

機能性薄膜の活用技術

—念油マイクロカプセル複合めつきの研究—

斎藤 均* 浅野 俊之*

1. 緒 言

複合めつきは、めつき金属中にセラミックスなどの無機微粒子あるいは PTFE などの有機微粒子を複合させることによって耐摩耗性、自己潤滑性、耐食性などの機能性向上を目的に研究されてきており、機械部品、自動車部品の一部に利用されつつある。

今回は、めつき皮膜中に分散させる微粒子として含油マイクロカプセルを用いた。マイクロカプセルは、径が数 μm から数百 μm の微小な容器となっており、この中にいろいろな物質を閉じ込めることができる。今回用いたマイクロカプセルは、芯物質として潤滑油を包含し、壁膜物質としてはナイロンを使用した。

このマイクロカプセルは、見かけ上は微粒子(固体)であるが、内容物は液体であり、めつき皮膜中に複合することにより、潤滑性皮膜として機能することが期待できる。

ここでは、耐摩耗性向上のための含油マイクロカプセル複合皮膜を作成する際に使用するマイクロカプセルの作成方法、及びマイクロカプセル複合めつきについて検討したので、これらの結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 マイクロカプセルの作成

潤滑油を包含するマイクロカプセルは、界面重合法によりポリアミド(ナイロン)壁膜のものを作成した。

作成方法は、油溶性モノマーとしてセバコイルクロリド、又はテレフタロイルクロリドを用い、水溶性モノマーとしてヘキサメチレンジアミンを用いた。まず界面活性剤を含む水中に油溶性モノマーを含む潤滑油をいれ O/W エマルションを作っておく、つぎに水溶性モノマーを加えることによって O/W の界面で重合反応が起こりカプセルができる。カプセルサイズは O/W エマルションの液滴の大きさによって決まる。マイクロカプセル作成のフローチャートを図 1 に示す。

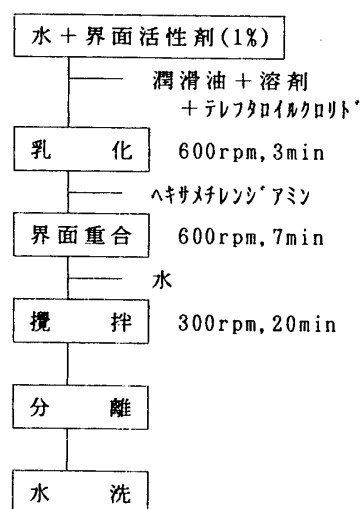


図1 マイクロカプセル作成
フローチャート

*機械金属部

2.2 マイクロカプセルの粒径分布及び共析量の測定

顕微鏡からの画像を画像解析システム(PIASm)を用いて、等価円の直径を計測し、粒径分布、平均粒子径を求めた。さらに、めつき皮膜中の共析量を、顕微鏡及び画像解析システムを用いて面積比を求め、この面積比がどの断面でも一定であると考え(ステレオロジーの理論)、これを体積比(井桁量)とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 マイクロカプセル作成で使用する界面活性剤のめつきに与える影響

マノロカプセル作成で使用する界面活性剤はカプセルスラリー中に残存し、スラリーを洗浄しても完全に除去するのは難しい。そこでこれら界面活性剤がめつきに与える影響についてめつき液中に界面活性剤を添加し、その影響について調べた。界面活性剤は、アニオン系1種類、ノニオン系14種類、カチオン系9種類の計24種類について、ニッケルめつき浴(ワット浴)を用い界面活性剤濃度10, 50, 100, 200ppm、電流密度2.5A/dm²について検討した。その結果界面活性剤濃度が50ppm以下であればほとんど問題のないことがわかった。また、100ppm以上では特に高電流密度においてザラツキ、曇り、コゲ、密着不良が生じ易く、ノニオン系よりカチオン系が顕著であった。

この結果から、めつきに悪影響のない界面活性剤(ノニオン系6種類、カチオン系3種類)を選定し、以後のマイクロカプセル化の検討を行うこととした。

3.2 マイクロカプセル作成における界面活性剤とカプセルの性状

界面重合法によるマイクロカプセル作成のときの油溶性モノマーとして、セバコイルクロリドを用いた場合とテレフタロイルクロリドを用いた場合とでは、再現性・安定性の点で後者の方が良い結果が得られたため、以後これを用いることとした。

界面活性剤の濃度と乳化の撹拌回転数は予備実験を基に一定とし、図1に示した方法によりマイクロカプセルを作成した。カプセルの色は白色から淡黄色を示した。このマイクロカプセルを顕微鏡で観察すると、使用した界面活性剤の種類により外観・粒径にかなり違いが認められた。カプセル表面は平滑な球形をしたものと表面がざらついたり突起があったりするものがあり、また粒子径は10 μ m前後のものから100 μ m前後のものまであり、また粒子径が揃っているものとそうでないものがあった。(図2, 3)

3.3 粒径分布

粒径分布を表1に示す。マイクロカプセル作成時の界面活性剤の種類によりかなりの差がみられた。なお、乳化の際の撹拌装置はタービン型4枚羽根(自作)を用いた。マイクロカプセルの体積は粒子径の3乗に比例するため、粒子径の大きい方がカプセルに含まれる油の量はかなり大きいことになる。今回の実験ではめつき厚さ10~20 μ mを想定し、使用するマイクロカプセルの粒子径は5 μ m程度のものを使用することとした。

3.4 マイクロカプセルの安定性

複合めつきで使用するため、温水中、めつき液中での安定性及び保存性について検討した。

温水中では、マイクロカプセルスラリーを 50t 及び 90t に加温した後、顕微鏡で観察した。50℃ではあまり問題ないが、90℃では表面がざらついたり突起があったりするものにカプセルの割れなどが認められた。

表1 マイクロカプセルの粒径分布(μm)

界面活性剤	最大値	最小値	平均値	標準偏差
N-1(ノニオン)	9.8	1.2	4.2	2.3
N-2	131.8	13.5	42.9	30.9
N-3	178.4	50.3	92.8	36.6
N-4	133.8	10.5	32.0	19.7
N-5	7.8	2.7	4.2	1.0
N-6	139.8	49.8	102.6	24.7
C-1(カチオン)	159.9	12.6	54.8	34.2
C-2	157.4	14.9	43.1	27.2
C-3	92.2	10.1	42.0	24.9
N-1, C-3	41.4	1.5	14.7	8.7
N-5, C-3	47.0	3.3	7.7	6.4

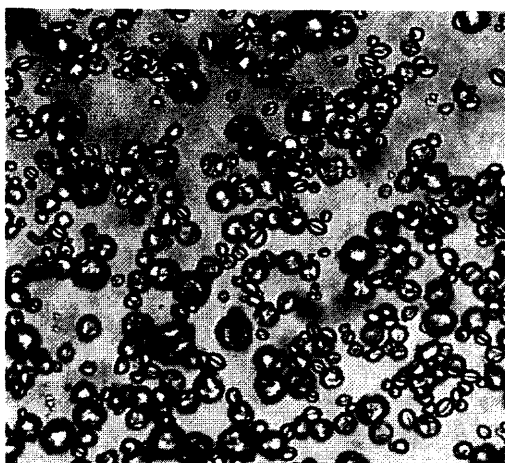


図2 マイクロカプセル(ノニオン)

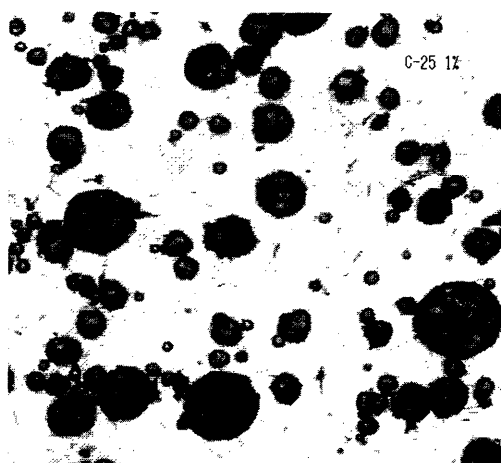


図3 マイクロカプセル(カチオン)

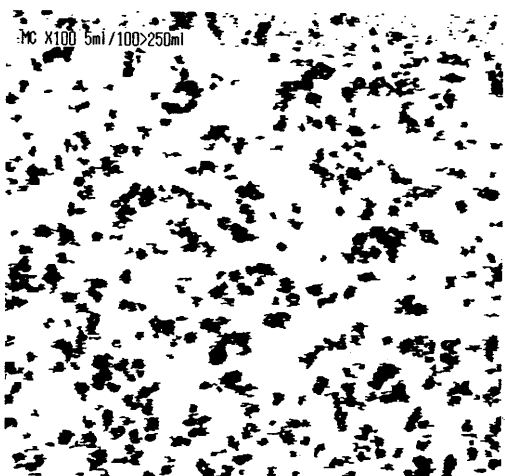


図4 マイクロカプセル複合めつき(無光沢)

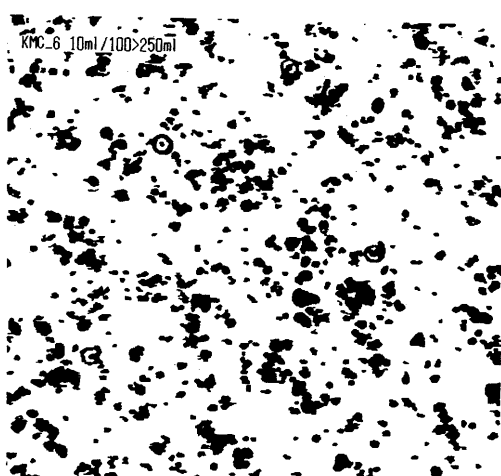


図5 マイクロカプセル複合めつき(光沢)

めつき液中では、ワット浴に入れ90 で30分間保持したものについて観察した。めつき液中ではカプセルの割れ及び凝集が、特にカプセル径の大きいもの、表面がざらついているものに多く認められた。これは、塩濃度が大きいため凝集し易くまた割れ易いものと考えられる。

無電解めつき液中(りんご酸浴90)では、ワット浴に比べさらに割れ易かった。

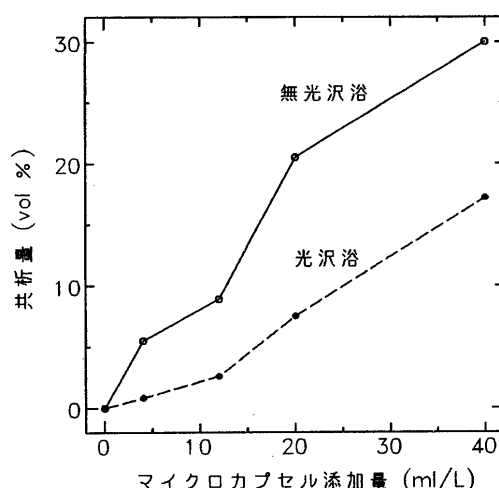
保存性については冷蔵庫にて4~12カ月間保存したものについて観察したが、特に大きな変化は認められなかった。

これらの結果から、ノニオン系2種類とカチオン系1種類の界面活性剤がマイクロカプセルの作成、めつき液への影響などの点で優れていることがわかった。

3.5 マイクロカプセル複合めつき

本実験ではワット浴(無光沢浴及び光沢浴)を使用し、これにマイクロカプセルスラリーを0,4,12,20,40ml/Lの割合で添加して実験を行った。

ハルセル試験槽を用い、総電流2Aでめつきを行い中央部(3A/dm²)、高電流部(8A/dm²)、低電流部(0.5A/dm²)における共析量を測定した。その結果、無光沢浴ではエアージャンプの時粒子濃度20ml/L以上で共析量20%が得られ(図4)、光沢浴では同じくエアージャンプの時粒子濃度40ml/L以上で共析量が17%となった(図5)。これは、光沢剤を添加すると光沢剤が陰極に吸着されマイクロカプセルの吸着を阻害するためと考えられる。またエアージャンプをしない場合にはマイクロカプセルはめつき液上に浮上してしまうため共析量が低下してしまう。さらに、ジャンプが強すぎてもマイクロカプセルの共析量は少なくなってしまう。従って共析量を増やすためには、めつき面を下向きにするとか、間欠的なジャンプを採用するなどの工夫が必要と思われる。



電流密度の違いでは場所によりばらつきがあるが、これはハルセル試験槽が高・低電流密度部分では特にめつき液の循環が悪く、ジャンプの効果が少ないためと考えられる。

4. 結 言

- 1) めつき液中に持ち込まれる界面活性剤は、その濃度が50ppm以下であれば外観的な影響はほとんど認められない。
- 2) マイクロカプセル作成時の乳化工程に使用する界面活性剤の種類によって、カプセルの性状が大きく変化する。
- 3) 無電解めつき液中では、マイクロカプセルの凝集や潰れが生じ易いが、界面活性剤を選択することにより、比較的良好な安定性が得られる。
- 4) 無光沢ニッケルめつきではカプセル添加量が20ml/L以上で20%の共析量を得ることができる。

今後マイクロカプセルを共析させた複合めつき皮膜について、その物性、皮膜の効果について検討していく必要がある。

参考文献

- 1) 近藤 朝士: マイクロカプセル(1970) 日刊工業新聞社
- 2) 近藤 保, 小石 真純: マイクロカプセル(1987) 三共出版