

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^{*1}・大道 渉^{*2}・森 邦夫^{*3}

(受付 2005 年 8 月 5 日・審査終了 2005 年 10 月 27 日)

要 旨 ニッケルシートをトリアジンチオール化合物の水溶液中で電解重合処理し、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、ニッケルと二液性のアミン硬化系エポキシ接着剤の接着強度向上について検討した。電解重合処理したニッケルシートは二液性エポキシ接着剤でポリエステル布と接着し、はく離試験を行った。はく離強度は電解電位とともに向上する傾向を示し、1.5 V では未処理ニッケルシートに比べ平均値で約 2 倍の 0.5 kN/m の強度が得られた。しかし、ばらつきがあり必ずしも接着強度が向上しないものもあった。TTP 被膜とアミン硬化剤およびエポキシ樹脂の相互作用をそれぞれ検討したところ、TTP 被膜は硬化剤のアミノ基により分解し、エポキシ基とは 100°C 以上で化学結合を形成することがわかった。エポキシ樹脂のみを先に TTP 被膜上に塗布し加熱処理を行った後に、硬化剤を混合したエポキシ接着剤を塗布し接着すると、TTP 被膜のないニッケルシートに比べ 10 倍以上の 4.5 kN/m のはく離強度が得られた。

1 緒 言

エポキシ接着剤は、金属、セラミックス、プラスチックなどの各種材料の接着に適しており、硬化時のガス発生や収縮が少なく接着強度が高いことから、自動車、航空機、電気・電子、土木・建築など広い分野で利用されている。

しかしながら、ニッケルやステンレスでは必ずしも高い接着強度が得られるとは限らない。筆者らはニッケルシートとポリエステル布の接着において、T 型はく離試験で 0.4~0.5 kN/m 以下の強度でエポキシ接着剤がニッケル表面からはく離することを確認している。また、電子部品パッケージなどではニッケルメッキしたリードフレームとエポキシ接着剤の強度不足による界面のはく離や高温高圧化での気密性低下が問題となっている^{1),2)}。このため、ニッケルとエポキシ接着剤の強い接合が求められている。

トリアジンチオール化合物は金属とメルカプチドを形成し強固に結合するとともに、有機化合物と反応できる官能基を有することから、金属と高分子化合物との接着に有効であることが報告されている^{3)~8)}。一方、エポキシ

シ接着剤は末端のエポキシド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を形成し硬化が進行するが、このエポキシドはチオール基(-SH)とも反応し化学結合を形成すると言われている。

また、筆者らは電解重合法でステンレス上に形成したトリアジンチオール被膜がアミン化合物やナイロン樹脂の末端アミノ基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を報告している⁷⁾。

これらのことから、ニッケルをトリアジンチオール化合物で処理することにより、アミン化合物を硬化剤とするエポキシ接着剤とニッケルが化学結合によって強固に接着すると期待される。

本研究は、電解重合法を用いてニッケル表面にトリアジンチオール被膜を形成し、アミン硬化系エポキシ接着剤とニッケルの接着強度向上について検討した。

2 実験方法

2.1 試薬および材料

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 級を使用した。1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオラート(TTN)および 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(TT)は三協化成(株)製を用いた。エポキシ樹脂は、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル樹脂に希釈剤としてブタンジオールジグリシジルエーテルを加えたチバガイギー(株)製エポキシ樹脂アラ

^{*1} 岩手県工業技術センター(☎020-0852 盛岡市飯岡新田 3-35-2)

^{*2} (財)いわて産業振興センター(☎020-0852 盛岡市飯岡新田 3-35-2 岩手県工業技術センター内)

^{*3} 岩手大学工学部(☎020-8551 盛岡市上田 4-3-5)

ルダイト LY-5052(エポキシ当量約 155)を、硬化剤はイソフロロジアミンとラロミンを混合したチバガイギー(株)製アミン系硬化剤アルダイト HY-5052(活性水素当量約 51)を用いた。接着剤として用いる場合はエポキシ樹脂と硬化剤を 100 : 38 の割合で混合した。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 0.1 mm)を 60×20 mm 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 分間超音波脱脂を行い、10%硫酸に 30 秒間浸漬後、流水洗浄した。次いで 5%ヒドラジン水溶液に室温で 1 分間浸漬し、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 およ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。支持電解質には四ホウ酸ナトリウムを用いた。

2.3 トリアジントリチオールの化学的酸化重合

TT 1.77 g をメタノール 100 mL に溶解し、これに 30 %過酸化水素水を加え約 60℃ に加温し約 12 時間かくはんした。析出した粉末状の重合物はろ過しメタノールで洗浄後真空乾燥した。

2.4 接着試験片の作製とはく離試験

試験片は、Figure 1 に示すように電解重合処理したニッケルシートにエポキシ接着剤を 20×20 mm の領域に約 0.5 g 塗布し、その領域に合うようにポリエステル布(80×20 mm)を接着させ作製した。硬化条件は 80℃ で 8 時間とした。接着試験片は(株)島津製作所製引張試験機(AGS-10 kNB)を用い、可動側にニッケルシート、固定側にポリエステル布、チャック間距離 60 mm、引張速度 5 mm/min の条件で T 型はく離試験を行った。

2.5 分析

電解重合処理したニッケルシートの表面およびはく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)およ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。示差走査熱量分析(以下 DSC)装置はネッチゲレイテバウ製 DSC204 を用いた。

3 実験結果および考察

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

TTN 水溶液中で電解重合処理したステンレス上にトリアジントリチオールポリマー(TTP)の皮膜が形成することは筆者らがすでに報告している^{5),7)}。

Figure 2 に TTN 水溶液で電解重合処理したニッケル

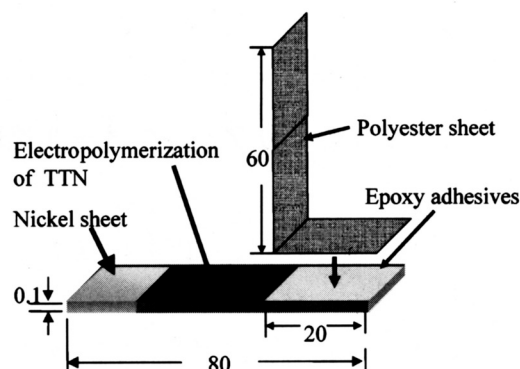


Figure 1. Shape of an adhesion test specimen (mm).

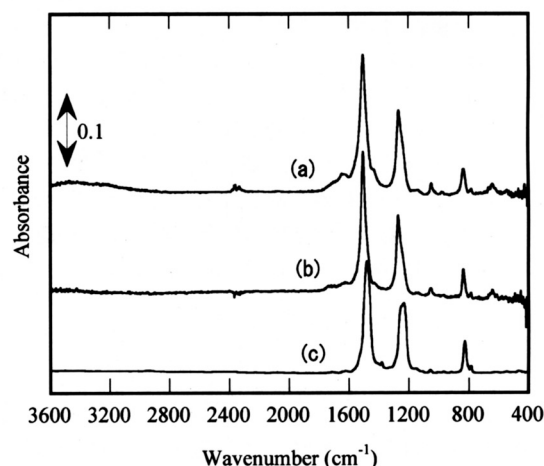


Figure 2. IR spectra of (a) surface of Ni sheet treated with TTN by electropolymerization, (b) TTP on the surface of SUS, and (c) TTP prepared from TT by chemical oxidation. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; treatment time, 10 min. TT = 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol; TTP = triazine trithiol polymer; TTN = 1,3,5-triazine-2,4-dithiol-6-sodium mercaptide.

シートおよびステンレスシート表面の FT-IR スペクトルを示す。ニッケルシートにおいてもステンレスと同様に 1480 cm⁻¹, 1240 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あり, TTP 被膜の形成が認められる。3500 cm⁻¹ 付近のブロードなピークおよび 1640 cm⁻¹ 付近のピークは水分の吸着によるものと考えられる。また ESCA 分析では S2p スペクトルを波形分離した結果ジスルフィド結合を示す 164.5 eV のピークと金属メルカプチドを示す 162.5 eV のピークが確認された。これらのことから, ステンレスと同様に電解重合により 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およびチオラートでジスルフィド結合を形成し TTP 被膜を生成したことが確認できる⁷⁾。

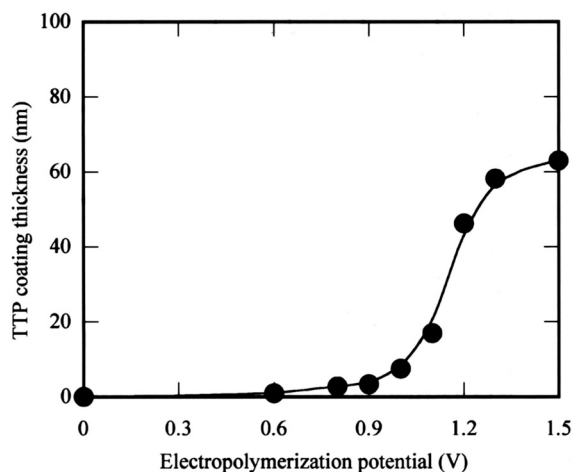


Figure 3. Relationship between TTP coating thickness on the surface of nickel sheets and potential for electropolymerization of TTN. Concentration of TTN, 10 mmol/L; electropolymerization time, 10 min.

Figure 3 に電解電位と膜厚の関係を示す。エリブソメータでは 0.5 V 以上で数 nm 程度の膜厚が計測され、電位の上昇とともに指数関数的に増大し 1.3 V では 60 nm になるが、それ以上の電位では膜厚の増加が緩やかになる。IR スペクトルでは 0.7 V 以上でトリアジン環骨格振動のピークが認められるようになる。電位 1.1 V の場合数 10 秒程度の短い電解時間でも TTP 被膜の形成を確認することができる。膜厚は電解時間とともにほぼ直線的に増加し電位 1.1 V では 30 分で約 50 nm となる。

3.2 TTP 被膜とエポキシ基の反応

TTP は最大 3 個のジスルフィド結合によって三次元に成長するが、その末端あるいは最表面にはチオール基が存在すると考えられる。このチオール基 ($-N=C(-SH)-$) は互変異性によって固体状態ではチオン基 ($-NH-C(=S)-$) として存在すると言われている⁴⁾が、どちらにしても求電子的に作用する活性水素が存在しエポキシ基と反応すると考えられる。

そこで、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 測定を行って TTP 被膜とエポキシ基の反応性を検討した。その結果を Figure 4 に示す。80°C では TTP 被膜のピークに変化が認められないが、100°C および 130°C ではエポキシ樹脂に由来する 1600 cm^{-1} 付近のフェニル基環振動、 1115 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 被膜表面のチオン基あるいはチオール基とエポキシ基の間で化学結合が形成される可能性を示唆する。

そこで、TT を用いてエポキシドとのモデル反応を行った。TT は実際にはチオール構造ではなく互変異性

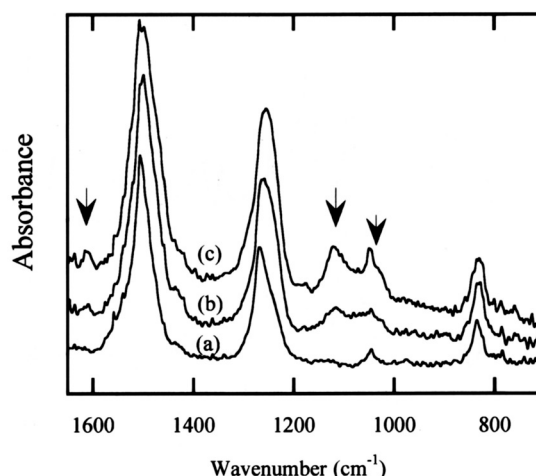


Figure 4. FT-IR spectra of TTP coating on the nickel sheets which were carried out ultrasonic washing in acetone in order to remove the unreacted epoxy resin after applying epoxy resin and heat-treating. (a) Heat treatment for 1 hour at 80°C, (b) at 100°C, and (c) at 130°C. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; electropolymerization time, 10 min.

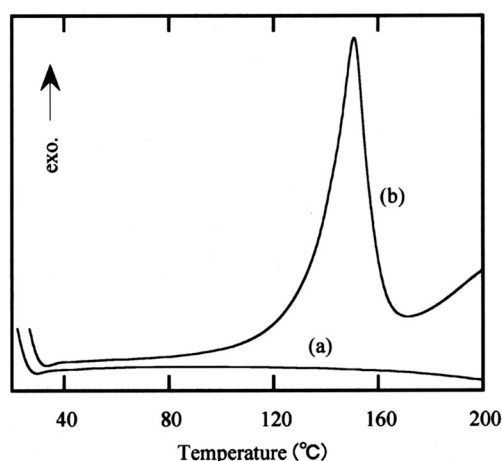


Figure 5. DSC curves of (a) epoxy resin and (b) mixture of epoxy resin and TT. Measurement conditions: Heating rate, 10°C/min.; Ar flow, 30 mL/min.

によりチオン構造で存在する黄白色の固体である³⁾。0.2 g の TT を 1 g のエポキシ樹脂に加えて混合し、室温から 200°C までの示差走査熱量測定 (DSC) と加熱前後の IR スペクトル測定を行った。

Figure 5 には DSC 測定結果を、Figure 6 には IR スペクトルを示す。エポキシ樹脂単独の場合、発熱ピークが認められず 200°C 加熱後も液状であり熱による開環重合は起こらなかった。一方、TT を加えたエポキシ樹脂は約 100°C 付近から発熱し化学反応が起きていることを示している。TT を混練したエポキシ樹脂は加熱前黄白色のスラリー状であったが加熱後は硬化して黄色透明固

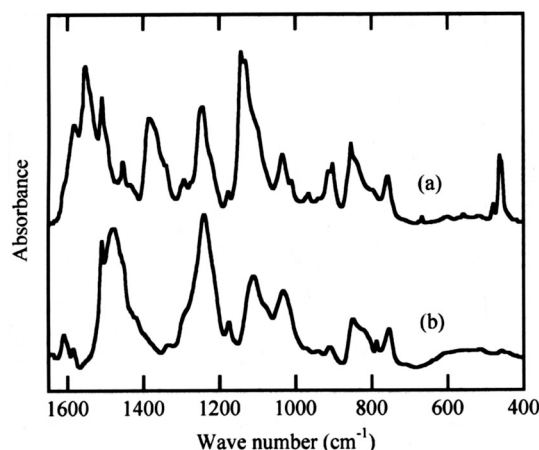


Figure 6. FT-IR spectra of mixture of epoxy resin and TT: (a) the mixture before heat-treatment and (b) after heat-treatment by means of DSC. DSC measurement conditions: heating rate, 10°C/min.; Ar flow, 30 mL/min.

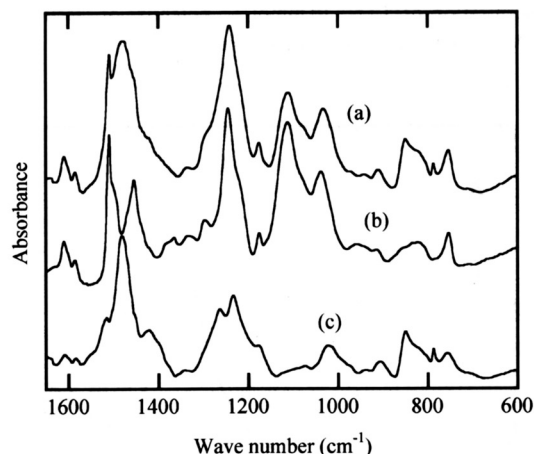


Figure 7. FT-IR spectra of (a) epoxy resin hardened with TT, (b) epoxy resin hardened with amine hardener, and (c) difference spectrum between (a) and (b).

体となった。

IR スペクトルでは 910 cm^{-1} 付近のエポキシ基のピークが小さくなり、また 460 cm^{-1} 付近の TT の -NH 変角振動ピークも小さくなっている。また、Figure 7 には TT で硬化したエポキシ樹脂の IR スペクトルからアミン系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示す。トリチオール型である TTP と同様に $1490, 1260, 840\text{ cm}^{-1}$ 付近にトリアジン環骨格振動および C-S 伸縮振動のピークが認められる。

これらのことは、TT の活性水素によってエポキシ基が開環し重合したこと、また TT はチオール構造となってエポキシ樹脂と結合していることを示す。また、TTP 表面でも同様の反応が起こることを示す。

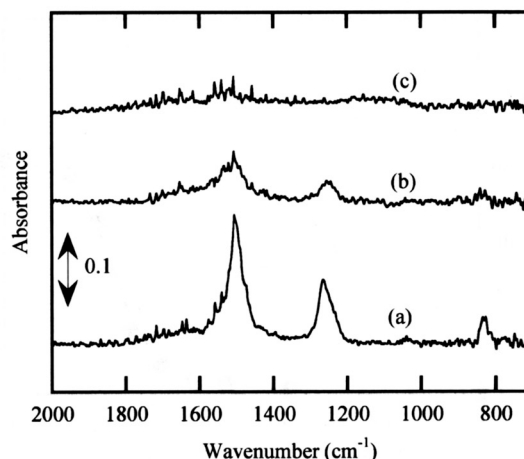


Figure 8. Change of FT-IR spectrum of TTP coating on the nickel sheets by applying the amine hardener to the TTP coating and heat treatment. (a) TTP coating on nickel sheet, (b) The TTP coating washed with methanol after leaving at room temperature for 72 hours, (c) The TTP coating washed with methanol after heat treatment at 80°C for 2 hours. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; treatment time, 10 min.

3.3 TTP 被膜とアミン系硬化剤の反応

TTP 被膜がアミン化合物やナイロン樹脂の末端アミノ基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筆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も同様に 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 Figure 8 に示す。硬化剤を塗布したニッケルシートは室温で 72 時間放置すると TTP に由来するピークの強度が小さくなり、 80°C で 2 時間加熱した場合はまったくピークがなくなっている。筆者らは、化学的酸化重合 TTP に *n*-オクチルアミンを加えると発熱して激しく反応し、6-*n*-オクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (NOTD) や 4,6-ジ-*n*-オクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-チオール、NOTD のジスルフィド結合ポリマーを与えることを報告している。

これらのことから、アミン硬化剤を塗布し加熱した TTP 皮膜は Figure 9 に示すようにアミノ基の求核的置換反応によって三次元結合が切断され、可溶性のトリアジン化合物となり洗浄時にメタノール中に溶解したと考えられる。

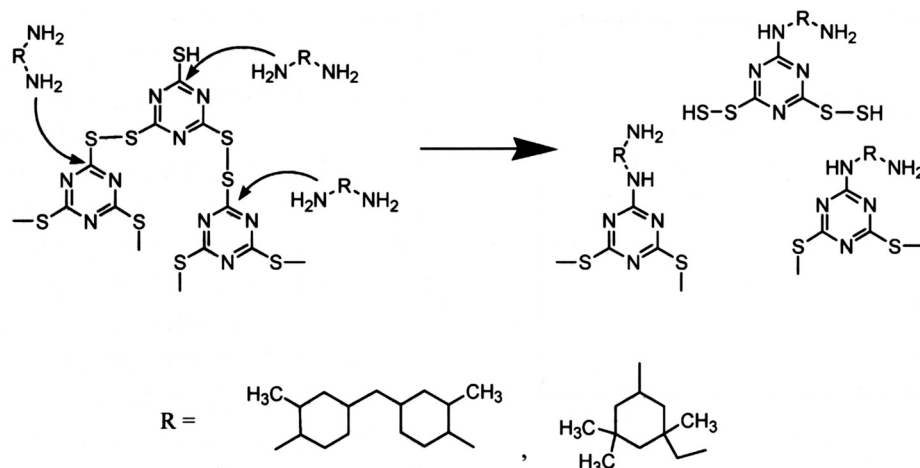


Figure 9. Decomposition of TTP by amine hardener.

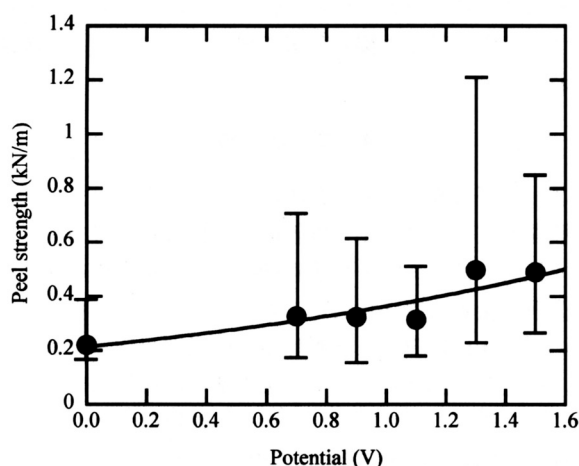


Figure 10. Relation between peel strength of adhesion test specimens and potential of electropolymerization. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; electrolysis time, 10 min.

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

Figure 10 に電解重合電位とはく離強度の関係を示す。平均値でみると電解処理していないニッケルシートが約 0.2 kN/m のはく離強度であるのに対し、電位 1.5 V で電解重合処理したニッケルシートでは 0.5 kN/m 近いはく離強度を示しており、電解電位とともに高くなる傾向が認められる。しかし、バラツキが大きく電解処理していないニッケルシートと同程度の強度のものもある。

はく離試験後のニッケルシート表面の FT-IR スペクトルには、強度が低いものの 1480 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 830 cm^{-1} にピークが認められ、TTP が残っていることが確認された。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。またはく離試験後のエポキシ接着剤破断面の ESCA 分析では S(硫黄)のピークが

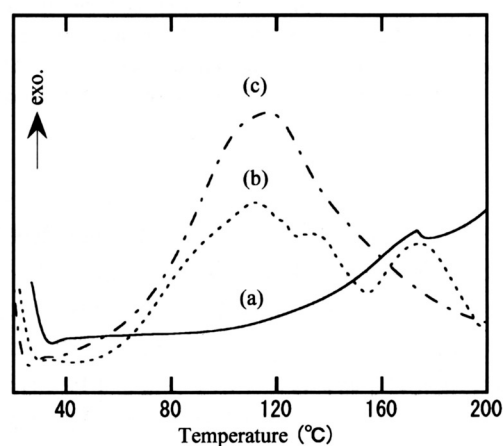


Figure 11. DSC curves of mixtures of (a) TTP and epoxy resin, (b) TTP and the amine hardener, and (c) epoxy resin and amine hardener.

確認された。

これらのことは、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。

前節で示したように、エポキシ樹脂は TTP 被膜と化学結合を形成し、アミン硬化剤は被膜の三次元結合を切断すると考えられる。アミン硬化剤を混合したエポキシ樹脂を塗布した場合には、TTP に対してこれらの競合反応となる。

そこで、化学的酸化重合により作製した TTP にエポキシ樹脂あるいはアミン系硬化剤を混合し、DSC 測定を行い反応のしやすさを比較した。Figure 11 にその結果を示す。アミン硬化剤と TTP の混合物はエポキシ樹脂とアミン硬化剤の硬化反応と同様に 50°C 付近から発熱し反応が始まる。これに対して、エポキシ樹脂と TTP の混合物は、TT を混合した場合と同様に 100°C 付近から発熱反応が認められる。

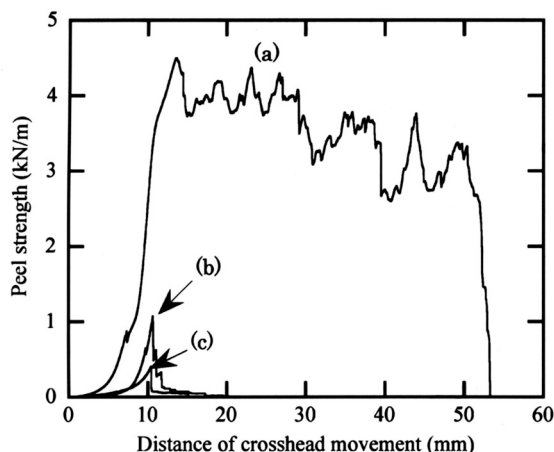


Figure 12. Peel strength of adhesion test specimens made by adhering of nickel sheets and polyester clothes with epoxy resin. (a) In case of using nickel sheet which was coated with TTP; epoxy resin was applied on the TTP and then this sheet was heat-treated at 120°C for 2 hours. (b) In case of using nickel sheet coated with TTP without epoxy resin and heat-treatment. (c) In case of using nickel sheet without TTP and other treatment.

このことは、TTP 被膜上でのエポキシ接着剤硬化反応では、エポキシ基と TTP の反応より先にアミン硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化反応と TTP 被膜への置換反応がほぼ併行して起こることを示す。そして、エポキシ樹脂の硬化終了時には、エポキシ基と TTP の化学結合が少なく、逆にアミン硬化剤によって TTP 被膜の三次元結合が切断され被膜内に結合力の弱い層が形成されることが考えられる。

このため、TTP 被膜を形成したニッケルにアミン系硬化剤を混合したエポキシ接着剤を直接塗布し硬化した場合には、TTP 被膜内で破壊が起こり必ずしも接着強度が向上しないと考える。

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先に塗布し加熱反応させ TTP 被膜に結合したエポキシ樹脂の薄層を形成し、接着剤のアミン硬化剤から TTP 被膜を保護する方法を検討した。

TTP 被膜形成ニッケルシートにアセトンで 10 wt% に希釈したエポキシ樹脂を塗布し 120°C で 2 時間加熱処理（一次加熱処理）後、硬化剤を混合したエポキシ接着剤でポリエステル布を接着し加熱硬化して試験片を作製した。Figure 12 にこの試験片と、ニッケルシートおよび TTP 皮膜形成ニッケルシートに直接エポキシ接着剤

でポリエステル布を接着した試験片のはく離試験結果を示す。エポキシ樹脂を塗布し一次加熱処理したニッケルシートは、TTP 被膜に直接エポキシ接着剤を塗布したニッケルシートに比べ 4 倍の、TTP 被膜のないニッケルシートに比べると 10 倍近い 4 kN/m 以上のはく離強度を示した。また、TTP 被膜あるいはニッケルシートに直接エポキシ接着剤を塗布した試験片では、荷重負荷直後に最大強度を示した後一気に全面のはく離した。これはエポキシ接着剤の剛性が高く、またニッケルと TTP 皮膜の結合あるいは TTP 被膜とエポキシ樹脂との結合さらには TTP 皮膜自体の結合が弱い場合におこるはく離現象である。これに対して、エポキシ樹脂を塗布し一次加熱処理した試験片では、高い強度を維持したまま徐々に破壊していくことがわかる。このことは、ニッケルと TTP 被膜、TTP 被膜とエポキシ樹脂および TTP 皮膜自体の結合が強く接着が強じんになっていることを示す。実際、破断は接着剤層で起こっていることが確認された。

4 ま と め

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ことがわかった。エポキシ樹脂のみを先に被膜上に塗布し 100°C 以上で加熱処理した後、硬化剤を加えたエポキシ接着剤を塗布し加熱硬化することにより、トリアジンチオール被膜がないニッケルに比べ 10 倍以上の接着強度が得られた。

文 献

- 1) 松下電器産業(株), 特開 2004-87890 (2004).
- 2) 松下電器産業(株), 特開 2004-266189 (2004).
- 3) 中村儀郎, 森 邦夫, 田村浩作, 日本接着学会誌, **17**, 308 (1981).
- 4) 森 邦夫, 中村儀郎, 志田 満, 西脇 功, 日本ゴム協会誌, **57**, 376 (1984).
- 5) 山辺秀敏, 平原英俊, 森 邦夫, 色材, **68**, 404 (1995).
- 6) 平原英俊, 大石好行, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, **66**, 552 (1993).
- 7) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 斎 聖一, 森 邦夫, 高分子論文集, **55**, 470 (1998).
- 8) 斎 聖一, 小林伊智郎, 駒月正人, 佐々木英幸, プラスチック成形加工学会誌, **16**, 506 (2004).
- 9) J. C. Chudy and A. W. Dalziel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2459 (1975).
- 10) N. Bhawe and R. B. Kharat, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 414 (1975).

Improvement of Adhesion Strength of Epoxy Adhesives to Nickel Sheets by Treatment of the Nickel Sheets with Triazine Thiols

Hideyuki SASAKI^{*1}, Wataru DAIDO^{*2}, and Kunio MORI^{*3}

^{*1}*Department of Material Engineering, Iwate Industrial Research Institute (Iiokashinden, Morioka 020-0852, Japan)*

^{*2}*Iwate Industry Promotion Center (Iiokashinden, Morioka 020-0852, Japan)*

^{*3}*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University (Ueda, Morioka 020-8551, Japan)*

Methods to improve adhesion strength of amine hardening-type epoxy adhesives to nickel sheets were investigated. For this investigation, triazine trithiol polymer (TTP) was formed on the surfaces of the nickel sheets by electropolymerization of 6-sodium mercaptide-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (TTN) in aqueous solution. The nickel sheets were adhered to polyester clothes with the amine hardening-type epoxy adhesives, and the peel strength was measured. The average value of the peel strength showed the tendency to increase with electrolysis potential, and was 0.5 kN/m, twice the value for the nickel sheets without TTP, in 1.5 V field. However, the peel strength had variation and also some samples whose peel strength did not improve. When the reactivity of TTP with amine hardener and epoxy resin was examined, it was apparent that the amino group of the hardener decomposed TTP, but the epoxy group formed chemical bonding with TTP. Only the epoxy resin of the adhesives was thus applied to the nickel sheet with TTP coating and was heat-treated before applying the epoxy adhesives. The result of this attempt showed that the peel strength of adhesion of nickel sheet and polyester cloth was improved to 4.5 kN/m, a value 10 times that of the nickel sheets without TTP.

KEY WORDS Triazine Thiols / Adhesion / Epoxy Resin / Nickel / Electropolymerization /

(Received August 5, 2005; Accepted October 27, 2005)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 63(2), 113—119 (2006)]