トリアジントリチオールを用いたニッケルめっきと軟化剤配合 NBR の直接加硫接着

平原 英俊・森 邦夫・大石 好行・相田 徹
佐々木八重子・大村 慎吾

DIRECT VULCANIZATION ADHESION OF NICKEL PLATINGS TO NBR COMPOUNDED WITH SOFTENER USING TRIAZINE TRITHIOL MONOSODIUM SALT

Hidetoshi HIRAHARA, Kunio MORI, Yoshiyuki OISHI and Toru AIDA (Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Faculty of Engineering Iwate University, 3-5 Ueda 4 Morioka, Iwate 020-8551), Yaeko SASAKI, Shingo OMURA (TOADENKA Co. Ltd, Iwahana, Shibutami, Iwategun, Iwate, 020-4132)

Direct vulcanization adhesion of nickel platings to NBR compounded with the softener using 1, 3, 5-triazine-2, 4, 6-trithiol monosodium salt (TTN) has been investigated. The softener was using aromatic hydrocarbon formaldehyde resin (AHF) and di-octyl-phthalate (DOP). It was found that TTN accelerated vulcanization reactions of NBR compounded with the softener. The tensile strength of NBR compounded with more than 50phr AHF was showed constant value of 7.5 MPa, and the elongation at break decreased with increasing the amount of AHF. On the other hand, the tensile strength of NBR/DOP decreased with increasing the amount of DOP.

The peel strength of adhesion was influenced by the amount of TTN, curing temperature, curing time and the amount of softener. The adhesion interface of nickel platings to NBR/AHF left standing for more than 48 hours in air became the cohesive failure. The concentration of sulfur in the interfacial layer of nickel plating NBR compounded with the softener were observed to increase from EDS analysis. The above results suggest that TTN works as a binder which bonds between nickel platings and NBR compounded with the softener.

(Received on September 17, 1997)

Key Word : direct vulcanization adhesion, nickel platings, NBR, softener, EDS, 1, 3, 5-triazine-2, 4, 6-trithiol, aromatic hydrocarbon formaldehyde resin, di-octyl-phthalate

1. 緒 言

近年、電子電気機器、自動車や情報通信機器などに用いられる高速で往復運動や回転する部品、そしてスピーカ振動板等の音響部品では、振動が長く残ったり、共振が発生しないようにするため

に防振・制振そして防音技術が非常に重要となってきた。このような部品には弾性率が高く振動減衰性の大きい材料が要求される。一般に単一材料では弾性率の高い材料は振動減衰性が小さく、また振動減衰性の大きい材料は弾性率が低いという二律背反性にある。ゴム材料の振動減衰性

Fig.1 Chemical structures of aromatic hydrocarbon formaldehyde resin

向上の手段¹⁾としては、(1)可塑性付与剤を添加する方法、(2)添加剤を混合してIPN(相互侵入高分子網目)を形成させる方法²⁾、(3)ゴム分子鎖の構造を変性する方法などが考えられる^{3,4)}。これら防振・制振材料として使用されるゴムは、金属と複合化することによって使用されている。金属とゴムの接着には接着剤が利用されているが、制振性・防振性を発現させるためにゴムに配合される軟化剤が、接着剤と相溶しないために接着不良を起こす原因となる場合もある。一方、我々はアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)にトリアジントリチオールモノナトリウム塩を添加することによるニッケルめっきとの直接加硫接着⁵⁾、またフッ素ゴムにトリアジントリチオールアンモニウ

ム塩を添加することによるニッケルめっきとの直接架橋接着⁶⁾を可能とした。そして、トリアジントリチオールがニッケルとゴムとのバインダーとして作用し、ゴムが破断するほど強固な接着物が得られることを報告した。

本報では、制振性・防振性の期待できる軟化剤を配合したNBRとニッケルめっきの直接加硫接着を、トリアジントリチオールをバインダーとして検討し、直接加硫接着に与える軟化剤の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 試料と材料

ニッケルめっき板の基材として冷延鋼板(0.25×30×60 mm, SPCC)を用いた。冷延鋼板はアルカリ脱脂液(荏原ユージライト(株)製OP-144)に60℃で1分間脱脂後、金属活性液(荏原ユージライト(株)製OV-345)に常温で30秒間浸せきして前処理を行った。無電解ニッケルめっきは日本カニゼン(株)製の無電解ニッケルめっき液を使用して90~92℃で所定時間浸せきしてめっき厚0.2~5 μmに調整し⁷⁾、20℃、湿度60%の恒温室に所定時間放置したものを使用した。NBRとしてNipol-1042(日本ゼオン(株)製)を使用した。軟化剤として芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂(以下AHF樹脂と略す。商品名ゼネライト4050, ゼネラル石油(株)を使用した。AHF樹脂の構造と性質をFig.1とTable 1に示す⁸⁾。また、ジオクチルフタレート(DOP)は市販品を使用した。カーボンブラックは旭カーボン(株)製旭#50(SRF, ASTM No. N-770)を使用した。加硫促進剤としてテトラメチルチウラムモノスルフィド(TMTM)は市販品をそのまま使用した。硫黄(S)、ステアリン酸(St)と亜鉛華(ZnO)は市販品をそのまま使用した。1, 3, 5-トリアジン-2,

Table 1 Properties of AHF resin or DOP

Properties	AHF resin	DOP
Appearance	Light-Amber Viscous Liquid	Liquid
Viscosity at 25℃ (Pa·s)	4.39	0.0
Number-Average Molecular Weight	427	
Weight-Average Molecular Weight	700	
Molecular Weight		390
Oxygen Content (wt%)	8.1	16.0

Fig. 2 Effect of the amount of AHF resin on the curing curve of NBR.

*NBR compound (phr); Nipol-1042(100), SRFblack(40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5), AHF resin(ver.), S(1.5), TTN(1.5)

Press condition; 190°C

4, 6-トリチオール・モノナトリウム塩(TTN)は市販品をメタノールで再結晶して使用した。

2.2 配合, 混練と架橋接着

NBR 100 phr, SRF 40 phr, AHF 樹脂又は DOP を混練りしてマスターバッチゴムを調製した。加硫促進剤, 硫黄そして TTN は実験用小型ロールで配合, 混練りし厚さ約 3 mm の未加硫ゴムシートを調製した。直接加硫接着はニッケルめっき板と TTN 配合未加硫ゴムを接触させて金型に入れ, 所定温度で 30 分間ホットプレスして行い, 加硫ゴムの厚さは約 2.5 mm に調製して接着物を得た。EDS 分析用接着物の断面はニッケルめっき箔を TTN 配合未加硫ゴムで挟み, 直接加硫接着後, 液体窒素によって凍結破壊して得た。

2.3 試験および測定

軟化剤配合 NBR の加硫特性は(株)東洋精機製作所製オシレーティングディスクレオメーターを用いて測定した。機械的特性(引張強度; T_B [MPa], 破断伸び; E_B [%])は NBR 加硫シートを JIS 3 号ダンベルカッター(ダンベル(株)製, SDL-200, 865)で打ち抜いた試料を引張試験機 P-100(株)島津製作所製)を用いて引張速度 200 mm/min. で測定した。接着物のはく離強さは接着試料を 24 時間放置後ゴム側に幅 1 cm の切込みを入れ, 引張試験機 P-100 を用い, T 字形は

Fig. 3 Effect of the amount of softener on the tensile strength of NBR.

*NBR compound (phr); Nipol-1042(100), SRFblack(40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5), AHFresin or DOP(ver.), S(1.5), TTN(1.5)

Press condition; 190°C for 30min

く離試験(JIS K 6301-1975, 引張速度; 50 mm/min.)で測定した。接着物断面は日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 JSM-T 330 A を用いて観察した。接着物界面と断面の元素分析は日本電子(株)製エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー JED-2000(EDS)によって行った。

3. 結果と考察

3.1 軟化剤配合 NBR の物性

防振, 制振等に利用される多くのゴムは軟化剤等を配合することによって振動減衰性向上の手段としている。また, 我々はゴム材料と金属のような異種材料の接着において強い接着力を得るために, 界面にトリアジントリチオールによって一次結合を生成させることが接着には不可欠であると考えた^{5),9)}。そこで, 軟化剤配合 NBR の加硫ゴム物性に及ぼす接着のバインダーとなる TTN の影響について検討した。Fig. 2 は加硫温度 190°C での AHF 樹脂配合 NBR の加硫曲線に及ぼす AHF 樹脂配合量の影響を示している。AHF 樹

Fig. 4 Effect of the amount of softener on the elongation of NBR.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRFblack (40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5), AHF resin or DOP (ver.), S(1.5), TTN(1.5)

Press condition ; 190°C for 30min

脂量が増加するとともにトルクが低下した。TTNを配合することによって誘導期が短縮し、TTNが加硫促進剤として作用することが明らかとなった。Fig. 3および4は T_B と E_B に及ぼすAHF樹脂またはDOP配合量の影響を示している。40 phrまで軟化剤量を増加させた場合AHF樹脂配合NBRとDOP配合NBRの T_B および E_B はほとんど同様の値を示した。AHF樹脂を50 phr以上配合した場合、 T_B は7.5 MPaで一定の値を示し、 E_B はAHF樹脂配合量の増加とともに増加する傾向にあった。一方DOPを40 phr以上配合した場合、 E_B は780 %で一定の値を示すが、 T_B はDOP配合量とともに減少した。このようにAHF樹脂配合はDOP配合と異なる挙動を示した。Fig. 5はAHF樹脂配合NBRの T_B と E_B に及ぼすTTN配合量の影響を示している。TTN配合量が増加すると T_B は減少し、 E_B はほとんど一定の値を示した。これはTTNを配合したAHF樹脂配合NBRの最大トルク値が未配合より上昇することから、過加硫の状態になると考えられる。またトリアジントリチオール

Fig. 5 Effect of the amount of TTN on the tensile strength and elongation of NBR.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5), AHF resin(80), TTN (ver.), S(1.5)

Press condition ; 190°C CX 30min

Fig. 6 Effect of the amount of softener on the peel strength of NBR-nickel plated adherends.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), AHF resin or DOP(ver.), TTN(1.5), TMTM(0.5)

Press condition ; 190°C for 30min

Fig. 7 Effect of the amount of TTN on the peel strength of NBR-nickel plated iron adherends.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5), AHF resin(80), S(1.5), TTN(ver.)

Press condition ; 190°C for 30min

Fig. 8 Effect of curing times and curing temperatures on the peel strength of NBR-nickel plated iron adherends.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), TMTM(0.5)

AHF resin(80), S(1.5), TTN(1.5)

が加硫促進剤と反応しジスルフィド結合を形成するためと考えられる。この結果より、AHF 樹脂配合 NBR はニッケルめっきとのバインダーとなる TTN が 1 phr 配合されてもゴム物性には影響しないが、2 phr 以上配合すると T_B 度が低下することが明らかとなった。

3.2 直接加硫接着

振動減衰性のある軟化剤配合 NBR とニッケルめっきとの直接加硫接着を検討した。Fig. 6 はニッケルめっきと軟化剤配合 NBR の直接加硫接着のはく離強度に及ぼす軟化剤配合量の影響を示している。AHF 樹脂の配合量が増加するとともに接着強度は低下しているが、はく離試験後のゴムの破壊状態はすべてゴム破断となった。接着強度の低下は AHF 樹脂配合によるゴム自体の T_B の低下によるものと考えられる。一方、DOP 配合 NBR では AHF 樹脂配合 NBR と同様に配合量の増加とともにはく離強度は低下し、20 phr 付近まではゴム破断であったが、それ以上配合するとはく離強度は AHF 樹脂配合 NBR より更に低下し界面はく離となった。このことから、AHF

樹脂は直接加硫接着に良好な軟化剤と考えられる。Fig. 7 は接着力に及ぼす TTN 配合量の影響を示している。バインダーとなる TTN を軟化剤配合 NBR に配合しないと全く接着しなかった。AHF 樹脂配合 NBR の場合には、TTN 量の増加に伴い接着物のはく離強度は増加し 1.5 phr で最大値を示し、その後減少する。TTN 量が 1 ~ 2 phr の接着物は、はく離試験においてゴム破断するほど強固な接着力を示した。TTN 量の増加とともにはく離強度が増加するのは、TTN がニッケルと NBR を結合するバインダーとして作用し一次結合量が増えるためであり、はく離強度が最大値のところでは、バインダーとの結合量が最適値に達していると考えられる。更に添加量を増加させると接着力が低下するのは、バインダーとの結合量が増加し過ぎて、接着界面付近でゴムの応力集中が起ころいはく離強度が減少すること、TTN と加硫剤又は加硫促進剤の比が崩れて、TTN とゴムの反応あるいは TTN とニッケルめっきとの反応が起ころいにくくなり、はく離強度が低下したと考えられる。Fig. 8 はニッケルめっきと軟化剤配合 NBR の直接加硫接着のはく離

Fig. 9 Effect of the standing time of nickel plating on the peel strength of NBR-nickel plated adherends.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), AHF resin(80), S(1.5), TTN(1.5)
Press condition ; 190°C for 30min

強度に及ぼす加硫温度と加硫時間の影響を示している。加硫温度が高温ほど短時間で接着強度が増大している。190°Cの場合、加硫時間 20 min. 以上でゴム破断するほどの強い接着力を示した。加硫温度が増大するほどまた加硫時間が長時間ほど接着強度が増大するのは、後述するバインダーとなる TTN がニッケル界面に局在化し、接着層となる補強層が増大したためと考えられる。Fig. 9 はニッケルめっき後の放置時間の影響を示している。めっき直後および一日放置後では光沢界面はく離となった。光沢界面はく離とは、ゴム界面に約 200~500 Å のニッケルが転写しニッケルめっき層間ではく離した状態である。これはニッケルとトリアジントリチオールの反応性が強い、内部のニッケルと表層部のニッケル酸化被膜層が傾斜構造を形成せず安定した表面を形成していないためと考えられる。すなわち、無電解ニッケルめっき後経時とともにニッケル表面にある厚さのニッケル酸化被膜層が成長し、更に酸化被膜層と内部のニッケルが安定するには、室温では 48 時間以上放置する必要があると考えられる。したが

Fig. 10 Effect of the standing time and temperature of nickel plating on the peel strength of NBR-nickel plated adherends.

*NBR compound (phr) ; Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), AHF resin(80), S(1.5), TTN(1.5)
Press condition ; 190°C for 30min
Standing temperature of nickel plated ; 100°C, 200°C

って、2 日以上放置し安定な酸化被膜を形成したニッケルめっき板ではゴム破断となった。次に加熱によりニッケル酸化被膜の厚さを変化させた場合の影響を検討した。Fig.10 はめっき直後にニッケルめっき板を 100°C および 200°C でのオープン中の放置時間の影響を示している。100°C のオープン中に放置した場合、30 min. 以上でゴム破断となり、20 時間放置しても 30 min. と同様のゴム破断となった。200°C の場合は 30 min. で最大のはく離強度を示し、放置時間の増加とともにのはく離強度は減少し界面はく離となる結果となった。これは 100°C では、接着に適した厚さのニッケル酸化層が形成されるが、200°C では放置時間の増加とともにニッケル酸化層が厚く形成したため TTN との反応点が減少し、はく離強度が低下したと考えられる。200°C のオープンで界面はく離を示したニッケルめっき板でも、濃塩酸に 1 min. 間浸せきすることによって表面の酸化層が除去され、ゴム破断を起こすほどに接着力が回復した。したがって、ニッケル酸化被膜層が直接加硫

Fig. 11 SEM of NBR-nickel plated adherends interface and analysis by EDS of NBR-nickel plated adherends interface; NBR-nickel plated adherends broken in liquid nitrogen.

*NBR compound (phr); Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), AHF resin(80), S(1.5), TTN(1.5) Press condition; 190°C for 30min

接着には影響を示すことが明らかとなった。

3.3 接着界面の分析

接着界面におけるニッケルとバインダーとしての TTN の反応を確認するために、接着界面を EDS で元素分析し検討した。Fig.11 は AHF 樹脂配合 NBR/ニッケルめっき箔/AHF 樹脂配合 NBR サンドイッチ接着物を、液体窒素で凍結破壊した断面の SEM 写真(倍率 1,000)および S(K)と Ni(Kα)の線分析(倍率 10,000)の結果を示している。SEM 写真より接着界面は液体窒素で凍結破壊しても、はく離せず強固な接着性を示していることが明らかである。元素分析結果より、ニッケルと NBR の界面付近で TTN によると考えられる硫黄濃度が高くなり、加硫接着反応によって TTN がニッケル界面に拡散しているこ

Fig. 12 Effect of the strength of S(K) on the curing temperature of NBR-nickel plated iron adherends.

*NBR compound (phr); Nipol-1042(100), SRF black (40), St(1), ZnO(5), AHF resin(80), S(1.5), TTN(1.5) Press condition; 30min

とがわかる。また、断定はできないがニッケルもゴム側に拡散していると考えられる。界面はく離を起こすような TTN 未配合の AHF 樹脂配合 NBR 接着物においては、このようなニッケル界面付近で硫黄濃度が高くなる結果は全く確認できなかった。この結果よりニッケルと NBR の界面にはある厚さの接着界面層を形成し、接着層はニッケルと硫黄との反応層すなわち接着補強層であり、ここでは TTN による NBR の加硫密度が高く、堅い組織となっていると考えられる。Fig.12 は接着界面での S(K)の線分析を加硫温度を変化させて測定した結果である。加硫温度の増大とともに S(K)の界面での相対強度は増大し、ニッケル界面への TTN の拡散も増大し、190°Cの加硫温度では接着界面層が約 1 μm も形成されていることが観察される。加硫温度を 160°Cから 190°Cへと高温で加硫するにともない S(K)が増加し、すなわち TTN が接着に関与していることが明らかである。これらの結果より、加硫温度の増加とともにバインダーとなる TTN がニッケル界面により多く局在化し、接着性を安定化する接着補強層を形成するものと考えられる。以上のことから Fig.13 のような機構で TTN が NBR の加硫と同時にニッケルと界面でバインダーとして作用し一次結合を形成していると考えられる。

Fig. 13 The structure of interface between nickel platings/1, 3, 5-triazine-2,4,6-trithiols/NBR.

4. 結 論

TTN 配合系の NBR に軟化剤として AHF 樹脂または DOP を配合した場合の NBR の物性とニッケルめっきとの直接加硫接着について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1) TTN を配合すると誘導期が短縮され加硫促進剤として作用した。40 phr まで軟化剤量を増加させた場合、AHF 樹脂配合 NBR では、 T_B は 7.5 MPa と一定の値を示し、 E_B は配合量の増加とともに減少する傾向にあった。

2) ニッケルめっきとの直接加硫接着は、軟化剤 AHF 樹脂を 80 phr 配合しても凝集破壊となる接着物が得られた。また加硫温度が高温ほど短時間で接着強度が増大した。

3) X線マイクロアナライザーで接着界面を分析した結果より、ニッケルと NBR の界面付近で TTN によると考えられる硫黄濃度が高くなり、加硫接着反応によってトリアジントリチオールがニッケル界面に拡散していることがわかる。すなわち加硫温度の増加とともにバインダーとなるトリアジントリチオールが接着界面により多く局在化し、接着層すなわち接着補強層を形成し安定化するものと考えられる。

引用文献

- 1) 先端材料応用事典編集委員会編：(株)産業調査会事典出版センター，395(1990)
- 2) 高分子学会編：ポリマーアロイ基礎と応用第2版，東京化学同人，55(1993)
- 3) 大山哲夫：日ゴム協誌，**64**，734(1991)
- 4) 例えば日ゴム協誌特集号防振，制振，防音，**64**，61～157(1991)，日ゴム協誌特集号防振，制振，防音，**64**，279～335(1991)，日ゴム協誌特集号防振，制振，防音，**64**，710～798(1991)
- 5) 森邦夫，平原英俊，佐々木八重子：日ゴム協誌，**65**，181(1992)
- 6) 平原英俊，森邦夫，大石好行：日ゴム協誌，**66**，552(1993)
- 7) 森邦夫，高橋進，門口悌一郎：日ゴム協誌，**63**，90(1990)
- 8) 舞田雅広，水口建治，木村雅俊，児玉総治，森邦夫：日ゴム協誌，**66**，488(1993)
- 9) 森邦夫，高橋治彦，平原英俊，佐々木八重子：日ゴム協誌，**65**，171(1992)

*

*

*

*

*