シランカップリング処理を施した 亜鉛-シリカ複合めっきの表面性状とゴム接着性

平松 実*, 川崎仁士*, 小見 崇**, 中山 豊**

Surface Properties and Rubber Adhesion of Electroplated Zinc-Silica Composite Coatings Treated with a Silane Coupling Agent

Minoru HIRAMATSU*, Hitoshi KAWASAKI*, Takashi OMI** and Yutaka NAKAYAMA**

The effects of surface morphology, silica codeposition and silane coupling treatment on the rubber adhesion of electroplated zinc have been studied using shear tensile tests and ESCA. No primer or adhesive was used at the interface of the rubber and the deposit. While the adhesion strength of rubber to the non-silane-coupled zinc deposit, with or without codeposited silica particles, was too small to measure, its adhesion strength to smooth and fan-shaped zinc deposits treated with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPS) was 2.7 MPa and 3.4 MPa, respectively. After shear tensile tests, however, adhesion failed commencing at the interface of the rubber and the deposit. When the fan-shaped zinc contained 1.6 wt% of silica and was treated with 3-MPS, rubber adhesion strength increased to 5.3 MPa, and the percentage of the area detached after the shear tensile tests was 70% at the deposit-to-rubber interface, and 30 % at the rubber. ESCA analysis of electroplated zinc-silica composite surfaces with and without 3-MPS treatment indicated that some of the 3-MPS reacted with the silica particles and some bonded with OH radicals contained in the surface oxide of the zinc matrix.

Key Words : Silane Coupling Agent, Electroplated Zinc-Silica Composite, Rubber Adhesion, ESCA Analysis

1. 緒 言

ゴムとの接着を目的としためっきとしては、ゴム/めっきの接着界面に化学結合を形成させる真ちゅう (Cu-Zn 合金) めっきがよく知られている^{1), 2)}。しかし、亜鉛めっきにゴムを接着する場合、真ちゅうめっきのように接着界面にZnOとZnSを伴ったCu_xSの化合物層の形成³⁾は期待できないため、一般的には接着界面にプライマー及び接着剤を中間媒体とする間接接着¹⁾が行われている。筆者らはこれまでに亜鉛めっきとゴムとの間接接着の場合において、めっき表面の形態制御、シリカ共析及びシランカップリング処理を行うことにより、ゴム接着性が改善されることを報告した⁴⁾。その場合の接着特性は、めっき表面の凹凸形状に基づく物理的結合力と、亜鉛マトリックス表面に保持されているシリカ粒子を介してめっき表面に固定化されているシランカップリング剤の有機官能基に基づく化学的結合力との相乗作用により生じたものと推測した^{5)~7)}。しかし、めっきと高分子との接着強さに対する物理的結合力と化学的結合力のそれぞれの寄与の大きさについては、明確でなかった。また、シランカップリング処理を施しためっき表面の性状については、これまでにFT-IRを用いて評価したが⁶⁾,

めっき表面とシランカップリング剤との結合状態については明らかでない。

本研究では、接着相手材として天然ゴムを選び、ゴムとめっきの接着界面にプライマー及び接着剤を使用しない直接接着の場合について、めっき表面とゴムとの接着性に及ぼす物理的結合力と化学的結合力の効果をせん断引張試験により分離検討することを試みた。また、ESCAによりめっき表面の状態分析を行い、シランカップリング処理の有無による接着力の変化の原因についても併せて検討した。

2. 実験方法

2. 1 めっき試料の作製とシランカップリング処理

めっき浴は、前報⁵⁾と同じ硫酸亜鉛浴を用いた。めっき表面の形態を制御するため、添加剤として 5×10^{-4} mol/Lのドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (DTAC) 及び 5×10^{-3} mL/Lのポリオキシエチレンラウリルアミン (POELA) を用いた。分散粒子は、公称一次粒径 $0.016 \mu\text{m}$ (日本シリカ工業⁸⁾製、ニップシール VN3) のシリカを用いた。亜鉛及び亜鉛-シリカ複合めっき皮膜の作製条件は前報⁶⁾と同一であり、めっきの平均付着厚さは $9 \mu\text{m}$ 一定とした。めっき後、1%硝酸中に5秒間浸せきした。シランカップリング剤は、接着相手材に硫黄加硫天然ゴム (RSS # 3) を用いることにしているため、硫黄加硫時にゴムと結合すると言われている⁸⁾ 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (HSCH₂CH₂CH₂Si (OCH₃)₃, 以下3-MPSと称す)

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-1)
Ind. Tech. Center of Okayama Pref. (661-1, Imaho, Okayama-shi, Okayama 701-01)

** 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百島梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-Umemachi 4-chom, Sakai-shi, Osaka 591)

Fig. 1 Shape of shear tensile test piece.

を用いた。シランカップリング処理は前報⁶⁾と同じ手順で行った。

2.2 ゴムとめっき表面との接着性の評価

ゴムの配合比は天然ゴム (RSS # 3) 100部, 亜鉛華 5部, ジベンゾチアジル・ジスルファイド (MBTS) 1部, ファーネスカarbonブラック (FEF) 50部, ステアリン酸 2部, 硫黄 2.5部から成る。めっき表面へのゴムの接着は, プライマー及び接着剤を塗布せずに直接に, プレス接着 (150°C×20min) で行った。これらのゴム接着したままの試料 (初期接着と称す) 及びゴム接着した試料に塩水噴霧試験100時間を施したもの (二次接着と称す) について, せん断引張試験によりめっき表面とゴムとの接着性を評価した。図1にせん断引張試験片の形状を示す。引張速度は25mm/min, 一定とした。

2.3 めっき表面の観察及び分析

めっき表面及びゴム接着しためっき試料のせん断引張試験後の破断面の観察には, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。めっき皮膜中のシリカの定量は, JIS G 1212-1981の重量法に準じて行った。

めっき表面とシランカップリング剤との反応については, X線光電子分光法 (ESCA) により調べた。ESCAの測定には, Vacuum Generator Scientific社製 ESCA LAB5を用いた。X線源はALK $\alpha_{1,2}$ (10kV, 20mA) を使用した。各電子の結合エネルギーの校正は, 中性炭素のC_{1s}光電子スペクトルのピーク値を284.6eVとして行った。スペクトルの波形分離は, ガウス関数による近似を採用した。測定中の真空度は 8×10^{-9} mbarであった。

3. 実験結果及び考察

3.1 ゴム接着性

図2はゴムとの接着性を検討した3種類のめっき試料

Fig. 2 Scanning electron micrographs of electroplated zinc and zinc-silica composite coatings.

(A) plated from an additive-free zinc bath

(B) plated from a zinc bath containing DTAC and POELA

(C) plated from a zinc bath containing DTAC, POELA and 50g/L of silica

表面のSEM写真を示す。これらのめっき表面の粗さは, 表面形状測定器で測定した結果, 図2 (A)の添加剤を含まないめっき浴で作製した亜鉛めっき試料では最大高さ $R_{max} 3 \mu m$ (以下, 平滑状めっきと称す) であった。また, 図2 (B)及び(C)の添加剤を含めめっき浴で作製した扇状亜鉛及び1.6wt%のシリカを共析した扇状亜鉛めっき試料では $R_{max} 7 \mu m$ (以下, 凹凸状めっきと称す) であった。

図3は, シランカップリング処理後のゴム接着性及び平滑めっき表面の形態及びシリカ共析の影響を, せん断引張試験により検討した結果を示す。図4は, 引張試験後の接着破壊状態のSEM写真を示す。シランカップリング処理を施していない試料については図3に示していないが, いずれの試料ともゴムとの接着力は測定できないほど小さかった。これに対して, 図3のシランカップリング処理を施した亜鉛めっきとゴムとの初期接着強さはそれぞれ, (A)の平滑状亜鉛めっきで2.7MPa, (B)の凹凸状亜鉛めっきで3.4MPaであった。また, 塩水噴霧試験後の接着強さもそれぞれ, ほぼ同程度の値を示し, めっき表面の凹凸に基づく物理的效果により約40%の接着性向上が認められる。

ところで, 平滑状及び凹凸状亜鉛めっきに対して認められたシランカップリング処理による接着強さの増加は, 亜鉛めっき表面にも3-MPSが固定化されていることを示唆している。しかし, 引張試験後の接着破壊の状態は, 図4 (A)及び(B)に示すように, 平滑状亜鉛めっきでは完全に界面破壊であり, また凹凸状亜鉛めっきでは凹部にゴムの付着は認められるものの, ほとんどがめっき表面での界面破壊であり, 亜鉛めっき表面への3-MPSの結合力はそれほど強くはないものと考えられる。

一方, 図3 (C)に示したように, 1.6wt%のシリカを共析した凹凸状亜鉛めっきにシランカップリング処理を施した場合のゴム接着強さは, 5.3MPaまで増加した。また, この時の接着破壊の状態は, めっき表面での界面

Fig. 3 Effect of surface morphology and silica codeposition of silane coupled samples on the adhesion strength of rubber.

- (A) smooth zinc deposit
 (B) fan-shaped zinc deposit
 (C) fan-shaped zinc deposit containing 0.15wt% of silica

破壊が約70%, ゴム部での凝集破壊が約30%の割合であった。こうした直接接着の場合のゴムとの接着強さは、プライマー及び接着剤を使用する間接接着の場合に得られた15MPa⁴⁾に比較すると約1/3程度と低いが、図4(C)に示す引張試験後の接着破壊の状態から推測すると、めっき表面とゴムとが非常に強く接着していたと考えられる。図3(B)と(C)の差により示されるシリカ共析によるゴム/めっき間の接着界面での接着強さの増加は、シリカ表面に固定化された3-MPSのメルカプト基とゴムとの

Fig. 5 ESCA spectra of untreated and 3-MPS treated electroplated zinc-0.15wt% silica composite coatings.

Fig. 4 Scanning electron micrographs of fractured surface of rubber/deposit interface after shear tensile test.

- (A) smooth zinc deposit
 (B) fan-shaped zinc deposit
 (C) fan-shaped zinc deposit containing 0.15wt% of silica

化学的結合力に起因するものと考えられる。

3. 2 ESCAによるめっき表面の状態分析

図5は、3-MPSで処理したものと未処理の亜鉛-0.15wt%シリカ複合めっき表面の広域走査ESCAスペクトルを示す。3-MPSで処理した試料からは、Zn, O, Si, Cの他に3-MPSのメルカプト基(-SH)に由来すると考えられる S_{2s} 及び S_{2p} が検出された。

次に、それぞれの元素の状態分析を行うために、狭領域走査ESCAスペクトルを求めた。この場合、 $Zn_{2p3/2}$ スペクトルは、Znと Zn^{2+} の結合エネルギー差が約0.3eVと小さく、二つの状態が共存する場合には判別が困難であるため⁹⁾、 Zn_{LMM} オーグジュスペクトルを求めた。

図6は3-MPSで処理したものと未処理の亜鉛-0.15

Fig. 6 Zn_{LMM} Auger spectra of untreated and 3-MPS treated electroplated zinc-0.15wt% silica composite coatings.

Fig. 7 Si_{2p} , C_{1s} and O_{1s} ESCA spectra of untreated and 3-MPS treated electroplated zinc-0.15wt% silica composite coatings.

wt%シリカ複合めっき表面の Zn_{LMM} オージェスペクトルを示す。未処理のめっき表面の亜鉛はほとんどが Zn^{2+} の状態が存在しており、めっき表面の亜鉛はこれまでに報告されている亜鉛めっき表面¹⁰⁾と同様に ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ あるいは ZnCO_3 の形で存在しているものと考えられる。一方、シランカップリング処理を施した試料では、図6に示すように金属Znのピークが未処理のものと比較して相対的に小さくなる傾向を示しており、シランカップリング処理により亜鉛の酸化が進行するものと考えられる。

図7は3-MPSで処理したもの及び未処理の亜鉛-0.15wt%シリカ複合めっき表面の Si_{2p} 、 C_{1s} 及び O_{1s} のそれぞれのスペクトルを示す。図7(a)に示す未処理の試料の結合エネルギー103.90eVに現れるピークは、 SiO_2 に由来するピークと考えられる。一方、シランカップリング処理を施した試料では、二つのピークに分離することができる。すなわち、結合エネルギー103.90eVに現れるピークは、 SiO_2 に由来するピークと考えられ、結合エネルギー101.90eVに現れるピークは三官能シリコン $\text{R-Si}\equiv\text{O}_3$ に由来するピークと推測した。このことから、シランカップリング処理を施した亜鉛-0.15wt%シリカ複合めっき表面には、シリカ以外に三官能シリコン $\text{R-Si}\equiv\text{O}_3$ が存在するものと考えられる。図7(b)に示す未処理の試料の C_{1s} スペクトルは、 CH_2 (284.60eV)、C-O (286.10eV)、C=O (287.60eV)、 CO_3^{2-} (289.20eV)の4つの成分に分離することができる。これらの4つの成分は、ほとんどが有機汚染物に由来するものと考えられる。一方、シランカップリング処理した試料の CH_2 (284.60eV)及びC-O (286.10eV)成分のスペクトルの相対面積強度は、未処理の試料と比較して増加傾向を示した。また、 CO_3^{2-} 成分のスペクトルは認め

られなくなった。結合エネルギー284.60eVに現れるスペクトルの相対面積強度の増加は、3-MPS [$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の下線部]の有機官能にもとづく $-\text{CH}_2-$ 、C-S、C-Si成分のめっき表面への固定化に起因するものと考えられる。また、C-O成分の増加は、シランカップリング剤の一部が重合せずに、 R-Si-O-CH_3 として付着していることによるものと考えられる。図7(c)に示す未処理の試料の O_{1s} スペクトルは、 SiO_2 (533.09eV)、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及び ZnCO_3 (531.39eV)、 ZnO (529.89eV)の3つのピークに分離することができる。一方、シランカップリング処理を施した試料では、 SiO_2 (533.19eV)、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及び $\text{R-Si}\equiv\text{O}_3$ (531.79eV)、 ZnO (530.19eV)に分離することができる。シランカップリング処理を施した試料の ZnO のスペクトルの相対面積強度は、未処理の試料と比較して相対的に減少しており、また ZnCO_3 が認められなくなった。このことは、3-MPSは亜鉛マトリックス表面に形成されている亜鉛の酸化物及び塩基性炭酸亜鉛と反応していることを示唆している。すなわち、亜鉛めっきの最表面に形成された酸化物及び塩基性炭酸亜鉛上に存在する $-\text{OH}$ 基¹¹⁾と3-MPSのシラノール基との間に、水素結合に近い形の結合が生じたものと推測される。このことは、シランカップリング処理を施さない平滑状亜鉛めっきとゴムとの接着強さは測定できないほど小さいが、シランカップリング処理後の接着強さは図3(A)に示したように約2.7MPaに増加したことからも妥当であると考えられる。

以上のESCAによるめっき表面の状態分析の結果から、シランカップリング処理を施したシリカ共析亜鉛めっき表面は、図8に示すように、最表面はシリカと化学的結合を形成した3-MPS及び亜鉛マトリックスの酸化物表面のOH基と水素結合に近い形で結合した3-MPSからな

Fig. 8 Schematic diagram of the surface of an electroplated zinc-silica composite coating treated with 3-MPS.

り、その下層はシリカ及び亜鉛の酸化物層で構成されているものと考えられる。

4. 結 言

ゴムとめっきの接着界面にプライマー及び接着剤を使用しない直接接着の場合について、ゴム接着性に及ぼす亜鉛めっき表面の形態、シリカ共析及びシランカップリング処理の影響をせん断引張試験及びESCAにより検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) シランカップリング処理を施していない試料では、接着力は測定できないほど小さい。これに対して、シランカップリング処理を施した亜鉛めっきでは、平滑状亜鉛めっきで2.7MPa、凹凸状亜鉛めっきで3.4MPaの接着強さを示し、亜鉛めっきに対するシランカップリング処理効果が認められた。また、塩水噴霧試験後の接着強さもそれぞれ、ほぼ同程度の値を示し、めっき表面の凹凸に基づく物理的效果により約40%の接着性向上が認められた。しかし、接着界面での破壊状態は、めっき表面での界面破壊であった。
- (2) 1.6wt%のシリカを共析した亜鉛めっきにシランカップリング処理を施した場合のゴム接着強さは、5.3MPaまで増加した。この時の接着破壊の状態は、めっき表面で界面破壊の割合が約70%、ゴム部での凝集破壊の割合

が約30%の混合破壊となった。こうした直接接着の場合のゴムとの接着強さは、間接接着の場合に得られた約15MPaと比較すると約1/3程度と低い、引張試験後の接着破壊状態のSEM観察結果から、めっき表面とゴムとがかなり強く接着していたことが推定された。

(3) ESCAによるめっき表面の状態分析及びゴムとの接着試験の結果から、3-MPSで処理したシリカ共析亜鉛めっき表面には、シリカと化学的結合を形成した3-MPS及び亜鉛マトリックスの酸化物表面のOH基と水素結合に近い形で結合した3-MPSが存在するものと考えられる。

おわりに、本研究の遂行にあたり、ゴムとの接着試験にご協力いただきました中国ゴム工業(株)越智 衛氏に謝意を表します。

(昭和63年3月、金属表面技術協会第77回講演大会にて一部発表)

(1988-12-14 受理)

文 献

- 1) 接着技術便覧編集委員会編；接着技術便覧，p. 736 (日刊工業新聞社，1962)
- 2) G. R. Hamed, T. Donatelli ; Rubber Chemistry and Technology, **56**, 450 (1983)
- 3) 前田重義；金属表面技術，**37**, 430 (1986)
- 4) 平松 実，越智 衛，児玉総治，川崎仁士；日本ゴム協会誌，**61**, 788 (1988)
- 5) 平松 実，草野文男，川崎仁士；金属表面技術，**37**, 82 (1986)
- 6) 平松 実，草野文男，小見 崇，川崎仁士；金属表面技術，**37**, 87 (1987)
- 7) M. Hiramatsu, H. Kawasaki, Y. Nakayama, T. Omi ; International Technical Conference Proceedings, SUR/FI N° 87, B-3 (1987)
- 8) 吉田 博，池野正行；表面，**21**, 157 (1983)
- 9) 有賀慶司，西條謹二；金属表面技術，**27**, 7 (1976)
- 10) 前田重義；表面，**19**, 461 (1981)
- 11) 加地隆男，山添 昇，青山哲郎；電気化学，**47**, 432 (1979)