有機めっき処理金属とゴムとの直接加硫接着性に及ぼす有機めっき被膜構造の影響[†]

龔 蓬*・森 邦夫*・大石 好行*

Direct Adhesion between Polymer Plated Metals and Rubbers during Vulcanization, Part 3. Effect of Thin Organic Film Structures on Direct Adhesion between Polymer Plated Metal and Rubber During Vulcanization

Peng GONG, Kunio MORI, Yoshiyuki OISHI (Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan)

Thin organic films formed on stainless steel SUS 304 BA substrates by polymer plating of different 6-substituted -1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium (RTDN) monomers were characterized using reflection absorption Fourier transform infrared spectroscopy (RAS FT-IR), specular reflection FT-IR, transmission FT-IR spectroscopy, Raman spectroscopy, and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The insoluble fractions of thin organic films in tetrahydrofuran (THF) were measured representing the cohesive strength or crosslinking extent of the films. RTDN monomers were electrochemically polymerized to triazine thiol polymers containing S-S bonds on the metal substrates through polymer plating treatment. The average orientation of the triazine rings and substituted groups in films was anisotropic and perpendicular to the substrates. The thin organic films were covalently bound to substrates through the S-Fe, or S-Cr bonds. The effect of film crosslinking extent and reactivity to rubber molecules or curing agents on the adhesion strength of adherend of polymer plated metal to peroxide cure system ethylene-propylene rubber (EPDM) was elucidated. In order to obtain high adhesion strength, it is necessary for the thin organic film to have three properties showed as follows: (1) to form chemical bonding at the film/metal interface, (2) to form chemical bonding at the film/rubber interface, (3) to have enough film cohesive strength. The thin organic film by the polymer plating of RTDN monomer just like 6-diallylamino -1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium (DAN) acts as a reinforcing layer at the interface between metal and rubber to improve the adhesion strength of the adherend.

(Received on April 19, 2001)

(Accepted on July 24, 2001)

Key Word : Direct Adhesion, Adherend of Metal to Rubber, Polymer plating, FT-IR spectra, Raman spectra, ESCA, Insoluble fraction, Triazine Dithiol Derivative

1. 緒 言

トリアジンチオール化合物は重金属除去剤としての用途に始まり、現在では架橋剤、接着促進剤、安定剤、防かび剤、表面処理剤などとして用いられ、床材、燃料ホース、自動車タイヤなどの製品に応用されている。これらはトリアジン環が強靱で、電子密度が局在化しており、環の平面性が置換基にまで影響し、分子凝集性に富むことと、チオール基の酸性度が高く、反応性に富むことを利用したものである¹⁾。更に、置換基Rに個々の機能性官能基を導入し、新しい高機能性化合物とする研究もされている²⁾。そのう

え、トリアジンチオール化合物を用いる有機めっき法により、撥水性、耐食性、高分子材料との接着性、金型汚染防止など様々な機能を有する有機被膜を金属表面上に形成することができた^{3,4)}。前報^{5,6)}では、6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩(DAN)により有機めっき処理したステンレス鋼板(SUS304)、鉄板(SPCC)、ニッケル板⁵⁾およびマグネシウム合金(AZ91D)⁶⁾とアクリルゴムとの直接加硫接着が可能であることを見いだした。しがしながら、有機めっき被膜の構造と直接加硫接着性の関係、また、良好な直接加硫接着性を得るために、有機めっき被膜の構造としてどんな条件が必要であるかなどの問題はまだ明らかとされていない。そこで、本報では、種々の置換基(不飽和基、飽和基)を有する6-置換(R)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩(RTDN)有機めっき被膜の構造をフーリエ変換赤

[†]「有機めっき処理金属とゴムとの直接加硫接着に関する研究(第3報)」とする。

* 岩手大学工学部応用化学科(〒020-8551 盛岡市上田4-3-5)

Table 1 Chemical structure and abbreviation of RTDN

Abbr.	Chemical name	-R
TTN	1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium	-SH
DPN	6-dipropylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium	$\text{—N—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
DAN	6-diallylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium	$\text{—N—CH}_2\text{CH=CH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$
DHN	6-dihexylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium	$\text{—N—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
HHN	6-N-(5-hexenyl)-N-hexylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol monosodium	$\text{—N—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$

外分光分析 (FT-IR), ラマン分光測定, X線光電子分光分析 (ESCA), 有機溶媒での溶解性により解明し, 有機めっき処理した SUS304BA と過氧化物加硫系エチレンプロピレンゴム (EPDM) との直接加硫接着性を検討した。これらの結果に基づき, 有機めっき処理金属とゴムとの直接加硫接着性に及ぼす RTDN の種類と有機めっき被膜構造の影響を明らかにする。

2. 実験

2.1 試薬と材料

6-置換 (R)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (RTDN) は置換基 R に相当するアミン類とシアヌル酸塩化物から 6-置換 (R)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを合成し, これに NaSH を作用させて 6-置換 (R)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (RTD) を得た。更に, RTD と NaOH (1:1 モル比) をメタノール溶液中で反応させ, RTDN を得た。本報で使用した RTDN の構造と略名を Table 1 に示す。

支持電解質 Na_2CO_3 は試薬特級をそのまま使用した。ゴム加硫剤 2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサシ (日本油脂 (株) 製, Perhexane 25B-40, 有効成分 40%), 加硫助剤 トリアリルイソシアヌレート (日本化成 (株) 製, TAIC) は市販品を使用した。有機めっきおよび接着に使用する冷間圧延ステンレス鋼板 (SUS 304 BA) は $0.10 \times 100 \times \text{Cmm}$ (市販品, 日新製鋼 (株)) の鋼帯から $0.10 \times 30 \times 60\text{mm}$ の小板に切り取って金属板試料とした。

有機めっき処理前に, SUS 304 BA をアセトン中, 25°C で 30 分間超音波洗浄した。次にアルカリ脱脂液 (荏原ユーザライト (株) 製, OP-144), 60°C で 2 分間, また金属活性液 (荏原ユーザライト (株) 製, OV-345), 25°C で 1 分間浸せきして前処理を行った。

2.2 有機めっき処理

有機めっき溶液は蒸留水を減圧下で脱気し, この 100ml に所定濃度の RTDN と Na_2CO_3 を溶解して調製した。これを三電極方式めっき浴槽に入れ, 陽極を作用極 (SUS304 BA), 陰極を対極 (白金板) とし, 参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いて, 定電流密度電解法により電気化学測定システム HZ-3000 (北斗電工 (株) 製) で有機めっき処理を行った。それぞれ RTDN の有機めっき性が異なるため, 本研究では, Table 2 に示すそれぞれ RTDN の最適な有機めっき条件 (最適な電流密度, 処理時間, および支持電解質濃度など) で有機めっき処理を行った。

2.3 EPDM 配合, 混練および直接加硫接着

EPDM (JSR (株) 製 EP98, ジエン: ENB4.5%, 伸展油 75phr) 175 部, HAF カーボンブラック 50 部, 老化防止剤 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体 (TMDQ) 2 部, 酸化亜鉛 5 部, ステアリン酸 1 部を小型ニーダーにより混練して EPDM マスターバッチを調製した。これに加硫系 Perhexane 25B-40 7.5 部, TAIC 1.5 部を小型実験用ロール上で混合し, 未加硫 EPDM とした。次に, 有機めっき処理した金属板と未加硫 EPDM を金型に入れ, 170°C で 15 分間ホットプレスして加硫と接着を同時に行い, 加硫ゴムの厚さをおよそ 2.5mm に調製した接着物を作成した。

2.4 分析と測定

JASCO (株) 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR 7300 を用い, 高感度反射法 (RAS-FTIR), 正反射法および abrasion 法⁷⁾ によって SUS304 BA 表面上に生成したトリアジンチオール被膜の FT-IR スペクトルを測定した。Abrasion 法とは赤外吸収のない KBr の粒子を SUS304 BA 表面の有機めっき被膜に擦りつけ, その被膜をはがし取り, 通常の錠剤法で被膜の無配向状態の FT-IR スペクトルを

Table 2 The conditions of the polymer plating of RTDN on SUS 304 BA

Kind of RTDN	Concentration of RTDN, mM	Concentration of Na_2CO_3 , mM	Temperature, $^\circ\text{C}$	Current density, mA/cm^2	Plating time, min	Film thickness, nm
TTN	10	15	40	2.00	0~10	0~300
DPN	5	50	40	0.30	0~60	0~200
DAN	5	100	40	0.30	0~40	0~200
DHN	5	100	40	0.03	0~10	0~300
HHN	5	100	40	0.10	0~30	0~250

得る方法である。また、RTDNモノマーのFT-IRスペクトルをKBr錠剤法によって測定した。

ラマンスペクトルの測定はNicolet(株)製Raman system-950を用い、abrasion法と同様に有機めっき被膜を基板表面からはがし取り、キャピラリー法によって測定した。

SUS304 BA表面上に形成した有機めっき被膜の化学構造はESCA(アルバックファイ(株)製ESCA PHI 5600)により解析し、測定面積は $800\mu\text{m}\phi$ とし、光電子取り出し角度を 55° とした。X-線源はAl K α モノクロを用いた。

ESCAスペクトルのケミカルシフトは表面汚染炭素(C-C結合炭素)の束縛エネルギーを基準(284.6eV)として求めた。S2pのESCAスペクトルの波形分離は、 $1.5\sim 1.9\text{eV}$ の半値幅で、S2p(1/2)とS2p(3/2)とのピーク差を 1.18eV とし、それぞれの相対強度を1:2とした。

被膜重量は電子天秤(METTLER AT 201)で有機めっき前後の金属重量 $W_1(\mu\text{g})$, $W_2(\mu\text{g})$ を測定して計算した。

有機めっき被膜自体の凝集強度の目安となる不溶化率の計算をした。この不溶化率(i%)の値は形成した被膜に対する三次元化被膜の割合を示す値としてとらえることもできる⁵⁾。この計算は、有機めっき被膜をテトラヒドロフラン(THF)に4時間浸せきさせた後、金属基板の重量 W_3 の測定から式(1)より計算した。

$$i\% = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100 \quad (1)$$

3. 結果と考察

3.1 有機めっき被膜の構造

有機めっき被膜の構造確認を行うために、FT-IRスペクトルを測定した。RTDNモノマーと無配向状態である有機めっき被膜のFT-IRスペクトルをそれぞれFig.1とFig.2に示す。いずれのRTDNモノマーのスペクトルにも $3500\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークがみられるが、被膜のスペクトルでは消失していることがわかる。この吸収はチオン型に基づくN-H伸縮振動に帰属すると考えられる(トリアジンチオール化合物は、Fig.3に示すようにチオン・チオール互変異性体で存在することが知られている^{1, 8)})。これは 1630cm^{-1} 付近に-S=C-N-H基のN-H変角振動に基づく吸収が認められることから示唆される。 1570cm^{-1} 付近にみられるチオール型に基づく-C=N-結合の吸収ピークの相対強度は、モノマーにおいては小さく、被膜においては大きくなっているのに対し、 1530cm^{-1} 付近のチオン型に基づくS=C-N結合の吸収ピークの相対強度は、逆にモノマーにおいては大きく、被膜においては小さくなっている。また、モノマーのスペクトルと比べ、被膜のスペクトルではトリアジン環のC=NとC-Nの伸縮振動に帰属される 1570cm^{-1} と 1460cm^{-1} 付近の吸収ピークは 20cm^{-1} 程度高波数側にシフトしている。これは被膜に

Fig.1 FT-IR spectra of RTDN monomers measured by KBr method

Fig. 2 FT-IR spectra of the films by polymer plating of different RTDN measured by abrasion method

Fig.3 The chemical structures of thion - thiol tautomers of RTDN

おけるトリアジン環のC=NとC-N結合が収縮していることを示し、非常に密で強度の高い被膜であることが予想される。以上のことを総合して推察すると、トリアジンチオール化合物はモノマーの状態ではチオン・チオール型として存在するが、ポリマーになるとS-S結合が形成され、チオール型で存在すると考えられる。

Fig.4 RAS FT-IR spectra of the films formed on SUS 304 BA by polymer plating of different RTDN. The film thicknesses are about 200 nm, respectively.

Fig.5 Specular reflection FT-IR spectra of the films formed on SUS 304 BA by polymer plating of different RTDN. The film thicknesses are about 200 nm, respectively.

Fig.6 Raman spectra of RTDN monomers and the corresponding polymer plating films: (a) TTN, (b) film of TTN, (c) DAN, (d) film of DAN, (e) DHN, (f) film of DHN.

Fig.7 ESCA survey spectra of the films formed on SUS 304 BA by polymer plating of different RTDN. The film thicknesses are about 10 nm, respectively.

有機めっき被膜におけるトリアジンチオール分子の配向性をRAS法と正反射法FT-IRスペクトルによって検討した。この結果をFig.4とFig.5に示す。RAS法は、入射面に平行に偏光した赤外線を金属基板に大きい入射角で入射させると、金属表面上の薄膜に対する正反射の感度が著しく向上することを利用している。

RAS法において金属表面近傍にできる光電場は金属面に垂直であるので、吸着分子の吸収バンドのうち、金属基板表面に垂直な遷移モーメントを持つ分子振動のみが検出され、吸収スペクトルに現れる(表面選択律)。一方、通常の垂直入射(正反射法)によるFT-IRスペクトルでは、金属基板表面に対して平行な遷移モーメント成分のみが観測される。つまり、RAS法と正反射法では電場が互いに直交するので、両者のスペクトルを比較することにより分子の配向性を定量的に評価することができる⁹⁾。有機めっき被膜のRAS法と正反射法FT-IRスペクトルを比較すると、1600~1500cm⁻¹付近に現れるトリアジン環の-C=N

-あるいは-C-N伸縮振動に帰属される吸収の相対強度の違いが見られる。RAS法に比べて正反射法では、その相対強度が極端に小さくなる。更に、2940cm⁻¹付近のメチレン基のC-H伸縮振動とトリアジン環の伸縮振動の吸収比が大きく異なる。表面選択律を考慮すると、この結果から、被膜は異方性であり、メチレン基が金属表面にかなり平行に配向している、つまり置換基が金属表面に垂直な状態になっていること、かつトリアジン環も金属表面に対して垂直方向に配向していると考えられる。

FT-IRスペクトルで検出されるピークが弱かったり、検出されなかったりする対称的な伸縮振動やC-C、C=C、C-S、S-Sなどの結合の骨格伸縮振動は、ラマンスペクトルでは一般に強く現れるため¹⁰⁾、次にRTDNモノマーと有機めっき被膜のラマンスペクトルを測定した。この結果をFig.6に示す。いずれのモノマーでも539cm⁻¹付近において吸収は見られないが、対応する有機めっき被膜では539cm⁻¹付近にジスルフィド結合(S-S)の対称伸縮振動

に基づくラマンバンドが強く現れる。このことから、有機めっき処理により、RTDNモノマーがS-S結合により高分子量化したことが明らかとなった。また、アリル基を含有するDAN有機めっき被膜のラマンスペクトルではC=C伸縮振動によるバンドが 1650cm^{-1} に現れることから、被膜中に反応性アリル基の存在が確認できる。有機めっき被膜とSUS304 BAとの界面結合を明確にするために、RTDN有機めっき処理したSUS304 BA表面のESCAスペクトルを測定した。Fig. 7は有機めっき被膜のESCA広域スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても、Nalsに基づく 1075eV のピークとNaオージェピークに基づく 498eV のピークはまったく認められない。したがって、RTDNは解離の状態で被膜を形成していることがわかる。スペクトル中には、S2p, C1s, N1s, O1s, Fe2p $_{3/2}$, Cr2p $_{3/2}$ などに基づくピークがそれぞれ164, 285, 398, 531, 707, 577eV付近にはっきりと認められ、トリアジンチオール被膜の存在が示唆される。TTN有機めっき被膜に対する原子比N1s/S2pが1.03(理論値1.0), 他のRTDN有機めっき被膜に対する原子比N1s/S2pが2.02(理論値2.0)であることから、被膜のトリアジンチオール成分はトリアジンチオール骨格を保持しているものと考えられる。

Fig.8にSUS304 BA表面の有機めっき被膜のESCA分析によるS2pスペクトルを示す。このスペクトルはジスルフィド結合(S-S)を示す 164.0 eV (2p $_{1/2}$), 165.18 eV (2p $_{3/2}$)のピークと金属-スルフィド結合(S-Metal)を示す 163.28 eV (2p $_{1/2}$), 162.1 eV (2p $_{3/2}$)のピークに波形分離される。TTNとDAN有機めっき被膜の場合、チオールの酸化反応生成物 SO_4^{2-} に帰属される 170.18 eV (2p $_{1/2}$), 169.0 eV (2p $_{3/2}$)も波形分離される。これは有機めっきの電流密度が高いため、チオール基の酸化反応が起きやすいためと考えられる。

ESCA分析の結果から、有機めっき処理によりRTDN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、トリアジンチオール被膜を生成する。そのうえ、チオール基はSUS304 BA上のFeあるいはCrなどとメルカプチドを形成し、結果として、被膜とSUS304 BAとの間において化学結合を形成することが明らかとなった。

これまで、有機めっき被膜のポリマー構造および金属基板との界面結合をFT-IRスペクトル、ラマンスペクトル、およびESCA分析により解明した。これらの結果から、置換基の飽和度に関らず、異なる置換基を有するRTDN有機めっき被膜は類似のポリマー構造、配向性、および金属-被膜界面構造をもっていることがわかった。しかしながら、不飽和性基あるいはチオール基など反応性が異なる置換基の導入によって有機めっき被膜自体の凝集強度、つまり、三次元化の程度は大きく異なる。このことは有機め

Fig.8 Typical ESCA high resolution S(2p) spectra of the films formed on SUS 304 BA by polymer platings of different RTDN. The film thicknesses are about 10 nm, respectively.

っき処理金属とゴムとの直接加硫接着性に大きく影響を与えるはずである。そこで、それぞれのRTDN有機めっき被膜の不溶化率、反応性、および有機めっき処理したSUS304 BAと過酸化物加硫系EPDMとの直接加硫接着物のはく離強度をTable 3に示す。DPNとDHN有機めっき被膜の不溶化率はそれぞれ1.7%と3.3%である。これはDPNやDHN分子が二つの反応基(S-H)しかないので、電解酸化重合反応により、有機めっき被膜は線状ポリマーから構成される層間構造であり、被膜層間の結合は弱い二次結合であるためと考えられる。これに対して、DANとTTNの不溶化率はほぼ100%である。DANは四つの反応基(二つのチオール基と二つのアリル基)、TTNは三つの反応基(チオール基)があるので、電解酸化重合反応により有機めっき被膜は三次元化できる、つまり、被膜自体の凝集強度は大きいことがわかる。一方、HHNのほうは不飽和基が相対的に少ないため、不溶化率はDANやTTNの被膜より低く、被膜自体の凝集強度も大きくないことがわかる。

3.2 有機めっき被膜の構造と直接加硫接着性の関係

Table 3に示すようにそれぞれRTDN有機めっき処理し

Table 3 The insoluble fractions in THF of the films formed on SUS 304 BA by polymer plating of different RTDN, reactivity of films to EPDM, and the peel strength of the adherends between peroxide cure system EPDM and the polymer plated SUS 304 BA by different RTDN.

RTDN	Insoluble fraction of film, %	Reactivity of film to EPDM	Peel strength, kN/m	Adhesion failure (Rubber coverage, %)
TTN	100	No	0.98	Interfacial failure (0)
DPN	1.7	Weak	0	Film failure (0)
DAN	100	Strong	9.5	Rubber cohesive failure (100)
DHN	3.3	Weak	0	Film failure (0)
HHN	70	Middle	2.59	Interfacial failure (0)

たSUS304 BAと過酸化加硫系EPDMとの直接加硫接着性において、接着物のはく離強度は有機めっき被膜の三次元化の程度とゴムとの反応性に強く依存することがわかる。三次元化程度が低いDPNあるいはDHN有機めっき被膜の場合、被膜中のアルキル鎖は過酸化物を介して、被膜とゴム分子との間で化学結合を形成できるが¹¹⁾、被膜自体の凝集強度が小さいため、加硫接着後、ゴムと金属は被膜内部からはく離れた。HHNはDHNと類似な構造を有するが、有機めっき被膜は70%ほど三次元化しており、被膜中に過酸化加硫剤と反応できるヘキサニル基を有するため、ある程度の接着強度を示した。しかし、被膜自体の凝集強度は十分ではないため、接着物をはく離するとき、被膜とゴムとの界面から破壊し、接着物のはく離強度は低い。一方、TTN有機めっき被膜は完全に三次元化しているが、被膜中の反応性基はチオール基のみであるため、過酸化物の存在下でゴム分子との反応性は低い。結局、TTN有機めっき被膜とゴム分子との化学結合は弱い¹¹⁾。その結果、加硫接着後、接着物はゴムと被膜の界面から破壊した。これらに対して、DANの場合、有機めっき被膜は完全に三次元化しているうえに、直接加硫接着する際、DAN有機めっき被膜中のアリル基が過酸化物の存在下で、EPDM中に効率よく導入されるため¹¹⁾、EPDMとSUS304 BAは化学結合により接着できる。実際に、DAN有機めっき処理したSUS304 BAと過酸化加硫系EPDMとの直接加硫接着物をはく離する時、ゴム自体が破断するほど高い接着強度が得られた。

以上の結果から、有機めっき処理金属とゴムとの直接加硫接着性において、良好な接着強度を得るためには、有機めっき被膜の構造として、次の条件が満たされなければならない。まず、有機めっき被膜と金属との間の化学結合の存在が必要である。次に加硫接着時における有機めっき被膜とゴム分子、あるいはゴム加硫剤との高い反応性（有機めっき被膜とゴムとの界面化学結合）が必要である。最後に有機めっき被膜自体の十分な凝集強度（三次元化程度）が

不可欠である。

3.3 直接加硫接着のメカニズム

有機めっき処理により、金属とゴムとの直接加硫接着が可能になる。しかし、有機めっき処理のモノマーであるRTDNの種類と有機めっき被膜の構造は接着性に大きい影響を与える。直接加硫接着性は有機めっき被膜と金属基板との界面化学結合、有機めっき被膜とゴムとの界面化学結合、および有機めっき被膜自体の凝集強度に支配されるという考えに基づき、有機めっき処理SUS304 BA

と過酸化加硫系EPDMとの直接加硫接着のメカニズムをFig.9に示す。DANのようなRTDN有機めっき処理において、三次元化したトリアジンチオール被膜を金属表面に形成しながら、若干のチオール基は金属原子と化学結合しているため、被膜は金属表面に強く付着している。その被膜中には、ゴム加硫剤あるいはゴム分子と反応できる官能基（例えば、アリル基）が存在しているので、加硫接着する時、被膜はゴム分子あるいはゴム加硫剤と反応し、被膜とゴムとの界面において化学結合を形成する。更に、三次元化している有機めっき被膜の凝集強度が大きいため、ゴムと金属のような異種材料の界面において、有機めっき被膜は補強層¹²⁾として作用し、異種材料の接着強度と安定性を向上させる。

4. 結 論

種々の置換基を有するRTDNをモノマーとして有機めっき処理したSUS304 BA表面上に形成したトリアジンチオール被膜のポリマー構造、配向性、SUS304 BAとの界面結合、および三次元化程度をabrasion法、高感度法、

Fig. 9 Schematic illustration of the mechanism of the direct adhesion during vulcanization between polymer plated metal and peroxide cure system EPDM.

正反射法FT-IRスペクトル, ラマンスペクトル, ESCA分析, およびTHFでの不溶化率により解明した。更に, 有機めっき処理SUS304 BAと過酸化物加硫系EPDMとの直接加硫接着性に及ぼす有機めっき被膜構造の影響を検討した。その結果, 以下のことが明らかとなった。

- 1) RTDNの種類に関らず, 有機めっき処理により, SUS304 BA表面上においてS-S結合を有するトリアジンチオールポリマーで構成される被膜が形成できる。被膜中のトリアジン環および置換基は基板に対して垂直方向に配向している。
- 2) 有機めっき処理によりチオール基はSUS304 BAとの界面においてFeあるいはCrなどとメルカプチドを形成し, S-FeあるいはS-Cr化学結合により有機めっき被膜と金属基板は強く結合している。
- 3) 良好な直接加硫接着性を得るための有機めっき被膜の構造としては, 有機めっき被膜と金属基板が界面化学結合していること, 有機めっき被膜とゴムが界面化学結合していること, および十分な被膜凝集強度を保持していることの三条件が必要である。

- 4) DANのようなRTDNモノマーを用いて形成した有機めっき被膜はゴムと金属のような異種材料の界面において補強層として作用し, 異種材料の接着強度と安定性を向上させる。

参 考 文 献

- 1) 中村儀郎: 日ゴム協誌, **54**, 201(1981)
- 2) 森 邦夫, 齊藤 実, 中村儀郎: 日化, **4**, 725(1987)
- 3) 森 邦夫: 電気化学, **54**, 96(1986)
- 4) 森 邦夫: 実務表面技術, **35**, 210(1988)
- 5) 龔 蓬, 森 邦夫, 平原英俊, 大石好行: 日ゴム協誌, **74**, 289(2001)
- 6) 龔 蓬, 森 邦夫, 大石好行: 日ゴム協誌, **74**, 368(2001)
- 7) 角田光雄: 最新表面処理技術総覧, 産業技術サービスセンター(1987), p.66
- 8) Smolin, E. M., Rapoport, L.: "s-Triazines and Derivatives", Interscience Publishers Inc., New York(1959), p.17
- 9) Allara, D.L., Nuzzo, R.G.: Langmuir, **1**, 45(1985)
- 10) 黒崎和夫: 日ゴム協誌, **56**, 601(1983)
- 11) 森 邦夫, 平原英俊, 佐々木八重子, 河野隆年, 佐々木秀幸, 小向隆志: 日ゴム協誌, **65**, 181(1992)
- 12) 森 邦夫: 日ゴム協誌, **65**, 61(1992)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

(定価, 会員価格はいずれも消費税別)

ゴ ム 工 業 便 覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 35,000 円

会員価格 31,500 円

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者150余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03(3401)4143