

トリアジンチオール処理リン青銅板とポリブチレン テレフタレート樹脂の射出成形による直接接着*

佐々木英幸**、小林伊智郎***、於本立也***

リン青銅板を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)水溶液で処理し、ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂と射出成形で直接接着する方法について検討した。接着に適正な処理条件はTTN濃度0.5~1 mmol/l、浸せき時間10~120秒であった。この条件で処理したリン青銅板はPBT樹脂と強固に接着し、8MPa以上のせん断接着強度を示した。この接着機構はFT-IRおよびXPS分析の結果、PBT樹脂エステル基の皮膜への化学吸着であると考えられた。

キーワード：トリアジンチオール、射出成形、接着、PBT樹脂、リン青銅

Adhesion of PBT Resin and Phosphor Bronze Plates Treated with Triazine Thiols by Injection Molding

SASAKI Hideyuki, KOBAYASHI Ichirou and OMOTO Tatsuya

A method to adhere PBT resin to phosphor bronze (PB) plates in a mold by injection molding was investigated. For this investigation of adhesion, PB plates treated with 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium salt (TTN) aqueous solution were inserted in a mold and then PBT resin was injected. PBT resin showed good adhesion to the PB plates treated with TTN. The optimum conditions of TTN treatment are in the range of 0.5-1 mmol/l of TTN concentration and in the range of 10-120 sec. of immersion time in TTN solution. Under the optimum conditions, the adhesive strength exceed 8 MPa in a shearing test. The mechanism of adhesion is believed to be chemisorption of ester group in PBT resin to surface of PB plates treated with TTN.

key words: triazine thiol, injection molding, adhesion, PBT resin, phosphor bronze

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、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)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。この接着技術をより多くの樹脂に応用展開することは工業的に重要である。

本研究では、電子部品材料によく使われるポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)とトリアジンチオール処理リン青銅板の射出成形による直接接着について検討し、その接着機構を考察した。

* 金属とプラスチックの一体成形技術に関する研究(第8報)

** 化学部

*** (有)トーノ精密

2 実験方法

2.1 供試材料

TTNは、三協化成(株)製のサンチオールN1をメタノールで精製し用いた。ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂は、ポリプラスチックス(株)製のジュラネックス-3300(ガラス繊維30%含有)を、リン青銅板は市販のJIS C 5191(100×25×2mm)を、その他試薬は市販の特級品を用いた。

2.2 リン青銅板のTTN処理

リン青銅板は、アセトン脱脂、10%希硫酸浸せき後、所定濃度の50℃TTN水溶液に所定時間浸せきし、蒸留水、メタノールで洗浄し、60℃温風で乾燥した。(以下このリン青銅板を処理試験片と記す)

2.3 接着試験片の作成と接着強度の測定

接着試験片は処理試験片を金型内に挿入し、シリンダ温度を260℃とし所定の圧力、射出率、金型温度条件でPBT樹脂を射出成形し、JIS K 6850に準じた形状に作成した。接着強度はこの接着試験片の最大引張せん断荷重から算出した。

2.4 処理試験片の分析

処理試験片は、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、また原子間力顕微鏡(AFM)で表面観察した。処理試験片上のトリアジンチオール金属塩皮膜厚さはエリブソメーターで、また皮膜中のSK α X線強度は蛍光X線分析装置で測定した。

3 結果と考察

3.1 処理試験片とPBT樹脂の接着強度

図1にTTN水溶液濃度とせん断接着強度の関係を示す。せん断強度はTTN濃度とともに高くなり0.5mmol/lで7MPa、0.8~1mmol/lでは8MPa以上を示すが、2mmol/l以上では全く接着しない。図2には浸せき時間とせん断接着強度の関係を示す。せん断強度は浸せき時間30秒で約11MPaを示すが、浸せき時間が長くなると徐々に低下し300秒以上では2MPa以下になる。接着に適正なTTN処理条件は、濃度0.5~1mmol/l、浸せき時間10~120秒と考えられる。

3.2 接着機構

処理試験片上にトリアジンチオール銅塩(TT-Cu)皮膜が形成されることは既に報告した¹⁻⁷⁾。前報では、この処理試験片とナイロン樹脂及びABS樹脂との接着機構がTT-Cu皮膜と樹脂官能基間の化学結合の形成であることを示した。本報の接着機構を解明するために、PBT樹脂の低分子モデル化合物としてテレフタル酸ジエチル(DETP)を用い、処理試験片を浸せきしTT-Cu皮膜との相互作用

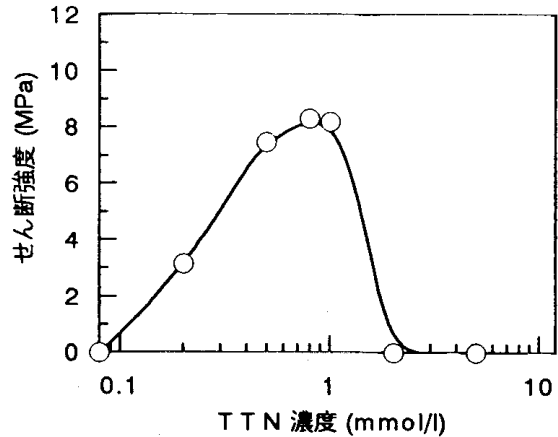


図1 TTN濃度とせん断接着強度の関係
TTN水溶液温度, 50℃; 浸せき処理時間, 10秒
射出成形シリンダ温度, 260℃; 金型温度100℃
射出圧力, 80MPa; 射出率30cm³/s

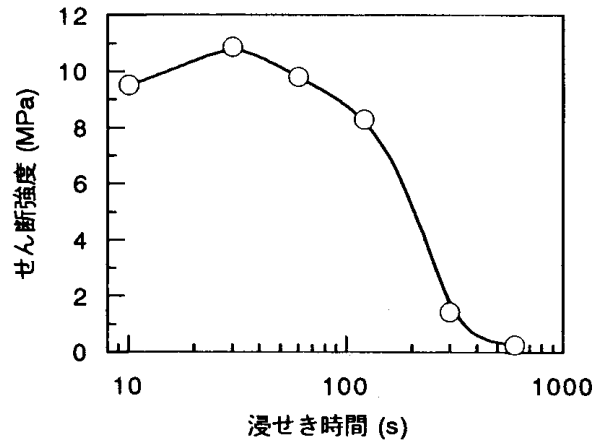


図2 浸せき処理時間とせん断接着強度の関係
TTN水溶液温度, 50℃; TTN濃度, 0.8mmol/l
射出成形シリンダ温度, 260℃; 金型温度100℃
射出圧力, 80MPa; 射出率30cm³/s

を検討した。処理試験片は150℃に加温したDETPに1分間浸せき後、アセトン超音波洗浄を行い乾燥した。

図3には接着適正条件である濃度0.8mmol/lで10秒間浸せきの処理試験片のDETP浸せきによるFT-IRスペクトル変化を示す。1730cm⁻¹付近にC=O伸縮、1280cm⁻¹にC-O-C伸縮振動と考えられるピークが認められ、アセトン洗浄後もDETPが処理試験片表面に存在していることがわかる。また、ピーク強度の低下と1590cm⁻¹、1510cm⁻¹および640cm⁻¹付近に新たなピークの出現が認められ、皮膜構造が変化していることが予想される。1590cm⁻¹のピークは、後述するようにXPS分析で-C(=O)-O(エステル基あるいはカルボキシル基)の存在が確認されたことからカルボキシレ

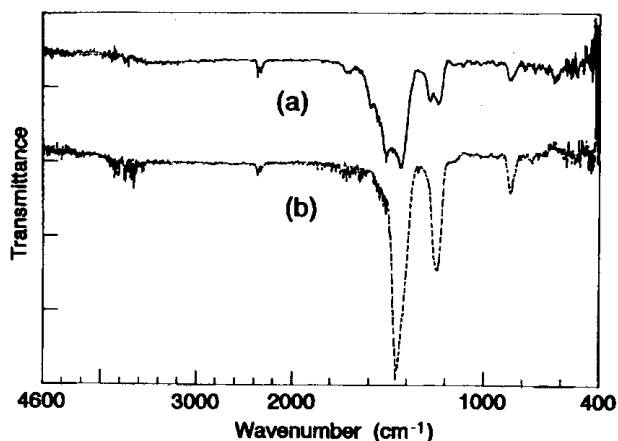


図3 処理試験片のDETP浸せきによるIRスペクトル変化 (a), 150°CDETP浸せき後; (b), 浸せき前
TTN処理条件; 0.8mmol/l, 50°C, 10秒

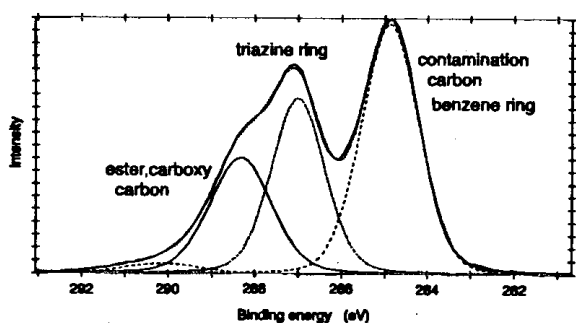


図4 DETPに浸せきした処理試験片のC1sXPSスペクトル
TTN処理条件; 0.8mmol/l, 50°C, 10秒
DETP処理; 150°C, 1分

ートイオンの変角振動を示すと考える。640 cm^{-1} のピークは Cu_2O を示し、これはリン青銅板内部から拡散してきたCuが酸化され生成したと考えられる。1510 cm^{-1} ピークはトリアジン環骨格振動と考えられ、DETP浸せきによってTT-Cuが別のトリアジン化合物に変化した可能性があり現在検討中である。ピーク強度の低下は Cu_2O による皮膜の赤外線反射率変化とTT-Cu減少のためと考えられる。接着適正条件よりも高い濃度および長い浸せき時間の処理試験片では、DETP浸せき後のFT-IRスペクトルで1730 cm^{-1} のピークは認められたが他のピークの存在は確認されなかった。

図4には濃度0.8mmol/lで10秒間浸せきの処理試験片をDETPに浸せきした後のC1sXPSスペクトルを示す。スペクトルは284.8、286.9、288.3eVにピーク分離され、それぞれ表面汚染及びベンゼン環、トリアジン環さらにカルボキシル基あるいはエステル基の炭素に帰属される。

表1にはDETP浸せき前後のTT-Cu皮膜を構成する各元

表1 TT-Cu皮膜構成元素の内殻電子結合エネルギー

元素	結合エネルギー(eV)	
	DETP浸せき前	DETP浸せき後
C1s	287.4	287.1
N1s	399.5	399.1
S2p	163.1	162.8
Cu2p	933.4	933.0

TTN処理条件; 温度50°C、濃度0.8mmol/l、浸せき時間10秒

素から放出された光電子の結合エネルギーを示す。どの元素においてもDETP浸せき後には結合エネルギーが低下していることがわかる。このことはDETP浸せきによりTT-Cu皮膜の電子密度が高くなったことを示し、DETPからTT-Cuへの電子移動が起こったことを示唆する。

これらのことから、PBT樹脂は分子中エステル基の酸素孤立電子対が皮膜に電荷移動するか、あるいはエステル基が解離しカルボキシレートとなって皮膜に化学吸着し接着すると考えられる。このような化学吸着はTTN処理条件に関係なくTT-Cu皮膜表面でも起こると考えられる。実際、適正条件を越えた処理試験片でもFT-IRスペクトルで1730 cm^{-1} のピークがわずかではあるが認められることから、DETPの吸着が起こっていると考えられる。しかし、適正条件をこえた処理試験片では高い接着強度が得られなかった。この原因は皮膜構造による吸着力の違いに帰因すると考えられる。

図5には、異なる処理条件で形成したTT-Cu皮膜のAFM観察結果を示す。濃度0.8mmol/lで10秒間浸せきした処理試験片では、襞のある島状形態の皮膜が形成されている。一方0.8mmol/lで300秒浸せきおよび5mmol/lで10秒間浸せきした処理試験片では粒子が凝集したような表面形態であり処理条件によって皮膜構造が異なることが推測される。

図6にはTT-Cu皮膜厚さと皮膜中の $\text{SK}\alpha$ X線強度の関係を示す。TTN濃度5mmol/lの場合の処理試験片は同じ膜厚でも0.8mmol/lの場合よりもX線強度が高いことから、皮膜密度が高いことが予想される。また、適正条件の処理試験片は、大気中の炭酸ガスをカルボキシレートイオンとして吸着することがFT-IRスペクトルで確認された。また、炭酸ガスを吸着したTT-Cu皮膜のXPS深さ方向分析では皮膜内に酸素が拡散していることを確認した。このことは、炭酸ガスが皮膜内に拡散したことを示すもので、適正条件で形成されたTT-Cu皮膜の特異な内部吸着能力

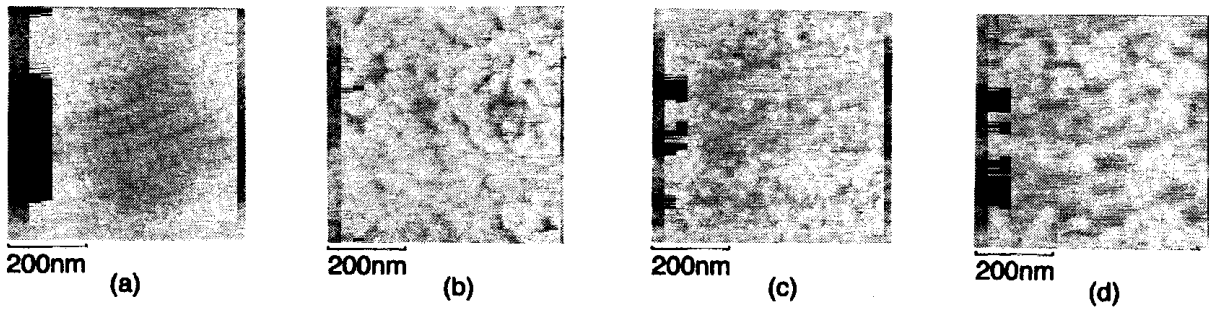


図5 処理試験片のAZM観察像

(a),未処理リン青銅板 ; (b),0.8mmol/l,10秒 ; (c),0.8mmol/l,300秒 ; (d),5mmol/l,10秒

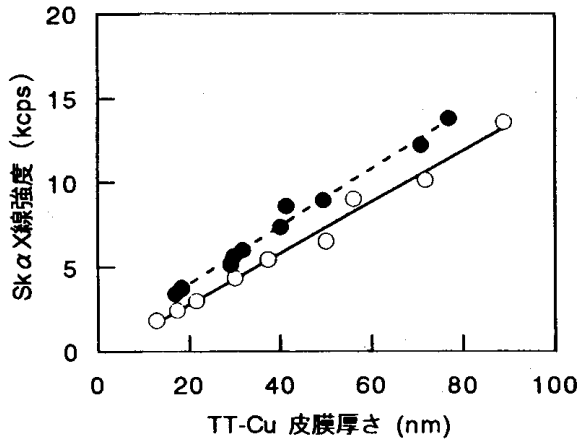


図6 TT-Cu皮膜厚さとSKα X線強度の関係

TTN処理条件 : ○;0.8mmol/l,50°C,10~600s
●;5mmol/l,50°C,10~600s

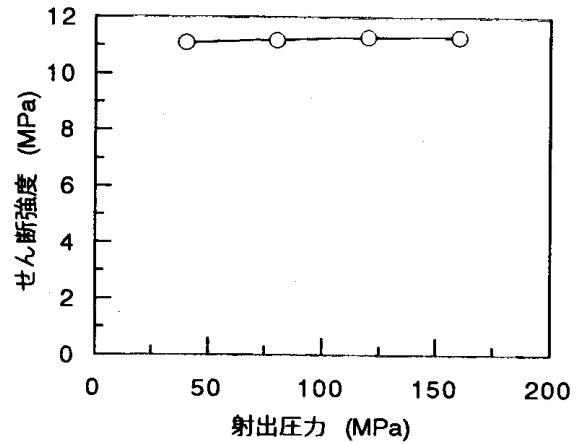


図8 射出圧力とせん断接着強度の関係

TTN処理条件 ; 0.8mmol/l,50°C,30秒
射出成形シリンダ温度,260°C ; 金型温度,120°C ;
射出率,30cm³/s

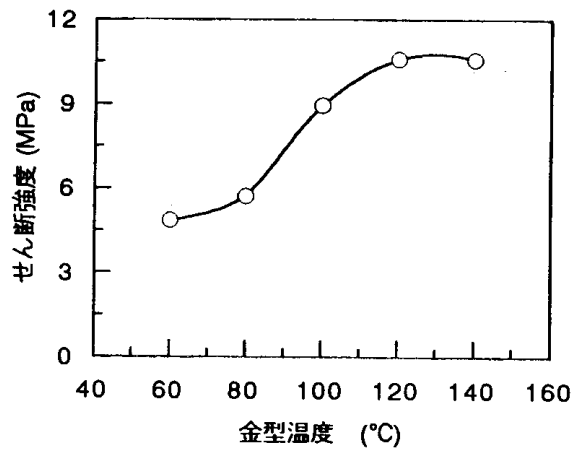


図7 金型温度とせん断接着強度の関係

TTN処理条件 ; 0.8mmol/l,50°C,10秒
射出成形シリンダ温度,260°C ; 射出圧力,
80MPa ; 射出率30cm³/s

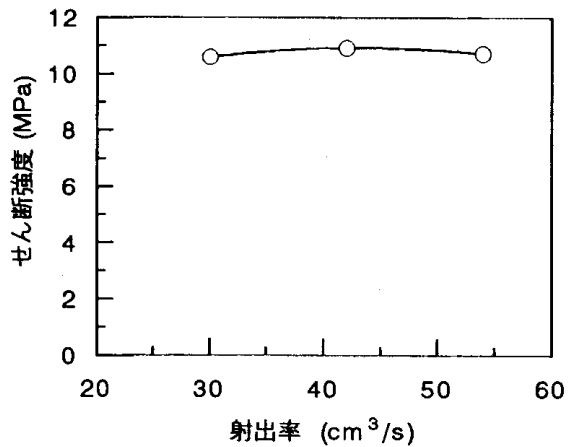


図9 射出率とせん断接着強度の関係

TTN処理条件 ; 0.8mmol/l,50°C,30秒
射出成形シリンダ温度,260°C ; 金型温度,120°C ;
射出圧力,80MPa

を窺わせる。しかし、適正条件を越えた処理試験片ではカルボキシレートイオンの吸着も酸素の拡散も認められなかった。このようなことから、適正条件で形成された

皮膜は内部までPBT分子鎖を吸着し強固に接着するが、皮膜密度が高くなると吸着力が低下し接着しなくなると考えられる。

3. 3 接着強度に及ぼす成形条件の影響

図7には金型温度とせん断接着強度の関係を示す。

せん断強度は金型温度とともに高くなり、120°C以上ではほぼ一定となる。化学吸着は温度が高いほど進むことから、金型温度が高く樹脂の冷却固化するまでの時間が長いほど接着強度が高くなると考える。

図8および図9には射出圧力および射出率とせん断接着強度の関係を示す。せん断強度は射出圧力および射出率に影響されずほぼ11MPaを示す。これらの因子は金型内での熔融樹脂と処理試験片との接触を高める効果が期待される。しかし、これらの影響を受けないという結果は接着が皮膜表面への単なる物理吸着やアンカー効果ではないことを支持する。

4 結 論

リン青銅板をTTN水溶液で処理しその表面にTT-Cu皮膜を形成し、射出成形でPBT樹脂と直接接着する方法について検討した。接着に適正なTTN処理条件は温度50°Cで濃度0.5~0.8mmol/l、浸せき時間10~120秒であった。この条件で処理したリン青銅板はPBT樹脂と強固に接着し8MPa以上のせん断強度を示した。DETPに浸せきした処理試験片はカルボキシレートの存在やTT-Cuを構成する元素の電子密度が高くなることが確認された。接着機構

はPBT樹脂エステル基のTT-Cu皮膜への化学吸着であると考えられた。

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：岩工試報, 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：岩工試報, 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：岩工試報, 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：岩手工技セ研報, 1, 49, (1995)
- 7) 佐々木英幸、小向隆志、小林伊智郎：岩手工技セ研報, 2, 63, (1995)
- 8) 佐々木英幸、小向隆志、小林伊智郎：岩手工技セ研報, 3, 93, (1996)
- 9) 佐々木英幸、小林伊智郎：岩手工技セ研報, 4, 71, (1997)