

[研究報告]

トリアジンチオール化合物で処理したニッケルめっき板とABS樹脂 およびナイロン樹脂とのインサート成形による接着*

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

Adhesion of ABS Resin and Nylon Resin to Nickel-Plating Sheets Treated with Triazine Thiols by Injection Molding.

SASAKI Hideyuki, KOMUKAI Takashi, KOUNO Takatoshi, KOBAYASHI Ichiroh

トリアジンチオール化合物の水溶液で処理したニッケルめっき板を金型内に挿入し、射出成形を行ってABS樹脂およびナイロン樹脂との接着を検討した。その結果、ABS樹脂、ナイロン樹脂ともに引張せん断試験で母材破断を生ずるほどに強固にニッケルめっき板と接着できることを明らかにした。最適な処理条件は、処理溶液濃度 4×10^{-3} mol/l 以上、温度50℃以下、浸漬時間2時間以上であった。

キーワード：トリアジンチオール 接着 ニッケルめっき ABS樹脂 ナイロン樹脂 射出成形

1. 緒 言

金属部品を射出成形機の金型内に挿入し樹脂を射出してプラスチックと一体化するインサート成形は、電子部品や自動車部品の製造において一般によく行われる成形方法である。近年、このインサート成形では、気密性部品の製造を目的に金属とプラスチックとの金型内での接着技術が求められており、金型内で金属とプラスチックとを接着する技術は今後重要になると考えられる。しかし、今まで射出成形機の金型内で金属とプラスチックとを直接接着する方法は検討されていない。

そこで、著者らは、各種金属板ををトリアジンチオール化合物で処理し、その表面にトリアジンチオール化合物の皮膜を形成することにより、インサート成形でプラスチックと接着する方法について検討してきた。

その結果、トリアジンチオール化合物で処理した銅板とABS樹脂およびナイロン樹脂が強固に接着することを明らかにした^{1)~5)}。

この接着技術をさらに多くの金属材料に発展させることは、工業的に大いに意義がある。

本研究では、高い耐食性などの性質を有することから電子部品をはじめ自動車部品や装飾品などに多く用いられているニッケルめっき板とABS樹脂およびナイロン樹脂とのインサート成形による接着について、トリアジン

チオール化合物でニッケルめっき板を処理する方法により検討した。

2. 実 験

2-1 供試材料

ABS樹脂は、旭化成工業(株)製スタイラック101をナイロン樹脂は、宇部興産(株)製6ナイロン1022Bを用いた。ニッケルめっき板は、市販のリン青銅板 (JIS C 5191;60×60×2mm) にワット浴で厚さ4~10 μ mの電気ニッケルめっきを施したものをを用いた。トリアジンチオール化合物は、三協化成(株)製の1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオールナトリウム塩 (以下TTN) をメタノールで精製して用いた。その他試薬は、市販の特級品を使用した。

2-2 ニッケルめっき板のTTN処理

ニッケルめっき板は、アセトンで脱脂したのち、所定濃度のTTN水溶液に所定時間浸漬後、蒸留水およびメタノールで洗浄し、60℃温風で乾燥して試験片とした。処理面積は、約60×20mmとした。

2-3 接着試験片の成形と接着強度の測定

TTN処理した試験片を射出成形機の金型内に挿入し、ABS樹脂ではシリンダ温度220℃、射出圧力100MPa、射出率30cm³/sec、金型温度100℃の条件で、

* 本報を「金属とプラスチックとの一体成形技術に関する研究 (第4報)」とする。(文献1~3参照)

** 現在、岩手県工業技術センター化学部

*** (有)トーノ精密

ナイロン樹脂ではシリンダ温度240℃、射出圧力100MPa、射出率30cm³/sec、金型温度100℃の条件で前報²⁾と同様の接着試験片を成形した。

この接着試験片の引張せん断試験を前報²⁾と同様に行い、この時の最大せん断荷重を処理面積で割って接着強度とした。

2-4 試験片の表面分析

試験片の表面分析には、FT-IR (日本分光(株)製8900) およびESCA (アルバック・ファイ(株)製5600) を用いた。皮膜厚さはエリプソメーター (溝尻光学工業所(株)製) で測定した。

3. 結果と考察

3-1 ニッケルめっき板上へのトリアジンチオール皮膜の形成

TTN水溶液に浸せき処理したニッケルめっき板表面にトリアジントリチオール (TT) 化合物の皮膜が形成することはIRスペクトルおよびESCAスペクトルで確認できる。

Fig. 1 に、TTN処理試験片および硫酸ニッケルとTTNの水溶液から作成したトリアジントリチオールニッケル塩 (TTNi) のIRスペクトルを示す。処理試験片には TTNiと同様に、1470cm⁻¹、1250cm⁻¹、および870cm⁻¹付近にトリアジン環骨格振動およびC-S伸縮振動によるピークがあり、ニッケルめっき表面にTTNiを含む皮膜の形成が認められる。

処理試験片のESCAスペクトルでは表面にC、S、N、O、Niの元素が確認される。このうちOは、吸着水の酸素と考えられる。Fig. 2 に、C1sスペクトルを示す。286.5eV付近のトリアジン環の炭素のピーク以外に、284.5eV付近に炭化水素系のピークも確認される。これは、皮膜表面への汚染物質の吸着と考えられるが、何等かの原因による皮膜中での炭素化合物の生成も考えられる。

このように、皮膜中にはTTNiの他に水分や吸着炭素化合物等の存在が認められる。

Fig. 3 に、浸せき処理時間と皮膜厚さとの関係を示す。皮膜厚さは、時間とともに増加し4×10⁻³mol/lの場合120分で約350Å、240分で550Åとなり、300分では880Åと極端に厚くなる。10×10⁻³mol/lでは、同様に処理時間とともに皮膜厚さが増加するものの皮膜の形成速度は遅い。

Fig. 4 には処理溶液濃度と皮膜厚さの関係を示す。皮膜形成速度は溶液濃度が4×10⁻³mol/lで最も速く、溶液濃度が高くなるに従い遅くなる。また、2×10⁻³mol/lでは100Å以下の膜厚であり皮膜が成長しない。4×10⁻³mol/l以上の濃度の溶液で処理した試験片では茶色に着色が認められるが、2×10⁻³mol/lの溶液では300

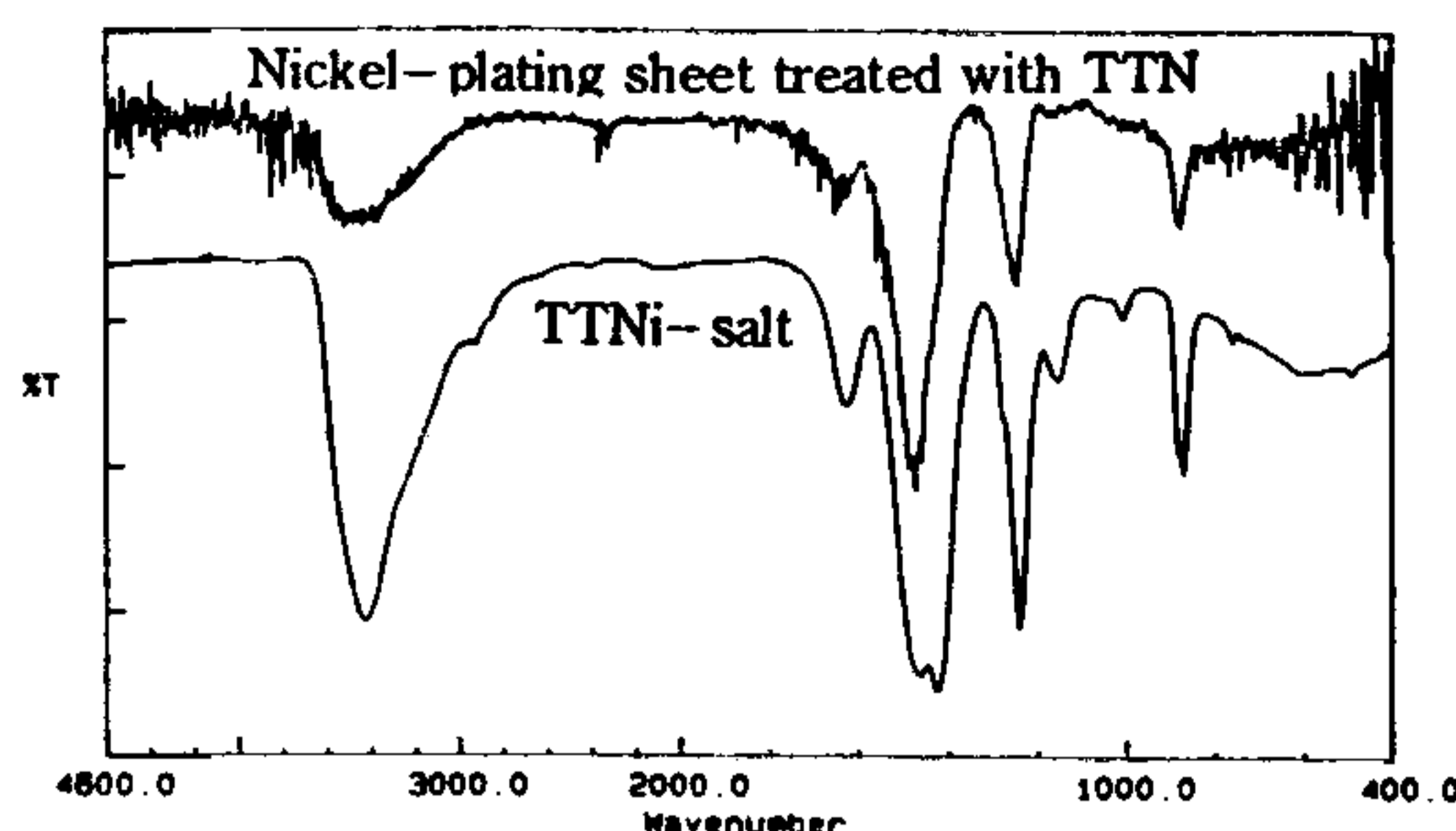


Fig. 1 IR spectra of nickel-plating sheet treated with TTN solution and TTNi-salt (Treating temperature; 25℃. Concentration of TTN solution; 4×10⁻³ mol/l) Immersing time in TTN solution; 120 min)

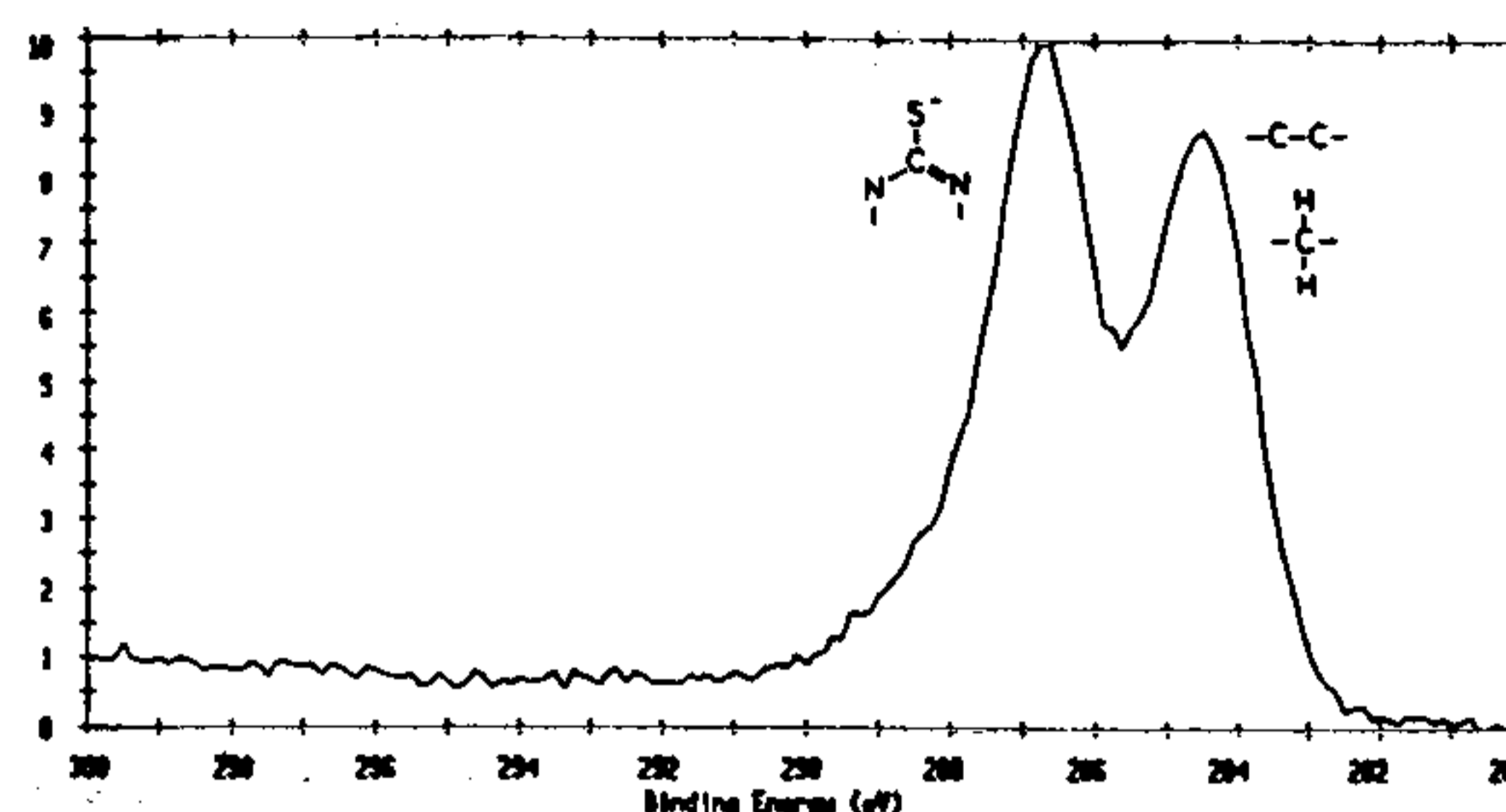


Fig. 2 ESCA-C1s spectrum of nickel-plating sheet treated with TTN solution (Treating temperature; 25℃. Concentration of TTN; 4×10⁻³ mol/l. Immersing time; 120min.)

分間の浸せき処理でもほとんど着色が認められない。皮膜の成長は、既に形成されたTTNi皮膜を溶液中のTTアニオンが拡散しニッケル表面に達して同様にTTNiを形成することによって起こると考えられる。

低濃度で皮膜が成長しないのは、濃度勾配によるTTアニオンの皮膜内部への拡散エネルギーが小さいためと考える。濃度が高くなると皮膜の成長が遅くなるのは、溶液中でTTアニオンが会合し、皮膜中に拡散しにくくなるためと考える。

一方、皮膜厚さは処理温度とともに増加する。濃度4×10⁻³mol/lの場合、70℃で120分浸漬処理すると約700Åとなる。しかし、IRスペクトルでは、処理温度が高くなるに従いTTNiのピークが小さくなり、90℃ではほとんどピークが認められない。また、ESCA分析でも温度が高くなるに従い相対的に284.5eVの炭化水素系のピーク強度が大きくなるとともに、286.5eVのトリアジン環のC1s強度の低下が確認された。また、Ni2p3/2のピークの高結合エネルギー側へのシフトも認められる。このとき、試験片は青～黒に変色した。これらのことから、処理温度が高くなると、皮膜形成と同時にNiの酸化や皮膜が分解し炭素化合物を生成す

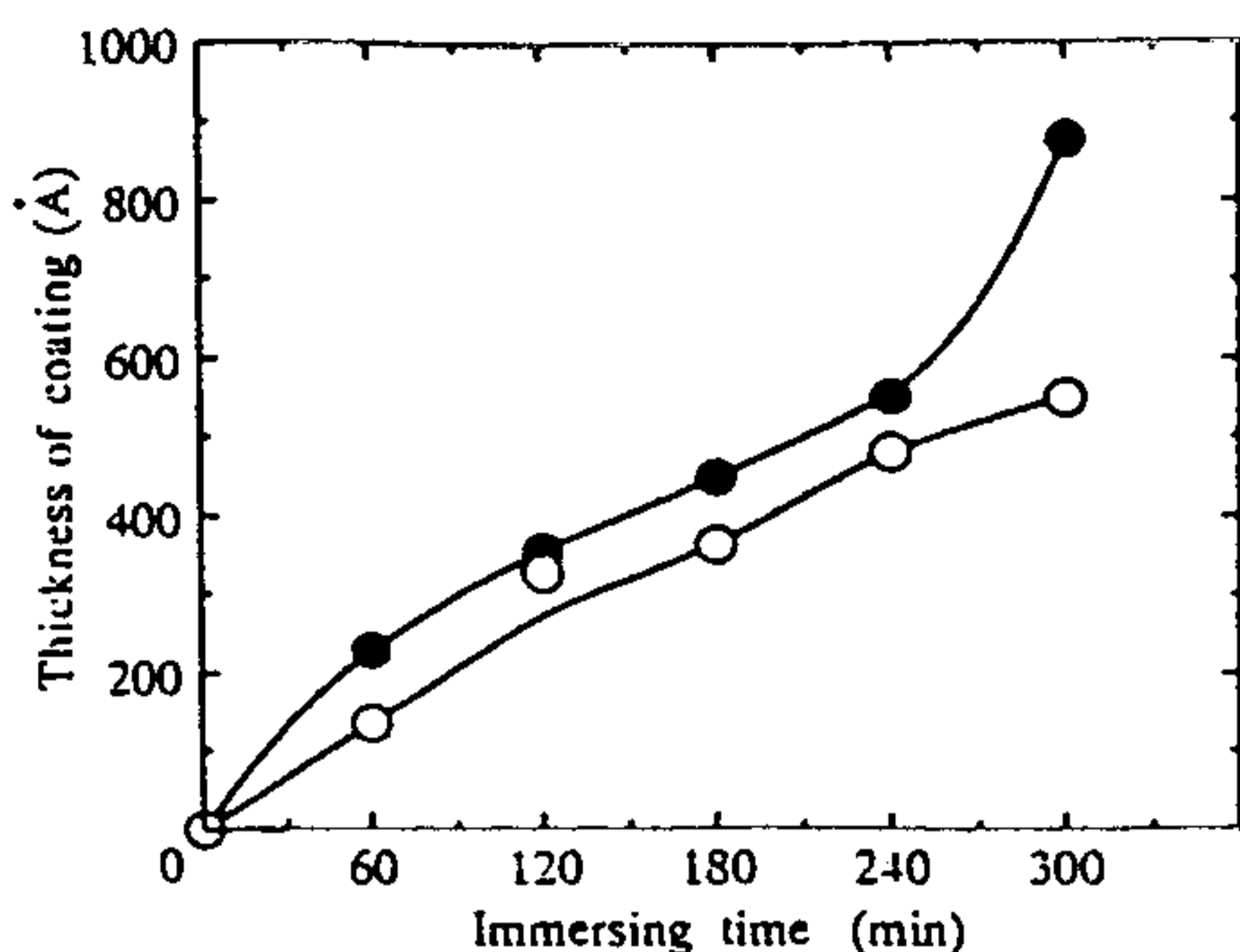


Fig. 3 Relationship between thickness of TTNi-coating and immersing time in TTN solution (Treating temperature; 25°C. Concentration of TTN solution; ● 4×10^{-3} mol/l. ○ 1×10^{-3} mol/l)

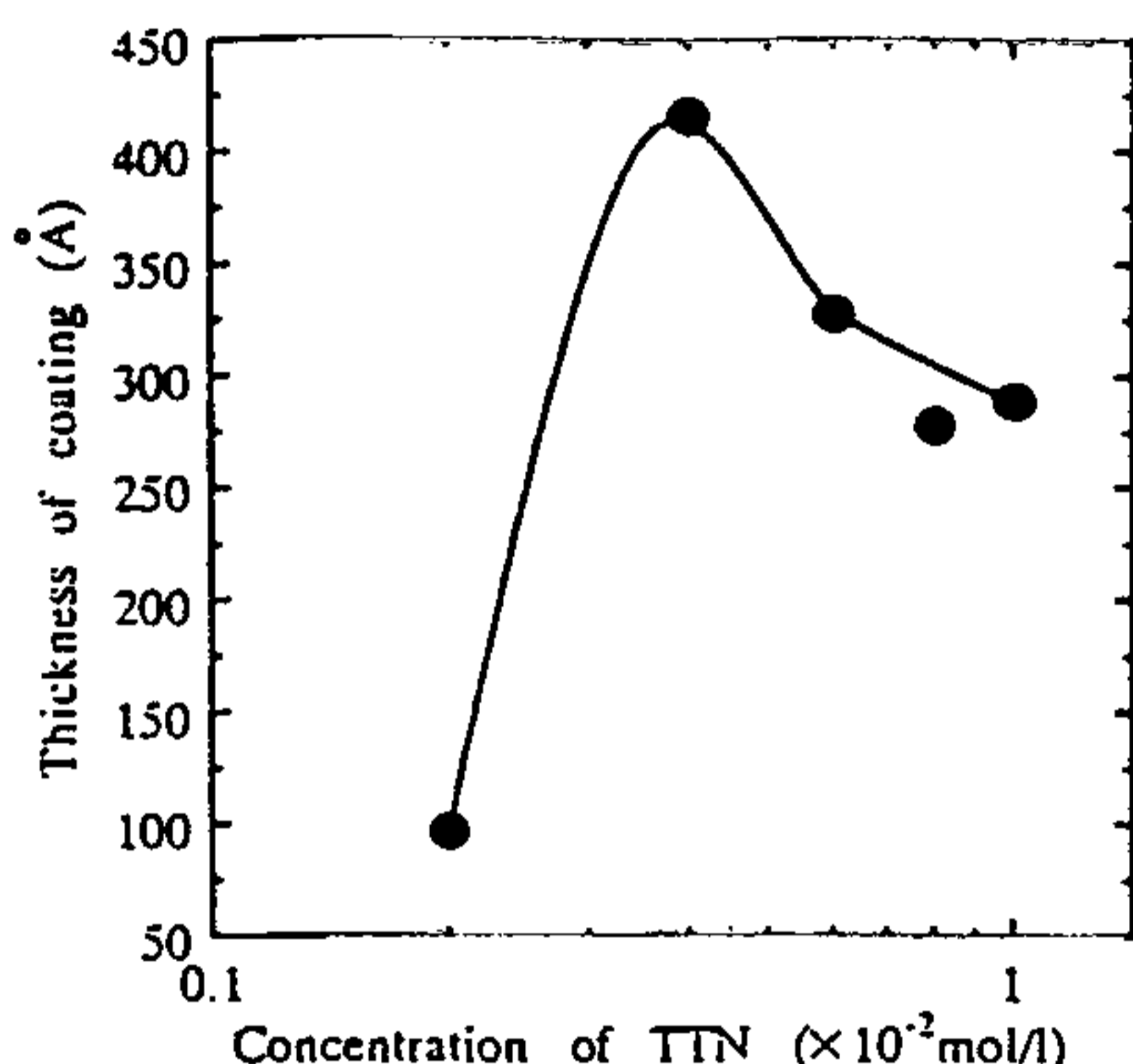


Fig. 4 Relationship between thickness of TTNi-coating and concentration of TTN solution (Treating temperature; 25°C. Immersing time; 120 min.)

る反応も起きると考えられる。

3-2 TTN処理ニッケル板とABSおよびナイロン樹脂との接着強度

Fig. 5 に、TTN処理ニッケルめっき板とABS樹脂との接着強度に及ぼす処理温度の影響を示す。50°Cまでは引張せん断試験でABS樹脂での母材破断を生じる約5 MPaの接着強度が得られるが、70°Cでは大きく低下し、90°Cでは全く接着しない。ナイロンとの接着強度に及ぼす処理温度の影響は、より顕著であり50°C以上では大きく強度が低下した。この理由は、IRスペクトルおよびESCA分析の結果から、処理温度が高くなるに従い皮膜中のTTNi濃度が低くなるためであると考えられる。

Fig. 6 には、ABS樹脂との接着強度に及ぼす処理溶液濃度の影響を示す。2 $\times 10^{-3}$ mol/l以下の濃度では接着強度を得られないが、4 $\times 10^{-3}$ mol/l以上では約4.5~7 MPaの母材破断を生じるほどの接着強度を得られる。2 $\times 10^{-3}$ mol/lで接着しない原因は、

皮膜が薄いこととESCA分析の結果からTTNi濃度が低いためと考えられる。

Fig. 7 には、ABS樹脂との接着強度に及ぼす浸せき処理時間の影響を示す。処理溶液濃度10 $\times 10^{-3}$ mol/lの場合、浸漬時間60分以上で約4 MPa以上の高い接着強度を示し、120分以上では5~6 MPaの母材破断を生じる接着強度が得られる。この結果は、溶液濃度が5 $\times 10^{-3}$ mol/lの場合でも同様であった。

これらの結果から、ABSでは約300Å以上の膜厚で強固な接着が可能であり、このことは、樹脂と皮膜が相互に拡散し厚い接着層を形成する必要があることを示すと考える。

Fig. 8 にナイロン樹脂との接着強度に及ぼす各濃度での処理時間の影響を示す。ナイロン樹脂では最適な浸せき処理時間が処理溶液濃度によって変化し、溶液濃度が高くなるに従い長くなる。例えば、溶液濃度が4 $\times 10^{-3}$ mol/lの場合は、浸せき処理時間120分程度で約7 MPaの高い接着強度を示し、10 $\times 10^{-3}$ mol/lの場合には浸せき時間240~300分で7~8 MPaの母材破断を生じる接着強度が得られる。

これは、処理溶液濃度によって皮膜の形成速度およびTTNi濃度が異なるためである。すなわち、高濃度の処理溶液では皮膜形成速度が遅いため、長時間の処理によって十分な厚さとTTNi濃度の高い皮膜が形成されたと考える。低濃度で長時間処理した場合に接着強度が低下する原因は、ESCA分析の結果、破断した皮膜にSの酸化物が確認されることからTTNiの酸化分解によって皮膜の結合が弱くなったためと考えられる。

一方、ABS樹脂との接着では、処理温度50°C以下、処理液濃度4 $\times 10^{-3}$ mol/l以上、浸せき時間120分以上の処理条件の範囲内では濃度、浸せき時間に関わりなくABS樹脂の母材破断を生じる接着強度が得られる。

ニッケルめっきとの接着におけるABS樹脂とナイロン樹脂の最適処理条件の違いは、接着機構²⁾³⁾の違いによるものと考えられる。すなわち、ABS樹脂ではポリブタジエン成分が、また6ナイロン樹脂では末端アミノ基がそれぞれ皮膜中のTTNiと一次結合を形成し接着すると考えられるが、ポリブタジエンを約20%含むABS樹脂では、TTN処理条件によりTTNi濃度が低い皮膜であっても一次結合を形成する確率が高く強固な接着が可能である。

一方、末端のアミノ基が数%以下の濃度である6ナイロン樹脂では一次結合形成の確率が低いため、TTNi濃度の高い皮膜でなければ強固に接着できないと考えられる。

ニッケルめっき上に形成される皮膜中のTTNi濃度が、処理条件によって変化するため、ナイロン樹脂との接着強度に大きく影響を及ぼすと考える。

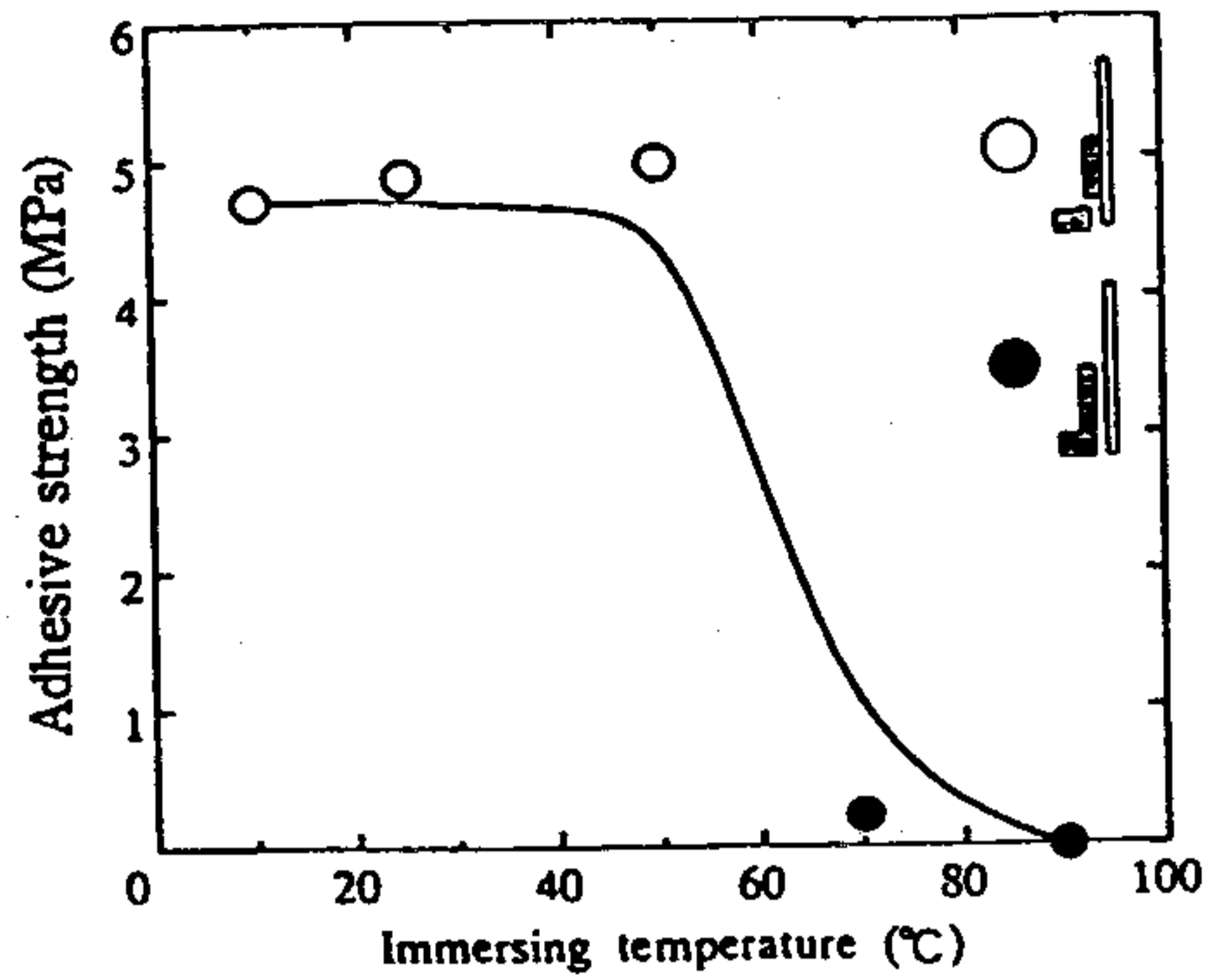


Fig. 5 Effect of treating temperature with TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel-plating sheet (Concentration of TTN solution; 10×10^{-3} mol/l. Immersing time; 120 min)

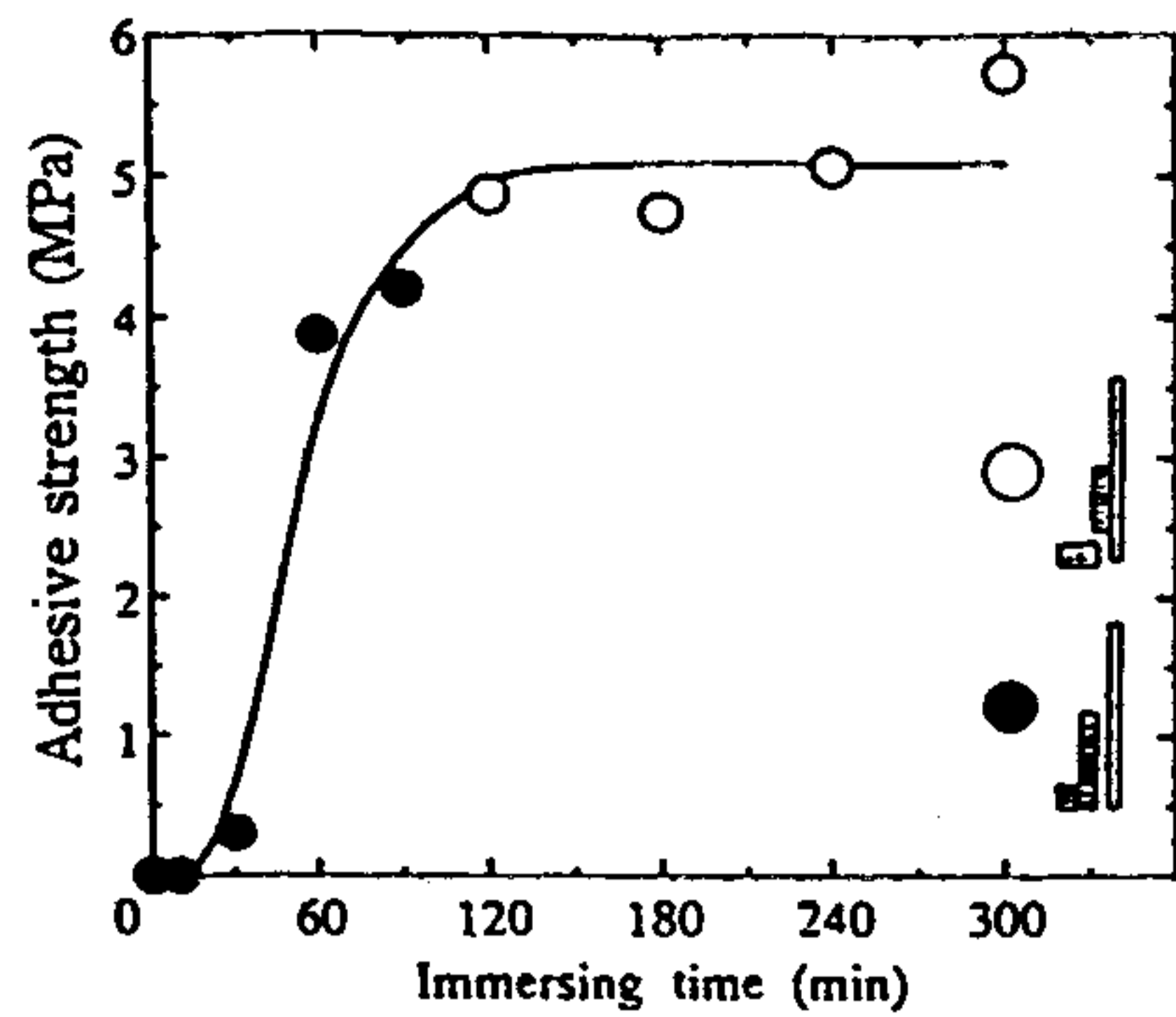


Fig. 7 Effect of concentration of TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel-plating sheet treated with TTN (Treating temperature; 25°C. Immersing time; 120m)

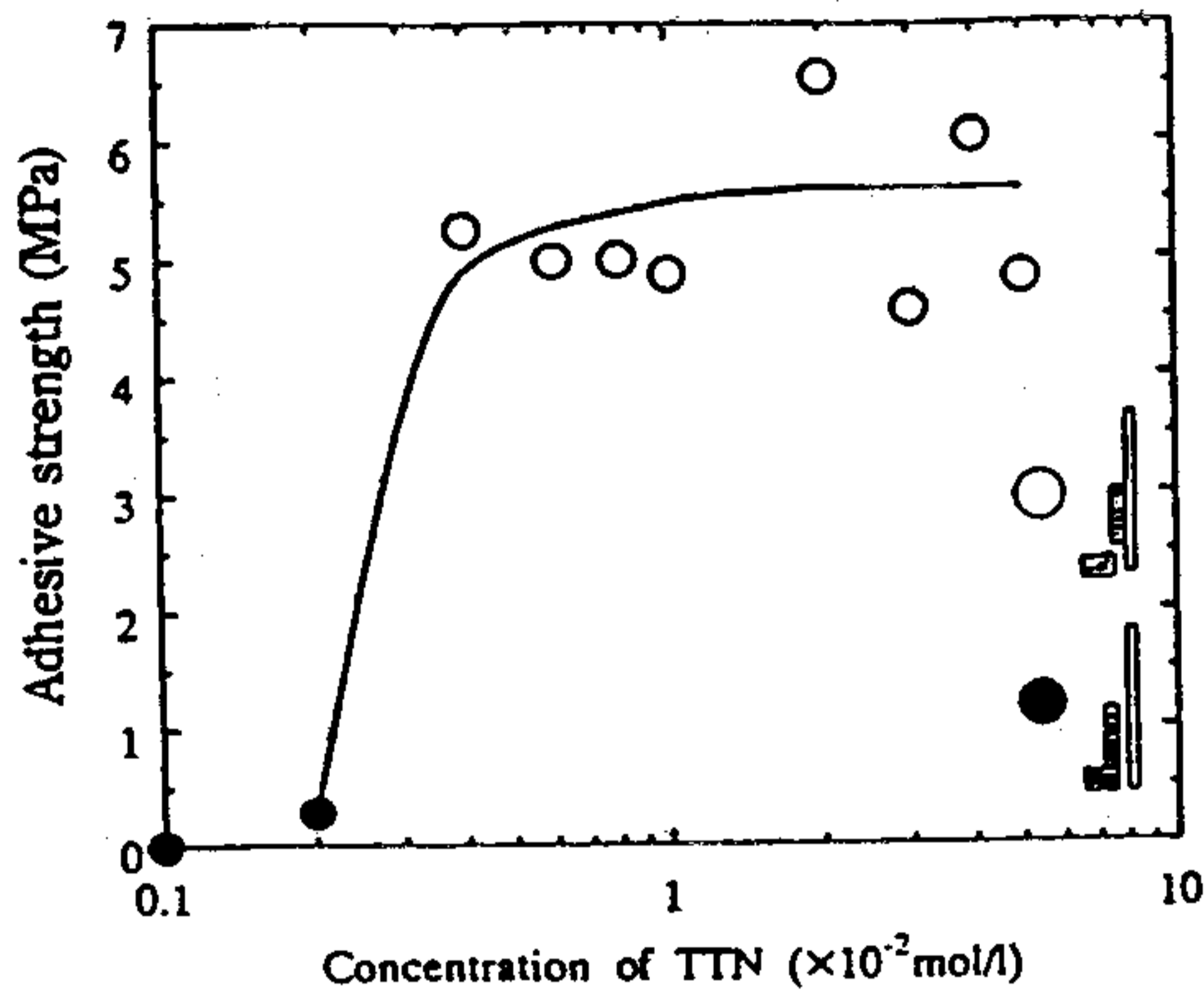


Fig. 6 Effect of immersing time in TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel-plating sheet (Treating temperature; 25°C. Concentration of TTN solution; 10×10^{-3} mol/l)

4. 結 論

本研究の結果、ニッケルめっき板をTTNの水溶液で処理することにより、インサート成形でABS樹脂およびナイロン樹脂と強固に接着できることを明らかにした。

ABS樹脂との接着における最適なTTN処理条件は、TTN溶液濃度 4×10^{-3} mol/l 以上、処理温度 50°C 以下、浸漬処理時間 2 時間以上であった。この最適条件では、ABS樹脂の母材破断にいたる 5 MPa 以上の接着強度が得られる。

ナイロン樹脂では、同様に処理温度 25°C、溶液濃度 4×10^{-3} mol/l 以上、浸漬処理時間 2 時間以上であったが、溶液濃度が $4 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3}$ mol/l と高くなるに従い、最適な処理時間は 2 ~ 5 時間と長くなる傾向にあった。この最適条件では、ナイロン樹脂の母材破断にいた

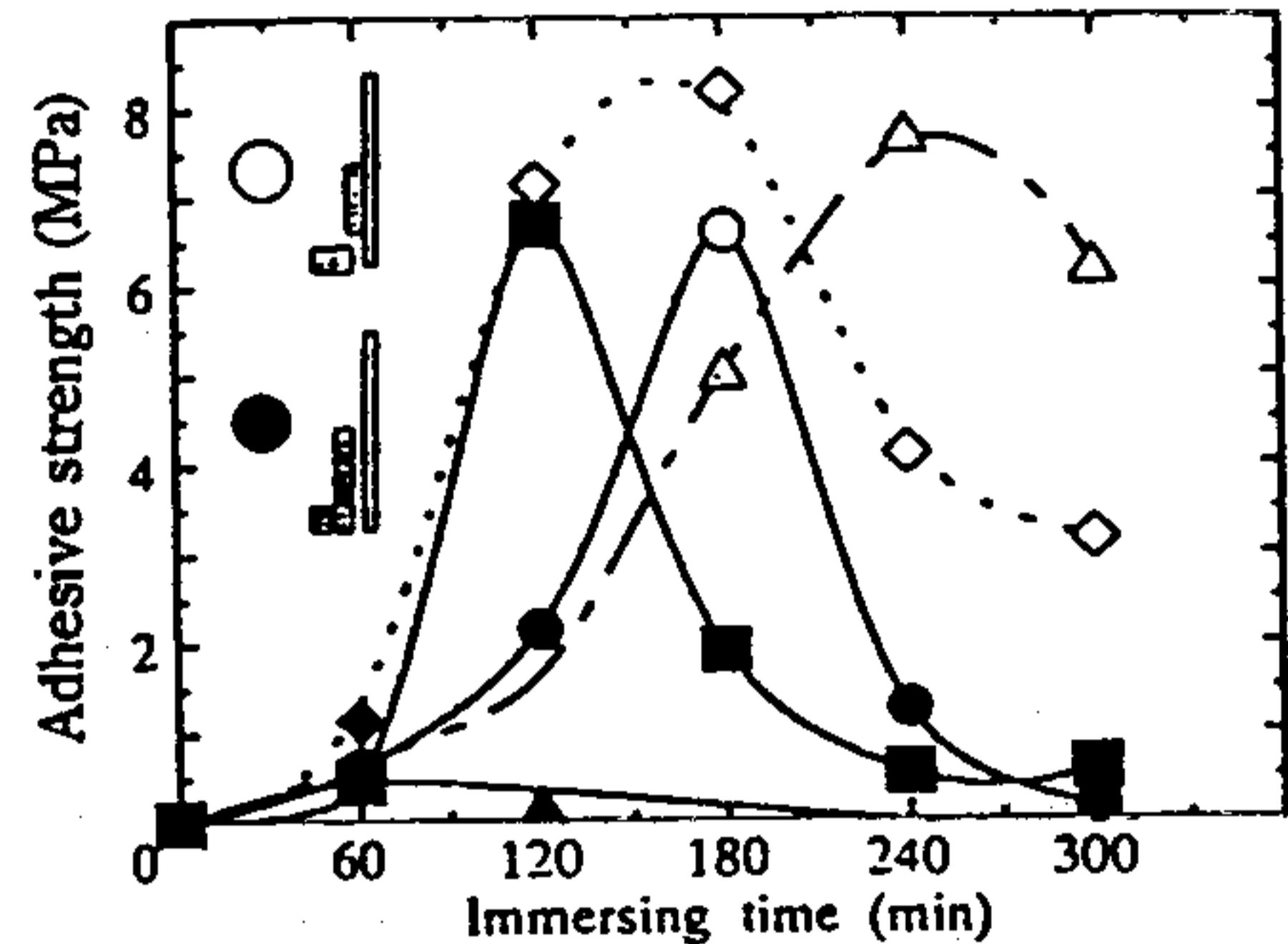


Fig. 8 Effect of immersing time in various concentration of TTN solution on adhesive strength of nylon resin and nickel-plating sheet (Treating temperature; 25°C. Concentration of TTN solution; \square 4×10^{-3} mol/l. \circ 6×10^{-3} mol/l. \diamond 8×10^{-3} mol/l. \triangle 10×10^{-3} mol/l)

る 7 MPa 以上の接着強度が得られる。

文 献

- 1) 佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、No. 33、29、(1991)
- 2) 佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、No. 34、33、(1992)
- 3) 佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、No. 35、63、(1993)
- 4) 佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：プラスチック成形加工学会誌、5(12)、875、(1993)
- 5) 佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：日本ゴム協会誌、67(3)、219、(1994)