

ニッケルのトリアジンチオール処理による エポキシ接着剤との接着強度の向上*

佐々木 英幸**、大道 渉***、森 邦夫****

トリアジンチオール化合物の水溶液中でニッケルシートを電解重合処理しその表面に三次元結合のトリアジンチオールポリマー被膜(TTP 被膜)を形成し、ニッケルと二液性エポキシ接着剤の接着強度向上について検討した。TTP 被膜は硬化剤のアミノ基により分解するが、エポキシ基とは 100℃以上で化学結合を形成する。エポキシ樹脂のみを先に塗布加熱処理し TTP 被膜をアミン系硬化剤から保護することにより、TTP 被膜のないニッケルシートに比べ 4 倍以上の接着強度が得られた。

キーワード：トリアジンチオール、電解重合、接着、エポキシ樹脂、ニッケル

Improvement of Adhesive Strength with Epoxy Adhesive by Treatment of Nickel with Triazine Thiol

SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru and Mori Kunio

Improvement of adhesive strength of two component epoxy adhesive and nickel sheet treated with triazine thols was investigated. Triazine thiol polymer (TTP) film was formed on the surface of nickel by electropolymerization in triazine thiol aqueous solution. The TTP film decomposes by the reaction with the amino group of hardener, but forms the chemical bond with the epoxy group at 100℃ or more. Four times or more adhesive strength obtained by previously spreading only epoxy resin on the TTP film and heating it, the resin protects the film from amine system hardener, compared with the nickel sheet without the TTP film.

key words : triazine thiols, electropolymerization, adhesion, epoxy resin, nickel

1 緒 言

電鍍金型は、マスターモデル上に形成された電鍍ニッケルをキャビティ及びピコアとして用いることから、複雑なデザインや鏡面の要求される樹脂成形に適しており、特に外観デザイン性を重視する自動車部品成形金型として最適である。また、機械加工に比べ低コスト、短納期化、製品の形状の多様性に優れることから、今後益々その需要が高まると予想される。

この金型に用いられる電鍍ニッケルは、厚さ 1～5mm 程度でそれ自体大きな強度を持たないため、コンクリート等をバックアップ材として金型自体の強度を確保しており、バックアップ材との接合には一般にエポキシ接着剤が用いられる。

樹脂成形用電鍍金型の破損原因のひとつに、バックアップ材からの電鍍ニッケルの剥離がある。実際にはエポキシ接着剤と電鍍ニッケルの接着強度が低いために、その界面で剥離が起こる。それ故、電鍍ニッケルとエポキシ樹脂との接着強度を向上させることにより、電鍍金型の高寿命化が可能になると考える。

トリアジンチオール化合物は表面特性を制御するとともに有機化合物と反応できる官能基を金属表面に賦与できることから、金属と高分子化合物との接着に有効である。特にトリアジンチオール化合物が有するチオール基は金属とメルカプチドを形成するとともに、エポキシ樹脂のエポキシドとも反応することが知られている¹⁾。このことから、ニッケル表面をトリアジンチオール化合物で処理することにより、エポキシ接着剤との化学結合による強固な接着が期待される。

本研究は、電鍍金型の長寿命化を目的に、ニッケル表面でのトリアジンチオール被膜形成及びトリアジンチオール被膜とエポキシ樹脂、アミン硬化剤との反応、さらにエポキシ接着剤との接着強度について検討した。

2 実験方法

2-1 試薬及び材料

アセトン、硫酸、亜硝酸ナトリウムは関東化学（株）製特級を、ヒドラジン-10 水和物はナカライテスク（株）製 1 級を、トリアジントリチオールモノナトリウム塩(以

* 都市エリア産学官連携促進事業

**** 岩手大学工学部

** 化学部（現 材料技術部）

*** 財団法人 いわて産業振興センター

下 TTN) は三協化成(株)製をそのまま使用した。エポキシ接着剤は、チバガイギー社製エポキシ樹脂 (アラルダイト LY-5202、エポキシ当量約 200) に同じくチバガイギー社製アミン系硬化剤 (アラルダイト HY-5202) を 100 : 38 の割合で混合し用いた。ニッケルシートは(株)ニラコ製純ニッケルシート (純度 99.7%、厚さ 0.1mm) を 60×20mm に切出し使用した。

2-2 ニッケルシートの電解重合処理

ニッケルシートはアセトン中で 30 分超音波脱脂を行い、10%硫酸に 30 秒間浸せき後、流水洗浄した。次いで 5%ヒドラジン水溶液に室温で 1 分浸せきを行い、流水洗浄後、メタノール洗浄、温風乾燥し電解重合処理に供した。

電解重合処理は BAS (株) 製の三電極方式ポテンシオガルバノスタットを用い、所定濃度の TTN 及び支持電解質水溶液中で作用電極にニッケルシートを、対極に白金、参照電極には飽和カロメル電極 (以下 SCE) を接続し、所定の電位で行った。支持電解質には亜硝酸ナトリウムを用いた。

2-3 接着試験片の作成と剥離試験

図 1 に接着試験片の形状を示す。試験片は、電解重合処理したニッケルシートにエポキシ接着剤を 20×20mm の領域に 0.5 g 塗布し、その領域に合うように折り曲げた布 (80×20mm) を接着させ作成した。硬化条件は 80℃ で 8 時間とした。剥離試験は (株) 島津製作所製引張試験機 (AGS-10kNB、ロードセル 500N) を用い、可動側にニッケルシート、固定側に布、チャック間距離 60mm、引張速度 5mm/min. の条件で行った。

2-4 表面分析

電解重合処理したニッケルシートの表面及び剥離試験後の試験片表面は、日本分光(株)製のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR8900 (以下 FT-IR) 及びアルバックファイ (株) 製 X 線光電子分光分析装置 5600 (以下 ESCA) を用い分析した。

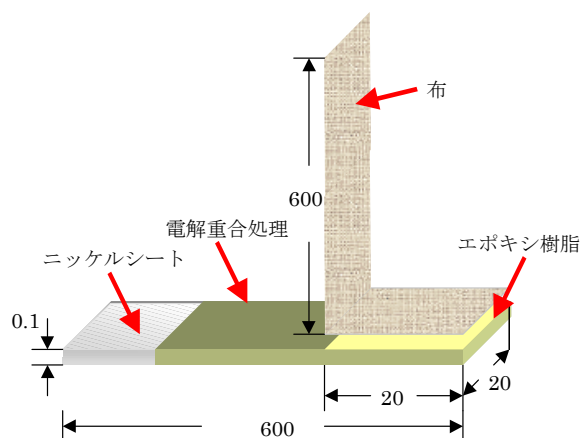


図1 接着試験片の形状 (mm)

3 実験結果及び考察

3-1 ニッケル表面におけるトリアジンチオール皮膜の形成

図2に電位を変えて電解重合処理したニッケルシート表面のFT-IRスペクトルを示す。1,480 cm^{-1} 、1,240 cm^{-1} 付近にトリアジン環骨格振動、830 cm^{-1} 付近に-C-S-伸縮振動に基づく吸収ピークが認められ、トリチオールタイプのトリアジン被膜生成を示唆している。ESCA分析ではS2pスペクトルでジスルフィド結合を示す 164.5eVのピークと金属スルフィドを示す 162.5eVのピークが確認された。これらのことから、電解重合によりTTNがニッケル表面でメルカプチドを、また二つのチオール基あるいはチオラートでジスルフィド結合を形成しトリアジンチオールポリマー (以下TTP) 被膜を生成したと考える²⁾。

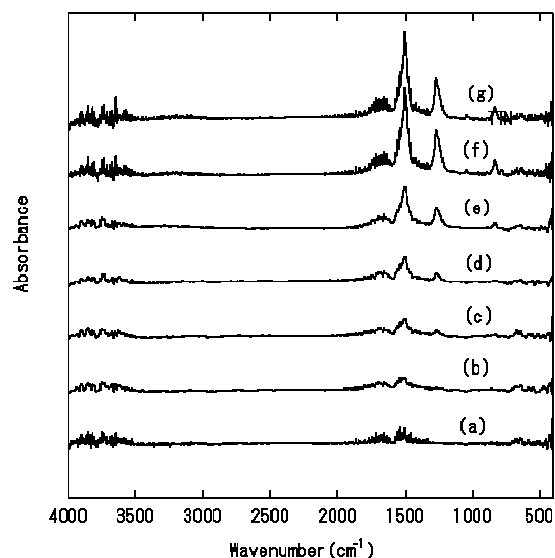


図2 TTN 及び電解重合処理したニッケルシート表面のFT-IR スペクトル

電解重合電位: (a) 0.3V, (b) 0.5V, (c) 0.7V, (d) 0.9V, (e) 1.1V, (f) 1.3V, (g) 1.5V

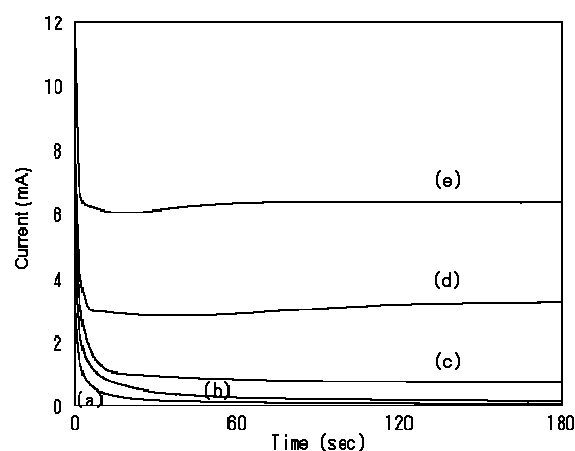


図3 電解重合電位による電極表面電流値の変化
電解電位: (a) 0.7V, (b) 0.9V, (c) 1.1V, (d) 1.3V

図3に電位を変化させて電解重合処理した時の電極表面電流値の時間変化を示す。

電流値は重合開始とともに急激に減少し、その後ほぼ一定の値となる。また電解電位が減少するとともに、電流値はより短い時間で減少する。これは電解重合開始時、電極表面に絶縁体のトリアジンチオール被膜が生成し、アニオン濃度も減少するためと考えられる。また、電解電位が高いほど電流値は高くなり、重合反応速度が速くなることを示している。しかし、1.3V vs. SCE 以上の電解電位では電流値が安定せず、極小値を示したのち増加する傾向が認められた。これらの電解電位では、電極表面で気泡が発生していることから水の分解反応も起こっていると考えられる。さらにニッケルは標準酸化還元電位が-0.498V vs. SCE であることから、当然+の電位では溶解が起こっていると考えられる。実際電解重合処理後の電解液からはジメチルグリオキシム溶液添加によって赤色沈殿が生成しニッケルイオンの存在が確認された。電流値の増加は薄膜形成を複雑にしていることを示唆し均一な成膜が出来なくなると考えられる。

3-2 TTP 被膜とエポキシの反応

エポキシ接着剤は末端のエポキシ基が硬化剤の求核あるいは求電子反応により開環し三次元に化学結合が形成され硬化が進行する。このエポキシ基はトリアジンチオール化合物が有するメルカプト基 (-SH) と反応し化学結合を形成する。このことより、トリアジンチオール化合物で電解重合処理された金属はエポキシ樹脂と化学結合により強固な接着が可能であると考えられる。

TTP 被膜とエポキシ基の反応性を検討するため、電解重合処理したニッケルシート上に硬化剤を添加しないエポキシ樹脂を塗布し、所定の条件で加熱処理した後、アセトン超音波洗浄により未反応のエポキシ樹脂を除去し FT-IR 測定を行った。その結果を図4に示す。

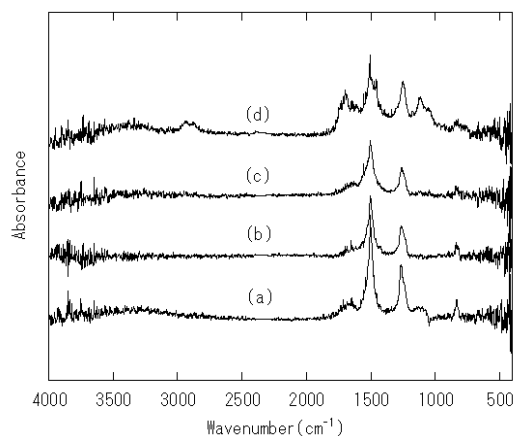


図4 TTP 皮膜のエポキシ樹脂塗布・加熱処理による FT-IR スペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): エポキシ樹脂塗布室温 72 時間放置後アセトン洗浄
- (c): エポキシ樹脂塗布 80°C2 時間加熱処理後アセトン洗浄
- (d): エポキシ樹脂塗布 150°C2 時間加熱処理後アセトン洗浄

室温および 80°C では TTP 被膜のピークに変化が認められないが、150°C ではエポキシ樹脂由来の $1,600\text{cm}^{-1}$ 、 $1,450\text{cm}^{-1}$ 付近のフェニル基環振動、 $1,100\text{cm}^{-1}$ 付近の C-O-C 伸縮振動ピークなどが確認できる。このことは TTP とエポキシ基の反応が起こったことを示唆する。

3-3 TTP 被膜とエポキシの反応

TTP 被膜がナイロン樹脂の末端アミノ基やアミン化合物とトリアジン環炭素上で求核置換反応により化学結合を形成することは著者らが報告している²⁾。エポキシ接着剤に使用されるアミン系硬化剤は同様に TTP 被膜と化学結合を形成し接着に寄与すると考えられる。

TTP 被膜とアミン系硬化剤の反応性を検討するため、電解重合処理したニッケルシート上に硬化剤を塗布し、所定の条件で加熱処理を行い、次いでメタノール超音波洗浄し FT-IR 測定を行った。その結果を図5に示す。硬化剤塗布によりピーク強度は小さくなり、さらに 80°C で加熱処理すると TTP に由来するピークがなくなっている。

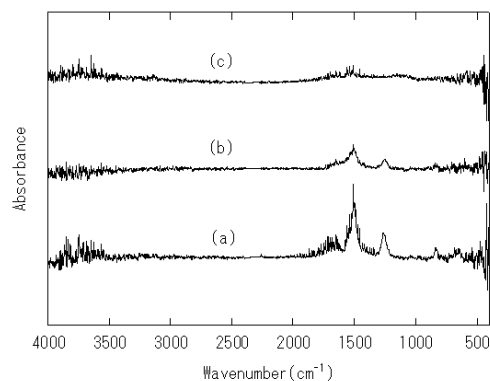


図5 TTP 皮膜のアミン系硬化剤塗布加熱処理による FT-IR スペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): 硬化剤塗布室温 72 時間放置後メタノール洗浄
- (c): 硬化剤塗布 80°C2 時間加熱処理後メタノール洗浄

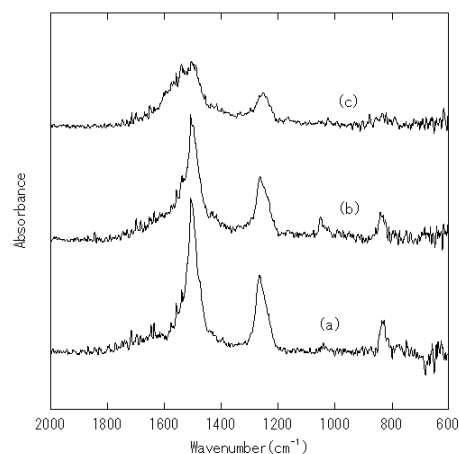


図6 TTP 皮膜のアミン系硬化剤溶液への浸漬による FT-IR スペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): 1%硬化剤溶液室温 30 分間浸漬後メタノール洗浄
- (c): 1%硬化剤溶液 60°C5 分間浸漬後メタノール洗浄

図6には、電解重合処理したニッケルシートを硬化剤の1%メタノール溶液中に所定の温度で所定時間浸せきした後、メタノール超音波洗浄により未反応の硬化剤を除去した表面のFT-IRスペクトルを示す。室温ではピーク変化は確認できなかったが、60℃ではピーク強度が小さくなるものの、1,480cm⁻¹付近のトリアジン環骨格振動ピークの一部が高波数側へシフトしているのが確認された。

一般にアミノ置換トリアジンチオール化合物は、1,550～1,580cm⁻¹付近にトリアジン環伸縮振動を示す²⁾ことから、このピークシフトはTTPのトリアジン環炭素上で硬化剤アミノ基の環求核的置換反応が起こったことを示唆する。

しかしアミノ基濃度すなわちアミン硬化剤の濃度が高くなると、図7に示すように置換反応がTTP被膜内部でも起こり三次元結合が切断されると考えられる。また、このときトリアジン環炭素に結合していたチオール基は、還元性の強い硫化水素となって脱離する。この硫化水素によって、さらにジスルフィド結合やメルカプチド結合が切断されTTP被膜の分解が進行すると考える。

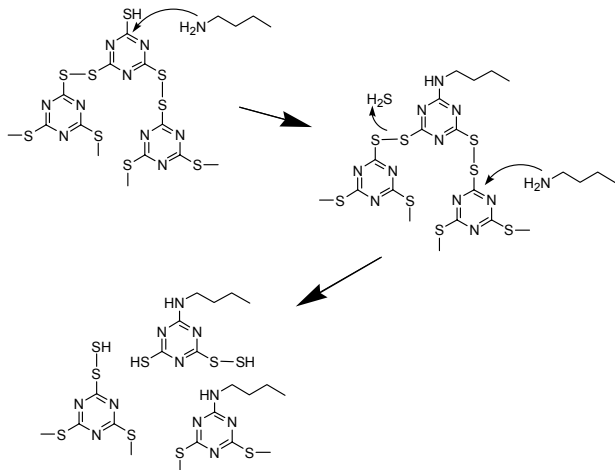


図7 アミン硬化剤によるTTPの分解

3-4 電解重合処理ニッケルシートとエポキシ接着剤の接着強度

TTN及び支持電解質の濃度や電解電位などの諸条件を変化させて処理したニッケルシートとエポキシ接着剤の剥離強度について検討した。その結果、未処理のニッケルシートが約4N/cm程度であるのに対して、電解電位が1V以上で約5～10N/cmの剥離強度が得られるものの、ばらつきが大きく未処理と変わらない強度を示すこともあり、必ずしも電解重合処理の効果は認められなかった。

そこで、剥離試験後のニッケルシート及びエポキシ接着剤の破断面をFT-IR及びESCAで分析しその原因について検討した。剥離試験前後のニッケルシート表面のFT-IRスペクトルを図8に示す。剥離試験後のニッケル表面にも1,480cm⁻¹、1,240cm⁻¹付近にトリアジン環骨格振動、830cm⁻¹付近にC-S伸縮振動に基づく吸収ピークが認められ、TTPが残っていることが分かる。しかし、エポキシ接着剤の存在を示すピークは確認できなかった。また、

剥離試験後のエポキシ接着剤表面のESCA分析ではNiとSのピークが確認された。これらのことは、剥離による破壊がTTP被膜内部あるいはTTPとニッケルの界面で起きていることを示す。

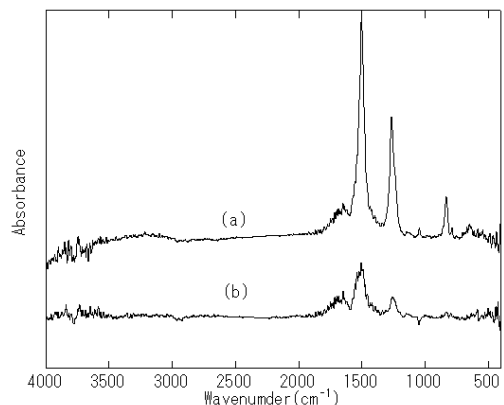


図8 TTP皮膜(a)のと剥離試験後のニッケルシート表面(b)のFT-IRスペクトルの変化

前節までに示したことから、TTP被膜上でのエポキシ接着剤硬化反応ではエポキシ樹脂の硬化反応よりもアミン硬化剤とTTP被膜との反応が速いと考えられる。このため、エポキシ樹脂が硬化する前にアミン硬化剤とトリアジン環との反応により、被膜の三次元結合が切断されるとともに、還元性の強い硫化水素の発生によりメルカプチド結合やジスルフィド結合が切断され、そこに結合力の弱い層ができ破壊が起きていると考えられる。そこで、エポキシ基がTTP被膜と反応することに着目し、エポキシ樹脂のみを予めTTP被膜に塗布し加熱反応させ、アミン硬化剤からTTP被膜を保護する方法を検討した。

図9に電解重合処理したニッケルシートにアセトンで希釈したエポキシ樹脂を塗布し、120℃で2時間加熱処理後通常の接着操作を行った試験片について剥離試験した結果を示す。

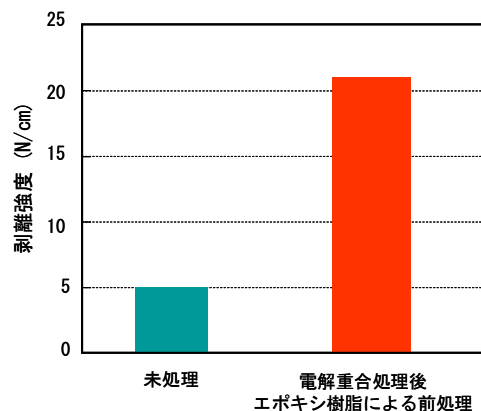


図9 未処理ニッケルシートと電解重合処理後エポキシ樹脂による前処理を行ったニッケルシートの剥離強度

処理したニッケルは、TTP 被膜のない未処理のニッケルシートに比べ、4 倍以上の 21N/cm の剥離強度を示した。

4 結 言

ニッケル表面に電解重合法によりトリアジンチオール被膜を形成し、エポキシ接着剤との接着強度の向上について検討した。エポキシ接着剤のアミン系硬化剤は被膜を分解し接着に寄与しない。エポキシ樹脂のみを先に被膜上に塗布し 100℃以上で加熱処理した後、通常のエポキシ樹脂接着操作を行うことにより、トリアジンチオール被膜がないニッケルに比べ 4 倍以上の接着強度が得られた。

文 献

- 1) (財)岩手県高度技術振興協会： トリアジンチオールによる金属の高速表面処理に関する研究
- 2) 佐々木, 小林, 斎, 森：高分子論文集, 55, 470 (1998)