

トリアジンチオール化合物を用いる金属と高分子材料との接着

小 向 隆 志*、佐々木 英 幸*、河 野 隆 年**
岩手県工業試験場 化学部

Adhesion of Materials and High Polymers with Triazinethiols

KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, KOUNO Takatoshi

金属表面にトリアジンチオール化合物 (RTD) 皮膜を生成させる処理方法には、浸漬方法および電着方法とが知られている。両方法を用いて、市販しているN1 (1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールモノナトリウム) 皮膜を鋼・ステンレス・銅および黄銅上に形成させ、金属と高分子材料 (塗膜・ゴム) との接着を試みた。その結果、N1 処理金属と塗膜およびエピクロロヒドリンゴム (CHC)・ブタジェン系ゴム (NBR) を加熱加硫する事により、接着が可能となった。

キーワード：トリアジンチオール N1 表面処理 接着

1 緒 言

岩手大学工学部応用化学科 (現応用分子化学科) では、発足 (昭和34年) 以来松尾鉦山から採出される硫黄を利用する基礎研究が続けられ、RTDが昭和48年日本で初めて工業化され、現在RTDは、高分子化合物の添加剤・表面処理剤および重金属除去剤等に使用されている。

本研究では、浸漬方法および電着方法により金属試験片表面上にN1皮膜を形成させ、処理金属と塗膜・ゴムとの接着試験を行った。

2 実験方法

2-1 装 置

金属表面に形成されたN1皮膜の膜厚の測定は、(株)溝尻光学工業所製エリプソメーターを、皮膜の確認は、日本分光(株)製FT-IRを用いた。表面エネルギーの算出には、エルマー(株)製接触角計を用いた。塗膜の接着試験の結果を評価する装置として、(株)上島製作所製ベーカーアプリーケーター、コーテック(株)製クロスカットガイドおよび(株)サンコウ電子研究所製エルコメーターを用いた。また、ゴムの接着試験の結果を評価する装置として、(株)上島製作所製ゴムロール機、(株)小平製作所製ホットプレスおよび(株)島津製作所製オートグラフを用いた。

2-2 試薬、試験片前処理および使用材料

N1：三共化成(株)製を、メタノールで精製し使用した。

膜厚、赤外線吸収スペクトル測定用および塗膜・ゴム接着用試験片：2mm×30mm×50mmの市販冷間圧延鋼板 (SPCC)、ステンレス (SUS304) 銅板 (タフピッチ銅) および黄銅板 (C2600) を使用した。試験片の前処理は前報⁽¹⁾によった。

ゴム：日本ゼオン(株)製エピクロロヒドリンゴムGechron (CHC)、NBR (ニトリル・ブタジェンゴム) を使用した。

2-3 N1皮膜の形成・皮膜の確認、表面エネルギーの算出および膜厚の測定

金属試験片にN1皮膜を形成させる方法として、浸漬方法および電着方法を用いた。N1処理条件 (電着法においては、電解質としてNa₂CO₃溶液10⁻²mol/l中) 形成された皮膜の確認方法、表面エネルギーの算出方法および膜厚の測定方法は前報⁽¹⁾、⁽²⁾によった。

2-4 N1処理試験片と高分子材料との接着試験

N1処理試験片と塗膜およびゴムとの接着試験を行った。塗料の種類、塗膜の作成条件、塗膜の基盤目試験方法、接着評価方法およびゴム練りの条件、加圧加硫条件、ゴム剥離強度試験の条件は前報⁽²⁾によった。

3 実験結果

3-1 N1皮膜の確認、皮膜厚の測定および表面エネルギー

3-1-1 浸漬方法

前報⁽¹⁾に銅の浸漬処理方法について報告した。(浸

現在 * 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2
** 岩手県工業技術センター 副所長 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2

漬方法では、SPCCおよびSUS表面にN1皮膜を形成させることは不可能であった。)今回、銅合金の一種類である黄銅について浸漬処理法を検討した。その結果を浸漬処理液温度、浸漬処理時間とN1皮膜厚の変化を図1に示す。また、N1処理金属試験片の表面エネルギーを表1~3に示す。

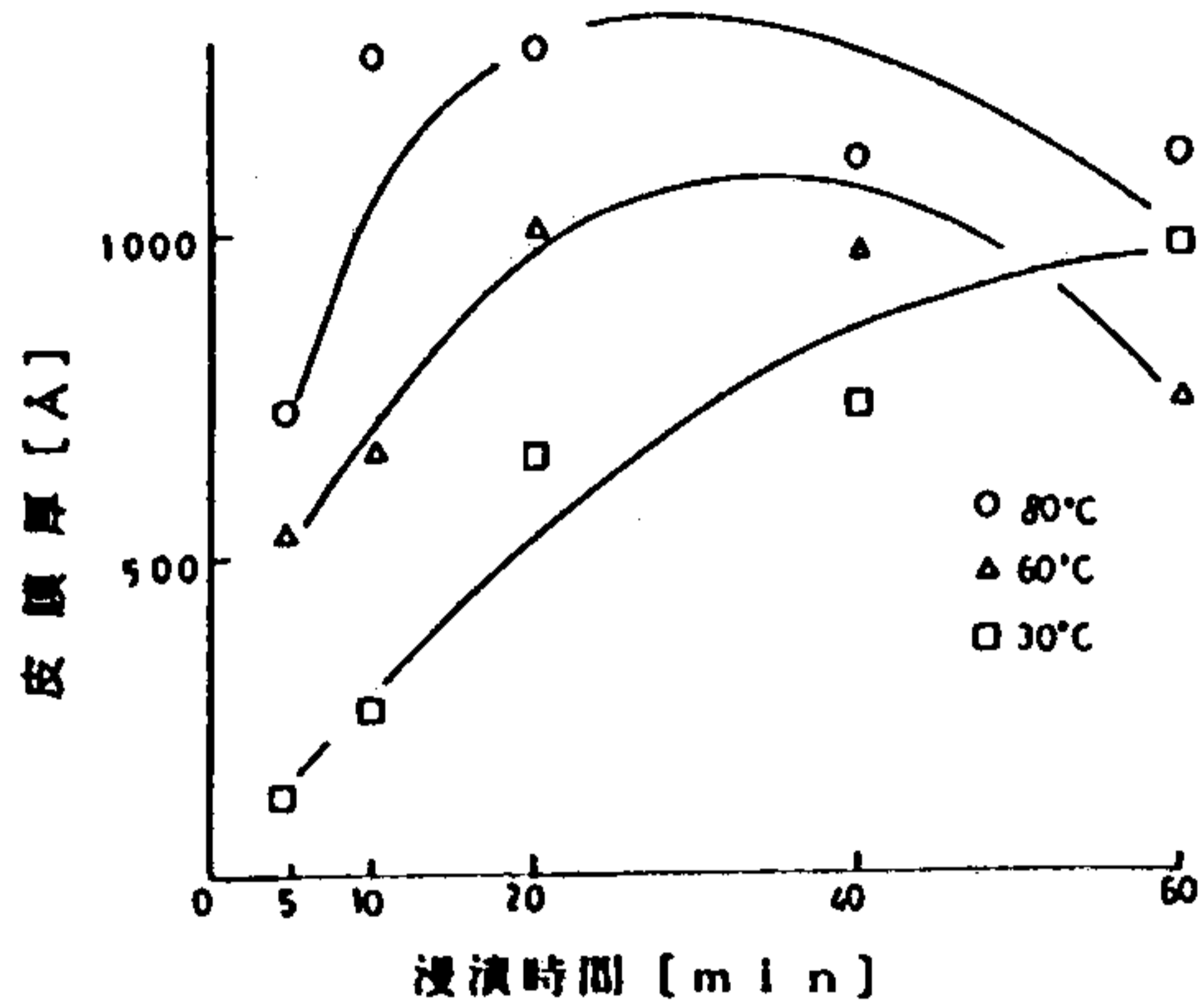


図1 生成膜厚への浸漬温度の影響

表1 N1処理黄銅板の表面エネルギー (30°C)

浸漬時間	R d	R p	R
未処理板	44.1	0.7	44.8
1秒	28.2	23.8	52.0
5	30.0	17.8	47.8
10	28.2	22.3	50.5
1分	25.9	30.5	56.4
5	28.2	28.3	56.5
10	29.3	30.0	59.3
20	29.3	33.5	62.8
40	28.8	35.6	64.4
60	27.4	32.1	59.5

R : 表面エネルギー (erg/cm²)

R d : 分散成分 R p : 極性成分

表2 N1処理黄銅板の表面エネルギー (60°C)

浸漬時間	R d	R p	R
1秒	27.5	12.9	40.4
5	44.2	2.4	46.6
10	43.2	3.8	47.0
1分	25.7	20.3	46.0
5	25.9	25.6	51.5
10	27.7	21.0	48.7
20	27.3	21.3	48.6
40	25.2	25.5	50.7
60	25.9	29.0	54.9

表3 N1処理黄銅板の表面エネルギー (80°C)

浸漬時間	R d	R p	R
1秒	24.5	35.5	60.0
5	25.1	29.2	54.3
10	27.1	27.4	54.5
1分	27.8	30.5	58.3
5	27.0	29.6	56.6
10	26.6	40.9	66.5
20	25.6	31.4	57.0
40	25.9	33.1	59.0
60	25.0	25.9	50.9

これらの結果から、前報⁽¹⁾で報告した銅とN1処理同様、浸漬処理温度の上昇に伴い、N1皮膜の増加がみられる。また、浸漬処理温度の上昇に伴い、浸漬時間20分以上では、N1皮膜の離脱と思われる膜厚の減少がみられる。N1処理黄銅板の表面エネルギーをみると、未処理黄銅板の表面エネルギーより高エネルギー表面に改質されることが確認され、このことにより、金属表面のぬれ性が増し、高分子材料との接着力増加に期待される。

次に、N1処理黄銅板の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

図より、1480cm⁻¹付近に-N=C<に基づく伸縮振動、1250cm⁻¹付近にC-Nにも基づく伸縮振動、1250cm⁻¹付近にC-Nにも基づく伸縮振動および880cm⁻¹付近にトリアジン面外振動による吸収であることから、黄銅板上の皮膜はN1であることが確認される。

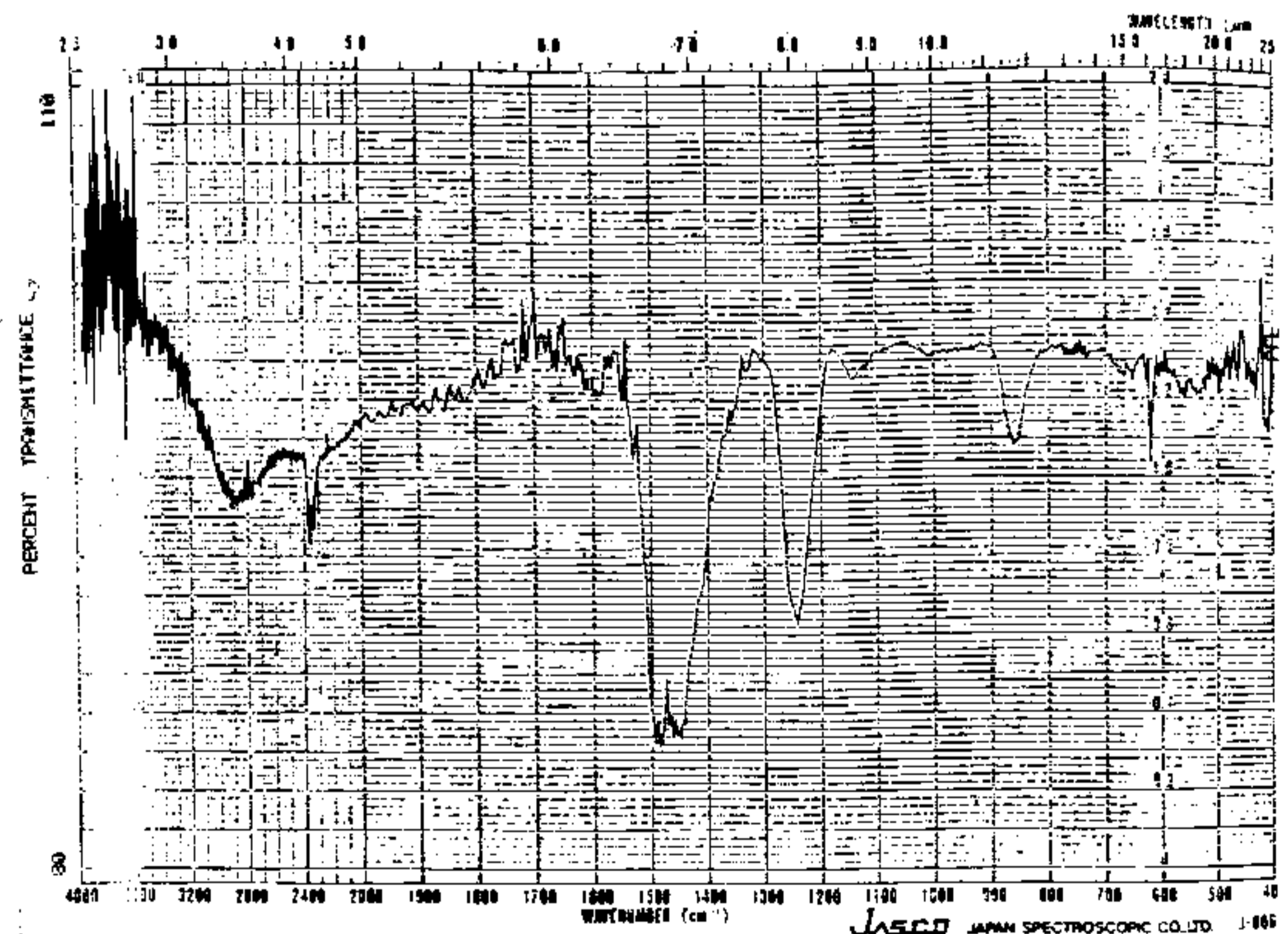


図2 N1処理黄銅板上の赤外線吸収スペクトル

3-1-2 電着処理

定電位電解法によるSUS、SPCCおよび銅の電解電位とN1皮膜厚の変化を図3に示す。また、定電流電解法による電流密度とN1皮膜厚の変化を図4に、低電流密度側でのN1皮膜厚の変化を図5

に示す。また、定電流電解法において電解時間とN1皮膜の変化について図6~8に示す。

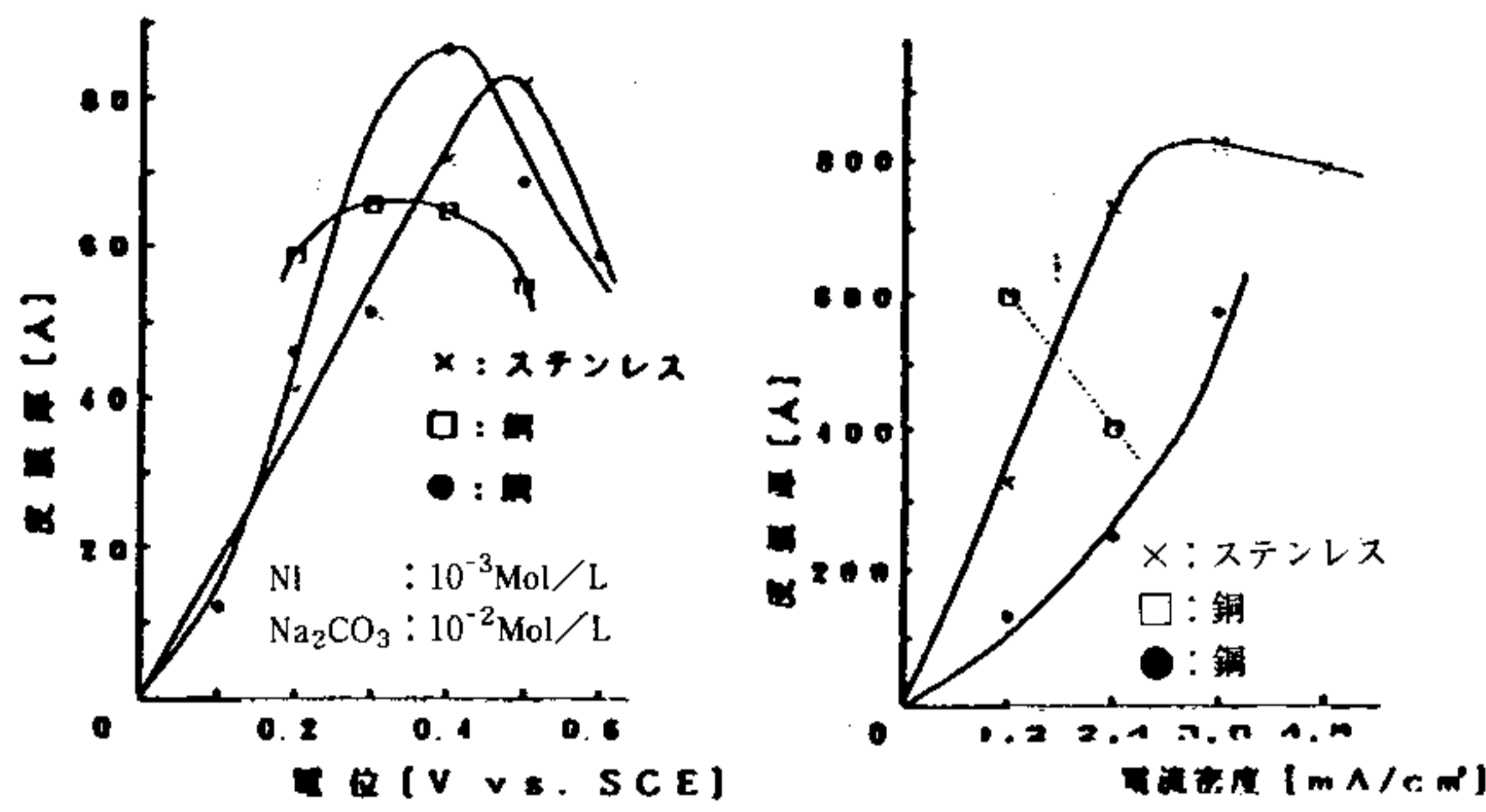


図3 定電位電解法における膜厚への金属の影響 (N1水溶液)

図4 定電流法における生成膜厚への電流密度の影響 (N1水溶液)

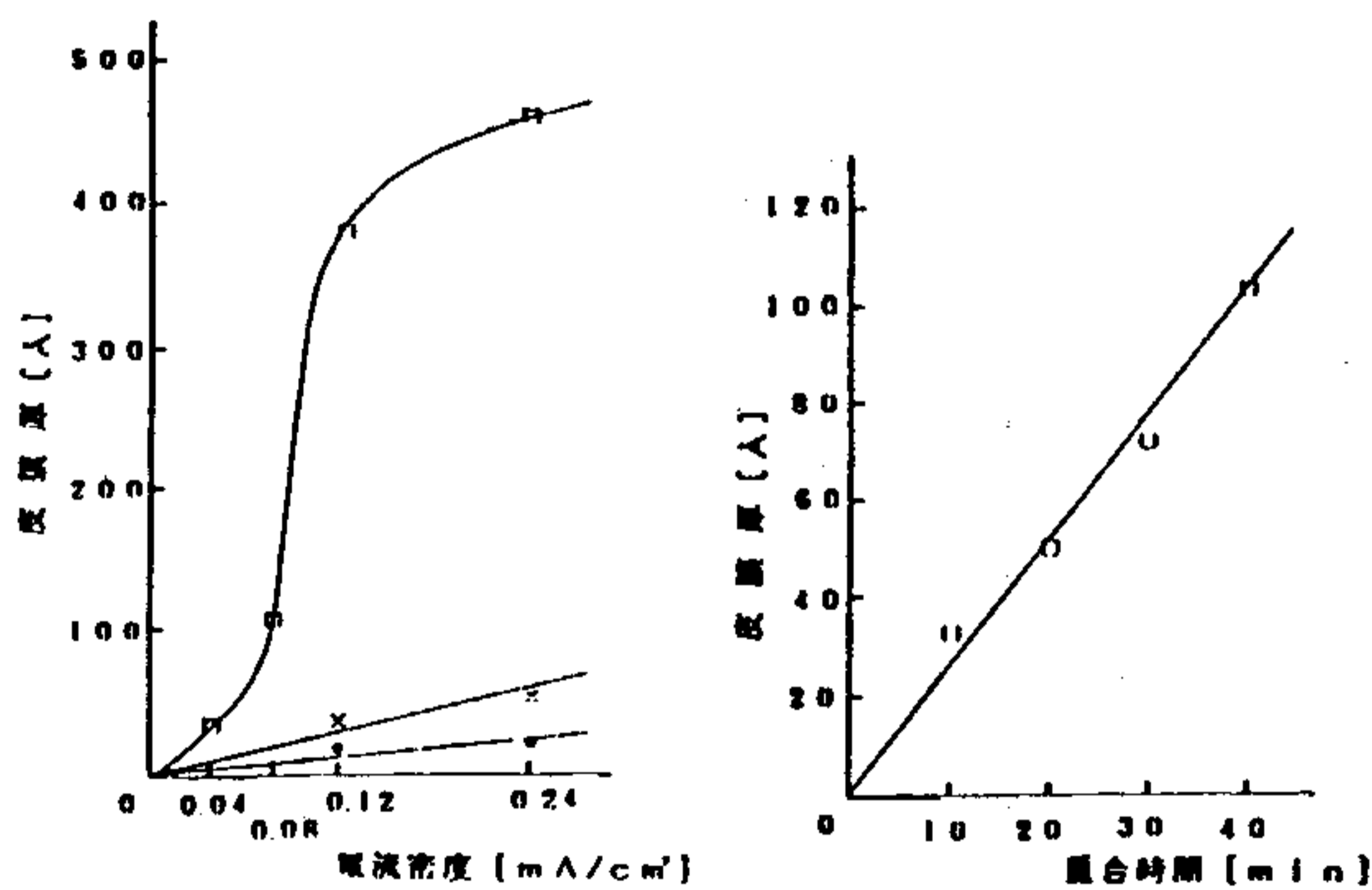


図5 定電流法における生成膜厚への電流密度の影響 (N1水溶液中)

図6 定電流法における生成膜厚への重合時間の影響 (銅、N1水溶液)

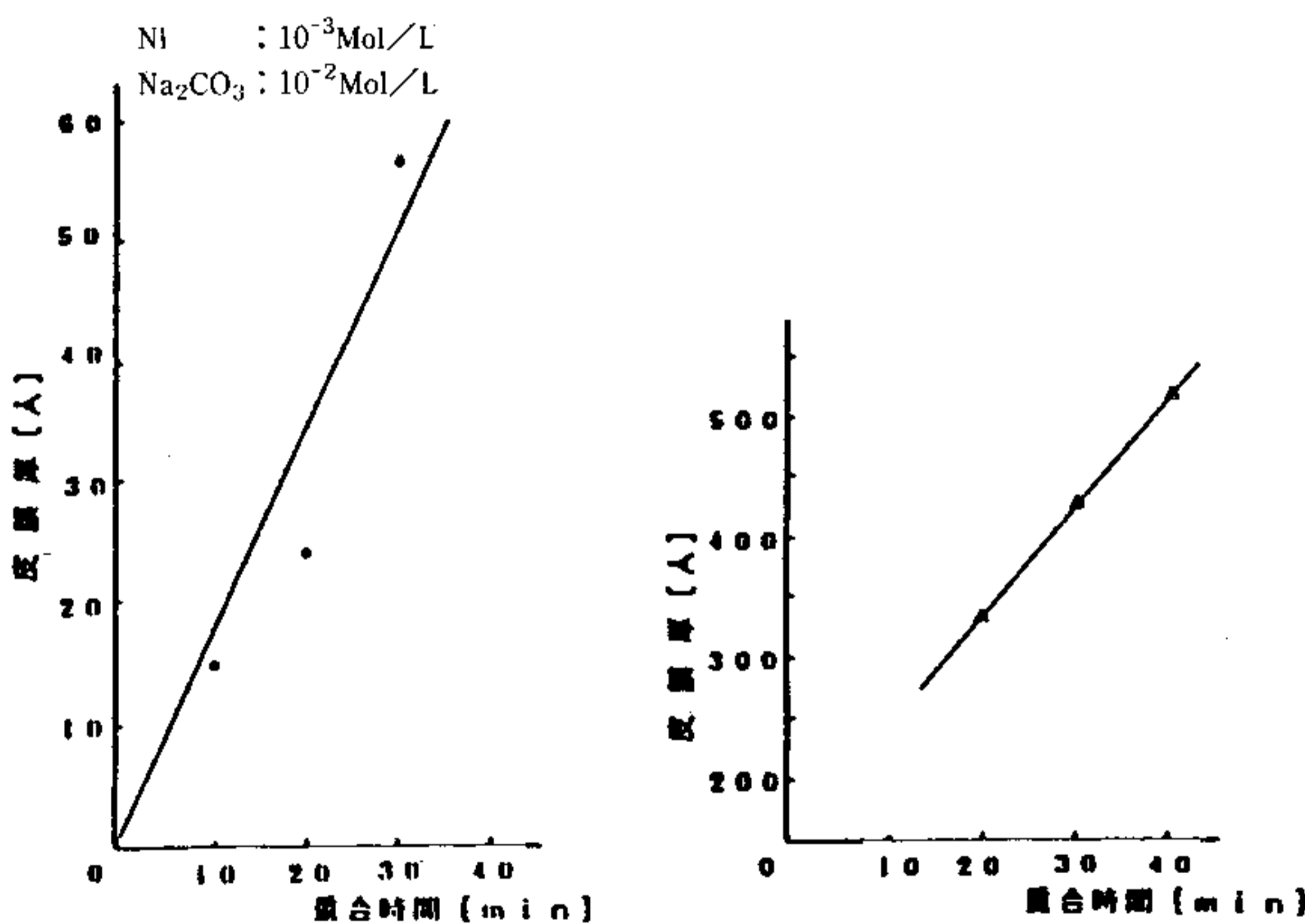


図7 定電流法における生成膜厚への重合時間の影響 (銅、N1水溶液、0.12 [mA/cm²])

図8 定電流法における生成膜厚への重合時間の影響 (ステンレス、N1水溶液、0.48 [mA/cm²])

これらの結果から、浸漬処理法ではN1皮膜を形成させることができなかったSUSおよびSPCC表面上に電着法においては、N1皮膜を形成させることが可能となった。しかし、定電位法、定電流法においてもある電位、電流を越えると膜厚が減少する傾向がみられた。次に、SUS表面上のN1皮膜の赤外線吸収スペクトルを図9に示す。

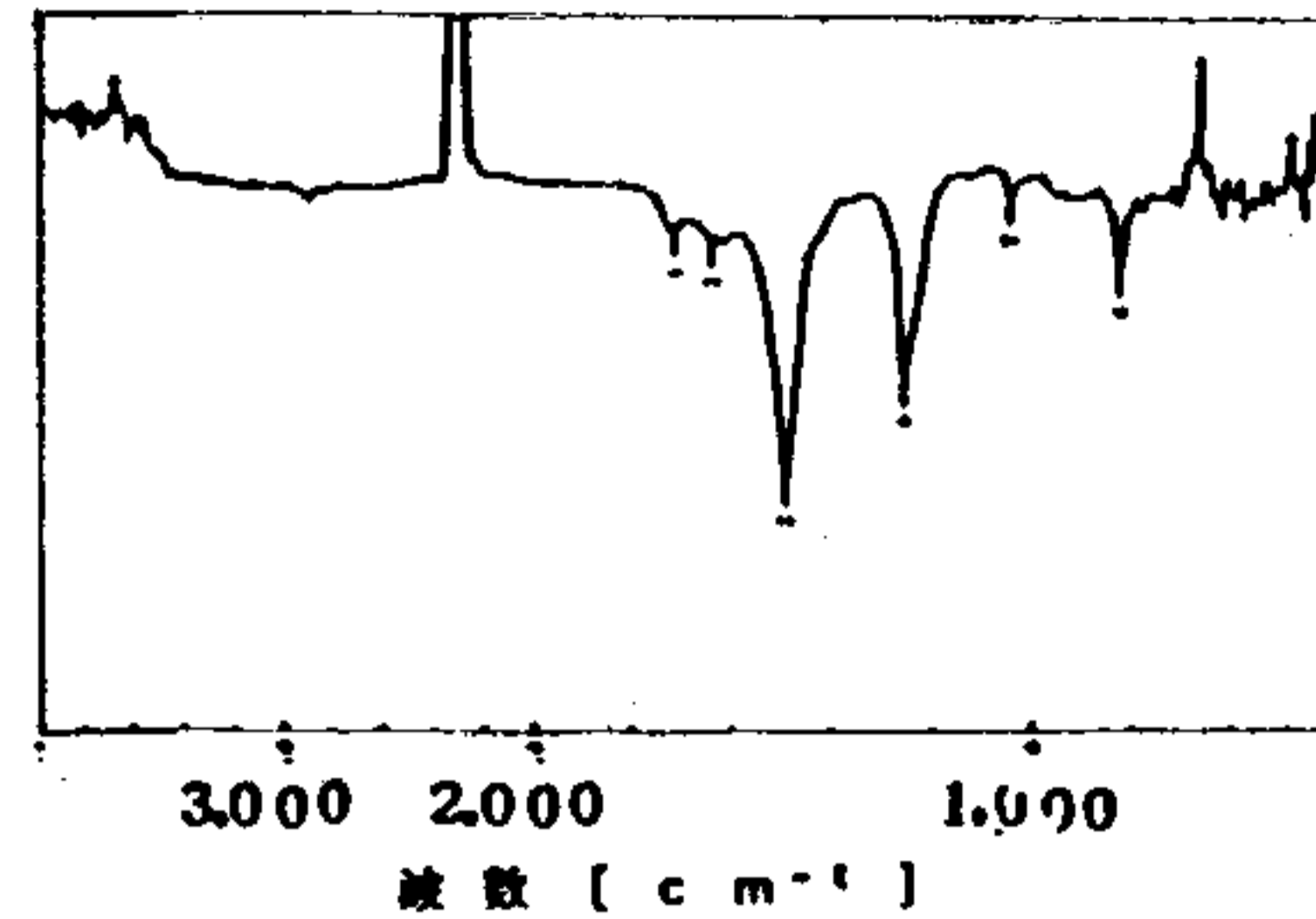


図9 ステンレス表面上のN1赤外線吸収スペクトル

図より、1625cm⁻¹付近に $[-C=S N <] \rightleftharpoons [-C S^- = N^+ <]$ による共鳴の吸収がみられ、1520cm⁻¹付近の吸収は、 $-C=N C <$ に基づく伸縮振動と考えられまた1290cm⁻¹付近の吸収は、 $-NH-$ の結合による変角振動が認められる。以上のことから、浸漬処理法ではSUS表面上に形成されなかったN1皮膜が電着法で形成されることが確認された。ことからN1皮膜の存在が確認される。

3-2 N1処理試験片と高分子材料との接着

3-2-1 電着処理

電着方法によって金属試験片表面上にN1皮膜を形成させ、ウレタン塗料との接着性およびCHCとの接着性について検討した。その結果を表4~6に示す。なお、基盤目試験による塗膜の接着性がN1未処理金属との接着性より劣るものについては、ゴムとの接着性の試験を行わなかった。

表4 N1処理銅板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	基盤目試験	塗膜剥離試験	剥離試験
未処理		4	3MPa	0N/cm
1 mA10分	34	10	4	46.2
20分	34	10	2	72.0
30分	50	10	4	48.7
40分	104	10	4	94.5

表5 N1処理SPCC板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	基盤目試験	塗膜剝離試験	剝離試験
未処理		4	2MPa \leq	50.2N/cm
1mA10分				
20分		10	5 \leq	
30分		10	1	
40分	42	10	3	125.5
3mA10分		10	6 \leq	
20分	25	10	7 \leq	123.5
30分		10	4	
40分		10	5	

表6 N1処理SUS板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	基盤目試験	塗膜剝離試験	剝離試験
未処理		10	2MPa	57.0N/cm
3mA10分	35	10	5 \leq	111.2
20分	81	10	4	94.5
30分	113	10	3 \leq	128.0
40分	94	10	3 \leq	127.0 \leq
12mA20分	333	10	2	
30分	435	10	2	
40分	520	10	4	144.0 \leq

以上の結果より、N1処理銅板では、定電流法において電流密度1mA/dm²の条件で処理することによりゴムとの接着性を見だし、N1処理SPCC板では、電流密度1.3mA/dm²の条件でゴムと強固に接着した。また、N1処理SUS板では、12mA/dm²の条件で140N/cmを越える剝離強度が得られた。

3-2-2 浸漬処理

浸漬処理方法において、SPCCおよびSUS表面上にN1皮膜を形成させることが不可能であった。また、N1皮膜を形成させることが可能となった銅と塗膜およびCHCとの接着は今回の実験条件では不可能であった。

現在市販されているN1の有効利用と更に金属の表面処理方法として簡便な浸漬処理法で銅および黄銅を30℃、60℃、80℃の浸漬温度でN1処理し、ブタジェン系ゴムのNBRで接着試験の検討を行った。その結果を表7、8に示す。

表7 N1処理銅板とNBRの接着剝離強度(N/cm)

浸漬時間	浸漬温度(30℃)	浸漬温度(60℃)	浸漬温度(80℃)
1秒	30		35
5	33		41
10	33		34
1分	30	20	34
5	27		34
10	42	39	32
20	34	34	26
40	41	28	39
60	40	32	32

表8 N1処理黄銅板とNBRの接着剝離強度(N/cm)

浸漬時間	浸漬温度(30℃)	浸漬温度(60℃)	浸漬温度(80℃)
1秒	34		33
5	49	23	38
10	29	33	35
1分			29
5		20	31
10			36
20			46
40		32	53
60	49		41

表には表されていないが、ゴムの加硫条件が悪く、すべての試験片とも試験途中で切断した。しかし、未加硫のゴムはN1処理金属と接着せず、加硫条件の検討により、N1処理金属とNBRとの強固な接着が期待される。

4 まとめ

今まで述べたように、銅、黄銅、SPCCおよびSUSをN1処理することによって、塗膜およびゴムとの接着が可能となった。しかし、ブタジェン系ゴムの一種であるNBRとの接着も可能となったが、加硫条件が悪く十分な結果にならなかった。

5 参考文献

- (1) 小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸
岩工試研 33、35~39 (1991)
- (2) 小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸
岩工試研 35、57~62 (1993)