

[研究報告]

トリアジンチオール化合物で処理した黄銅板とABS樹脂  
およびナイロン樹脂のインサート成形による接着\*

佐々木 英 幸\*\*、小 向 隆 志\*\*、小 林 伊智郎\*\*\*

Adhesion of ABS Resin and Nylon Resin to Brass Sheet  
Treated with Triazine Thiols by Injection Molding

SASAKI Hideyuki\*\*, KOMUKAI Takashi\*\*, KOBAYASHI Ichirou\*\*\*

A method to adhere ABS resin and nylon resin to brass sheet by injection molding was investigated. For this investigation of adhesion, a brass sheet treated with 1,3,5-triazine-2,4-dithiol-6-sodium mercaptide (TTN) aqueous solution was inserted in a mold and then ABS resin or nylon resin was injected. ABS resin and nylon resin showed good adhesion to the brass sheet treated with TTN as the resin showed cohesive failure in the matrix but not at the interface in a shearing test. The adhesive strength was dependent upon the conditions of TTN treatment. A TTN concentration in the range of  $1-5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  and immersion time in the TTN solution in the range of 10-60s were the optimum conditions. Under optimum conditions, in the case of ABS resin the adhesive strength exceeded 4MPa and in the case of nylon resin exceeded 7MPa. The porous Cu-triazine mercaptide coating on the brass sheet treated with TTN showed good adhesion, but the plane coating showed no good adhesion. The mechanism of adhesion is believed to be the formation of chemical bonding between the Cu-triazine mercaptide and the polybutadiene in the ABS resin or terminal amino-group in the nylon resin, but the formation of the chemical bonding occurred only at the porous site in the coating.

Keyword : Triazine Thiols, Adhesion, Injection-Molding, ABS Resin, Nylon Resin, Brass

1 緒 言

金属部品を金型内に挿入し、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法は、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製造方法である。しかし今まで射出成形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かった。近年、このインサート成形では、気密性部品の製造や高機能性の付与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。

著者らは、リン青銅板及びニッケルめっき板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、射出成形でこれらの金属板とABS樹脂あるいはナイロン樹脂が化学結合を形成して強固に接着することを報告してきた<sup>(1-6)</sup>。

本研究では、インサート成形品をはじめ工業材料とし

て幅広く使われている黄銅を対象とし前報と同様の検討を行った。また、本接着方法で重要となる金属板上のトリアジンチオール化合物皮膜の構造、形成機構について考察した。

2 研究方法

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、6ナイロン樹脂は、宇部興産(株)製1022Bを用いた。黄銅板(60×60×2mm)は、JISC2600の市販品を使用した。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)をメタノールで再結晶したものを用いた。その他試薬は、市販の特級品を使用した。

現在 \* 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5報)」とする。(文献1~3、6参照)

\*\* 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

\*\*\* (有)トーノ精密 岩手県遠野市松崎町白岩2-20-90

## 2-2 黄銅板のTTN処理

黄銅板は、アセトンで脱脂後、10%稀硫酸、蒸留水で洗浄し乾燥した。この黄銅板を所定温度所定濃度の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、乾燥した。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処理した黄銅板を金型内に挿入し、ABS樹脂ではシリンダ温度220℃、射出圧力100MPa、射出率30cm<sup>3</sup>/s、金型温度100℃の条件で前報<sup>1,2)</sup>と同様の接着試験片を成形した。6ナイロン樹脂では、シリンダ温度を240℃とし、他はABS樹脂と同様の条件で成形した。この接着試験片の引っ張りせん断試験を前報<sup>1,2)</sup>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 TTN処理黄銅板の表面分析

TTN処理した黄銅板の表面は、FT-IR (日本分光工業(株)製8900) およびESCA (アルバック・ファイ(株)製5600) で分析した。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 黄銅板上へのトリアジンチオール化合物の皮膜の形成

TTN水溶液に浸漬処理した黄銅板表面のトリアジンチオール化合物皮膜の形成はIRスペクトルおよびESCAスペクトルで確認できる。IRスペクトルでは、TTNと硫酸銅の水溶液から作成したトリアジントリチオール銅塩(TT-Cu)と同様に 1450cm<sup>-1</sup>、1250cm<sup>-1</sup>、および870cm<sup>-1</sup>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、黄銅表面にTT-Cuの皮膜の形成が認められる。

ESCAスペクトルでは、C、S、N、O、Cu、Zn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。また、Cl<sub>s</sub>スペクトルには286.5eV付近のトリアジン環のピーク以外に、284.5eV付近に炭化水素系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。

Fig. 1に、浸漬処理時間と皮膜厚さとの関係を示す。膜厚は、各濃度共、浸漬処理時間とともに増加する傾向を示している。1~5×10<sup>-4</sup>mol/lでは、120s付近で階段状の変化を示す。一方、1×10<sup>-3</sup>mol/lではこのような傾向はなく、ほぼ時間の対数に比例して増加している。

また、一定浸漬処理時間における皮膜厚さ、すなわち皮膜形成速度は、5×10<sup>-4</sup>mol/l付近が最大でありこれより濃度が高くなると遅くなる。浸漬処理した黄

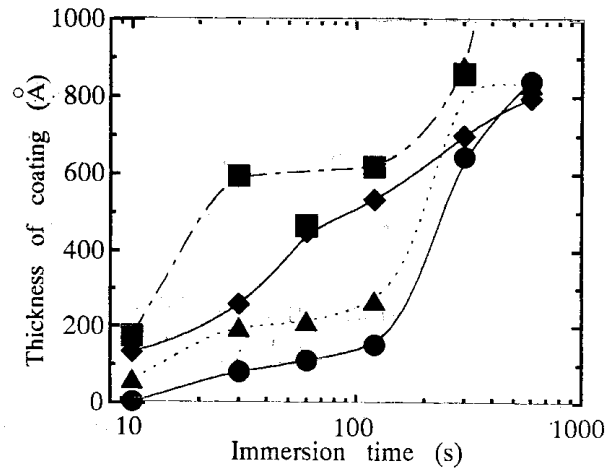


Fig.1 Relationship between thickness of TT-Cu coating on brass plate and immersion time in TTN soln..  
Immersion temperature 50 °C  
Concentration of TTN ● 1×10<sup>-4</sup>mol/l  
▲ 2×10<sup>-4</sup>mol/l  
■ 5×10<sup>-4</sup>mol/l  
◆ 1×10<sup>-3</sup>mol/l

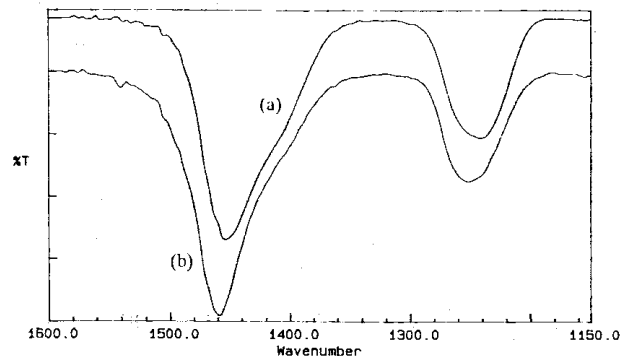


Fig.2 IR spectra of TT-Cu coating on brass treated with (a) 2×10<sup>-4</sup> mol/l TTN aq. soln. (b) 1×10<sup>-3</sup> mol/l TTN aq. soln.. Immersion time 60s

銅板は、TTN溶液濃度が高くなるに従い薄い黄色から朱色への変化が認められる。

Fig. 2に、2種類のTTN溶液濃度で処理した黄銅板のIRスペクトルを示す。1×10<sup>-3</sup>mol/lの溶液に浸漬処理した黄銅板では、2×10<sup>-4</sup>mol/lの溶液に浸漬処理したものに比べ、トリアジン環骨格振動のピークの高波数側へのシフトが認められる。また、1~5×10<sup>-4</sup>mol/lのTTN溶液濃度で処理した場合でも、浸漬時間が120s以上では同様のピークシフトが確認された。

TT-Cuは、既に報告したように<sup>(5)</sup>、Fig. 3(a)に示す構造であるが、このピークシフトの原因は、(a)から(b)への、すなわち、J.C.Chudy<sup>(7)</sup>らが報告している配位結合ポリマーへの変化によると考えられる。

以上のことから、1×10<sup>-3</sup>mol/lの濃度では、低濃度の場合とは皮膜の形成機構、構造が異なるを考える。また、同様に1~5×10<sup>-4</sup>mol/lでは浸漬処理時間120s付近を境に、皮膜の形成機構、構造が異なるを考える。

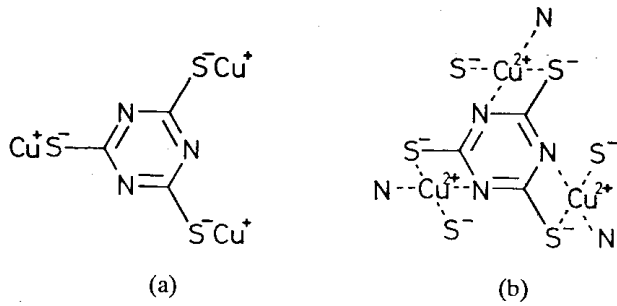


Fig.3 Structure of TT-Cu. (a) TT-3Cu(1), (b) TT-1.5Cu(2) coordinary polymer.

### 3-2 TTN処理黄銅板とABS樹脂およびナイロン樹脂との接着強度

Fig. 4に、ABS樹脂との接着強度に及ぼす浸漬処理時間とTTN溶液濃度の影響を示す。 $1 \times 10^{-4}$  mol/lでは60~120sで約5 MPaのABS樹脂での母材破断を生じるほどの接着強度が得られる。また、 $2 \times 10^{-4}$  mol/lでは10~120sで、 $5 \times 10^{-4}$  mol/lでは10~30sで同様に母材破断を生じるほどの接着強度が得られる。しかし、 $8 \times 10^{-4}$  mol/l以上では、ほとんど接着しない。

Fig. 5に、6ナイロン樹脂との接着強度に及ぼす浸漬処理時間とTTN水溶液濃度の影響を示す。 $1 \times 10^{-4}$  mol/lでは浸漬時間60~300sで4~7 MPaのナイロン樹脂での母材破断を生じるほどの接着強度が得られる。また、 $2 \times 10^{-4}$  mol/lでは30~60sで、 $5 \times 10^{-4}$  mol/lでは10~30sで同様に母材破断を生じる接着強度が得られる。しかし、 $8 \times 10^{-4}$  mol/l以上では、ほとんど接着しない。

### 3-3 TTN処理黄銅板の経時変化と接着強度

Fig. 6に、 $2 \times 10^{-4}$  mol/lのTTN溶液に60s浸漬処理した黄銅板とABS樹脂の接着強度に及ぼすTTN処理後の経過時間の影響を示す。この処理条件は、強固な接着を可能とする適正な条件であるが、処理後30分までは、4~5 MPaのABS樹脂での母材破断するほどの接着強度を示すものの、処理後1時間では約2 MPaとなり、さらに7日経過した黄銅板ではほとんど接着しなくなる。

Fig. 7に、同様に処理した黄銅板の7日経過後のIRスペクトルを示す。 $2960\text{cm}^{-1}$ 、 $1570\text{cm}^{-1}$ 付近に処理直後には認められない新たなピークが出現している。

この経時変化した処理黄銅板を、超音波洗浄機を用いてメタノール洗浄するとこれらのピークは消失し、さらに、接着力が回復してABS樹脂と強固に接着する。

このことから、この新たに出現したピークは、皮膜に吸着した有機物に帰因するものであり、経時変化による接着力の低下は、吸着有機物が原因と考えられる。

この有機物は、IRスペクトルのピーク位置とESCA分析の結果から炭化水素系化合物と炭酸ガスが変化したカルボキシレート化合物であると考えられる。

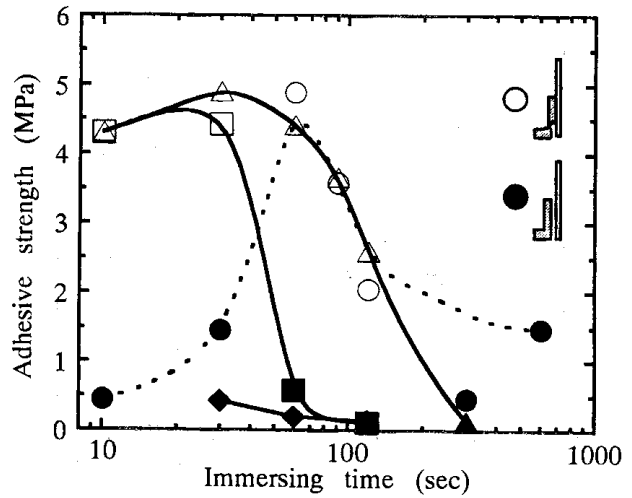


Fig.4 Relationship between adhesive strength to ABS resin and immersion time in TTN soln..

Immersion temperature 50 °C  
Concentration of TTN ○ ●  $1 \times 10^{-4}$  mol/l  
△ ▲  $2 \times 10^{-4}$  mol/l  
□ ■  $5 \times 10^{-4}$  mol/l  
◇ ◆  $8 \times 10^{-4}$  mol/l

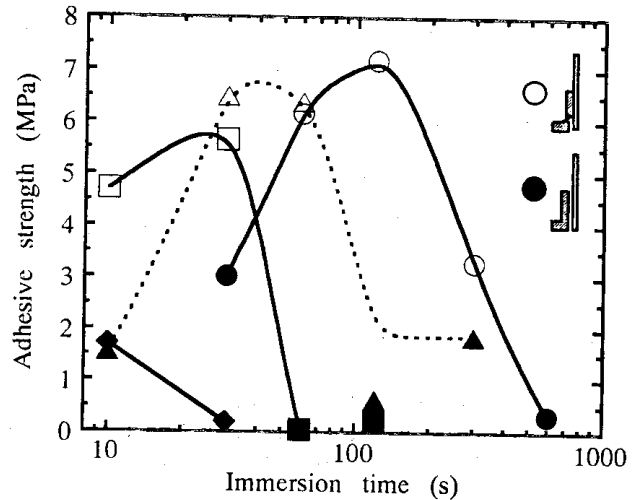


Fig.5 Relationship between adhesive strength of 6-nylon to brass plate and immersion time in TTN soln..

Immersion temperature 50 °C  
Concentration of TTN ○ ●  $1 \times 10^{-4}$  mol/l  
△ ▲  $2 \times 10^{-4}$  mol/l  
□ ■  $5 \times 10^{-4}$  mol/l  
◇ ◆  $1 \times 10^{-3}$  mol/l

一方、 $1 \times 10^{-3}$  mol/lで浸漬処理した場合や長時間浸漬処理した場合のように接着強度の低い黄銅板の皮膜では、このような吸着によるIRスペクトルの変化が認められない。

### 3-4 皮膜の構造と接着機構

Fig. 8に、異なるTTN溶液濃度で処理した黄銅板表面のSEM写真を示す。 $2 \times 10^{-4}$  mol/lの溶液に60s浸漬処理した黄銅板では、鱗状の表面を形成しており微細な凹凸の様子が伺われる。一方、 $1 \times 10^{-3}$  mol/lの溶液で同様に処理した黄銅板の表面は、平滑であることがわかる。

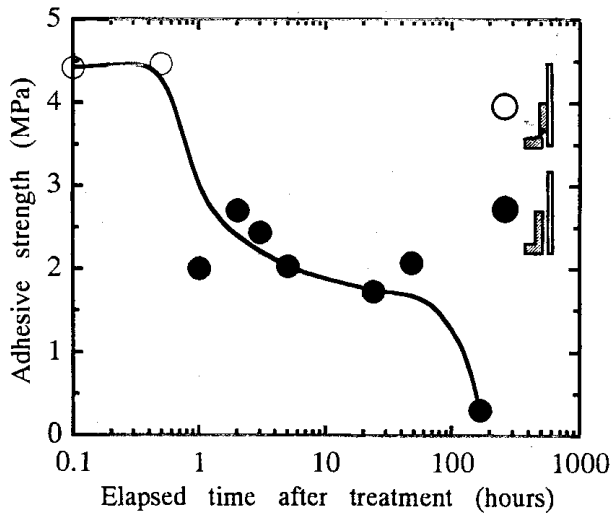


Fig.6 Effect of elapsed time after TTN treatment on adhesive strength to ABS resin

Immersion temperature 50 °C  
 Concentration of TTN  $2 \times 10^{-4}$  mol/l  
 Immersion time 60sec

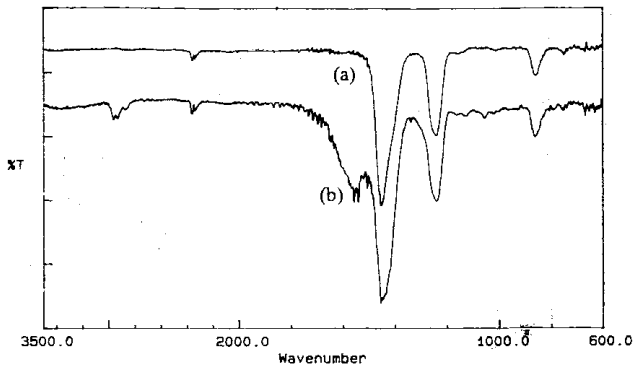


Fig.7 IR spectra of (a) TT-Cu coating on brass plate treated with TTN soln. and (b) the same TT-Cu coating in 7 days after treatment with TTN soln..

前項で述べたように、強固な接着を示す黄銅板では有機物が吸着しやすく、接着しない黄銅板では吸着しないことから、接着に有効な皮膜の構造は、ミクロ的にポーラスであり、吸着サイトが存在するが、接着強度の低い皮膜は緻密な構造をしていると考えられる。

接着の機構は、既に報告しているように<sup>(2),(3)</sup>、ABS樹脂ではブタジエン成分と、ナイロン樹脂では末端のアミノ基と皮膜中のトリアジンチオールとの反応による化学結合の形成であると考えられるが、このような反応は、Fig. 9に示すように皮膜中の吸着サイトの中で起こると考えられる。

高濃度で浸漬処理した場合の接着試験片では、皮膜の樹脂側への転移が認められなかったことから、このような反応ポイントである吸着サイトが少ないものとする。また、TTN処理後長時間経過した黄銅板で接着しなくなるのは、吸着サイトに有機物が吸着し反応ポイントが塞がれるためとする。

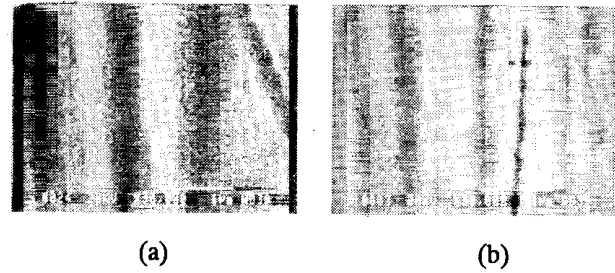


Fig.8 SEM images of TT-Cu coating on brass treated with (a)  $2 \times 10^{-4}$  mol/l TTN soln. and (b)  $1 \times 10^{-3}$  mol/l TTN soln.

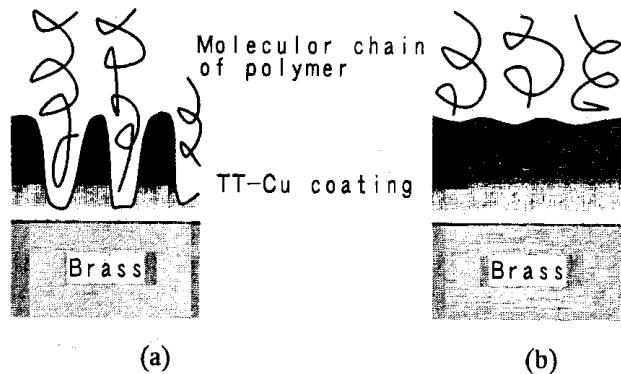


Fig.9 Structure of TT-Cu coating (a) able to adhere and (b) unable to adhere

### 3-5 皮膜の形成機構

TTN溶液で処理する際に、黄銅板を陰極、白金板を陽極としてその電位差を測定すると0.4V以上を示し、また、処理後のTTN溶液にpHの上昇が認められる。

このようなことから、皮膜形成の機構は、電気化学的な反応であり、Fig.10に示すように銅が酸化してTT-Cuを形成するアノード反応(1)と、溶存酸素の還元によって水とヒドロキシオンを生成するカソード反応(2)から成ると考える。

Fig.11に、6ナイロン樹脂、ABS樹脂との接着強度と皮膜厚さとの関係を示す。処理温度50°Cの場合、膜厚が約200 Åで6ナイロン、ABS樹脂共に母材破断するほどの接着強度が得られる。

$1 \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/l の範囲では、200 ÅまではFig.10のようにアノード反応とカソード反応が固定して皮膜が成長するため、カソード部分が吸着サイトとなると考えられる。さらに厚くなるとアノード反応とカソード反応が入れ替わり吸着サイトにも銅塩が形成されるようになる。このため、皮膜形成速度がFig. 1のように変化し、また有機物の吸着も少なくなると考える。

一方、濃度が高くなると吸着サイトができる前にアノード反応とカソード反応が入れ替わるためか、あるいはアノード反応とカソード反応が同じ場所で起こり、配位ポリマーを形成するために均一で緻密な皮膜が形成されると考える。

また、皮膜の成長は、既に形成された皮膜中を銅原

子あるいは銅イオンが拡散し皮膜表面に達してTTNと反応することによって進むと考えるが、 $1 \times 10^{-3}$  mol/lのTTN溶液で処理した場合には、初期には黄銅表面での反応ではあるものの、その後は緻密な皮膜中の銅イオンの拡散速度が律速となるために、皮膜の成長が時間の対数に比例する<sup>8)</sup>と考える。

#### 4 結 言

本研究の結果、TTN水溶液に浸漬処理した黄銅板が射出成形でABS樹脂およびナイロン樹脂と強固に接着することを示した。

高い接着強度を得るための適正な処理条件は、TTN溶液濃度 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/l、浸漬処理温度50℃、浸漬処理時間10～60sであった。

TTN処理した黄銅板の表面にはTT-Cu皮膜が形成されるが、接着に有効な皮膜の構造は、ミクロ的にポーラスであり吸着サイトが存在し、接着しない黄銅板では、平滑で緻密な皮膜が形成される。接着の機構は、TT-Cuとポリブタジエンあるいは末端アミノ基との化学結合と考えられるが、この結合は吸着サイトの中で形成される。

皮膜形成の機構は、電気化学的にTT-Cuを形成するアノード反応と水およびヒドロキシオンを生成するカソード反応からなると考えられる。このカソード反応の起こるポイントが吸着サイトになると考えられる。

#### 5 要 旨

トリアジントリチオール化合物(TT)の水溶液で処理した黄銅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樹脂での母材破断を生じるほど強固に黄銅板と接着することを明らかにした。

接着強度は、TTN処理条件に依存し、適正な処理条件は、TTN溶液濃度 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$  mol/l、浸漬処理時間10～60sであった。このような適正条件で処理した黄銅板は、ABS樹脂との場合4 MPa以上の、またナイロン樹脂との場合は7 MPa以上の接着強度を示す。

また、強固な接着が可能な黄銅板の表面には、ポーラスなTT-銅塩の皮膜が形成され、接着のための化学結合がこの細孔の中で形成されることも明らかにした。

キーワード：トリアジンチオール 接着 射出成形  
ABS樹脂 ナイロン樹脂 黄銅

#### 参考文献

- (1) 佐々木英幸, 瀬川晃児, 小向隆志, 河野隆年, 小林伊智郎: 岩手県工業試験場報告, **33**, 29 (1991)
- (2) 佐々木英幸, 小向隆志, 瀬川晃児, 河野隆年, 小林

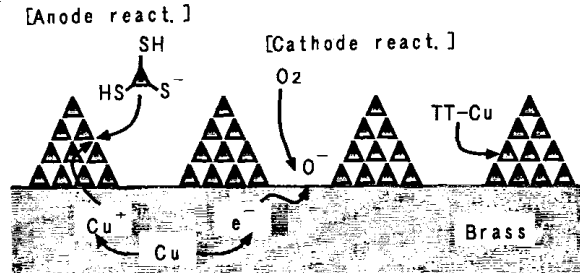
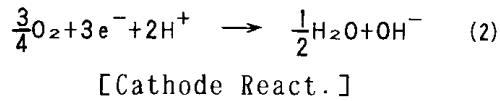
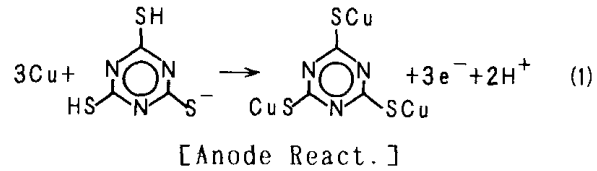


Fig.10 Mechanism of TT-Cu coating formation.

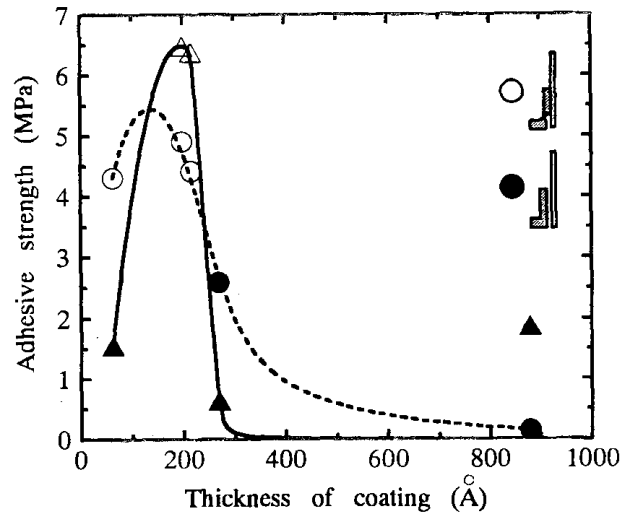


Fig.11 Relationship between adhesive strength and thickness of TT-Cu coating on brass

Immersion temperature 50℃  
Concentration of TTN  $2 \times 10^{-4}$  mol/l  
○● ABS △▲ PA6

- 伊智郎: 岩手県工業試験場報告, **34**, 33 (1992)
- (3) 佐々木英幸, 小向隆志, 河野隆年, 瀬川晃児, 小林伊智郎: 岩手県工業試験場報告, **35**, 63 (1992)
- (4) 佐々木英幸, 河野隆年, 小向隆志, 瀬川晃児, 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, 河野隆年, 小向隆志, 瀬川晃児, 小林伊智郎: 日本ゴム協会誌, **67**(3), 219 (1994)
- (6) 佐々木英幸, 小向隆志, 河野隆年, 小林伊智郎: 岩手県工業技術センター研究報告, **1**, 49 (1995)
- (7) Chudy, J.C. and Dalziel, A.W.: J. Inorg. Nulc. Chem., **37**, 2459 (1975)
- (8) H.Hユーリック: 腐食反応とその制御, 産業図書, 東京, (1974) p.172