎, 中川陽代, 中林祐稀, 田代雄彦, 本間英夫, 高井 治
“ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を使用した ABS 樹脂の高密着めっき法”
エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **19**, No.7, pp.492-500(2016), 査読有

[学会発表] (計 25 件)

- (1) Shun Tsujino, Yuki Nakabayashi, Yasushi Umeda, Katsuhiko Tashiro, Hideo Honma, Hiroaki Kouzai
“Influence on pH in Fine Bubble Low Ozonated Water for Plating Pretreatment”
MSST2018, The 7th International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2018, PA-05, December 6, 2018, Kanto Gakuin University, Odawara, Japan
- (2) Yuki Nakabayashi, Yasushi Umeda, Katsuhiko Tashiro, Hideo Honma, Hiroaki Kouzai
“Influence of sulfuric acid addition in the fine bubble low ozonated water treatment”
The 7th International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2018, PA01, Dec.6, 2018.12, Kanto Gakuin University, Odawara, Japan
- (3) 辻野峻, 中林祐稀, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明

- “ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を融合した ABS の樹脂表面改質”
2018 年日本化学会中国四国支部大会, p.108, 2018 年 11 月 17 日
- (4) 辻野峻, 中林祐稀, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“ABS 樹脂に対するファインバブル低濃度オゾン水処理の最適化”
表面技術協会第 138 回講演大会, pp.119-120, 2018 年 9 月 13 日
- (5) 中林祐稀, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“酸性ファインバブルオゾン水を用いた ABS 樹脂の改質”
表面技術協会第 138 回講演大会, pp. 117-118 (2018.9)
- (6) Yuki Nakabayashi, Yasushi Umeda, Katsuhiko Tashiro, Hideo Honma, Hiroaki Kouzai
“Modification on the ABS resin by Acidic Ozonated Fine Bubble Water”, International Union of Materials Research Societies International Conference on Electronic Materials 2018, ThP255, Aug. 23, 2018, Daejeon, Korea
- (7) 中林祐稀, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“酸性ファインバブルオゾン水による ABS 樹脂のエッチング効果”
マテリアルライフ学会第 29 回研究発表会, pp.81-82 (2018.7)
- (8) 田代雄彦
“ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を融合した環境に優しい ABS 樹脂改質法”
2018 年関西表面技術シンポジウム, 大阪鍍金会館 3F, (2018 年 7 月 25 日)
- (9) 中林祐稀, 辻野峻, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“硫酸添加により酸性化させたオゾンファインバブル水の改質効果”
日本化学会 第 98 春季年会, ROMBUNNO.2I4-12 (2018.3.21)
- (10) Kenj Watanabe, Shun Tsujino, Yuki Nakabayashi, Yuka Kobayashi, Taro Nomura, Katsuhiko Tashiro, Yasushi Umeda, Hideo Honma
“Investigate of Surface Modification layer and Adsorption Catalyst of Plating Process for ABS Resin using Ultrafine Bubble with Low Ozonated Water (Fblow®)”, The 6th International Symposium on Materials Science and Surface Technology (MSST) 2017, PA08, pp37-38, Dec.8, 2017, Kanto Gakuin University, Odawara, Japan
- (11) Shun Tsujino, Yuki Nakabayashi, Yasushi Umeda, Katsuhiko Tashiro, Hideo Honma, Hiroaki Kozai
“Formation of High Adhesion Metal Films on ABS Resin Using Fine Bubbles Low Ozonated Water Treatment”, The 6th International Symposium on Materials Science and Surface Technology (MSST) 2017, PA9, pp.39-40. Dec.8, 2017, Kanto Gakuin University, Odawara, Japan
- (12) 辻野峻, 中林祐稀, 梅田泰, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“Fblow®を前処理に用いた ABS 樹脂上めっきへの応用”, 第 5 回表面・界面のメゾスコピックサイエンスとプロセッシング研究会, P18, pp.35-36(2017.11.24)
- (13) 辻野峻, 中林祐稀, 梅田泰, 盧柱亨, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明
“ファインバブル低濃度オゾン水処理工程におけるプリエッチング処理の検討”
2017 年度 関東学院大学理工/建築・環境学会 研究発表講演会, pp.132-133(2017.11.6)
- (14) 渡邊健治, 辻野峻, 中林祐稀, 野村太郎, 田代雄彦, 梅田泰, 本間英夫, 小林由佳
“低濃度オゾン・ウルトラファインバブル水処理を用いた ABS 樹脂上へのめっき工程における表面改質層と触媒吸着挙動の解析”
2017 年度 関東学院大学理工/建築・環境学会 研究発表講演会, pp.134-135 (2017.11.6)
- (15) 渡邊健治, 辻野峻, 中林祐稀, 野村太郎, 田代雄彦, 梅田泰, 本間英夫
“ABS 樹脂上めっき工程に適用した低濃度オゾンのウルトラファインバブル水処理による改質層の

解析”,表面技術協会 第 136 回 講演大会, p.53 (2017.9.15)

(16) K. Sano, Y. Umeda, K. Tashiro and H. Honma

"Application of Ozone Micro-nano Bubbles Water for Industrial Materials and Environmental Conservation", IUMRS-ICAM 2017 The 15th International Conference on Advanced Materials, D3-I29-003, Aug. 29, 2017, Yoshida Campus, Kyoto University, Kyoto, Japan

(17) 田代雄彦, 中林祐稀, 辻野 峻, 梅田 泰, 本間英夫

“各種改質処理法を適用した平滑な ABS 樹脂表面へのめっき”

マテリアルライフ学会 第 10 回ケミルミネッセンス研究会,

早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2017.3.14.

(18) 辻野 峻, 中林祐稀, 梅田 泰, 盧 柱亨, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明

“外装部品に対応したファインバブル低濃度オゾン水の ABS 樹脂への適用”

マテリアルライフ学会第 21 回春季研究発表会, p5(2017.2.24)

(19) 田代雄彦

“樹脂材料へのファインバブルオゾン水処理”

水の先進理工学第 183 委員会 第 35 回定例研究会 粕谷記念研究会(公開シンポジウム)

東京理科大学森戸記念館, 2017 年 2 月 13 日

(20) 辻野 峻, 中林祐稀, 梅田 泰, 盧 柱亨, 田代雄彦, 本間英夫, 香西博明

“ABS 樹脂へのファインバブル低濃度オゾン水の適用”

2016 年度関東学院大学理工/建築・環境研究発表講演会, pp.240-241(2016.11.26)

(21) 梅田 泰, 田代雄彦

“ファインバブル低濃度オゾン水を用いたプラスチック上のめっき技術”

第 18 回「微細気泡の応用技術」講演会,

千葉工業大学 津田沼キャンパス, 2016 年 11 月 18 日

(22) 田代雄彦

“ウルトラファインバブル低濃度オゾン水処理による ABS 樹脂の表面改質”

表面科学交流会, 城南センター(PIO)3F 会議室(大田区), 2016 年 11 月 16 日

(23) 田代雄彦

“ウルトラファインバブル低濃度オゾン水による ABS 樹脂への高密着めっき法”

電気学会「第 6 回 非ノイマン型世代に求められる回路実装技術調査専門委員会」

自動車会館(市ヶ谷), 2016 年 9 月 16 日

(24) 田代雄彦

“ファインバブル低濃度オゾン水処理による ABS 樹脂の改質効果”

神奈川表面技術研究会 定例研究会, 関内メディアセンター, 2016 年 9 月 15 日

(25) 田代雄彦

“絶縁樹脂材料への新しい表面改質法-ファインバブル低濃度オゾン水処理”

表面分析研究会 第 47 回研究会, 島津製作所東京支社, 2016 年 6 月 23 日

[図書](計 1 件)

(1) 田代雄彦

“環境に優しい UFB 低濃度オゾン水による ABS 樹脂の表面改質”

工業材料, Vol.66, No.2, pp.52-57(2018) 日刊工業新聞社

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:梅田 泰

ローマ字氏名:Yasushi Umeda

所属研究機関名:関東学院大学

部局名:材料・表面工学研究所

職名:研究員

研究者番号(8桁):70772086

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。