プラスチックと金属の複合化技術 ～複合化のための金属上へのトリアジンチオール皮膜形成について～

佐々木 英 幸

(地独)岩手県工業技術センター(〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡 2-4-25)

Adhesion Technique of Plastics and Metals

～ About the triazine thiol film formation to the metal top for adhesion to plastic ～

Hideyuki SASAKI

Iwate Industrial Research Institute(2-4-25 Kitaiioka Morioka-shi Iwate 020-0857)

Keywords : Triazine Thiols, Injection Molding, Adhesion, Copper alloy, Plastics

1. はじめに

プラスチック射出成形は自動車や電気電子製品をはじめ宇宙航空部品から家庭用品にいたるあらゆる産業分野で複雑形状の部品、製品を大量生産する手段として幅広く行われている。近年、この射出成形で金型内に金属部品を挿入しプラスチックを射出して成形と同時に金属との接着を完了する、いわゆる射出成形直接接着技術が携帯電話やリチウムイオンバッテリーなどの高気密性部品の製造に応用されるようになってきた。射出成形による直接接着は接着面形状の自由度が大きいところにメリットがあり、複雑形状の金属部品とプラスチックとを完全に面接着し封止製品を製造する方法として最も適した技術である¹⁾。

金属とプラスチックを接着するための基本的な条件は、まずプラスチックが流動して金属に接触し金属表面を完全に濡らすこと²⁾、次に安定な金属プラスチック界面を形成するために界面で化学結合が形成されることであり³⁾、そしてこの化学結合を含む界面領域に金属と有機物から成る補強層(あるいは接着層)が形成されることである^{3),4)}。金属がプラスチックに濡れるためには金属の表面エネルギーを高くすることが必要であり、またプラスチックと化学結合を形成するためには金属表面にプラスチック分子の官能基や末端基と化学反応あるいは電荷移動を伴う酸塩基結合^{5),6)}でできる成分が存在する必要がある。あるいは逆にプラスチック中に金属と化学結合できる成分が必要である。補強層の形成は弾性率や膨張率の異なる金属とプラスチックの界面に集中する応力を分散し界面破断を回避するために必要である。特に熔融樹脂を冷却固化し製品とする射出成形の場合は樹脂の収縮率が大きく金属との界面にかなりの応力がかかると考えられ、補強層の形成が不可欠である。

トリアジンチオール化合物は、主に金属とゴムの加硫接着に用いられてきた。森らは黄銅板を1,3,5-トリアジン-2,4-ジ

チオール-6-ナトリウムチオラート(TTN)のポリエチレングリコール溶液で処理することにより不飽和ゴムと直接加硫接着できること^{7)~9)}や、ゴム中にトリアジントリチオール(TT)やその誘導体を配合することにより銅合金やニッケルめっきと加硫接着できることを報告している^{10)~15)}。TTN溶液で処理した黄銅板の表面にはトリアジントリチオール銅塩(TT-Cu)皮膜が形成される。この皮膜はTTNと銅の反応によって表面で生成したTT-Cuが金属内部に向かって拡散し成長するとされている¹⁶⁾。加硫接着はこのTT-Cu皮膜中のチオール基やジスルフィド基、メルカプチド基が加硫反応に関与するためであり、さらに重要なのは、このTT-Cu皮膜が金属/ゴム界面に集中する応力を分散する補強層としても機能することであると説明している³⁾。

著者らは、TTN水溶液で処理した銅合金やステンレス鋼がABS樹脂やナイロン樹脂、PBT樹脂などと射出成形で強固に接着することを報告してきた^{17)~22)}。そして、この技術は(株)東亜電化と(株)トーノ精密のグループによりTRIシステムへと進化した。

本稿では、このTRIシステムの基礎となったトリアジンチオール化合物を用いる金属とプラスチックの射出成形による複合化技術において、その最も重要なTTN水溶液中で銅合金表面に形成されるTT-Cu皮膜の構造やその物理的・化学的特性についてリン青銅の場合を例に紹介する。

2. TTN 処理した銅合金と樹脂の接着強度

図1には、リン青銅とABS樹脂の接着試料のせん断強度とTTN水溶液濃度との関係を示す。せん断強度はTTN濃度とともに高くなり0.8~1 mol/m³で最大となる。これらの試料では図に示すようにABS樹脂の破断を生じた。しかし、この2倍の2 mol/m³以上の濃度では全く接着しない。この結果は、PBTやPA6など他の樹脂との接着でも、また黄銅など他の銅合金との接着においても同様であった。これらの

図1 TTN 処理リン青銅板と ABS 樹脂接着試験片のせん断接着強度と TTN 水溶液濃度との関係
TTN 処理時間, 10 s; 処理温度, 30 °C
成形温度, 220 °C; 射出圧力, 100 MPa; 金型温度, 100 °C.

図2 TTN 処理リン青銅板と ABS 樹脂接着試験片のせん断接着強度と TTN 処理時間との関係
TTN 濃度, 1 mol/m³; 処理温度, 30 °C
成形温度, 220 °C; 射出圧力, 100 MPa; 金型温度, 100 °C

接着しない試料では銅合金表面にも樹脂表面にも全く樹脂の残留や TT-Cu 皮膜の転移が認められなかった。

図2には浸せき処理時間と接着強度との関係を示す。数秒程度の極短い処理時間でも接着は可能であるが、反対に 120 s 以上では接着強度が低下し 300 s 以上の処理では接着しなくなる。最適な処理条件は 10～60 s である。この結果は PBT や PA6, 他の銅合金でも同様であった。

せん断強度が TTN 水溶液濃度, および処理時間に大きく影響されるのは, 処理条件によって TT-Cu 皮膜構造が変化しその反応性も異なるためであり, 以下にその内容を紹介する。

3. TT-Cu 皮膜の構造

TT-Cu 皮膜の IR スペクトルからは, 1450 cm⁻¹ 付近と 1230 cm⁻¹ 付近のトリアジン環骨格振動, 860 cm⁻¹ 付近の C-S 伸縮振動の 3 本のピークが検出されるものの, TTN に特徴的な互変異性 (-C(SH)=N=C(=S)-NH-) による 3200 cm⁻¹ 付近の N-H 伸縮振動や 1140 cm⁻¹ 付近の C=S 伸縮振動の

ピークは認められないことから, 全てのチオール基で銅チオラートを形成していることが示された。一方, この皮膜の XPS スペクトルは Cu2p_{3/2} の結合エネルギーが 933.1～933.5 eV であり, 皮膜中の Cu が電子密度の低い II 価の化学状態に近いことを示した。しかし, 通常 II 価の Cu に存在するシェイクアップサテライトピークが認められないことから, 皮膜中の Cu は I 価であると結論された。これらのことは, TT-Cu 皮膜が TT-3Cu(I) を皮膜構成成分の一つとして含み, かつ特殊な環境下にあることを示している。

また, TTN 水溶液濃度 2 mol/m³ 以上で処理した試料, あるいは処理時間 2 分以上の試料の IR スペクトルでは, トリアジン環骨格振動ピークの高波数側へのシフトが認められた。これは, TT-3Cu(I) のパッキング密度が高くなったためである。さらに, TT-Cu 皮膜厚さと反射吸収法(RA)によるトリアジン環骨格振動の IR 吸光度および皮膜の S-KαX 線強度の関係について検討したところ, 同じ皮膜厚さでも X 線強度は全般に 5 mol/m³ で処理した方が試料 0.8 mol/m³ で処理した試料よりも高く, IR 吸光度は 5 mol/m³ で処理した試料の方が小さい。RAIR では入射光に平行な双極子モーメントを持った分子すなわち金属表面に対して垂直な分子が入射光と最も相互作用し, 金属表面に平行に配向した分子は作用しないため垂直な分子は高いピーク強度を示すが, 平行になるに従いピーク強度が小さくなる²³⁾。これらのことは, 5 mol/m³ 処理試料では 0.8 mol/m³ 処理試料よりも TT-3Cu(I) が高密度にパッキングし, リン青銅表面により平行に(トリアジン環が銅表面に対して低い角度で)配向していることを示す。

原子間力顕微鏡では, 0.8 mol/m³ で 10 s 間処理した試料では島状に盛り上がった襞のあるような表面形態が観察された。これに対して 0.8 mol/m³ で 300 s および 5 mol/m³ で 10 s 処理試料では球状粒子が緻密に凝集したような表面形態が観察された。

0.8 mol/m³, 10 s および 5 mol/m³, 10 s 試料を, 150 °C オープン中に 10 分間放置した後に XPS でデプスプロファイル分析したところ, 0.8 mol/m³, 10 s 試料では TT-Cu 皮膜表面が Cu と O で覆われ, 皮膜全体に O が拡散していることがわかった。この試料の IR スペクトルは 640 cm⁻¹ 付近に Cu₂O に由来するピークが出現した。これらのことは 0.8 mol/m³, 10 s 試料の TT-Cu 皮膜が O や Cu が容易に拡散できる空間を有していることを示す。一方, 5 mol/m³ 処理試料では熱処理前と同様のプロファイルであり, 全く O や Cu の拡散が認められず緻密な皮膜であることが示された。

表1には異なる条件で処理したリン青銅板表面の XPS 分析による元素組成比を示す。試料表面からは, C, N, S, O, Cu が検出される。ここで C には表面汚染炭素成分も含まれる。O の大部分はエッチング初期に消失し TT-Cu 皮膜中に

表1 TTN 処理リン青銅板表面の XPS による元素組成比分析結果

処理条件		元素組成比					
TTN 濃度	処理時間	C*	N	S	O	Cu	Sn
0.8 mmol/l	10 s	30.2	18.8	18.6	4.7	27.3	0.4
0.8 mmol/l	300 s	31.6	21.1	21.5	2.0	23.8	—
5 mmol/l	10 s	30.8	5.5	15.7	5.7	32.4	—

* C はコンタミカーボンを含んだ値

は検出されないことから、表面に吸着した水分あるいは炭酸ガスなどの酸素と考えられる。また濃度 0.8 mol/m^3 処理時間 10 s の試料ではわずかに Sn も検出されるが、 0.8 mol/m^3 , 300 s や 5 mol/m^3 , 10 s 処理試料では検出されない。これらの皮膜では、Sn が皮膜と金属(リン青銅)の界面に濃縮されていることがデプスプロファイル分析で示された。このことは、 0.8 mol/m^3 , 300 s や 5 mol/m^3 , 10 s 処理試料では元々のリン青銅表面が露出していないことを示す。また、どの試料でも TT-3Cu(I) の理論値よりも Cu の比率が高く、トリアジントリチオール 1 分子に対して Cu3 原子以上で皮膜が構成されることを示す。

表 2 には異なる条件で処理したリン青銅板表面と皮膜のモデル化合物として合成した TT-3Cu(I) 構成元素の内殻単位電子結合エネルギーを示す。ここで Cls は波形分離によって得られたトリアジン環炭素の結合エネルギーを示す。TTN 処理試料の各元素の結合エネルギーは合成 TT-3Cu(I) よりも $0.8 \sim 1 \text{ eV}$ ほど高い。また前述のように、TTN 処理したリン青銅板の Cu2p-XPS スペクトルはシェイクアップサテライトピークが認められないことから I 価であるものの $933.1 \sim 933.5 \text{ eV}$ にピークを示し皮膜中の Cu が、酸化第二銅の Cu^{2+} のような電子密度の低い状態にあることを示した。これらのことは皮膜を構成する全ての元素の電子密度が合成 TT-3Cu(I) よりも低い特殊な状態にあることを示す。この理由は TT-Cu 皮膜全体に正の空間電荷層が広がっているためと考えられる。一般に、金属と半導体の接触界面では電気二重層が形成され界面から半導体内部のある領域にわたって電荷の偏りすなわち空間電荷層ができることはよく知られている^{24),25)}。半導体が n 型の場合には半導体中の伝導電子が金属側に流れ正の空間電荷層が形成され、その厚さは電荷密度

によっては数 μm になる²⁶⁾。トリアジントリチオール金属塩は半導体としての性質を示すことが知られており^{27),28)}、リン青銅板上の TT-Cu 皮膜に空間電荷層が形成されることは十分に考えられる。また、濃度 0.8 mol/m^3 処理時間 10 s の試料でも、本来金属 Cu では観察されるはずの 932.6 eV にピークが認められないことから、元々のリン青銅表面が露出していないことは明らかである。

以上のことから、TT-Cu 皮膜は図 3 に示すように皮膜内に TT-3Cu(I) の化学量論以上の Cu が存在し、また金属と皮膜界面に形成された電気二重層によって皮膜から金属側に電子が流れ込むため正に帯電した空間電荷層が形成される。また処理条件によって構造が異なり、リン青銅板の場合には 0.8 mol/m^3 , 10 s 処理では(a)のような嵩高い構造であり、 5 mol/m^3 処理試料では(b)のような緻密な配向構造であると考えられる。 0.8 mol/m^3 でも処理時間が長くなると IR スペクトルでトリアジン環骨格振動ピークが高波数側へシフトすることや、デプスプロファイルが 5 mol/m^3 処理試料と同じであることから(b)の構造になると考えられる。また、化学量論以上の Cu を含むことによって TT-Cu 皮膜自体が補強層として機能していると推測する。

4. TT-Cu 皮膜形成機構

リン青銅板を TTN 水溶液に浸せきすると約 $-0.25 \sim -0.33 \text{ V}$ の自然電位が観測され徐々に溶液の pH が上昇すること、また溶存酸素を追い出すと TT-Cu 皮膜を形成しなくなることから、皮膜形成はリン青銅板表面の銅の酸化反応であることは明らかである。TT-Cu 皮膜はその酸化反応生成物である。図 4 に TTN 処理時間と TT-Cu 皮膜厚さの関係を示す。皮膜の生成速度が対数則(二段対数即)に従っていることを示している。金属表面上の酸化物皮膜の生成速度が対数則に従う現象は、金属から帯電している反応生成物皮膜すなわち空間電荷層が形成されている皮膜への電子移動が酸化反応を支配している場合に見られる^{29),30)}。このことは、TT-Cu 皮膜が空間電荷層を形成していることを示すものであり、XPS 分析の結果と一致する。但し、浸せき処理時間 $1 \sim 2$ 秒までの初期においては濃度が高い処理溶液の方の皮膜形成が速いことから、浸せき開始直後は表面反応で進行する。リン青銅板表面

表 2 TT-Cu 皮膜構成元素の内殻電子結合エネルギー

TTN 濃度	処理時間	Cl1s	N1s	S2p	Cu2p3	Sn3d5
0.8 mol/m^3	10 s	287.4	399.6	163.1	933.5	486.5
0.8 mol/m^3	300 s	287.3	399.5	162.9	933.3	—
5 mol/m^3	10 s	287.2	399.4	162.9	933.1	—
0 mol/m^3	0 s (blank) ^*	—	—	—	932.6	486.3
合成 TT-3Cu(I)		286.4	398.8	162.3	932.6	—

* アセトン脱脂、10%希硫酸浸せき後水洗、乾燥したリン青銅板。

図 3 TT-Cu 皮膜の構造.
(a) TTN 濃度 0.8 mol/m^3 , 処理時間 10 s
(b) TTN 濃度 5 mol/m^3 , 処理時間 10 s

図4 リン青銅板上の TT-Cu 皮膜厚さと TTN 処理時間の関係
●, 0.8 mol/m³; □, 5 mol/m³

は脱脂、酸洗浄等の前処理によって CuO 等の酸化皮膜を除去しても Cu₂O の薄層は存在する。TTN は、これらすでにイオンとして存在する Cu⁺ や O²⁻ と容易に反応し TT-3Cu(1) と水を生成する。また、皮膜の生成速度が 120 秒以上で早くなるのは、一定の空間電荷密度層の上に拡散空間電荷が生成されるため²⁹⁾と考えられるが詳細は不明である。

TT-Cu 皮膜の成長は、金属と皮膜界面で生成した電子および Cu イオンの拡散が関与し、このときの金属から皮膜への電子移動が律速となる。金属酸化物中での金属イオンの拡散はイオン空孔や格子間イオンを介して行われることが知られている³¹⁾。すなわち、TT-Cu 皮膜形成は、まずリン青銅表面の Cu₂O と溶液中のトリアジントリチオール(TT)イオンが反応して TT-3Cu(I) が形成された後、皮膜表面に吸着した TT イオンが最上層の TT-3Cu(I) の Cu⁺ イオンを奪って空孔を生成し、ついで最上層の TT-3Cu(I) の空孔にその下の層の TT-3Cu(I) の Cu⁺ イオンが移動するというように順次 Cu⁺ イオンが TT-Cu 間を移動し、最下層の TT-Cu の空孔が金属と皮膜の界面で生成した Cu⁺ イオンと結合する。最下層の TT-Cu は上層の TT-Cu に Cu⁺ イオンを奪われるあるいは送り込むごとに金属内で生成した Cu⁺ イオンと結合するため内部に潜り込むことになる。このとき結合にあずからない過剰な Cu が皮膜に組み込まれることになる。結果的に、TT-3Cu(1) は内部に向かって拡散する。また金属内部の電子は空間電荷層内に移動し(この移動が律速となる)皮膜表面で溶存酸素に受容され最終的に水と OH⁻ イオンを生成すると考えられる。SnO は TT イオンと反応しないため金属皮膜界面に濃縮すると考えられる。

5. TT-Cu 皮膜の反応性

電子密度が非常に低い TT-Cu 皮膜はいろいろな有機化合物と相互作用することが考えられる。また、トリアジン環の炭素は正に分極しておりアミン化合物などの求核試薬に対して置換反応することが知られている^{32),33)}。著者らはトリアジントリチオールやその酸化重合体であるジスルフィド三次元ポリマーも同様にアミン化合物と置換反応することを報告した²⁰⁾。電子密度が低い状態にある TT-Cu 皮膜中のトリア

ジン環は、このような求核反応をより受けやすいと予想される。また、電子密度の低い TT-Cu 皮膜がルイス酸すなわち電子受容体としてエステルのカルボニル酸素などの電子供与体すなわちルイス塩基と相互作用することも予想される^{5),6)}。

n-オクチルアミンに浸せき処理した TT-Cu 皮膜は、処理条件によりその反応性が異なる。0.8 mol/m³, 10 s 処理試料では IR スペクトルで 1450 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹, 860 cm⁻¹ 付近の TT-Cu 皮膜に帰属されるピークの他に、2950 cm⁻¹ 付近の CH 伸縮振動, 1580 cm⁻¹ 付近のアミノ置換型トリアジン環に由来する C = N 伸縮振動, 1520 cm⁻¹ 付近の NH 変角振動のピークが出現しており、皮膜と n-オクチルアミンとの反応が認められる。しかし、濃度 0.8 mol/m³ でも 300 s 間浸せきや濃度 5 mol/m³ の条件で処理した試料はスペクトルの変化がほとんど認められない。これは TT-Cu 皮膜構造に関係する。すなわち高濃度で処理した試料では TT-Cu が緻密に基材表面に平行に近い配向をしているためと考えられる。トリアジン環の置換反応は芳香族 SN2 反応³³⁾であるが、これは置換基と脱離基の両方が環に対して垂直方向に開いて結合した中間体(σ錯体)を経由する³⁴⁾。しかし、TT-Cu が平行に配向した皮膜では立体障害によってこの中間体を形成できないと考えられる。

0.8 mol/m³ で 10 s 間 TTN 処理したリン青銅板試料を 150 °C のフタル酸ジブチル(DBP)に 1 分間浸せき処理した後の FT-IR スペクトルは 1720 cm⁻¹ 付近に C = O 伸縮, 1280 cm⁻¹ に C-O-C 伸縮振動のピークが認められ、アセトン洗浄後も DBP が処理試料表面に存在していることを示した。なお、この試料は DBP 処理後アセトン 200 ml で 2 回浸せき洗浄しさらにエーテル 200 ml で超音波洗浄を 3 分間行っている。また、1580 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ 付近にも芳香族カルボン酸金属塩に特徴的なピークが確認される。また、XPS 分析では TT-Cu 皮膜に吸着した DBP のエステル基 C = O の炭素が本来よりも約 0.4 eV 高結合エネルギー側にシフトし電子密度の低下が、一方トリアジン環炭素は DBP 処理前に比べ 0.3 eV 低結合エネルギー側にシフトし電子密度が高くなっていることが示された。これは DBP のエステル基が TT-Cu 皮膜とカルボキシレート型の結合を形成したことを示す。この結合は DBP エステル基のカルボニル酸素から電子密度が低い TT-Cu 皮膜表面への電荷移動によって形成されたと考える³⁵⁾。このような相互作用は、濃度 0.8 mol/m³ で 300 s 間処理や濃度 5 mol/m³ の条件で処理した試料では認められなかった。

表 3 に TTN 処理したリン青銅板の表面エネルギーを示す。TTN 処理した試料では水、ジヨードメタンともに接触角が元のリン青銅板よりも小さくなり、表面エネルギーが高くなっている。また 5 mol/m³ 処理試料よりも 0.8 mol/m³ 処理試料の方が表面エネルギーが高いことがわかる。これらの結

表 3 TTN 処理したリン青銅板の表面エネルギー

TTN 濃度	処理時間	接触角(°)		表面エネルギー(mN/m)		
		H ₂ O	CH ₂ I ₂	RD	RP	R
0.8 mol/m ³	10 s	27.4	5.8	34.31	35.78	70.09
5 mol/m ³	10 s	36.0	17.2	32.94	32.37	65.31
0 mol/m ³	0 s (blank) *	43.7	22.7	32.07	28.75	60.82

* アセトン脱脂, 10% 希硫酸浸せき後水洗, 乾燥したリン青銅板。

果を表2のTT-Cu皮膜構成元素の内殻電子結合エネルギーと対比すると、結合エネルギーが高いほどすなわち皮膜電子密度が低いほど表面エネルギーが高いことがわかる。このことは水やジヨードメタンから電子密度の低いTT-Cu皮膜への電子の引き付けあるいは電子移動によって濡れが広がることを示す。0.8 mol/m³ 処理試料ではジヨードメタンの接触角が極端に小さくなっている。ジヨードメタンのIはOよりもイオン化ポテンシャルや電気陰性度が低いためTT-Cu皮膜への電荷移動が起こりやすく水よりも濡れが拡張すると考えられる。

以上のようなTT-Cu皮膜の反応性や表面エネルギーはプラスチックなどの高分子材料との接着を有利にするものである。金属と高分子材料の接着では界面での共有結合や酸塩基結合⁵⁾、静電引力⁶⁾などの化学結合形成そして高分子材料による金属表面の濡れが必要である³⁾。TT-Cu皮膜はその特異な構造によって電子密度の低いトリアジン環およびCuが有機化合物による求核反応や電荷移動を伴う化学結合あるいは化学吸着を可能とし、またその高い表面エネルギーがほとんどの高分子材料に対して良好に濡れることを可能とすることから、高分子材料との接着に有利な金属表面状態を形成すると考えられる。

このような特性を有するTT-Cu皮膜、特に成形接着に適した0.8～1 mol/m³、10～60 s 処理試料では、数日間の大気放置で酸素や二酸化炭素、炭化水素などの有機物を吸着し皮膜の劣化が起こる。したがって、処理後の管理が重要である。但し、処理後即成形接着に供する場合は全く問題ないことは2. 接着強度で示したとおりである。

6. 接着機構

図5には接着面で破断した接着試料のリン青銅板表面のSEM写真を示す。破断面には、ABS樹脂が残っており皮膜とABS樹脂との強固な結合が予想される。また、ABS樹脂側へのTT-Cu皮膜の転移は認められなかった。図5の(b)には接着面破断したリン青銅板をトルエンに24時間浸せき後さらに超音波洗浄機を用いてトルエンでABS樹脂を溶解した後のSEM写真を示す。表面上の粒子はポリブタジエン成分がリッチなABS樹脂であることをIRスペクトルで確認している。このように、トルエン溶解後もTT-Cu皮膜上にABS樹脂が残っており、しかもポリブタジエン成分がリッ

チであることは、皮膜とABS樹脂中のポリブタジエン成分との間に化学結合が形成されていることを示すものである。この接着機構のモデルとしてTT-Cu皮膜と1-デセンの反応について検討し、デセン二重結合の π 電子がトリアジン環の電子密度の低い炭素を攻撃し、C-S結合が切断されると同時にSがデセンのアリル位プロトンを引き抜き³⁶⁾、TT-2Cu(1)-デセンが形成されることを確認した。

また、6 ナイロン樹脂の場合は、前述のように末端アミノ基がTT-Cu皮膜中のトリアジン環と芳香族求核置換反応により共有結合を形成することをモデル反応で確認した。しかし、ナイロン樹脂中のアミノ基濃度がせいぜい0.1～0.2%程度と推定されることから、共有結合はそう多くない。共有結合が形成されることによりナイロン樹脂と皮膜の間に働く酸塩基結合などの化学結合を増加し高い接着強度を与えると考える。

ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂の場合も、前述のとおりPBTエステル基のカルボニル酸素からTT-Cu皮膜への電荷移動あるいは電子の引き付けによるカルボキシレート型の酸塩基結合である。

7. おわりに

トリアジンチオールを用いるプラスチックと金属の複合化技術(射出成形による直接接着)において最も重要な金属上へのトリアジントリチオール金属塩皮膜形成とその物理的・化学的特性について紹介した。

これらの成果をベースに、(株)東亜電化・(株)トーノ精密グループが独自に開発した技術がTRIシステムである。長年にわたる実用化研究により、長期耐久性で問題となる成分を特定し、その成分が皮膜形成時に混入しない緻密な接合被膜の形成と樹脂との反応性を向上させる表面改質技術を開発したものである。これにより、初期強度はもとより高温高湿試験後の接着強度も大幅に向上させ、長期耐久性も克服した。この技術は、現在車載用リチウムイオンバッテリー(LiB)の封口板製造技術として応用が進められている。

車載用LiB市場は、2017年に8,400億円になると言われている。また、家庭用LiBとして、太陽光発電との連携、停電時のバックアップ電源にも適用が期待される。なお、TRIシステムに関する派生技術は、防水スマートフォンの金属筐体に採用されている。

図5 (a)せん断試験で界面破断したABS樹脂との接着試料のリン青銅板表面と
(b)同様試料をトルエンに浸せきしABS樹脂を溶解した後の電子顕微鏡写真

金属部品を金型内に挿入しプラスチックを射出(流し込み)して一体化させるインサート成形は、自動車部品をはじめ農業機械や電子機器、家電製品から生活用品まで多くの工業製品製造で行われている。金型内でのプラスチックと金属の複合化技術は信頼性の高い製品製造技術として今後もあらゆる産業分野で必要とされて行く。

(Received June 15, 2015)

文 献

- 1) 斎 聖一, 小林伊智郎, 佐々木英幸, 森 邦夫; 合成樹脂, **43**, 53 (1997).
- 2) 井本 稔; 表面張力の理解のために, p.163 (高分子刊行会, 1993).
- 3) 森 邦夫; ゴムと金属のINT架橋接着法, (白ゆり印刷, 1997).
- 4) W.J. van Ooij; *RubberChem.Technol.*, **52**, 605 (1979).
- 5) F.M. Fowkes; *J.Adhesion Sci.Tech.*, **1**, 7 (1987).
- 6) L.H. Lee; *J.Adhesion*, **46**, 15 (1994).
- 7) 森 邦夫, 中村儀郎, 志田 満, 西脇 功; 日本ゴム協会誌, **57**, 376 (1984).
- 8) 森 邦夫, 中村儀郎, 志田 満, 日本ゴム協会誌, **57**, 616 (1984).
- 9) 中村儀郎, 森 邦夫, 斉藤由子, 田村浩作; 日本接着協会誌, **17**, 224 (1981).
- 10) 中村儀郎, 森 邦夫, 兼田正敏; 日本化学会誌, (10), 1620 (1976).
- 11) 中村儀郎, 森 邦夫, 桜庭常昭, 斉藤由子; 高分子論文集, **36**, 41 (1979).
- 12) 浅部喜幸, 中村儀郎, 森 邦夫; 日本接着協会誌, **17**, 98 (1981).
- 13) 森 邦夫, 高橋治彦, 平原英俊, 佐々木八重子, 河野隆年, 佐々木英幸, 小向 隆志; 日本ゴム協会誌, **65**, 171 (1992).
- 14) 森 邦夫, 平原英俊, 佐々木八重子, 河野隆年, 佐々木英幸, 小向隆志; 日本ゴム協会誌, **65**, 181 (1992).
- 15) 平原英俊, 大石好行, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, **66**, 552 (1993).
- 16) 森 邦夫, 斉藤 実, 中村儀郎; 日本化学会誌, (4), 725 (1987).
- 17) 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**, 875 (1993).
- 18) 佐々木英幸, 河野隆年, 小林伊智郎; 成形加工'94, 375 (1994).
- 19) 佐々木英幸, 小林伊智郎; 成形加工'95, 201 (1995).
- 20) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 斎 聖一, 於本立也, 森 邦夫; 高分子論文集, **55**, (8), 470 (1998).
- 21) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 於本立也, 斎 聖一, 森 邦夫; 日本接着学会誌, **35**, (6), 257 (1999).
- 22) K. Mori, H. Sasaki, I. Kobayashi, S. Sai, H. Hirahara, Y. Ohishi; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**, (6), 791 (2000).
- 23) 田隅三生; FT-IRの基礎と実際, p.92 (東京化学同人, 1986).
- 24) 中村勝吾; 表面の物理, 薄膜・表面シリーズ2, p.215 (共立出版, 1982).
- 25) 前田正雄; 表面の一般的物性, 表面工学講座2, p.85 (朝倉書店, 1972).
- 26) 日本化学会; 分子レベルからみた界面の電気化学, 化学総説 No.7, p.25 (学会出版センター, 1978).
- 27) J.C. Chudy, J.A.W. Dalziel; *J.Inorg.nucl.Chem.*, **37**, 2459 (1975).
- 28) 森 邦夫, 中村儀郎, 奥村 実, 宮崎松生; 日本化学会誌, (11), 1477 (1979).
- 29) H.H. Uhlig; *Acta Met.*, **4**, 541 (1956).
- 30) H.H. ユーリック; 腐食反応とその制御, p.174 (産業図書, 1974).
- 31) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄; 金属酸化物と複合酸化物, p.430 (講談社, 1978).
- 32) E.M. Smolin, L. Rapoport; *s-Triazines and Derivatives*, (Interscience Publishers Inc., 1959).
- 33) 松井弘次; 有機合成化学, **17**, 528 (1959).
- 34) 飯田弘忠; 有機合成化学, p.151 (培風館, 1975).
- 35) J.A. Rodriguez; *Surf.Sci.*, **273**, 385 (1992).
- 36) A. Coran; 日本ゴム協会誌, **56**, 232 (1983).