

トリアジンチオール処理アルミニウム合金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***

電解重合法でトリアジントリチオールポリマー(TTP)皮膜を形成したアルミニウム合金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、電解重合で陽極酸化が起こるアルミニウム上には皮膜形成できないため、置換メッキあるいはアルカリエッチングにより析出したアルミニウム合金板上の銅に皮膜を形成した。置換メッキ後電解重合でTTP皮膜形成したJIS A5052アルミニウム板は、ナイロン樹脂と接着可能となり平均1.8MPaのせん断強度を示した。アルカリエッチング後電解重合したJIS A2017アルミニウム板は約3MPaのナイロンとのせん断接着強度を示した。

キーワード：トリアジンチオール、電解重合、射出成形、接着、ナイロン樹脂、アルミニウム合金

Adhesion of Nylon Resin and Alminum Alloy Sheet Treated with Triazine Thiols by Injection Molding

SASAKI Hideyuki and KOBAYASHI Ichirou

A method to adhere nylon resin to alminum alloy sheet by injection molding was investigated. For this investigation of adhesion, triazine thiol polymer(TTP) coating by electropolymerization of 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium salt was attempted. TTP was not formed on aluminum substrate because of anodic oxidation of aluminum but formed on copper deposited by ionic substitution or separated by alkali etching on aluminum. Nylon resin adhered to JIS A 5052-aluminum alloy plates which was deposited copper and was performed electropolymerization, and showed shearing strength of 1.8MPa on the average. JIS A 2017-aluminum alloy plates which was separated copper and then performed electropolymerization adhered to nylon resin, and showed shearing strength of 3MPa.

key words: triazine thiols, injection molding, adhesion, electropolymerization, nylon, aluminum alloy

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の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の皮膜と樹脂の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特色を持っている。また、このような浸せき処理ではトリアジンチオール化合物皮膜を形成しないステンレス板は、電解重合処理によってその表面にトリアジンチオールポリマー皮膜形成することによりナイロン樹脂と接着できることも報告した⁸⁾。一方、電解コ

* 金属とプラスチックの一体成形技術に関する研究 (第7報)

** 化学部

*** トーノ精密

ンデンサやリードフレームなど電子部品にも多く使用されるアルミニウム合金は、ステンレスと同様に単なる浸せき処理では皮膜形成しないことがわかっている。

本研究では、電解重合法を用いてアルミニウム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用いた。ナイロン樹脂は、宇部興産(株)製の6-ナイロン樹脂1011FB(MW;11,000)を、アルミニウム板は市販のA5052(100×25×2mm)及びA2017(50×20×1mm)を、その他試薬は市販の特級品を用いた。

2.2 電解重合処理

アルミニウム板は、図1に示す2種類の 방법으로前処理し電解重合処理用の試料とした。アルミニウム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水溶液に0.5%亜硝酸ナトリウムを加えた電解液にアルミニウム板を作用極(陽極)、白金板を対極(陰極)として浸せきし、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行った。処理面積は片面で約60×20mmとした。電解重合処理したアルミニウム板は、蒸留水、メタノールで洗浄し、60°C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

電解重合処理したアルミニウム試験片を金型内に挿入し、シリンダ温度245°C、射出圧力100MPa、射出率30cm³/s、金型温度125°C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 電解重合処理アルミニウム板の分析

電解重合処理したアルミニウム板は、赤外線分光光度計(FT-IR)及びX線光電子分光分析装置(XPS)で表面分析を行い、またエネルギー分散型X線分光分析装置付電子顕微鏡(SEM)で表面観察した。

3 結果と考察

3.1 アルミニウム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

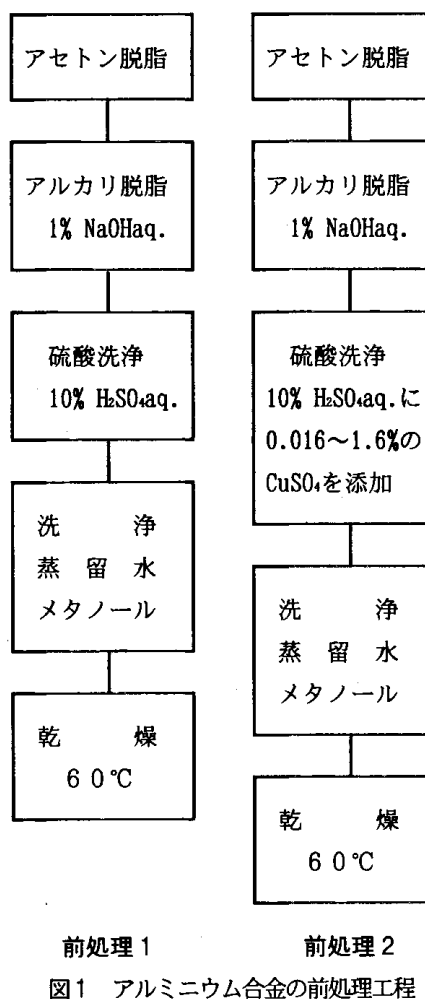


図1 アルミニウム合金の前処理工程

られている⁹⁾。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に接続したステンレス板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(重合)して三次元のトリアジントリチオールポリマー(TTP)皮膜になることは既に報告した⁸⁾。

このTTPはIRスペクトルでトリアジン環骨格振動による1490cm⁻¹及び1240cm⁻¹付近の、またC-S伸縮振動による830cm⁻¹付近の特徴的な吸収ピークを示す。

図2に、方法1及び2の前処理を行ったのち電解重合処理したA5052試験片のIRスペクトルを、また図3には同じ試験片のXPSスペクトルを示す。方法1の前処理を行った試験片は、XPSスペクトルでトリアジンチオール由来するC、N、Sのピークが認められるが、IRスペクトルではTTP皮膜に特徴的なピークが認められない。950cm⁻¹付近のピークはアルミニウムの酸化物を示し、前処理方法1では単分子程度の薄いトリアジンチオール化合物皮膜を形成する可能性があるものの、アルミニウムの陽極酸化が先行して、TTP皮膜形成が進行しないと考

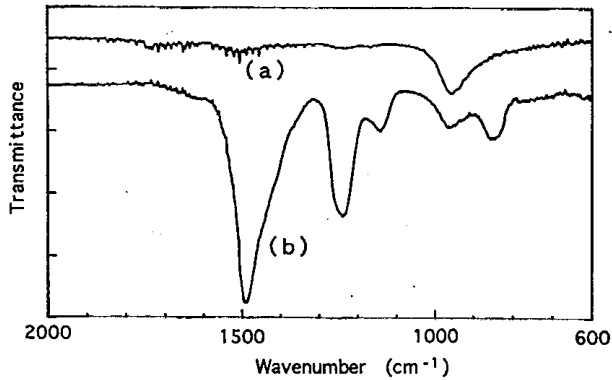


図2 電解重合処理したA5052試験片のFT-IRスペクトル
(a),前処理1;(b),前処理2

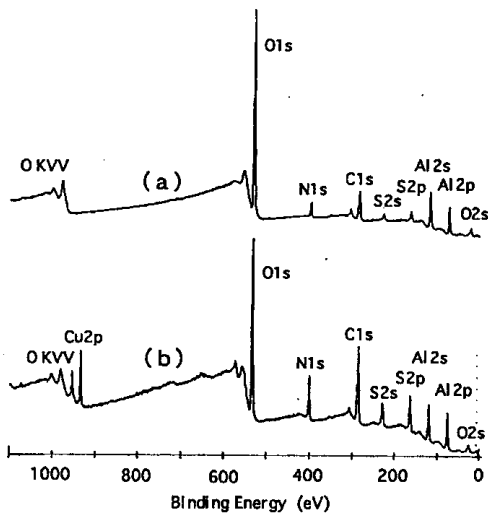


図3 電解重合処理したA5052試験片のXPSスペクトル
(a),前処理1;(b),前処理2

えられる。

前処理2を行った試験片では、IRスペクトルで 1490cm^{-1} 、 1240cm^{-1} 付近にトリアジン環骨格振動、 860cm^{-1} 付近にC-S伸縮振動のピークが認められる。XPSスペクトルではC、N、Sの他にCuのピークも認められアルミニウム表面に銅の存在を示している。これは前処理において銅が置換メッキしたものである。また、C-S伸縮振動のピークがTTPよりも高波数側にあり 1490cm^{-1} のトリアジン環骨格振動のピークも幅が広がっている。このことはTTP皮膜中にトリアジントリチオール銅塩(TT-Cu; 1440cm^{-1} 、 1240cm^{-1} 、 860cm^{-1} に吸収ピーク)が含まれていることを示唆する。

図4には、方法2の前処理を行ったのち電解重合処理した試験片のSEM写真を示す。表面に点在する粒子からは特性X線分析でCuとSが検出され、アルミニウム基材からはSは検出されなかった。このことは、置換メッキ

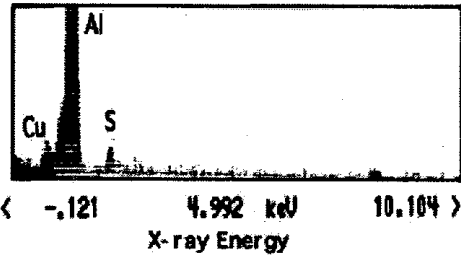
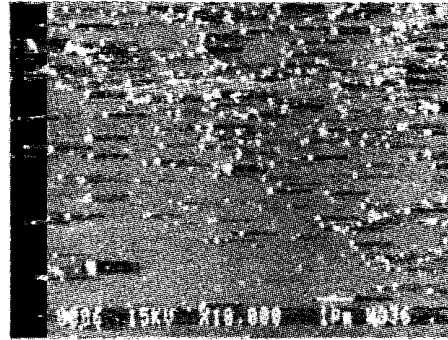


図4 電解重合処理したA5052試験片のSEM写真及び表面粒子の特性X線スペクトル

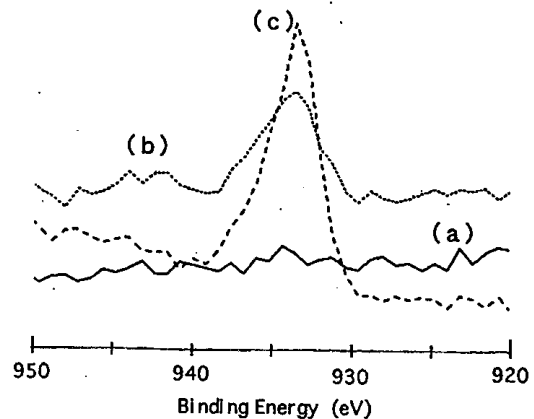


図5 A2017試験片の前処理各工程後のXPS-Cu2p3スペクトル

(a),アセトン脱脂後;(b),アルカリ脱脂後;
(c),硫酸洗浄後

したCuにトリアジンチオール皮膜が形成したことを示す。

図5には、前処理1の各行程におけるA2017アルミニウム板のXPSスペクトルを示す。Cuを4%程度含有するA2017では前処理の各行程を経ることによりその表面にCuが濃縮されることがわかる。

図6には、前処理1を行ったのち電解重合処理したA2017試験片のIRスペクトルを示す。トリアジン環骨格振動、C-S伸縮振動のピークが認められTTP皮膜の形成が確認できる。

図7には、電解重合処理したA2017試験片のSEM写真を

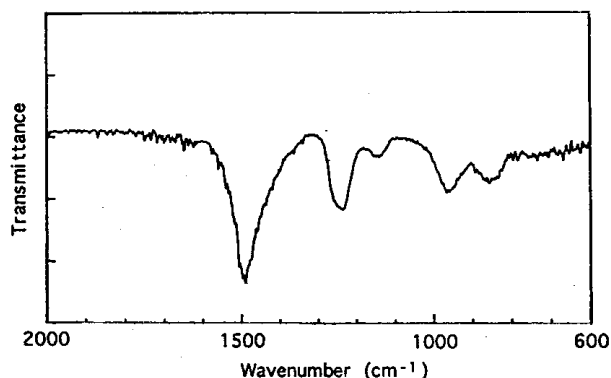


図6 電解重合処理したA2017試験片のIRスペクトル

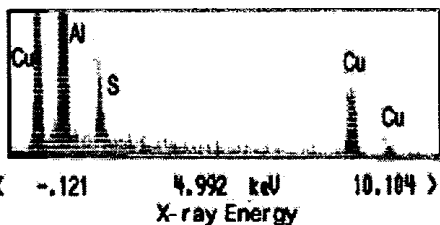


図7 電解重合処理したA2017試験片のSEM写真及び表面粒子の特性X線スペクトル

示す。粒界近傍と思われる中央の白い部分からは特性X線分析でCuとSが検出され、アルミニウム基材からはSは検出されなかった。このことは、粒界付近を中心に濃縮された銅にトリアジンチオール皮膜が形成したことを示す。

以上の結果は、電解重合によりアルミニウム表面では陽極酸化が先行しTTP皮膜が成長せず、陽極酸化しない銅などの金属を核としてTTP皮膜が成長することを示している。

3. 2 電解重合処理アルミニウム板とナイロン樹脂の接着強度

図8に、前処理方法の違いによるA5052試験片とナイロン樹脂の接着強度を示す。IRスペクトルで皮膜形成が確認されなかった方法1で前処理した試験片は、電解重合処理をしない試験片と同じく0.5MPa程度の接着強度で

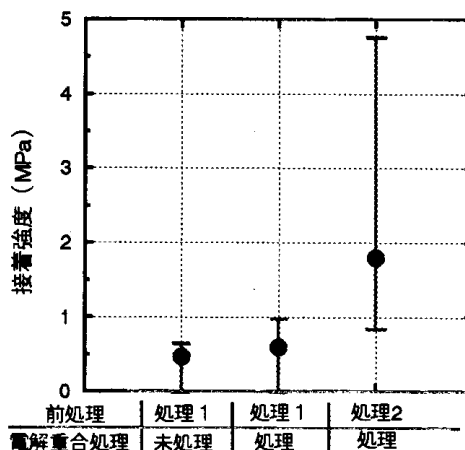


図8 電解重合処理したA5052試験片と6ナイロンの接着強度に及ぼす前処理効果

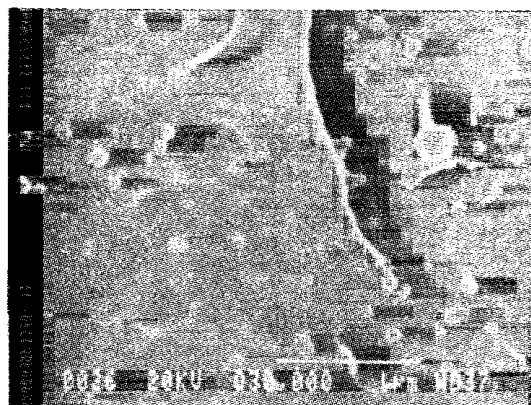


図9 接着面で破断したA5052試験片表面のSEM写真

あった。これに対して、表面にTTP皮膜が確認された方法2で前処理した試験片では、平均約1.8MPa、最大で約4.8MPaの接着強度を示す。図9には接着面で破断したA5052接着試験片の表面のSEM写真を示す。Cu粒子上のTTP皮膜にナイロン樹脂が触手のように延びていることがわかる。接着の機構は、既に報告したようにナイロン分子鎖末端のアミノ基とTTP皮膜との間の化学結合の形成と考えられる⁹⁾が、このSEM写真からもその事実が示唆される。A5052アルミニウム板とナイロン樹脂の接着強度のばらつきは置換メッキしたCuと基材のアルミニウムとの結合力及び置換メッキCu粒子の大きさや分散度合に帰因するものと考えられる。これらの要因は前処理条件によって変化すると考えられるが、現在のところアルカリ脱脂時間や硫酸洗浄時間及び希硫酸中の銅イオン濃度との相関は確認されていない。

図10には、電解重合処理したA2017試験片とナイロン樹脂の接着強度と電解電位及びアルカリ脱脂時間の関係を示す。アルカリ脱脂時間60sでは電解電位とともに接

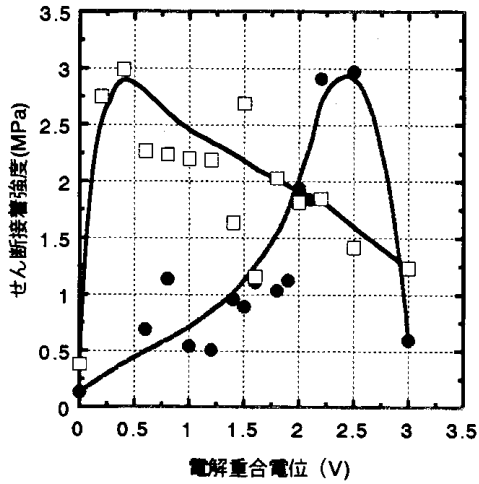


図10 電解重合処理したA2017試験片と6ナイロンの接着強度に及ぼす電解電位及びアルカリ脱脂時間の影響
アルカリ脱脂時間, 60s(●), 120s(□); TTN水溶液濃度, 5×10^{-3} mol/l; 電解重合温度, 30°C; 電解電位, 2V; 電解時間120s.

着強度が増加し、2.2~2.5Vで約3MPaになり3Vでは大きく低下する。一方、脱脂時間120sでは0.5V以下で約3MPaの接着強度を示すが電解電位の増加とともに徐々に低下し2.5V以上では1.5MPa以下となる。図11及び図12にアルカリ脱脂時間毎の電解電位によるIRスペクトルの変化を示す。アルカリ脱脂時間60sでは1.2V以下では十分なTTP皮膜形成ができないことがわかる。これは表面に析出する銅の量が少ないためである。また、電位が高くなると 960cm^{-1} 付近のピーク強度が大きくなることから基材のアルミニウムの陽極酸化も進行することも推測できる。アルカリ脱脂時間を120sとした試験片では0.4Vでも十分にTTP皮膜が形成されていることがわかる。また、電解電位の増加とともにTTP皮膜が成長する様子もうかがえる。しかし、電位が高くなると水の電気分解も起こり、発生した水素が電解液中のTTNと結合して単体のトリアジンチオールを生成しこれがTTP皮膜中に取り込まれ皮膜強度を低下させることが知られている⁹⁾¹⁰⁾。アルカリ脱脂時間を120sとした試験片で電位が高くなるに従い、特に2V以上で接着強度が低下する理由はこのことによると考えられる。アルカリ脱脂時間を60sとした試験片で2.2~2.5Vをピークとする理由は明らかではないが、銅の析出量が少ないために、基材のアルミニウムの酸化が先行し水の電気分解が抑制され単体のトリアジンチオールを含まない強固なTTP皮膜が形成されるためと考えられる。しかし、3Vでは水の分解が起こり皮膜強度が低下する。

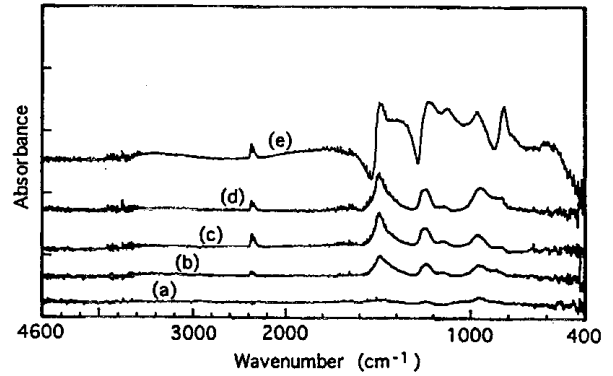


図11 アルカリ脱脂時間を60sとしたA2017試験片の電解電位によるIRスペクトルの変化
電解電位, (a)0.6V; (b)1.2V; (c)1.8V; (d)2.5V; (e)3.0V

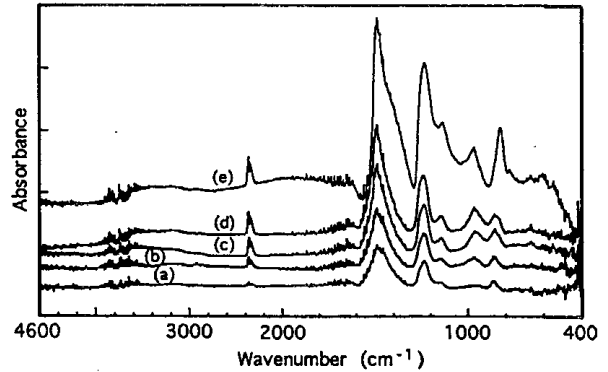


図12 アルカリ脱脂時間を120sとしたA2017試験片の電解電位によるIRスペクトルの変化
電解電位, (a)0.6V; (b)1.2V; (c)1.8V; (d)2.5V; (e)3.0V

4 結 論

電解重合でアルミニウム合金板にTTP皮膜を形成し、射出成形でナイロン樹脂と直接接着する方法について検討した。アルミニウムは電解重合で陽極酸化が先行しTTP皮膜が成長しないが、表面に陽極酸化されない銅が存在するとそれが核となりTTP皮膜が形成される。A5052アルミニウム板は銅イオンによる置換メッキによってTTP皮膜を形成し、ナイロン樹脂と接着して平均で1.8MPa、最大4.8MPaのせん断強度を示す。銅を4%程度含有するA2017アルミニウム板はアルカリ脱脂、硫酸洗浄の前処理により粒界近傍に銅が濃縮しTTP皮膜形成が可能となる。銅の濃縮量はアルカリ脱脂時間に依存し、またTTP皮膜形成のための電解重合条件に影響を及ぼすと考えられる。ナイロン樹脂とのせん断接着強度は、アルカリ脱脂時間60sとしたA2017アルミニウム板では電解電位2.2~2.5Vで、同じく120sでは0.2~0.4Vで3MPaとなる。

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) 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, 3, 93, (1996)
- 10) 森邦夫: 技術開発事業報告書、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, (財)岩手県高度技術振興協会(1991), pp.56~59