

[研究報告]

トリアジンチオール処理ステンレス板とナイロン樹脂の射出成形による接着*

佐々木英幸**、小林伊智郎***

電解重合法を用いてステンレス板上にトリアジンチオール化合物ポリマー(TTP)の皮膜を形成し、ステンレス板とナイロン樹脂を射出成形で直接接着する方法について検討した。TTPは、電解重合条件により数Å～数100Åの皮膜を形成するが、約200Å以上でステンレス板とナイロン樹脂を強固に接着し、6MPa以上の引張せん断強度を与えた。接着の機構は、TTPのトリアジン環とナイロン分子鎖末端アミノ基と間の化学結合の形成であると考えられる。

キーワード：トリアジンチオール、射出成形、接着、電解重合

Adhesion of Nylon Resin of Stainless Steel Sheet Treated with Triazine Thiols by Injection Molding

SASAKI Hideyuki, KOBAYASHI Ichirou

A method to adhere nylon resin to stainless steel sheet by injection molding was investigated. For this investigation of adhesion, triazine thiol polymer(TTP) coating was made on the surface of stainless steel sheet by electropolymerization of 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium salt. Nylon resin showed good adhesion to stainless steel sheet with TTP coating. In the case of thickness of TTP coating above 200 Å, adhesive strength exceeded 6MPa in a shearing test. The mechanism of adhesion is believed to be the formation of chemical bonding between triazine ring in the TTP and terminal amino-group in the nylon resin.

key words : triazine thiol, injection molding, adhesion, electropolymerization

1 緒 言

金属とプラスチックの射出成形による接着技術が、自動車の防震部品や電気電子製品の封止部品の製造方法として求められている。異種材料の接着方法としては一般に接着剤が用いられるが、射出成形では接着剤の金型汚損や作業性などに配慮する必要がある。

著者らは、接着剤を用いない新しい方法として、トリアジンチオール化合物水溶液で処理した黄銅板、リン青銅板、ニッケルメッキ板がABS樹脂、ナイロン樹脂と射出成形で直接接着できることを報告してきた¹⁻⁷⁾。この接着は、水溶液浸せきにより金属板上に形成されたトリ

アジンチオール金属塩皮膜と樹脂官能基との間の化学結合によるもので、金属板上に形成された皮膜には粘性が無く金型汚損の心配がない。皮膜は、金属が電子を放出しトリアジンチオールと塩を形成する酸化と、溶存酸素が電子を受け取りヒドロキシオンとなる還元⁷⁾の電気化学反応によって形成される⁷⁾。この接着技術を、ステンレスに応用することは工業的に重要である。しかし、ステンレスでは、その表面が耐食性の高い酸化皮膜で覆われており、浸せき処理では電気化学反応が起こればトリアジンチオール金属塩皮膜を形成しないことをこれまでの検討で確認している。

* 金属とプラスチックの一体成形技術に関する研究(第6報)

** 化学部

*** (有) トーノ精密

本研究では、電解重合法を用いてステンレス板上にトリアジンチオールポリマー皮膜を形成し、ナイロン樹脂と射出成形で直接接着する方法について検討した。

2 実験方法

2-1 供試材料

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-トリチオールモノナトリウム塩(TTN)をメタノールで精製して用いた。ナイロン樹脂は、宇部興産(株)製の6-ナイロン樹脂1022Bを、ステンレス板(60×60×1mm)は市販のSUS304をアセトンで脱脂して用いた。その他試薬は市販の特級品を用いた。

2-2 電解重合処理

ステンレス板の電解重合処理は、三電極方式のポテンシostatを用い、所定濃度のTTN水溶液の入った電解槽にステンレス板を作用極(陽極)、白金板を対極(陰極)とし、また、電解槽と参照槽を塩橋で接続して参照極には飽和カロメル電極を用い、所定電位を所定時間印荷した。処理面積は片面で約60×20mmとした。電解重合処理したステンレス板は、蒸留水、メタノールで洗浄し、60℃温風で乾燥し試験片とした。

2-3 接着試験片の成形と接着強度の測定

電解重合処理した試験片を金型内に挿入し、シリンダ温度245℃、射出圧力100MPa、射出率30cm³/s、金型温度100℃の条件で前報¹⁾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¹⁾²⁾と同様に行い、このときの最大せん断荷重を処理面積で割って接着強度を求めた。

2-4 電解重合処理ステンレス板の表面分析

電解重合処理したステンレス板の表面は、FT-IR及びESCAで分析し、重合皮膜の厚さは、エリプソメーターで測定した。

3 結果と考察

3-1 ステンレス板上へのトリアジンチオール皮膜の形成

チオール基を有するメルカプタンやチオラートアニオンは、電気分解(電解)により陽極上で酸化され電子を放出しチルラジカルとなりこれがカップリング開始剤となって二分子がジスルフィド(-S-S-)結合することが知られている³⁾。チオール基を2個有するチオラートアニオンであるTTNは、3個の反応点を持っていることから

陽極上で酸化され他の分子と逐次ラジカルカップリングによりジスルフィド結合を次々と形成し高分子化することが予想される。

また、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(TT)は過酸化水素などの酸化剤に容易に酸化されて電解酸化と同様にジスルフィド結合を形成し、溶剤不溶で融点のないの三次元重合体(TTポリマー)を生成することを確認している。

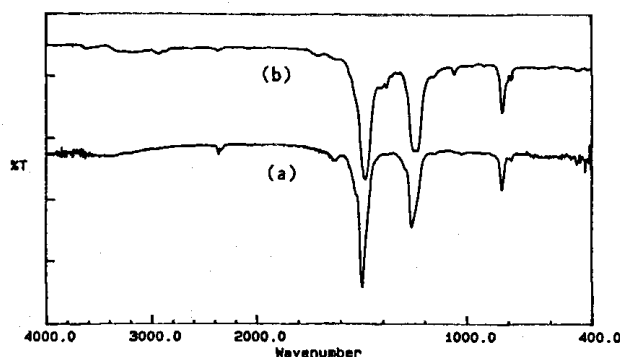


図1 (a)電解重合処理ステンレス板及び(b)メタノール中で過酸化水素により酸化重合したTTのIRスペクトル

図1に、電解重合処理したステンレス板表面及びTTのメタノール溶液に過酸化水素を加えて沈殿生成した重合体のIRスペクトルを示す。この二つのスペクトルはほぼ一致しており、1480cm⁻¹、1240cm⁻¹にトリアジン環骨格振動、830cm⁻¹にC-S伸縮振動と考えられるピークが認められるものの、TTN及びTTのチオール型に特徴的な460cm⁻¹付近のS-H変角振動のピーク、あるいはこれらの互変異性体であるチオン型に特徴的な3200cm⁻¹付近のN-H伸縮振動や1140cm⁻¹付近のC=S伸縮振動のピークは認められない。ステンレス板上の皮膜は溶剤に不溶であり、ESCAスペクトルからはC, S, N, Oの元素のみが確認された。これらのことは、電解によりTTNの全てのチオール基およびチオラートがジスルフィド結合を形成し、ステンレス板上にTTポリマー皮膜が形成していることを示す。

図2に、TTポリマー皮膜厚さと電解電位の関係を示す。電解電位1V以下ではほとんど皮膜が形成されない。1V以上では電位とともに膜厚が増加するが、2V以上ではほぼ200Åで一定となる。直井らは、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの電解重合で、二つの酸化ピークがあり第一酸化電位(0.9V)付近では溶媒に可溶の二量体が生成し、第二酸化電位(1.4V)付近でポリマーが析出することを示している³⁾。TTNの電解においても同様に1V以下では主にメタノール可溶のTT二量体が生成し、1V以上では三次元のTTポリマーが生成すると考えられる。

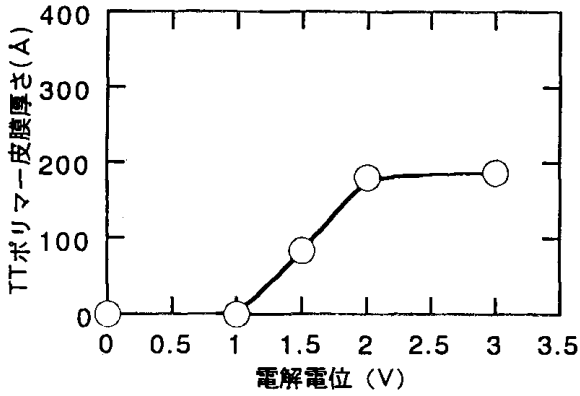


図2 皮膜厚さと電解電位の関係
TTN溶液濃度5mmol/l, 電解処理時間5分

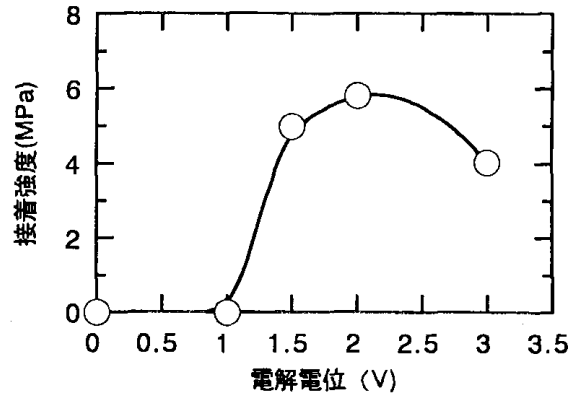


図4 ステンレス板とPA6の接着強度に及ぼす電解電位の影響
TTN溶液濃度5mmol/l, 電解処理時間5分

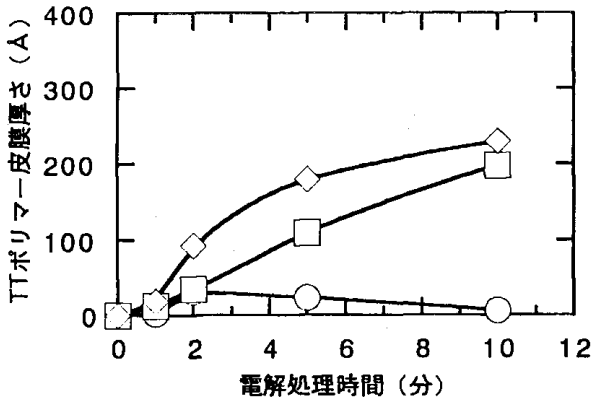


図3 皮膜厚さと電解処理時間の関係
○: TTN溶液濃度1mmol/l, 電解電位2V
△: " 3mmol/l, " 2V
◇: " 5mmol/l, " 2V

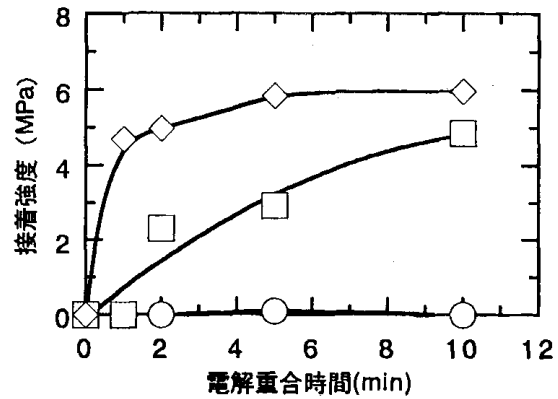


図5 ステンレス板とPA6の接着強度に及ぼす電解重合時間及びTTN水溶液濃度の影響
○: TTN溶液濃度1mmol/l, 電解電位2V
△: " 3mmol/l, " 2V
◇: " 5mmol/l, " 2V

図3に、電解重合処理時間とTTポリマー皮膜厚さの関係を示す。皮膜厚さは、電解処理時間とともに増加し、約200Åとなる。しかしTTN溶液濃度が1mmol/lの場合は、ほとんど皮膜が形成されない。これは、TTN濃度が低く生成したチルラジカルが他の分子と逐次カップリングする前にチルラジカル同士で結合し二量体程度の結合で終わるためと考えられる。

3-2 電解重合処理ステンレス板とナイロン樹脂との接着強度

図4に、電解電位と接着強度の関係を示す。電解電位1V以下では全く接着しない。1.5~2Vでは5MPa以上の強固な接着を示す。しかし、3Vでは接着強度が低下する。3Vでは、陽極であるステンレス板表面近傍で水の加水分解が起こり生成した水素イオンとTTアニオンが結合し、ジスルフィドを形成しない単体のTTが皮膜中に混入するため三次元結合の弱い皮膜となり接着強度が低下するものと考えられる。

図5に、異なる濃度における電解重合時間と接着強度

の関係を示す。接着強度は、TTN溶液濃度に依存し1mmol/lでは電解時間を長くしても接着しないが、TTN溶液濃度5mmol/lでは、1~2分程度の短い電解時間でも約5MPaの接着強度を示し、5分以上ではナイロン樹脂の母材破断に至る6MPa以上の強度が得られる。

これらの結果を、前述した皮膜厚さとの関係から考察すると、およそ200Å以上の皮膜が形成されると強固に接着できるものと考えられる。

3-3 接着の機構

著者らは、前報³⁾でTTN処理したリン青銅板とナイロン樹脂の接着の機構について、ナイロン分子鎖末端のアミノ基とTT-Cu塩の化学反応を示唆した。本報の接着の機構でも、同様にナイロン分子鎖末端のアミノ基あるいはカルボキシル基とTTポリマーとの化学反応が予想される。そこで、本報における接着機構を明らかにする目的で、電解処理したステンレス板を、炭酸ナトリウムを加え中和し80℃に加温したグリシンメチルエステル塩酸塩

の水溶液及び100°Cに加熱したn-ヘキサン酸に1分間浸せきし、TTポリマーとの反応性を検討した。浸せき後ステンレス板は、蒸留水、メタノールおよびアセトンで洗浄し乾燥してIRスペクトルを測定した。

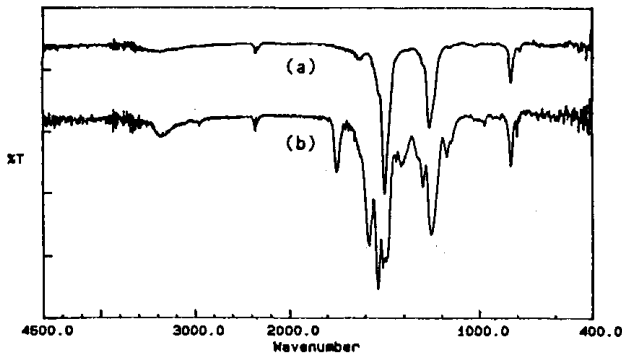


図6 グリシンメチルエステルの水溶液への浸せきによる電解重合処理ステンレス板のIRスペクトルの変化
(a) 浸せき前、(b) 浸せき後

図6に、グリシンメチルエステルの水溶液に浸せきしたステンレス板のIRスペクトルを示す。スペクトルには、 1500cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 、 830cm^{-1} 付近のTT皮膜に帰属されるピークの他に、 3350cm^{-1} 付近にN-H伸縮、 2950cm^{-1} にC-H伸縮、 1750cm^{-1} にC=O伸縮、 1580cm^{-1} にC=N伸縮、 1530cm^{-1} にN-H変角などの振動と考えられるピークが認められる。これは、皮膜中のTTとグリシンメチルエステルが反応し、メチルアセトアミノトリアジンジチオールが生成したことを示す。一方、n-ヘキサン酸に浸せきしたステンレス板では全く変化が認められなかった。

これらのことは、接着の機構がナイロン分子鎖末端のアミノ基とTT皮膜中のトリアジン環との化学結合の形成であることを示唆する。

4 結 論

電解重合でステンレス板にトリアジンチオールポリマー皮膜を形成することにより、射出成形でナイロン樹脂と強固に接着できることを示した。

TTN溶液濃度 5mmol/l 、電解電位 2V 、電解時間5分以上の条件で処理したステンレス板上には約 200\AA 以上のTTポリマー皮膜が形成され、このようなステンレス板では 6MPa 以上のナイロン樹脂での母材破断に至る接着強度が得られた。

本研究の成果により、浸せき処理ではトリアジンチオールの皮膜が形成されない金属についてもナイロン樹脂との接着の可能性が開かれた。

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, (1993)
- 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) 佐々木英幸、小向隆志、小林伊智郎：岩手県工業技術センター研究報告, 2, 63, (1995)
- 8) 直井勝彦、大浦靖：表面技術, 46(12), 1110, (1995)
- 9) K. Naoi, Y. Oura, Y. Iwamizu, N. Oyama: *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3090 (1995)