

研究題目：多官能性トリアジンチオールカップリング剤による接着の研究

1. 研究目的

接着技術は物造基盤技術の分野において重要な役割を果たしている。ポリマーとゴム、金属の利点を活用し、自動車、マイクロエレクトロニクス^[1-2]、医学^[3]、太陽エネルギーの電池^[4]などの領域で使うために、ポリマーとゴムそしてポリマーと金属の接着は非常に重要である。従来の接着剤接合技術はぬれに原点があるが、分子接着技術は化学結合の形成に原点を置いている。前者は従来から一般的に接着剤を用いて、異なる材料の接着物を創製するが、環境信頼性や材料依存性に課題である。後者の分子接着技術は接着剤に依存しないため、分子間の化学結合によって異なる材料の接着を実現させることが可能となり、その安定性は接着剤を利用するよりも更に強固な接着性を示し、これら接着剤接合技術の課題を改善する可能性を持っている。しかしながら、分子接着接合は界面反応を必須条件とするため、限定された組み合わせにおいてのみ実現可能であり、多くの組み合わせでは実現できないことが課題である。

従来の接着剤接着と分子接着の違いを Fig. 1 に示している。分子接着技術は接着剤に依存しない、分子の間の反応によって接着を実現させるため、その安定性は接着剤を使うより更に堅固である。分子接着技術はポリマーの表面を corona 処理、plasma 処理そして UV 処理などの二次加工によって水酸基を誘導した後、水酸基と分子接合剤を反応させ、所定の温度と圧力下でポリマーとゴムを複合化させることができる [5-6]。

本研究では、架橋ゴム表面とバルク（ゴム内部）の化学的性質を X 線光電子分光法などによって明らかにし、一次加工のみで架橋ゴム表面に水酸基・カルボキシル基などの官能基を導入する条件を探索すること、そして架橋ゴム表面への分子接着剤 6・トリエトキシシリルプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (TES) の導入生成と架橋ゴム同士の接着物創製を目的とした。

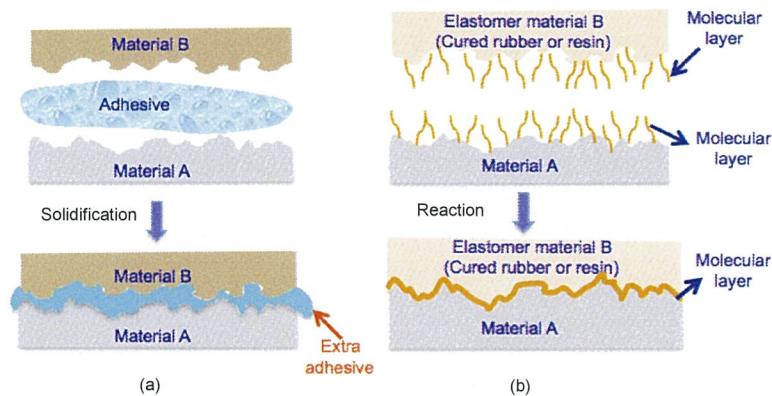


Fig. 1. Schematics of adhesion: (a) adhesive adhesion, (b) molecular bonding adhesion.

2. 研究内容

2.1 実験方法

アクリロニトリル/ブタジエン共重合ゴム (NBR) 100phr に FEF ブラック、ステアリン酸 (St. A)、および ZnO を添加し、NBR マスターバッチを作製し、小型オープンロールを用いてビス(1-フェニル-1-メチルエチル)ペルオキシド(DCP) 5 phr を添加して NBR 未架橋コンパウンドとした。(株)島津製作所製レオメーター (SDR-20) を用い、NBR 未架橋ゴムコンパウンドシート (5 g) を二枚のナイロン-6 フィルムでサンドイッチ状に包み、それをレオメーターキャビティに入れて所定温度でトルクと架橋時間の関係を測定した。架橋 NBR 表面および内部 (切断面) は走査型 X 線光電子分光分析装置 (XPS、アルバック・ファイ社製 PHI QUANTERA) を用いて X 線源 AlK α 、光電子放出角度 45 $^{\circ}$ 、帯電補正基準 C1s=284.8 eV、分析面積は 1000 \times 1000 μm 、真空度は 3.0 \times 10 $^{-6}$ Pa の条件で測定した。角度可変 X 線光電子分光分析の場合、光電子放出角度は 15 $^{\circ}$ 、30 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、60 $^{\circ}$ 、75 $^{\circ}$ の順番で測定を行い、ゴム表面およびゴム内部 (切断面) における官能基の分析、元素濃度および各元素の化学状態を解析した。

架橋 NBR の TES 処理は、TES (Ethanol) 溶液に浸せきした後、120 $^{\circ}\text{C}$ で 10 min 間加熱処理を行い、エタノールによる超音波洗浄を 10 min 行った。異なる架橋温度で架橋した NBR の表面と内部を TES 処理したサンプルをデシケーターに保管して 12 時間後、表面および内部 (切断面) における官能基の分析を XPS により測定した。

NBR 同士の接着用の架橋 NBR は NBR 未架橋ゴムコンパウンドシート (2.5 g) を二枚のナイロン-6 フィルムでサンドイッチ状に包み、それを (1 \times 30 \times 60 mm) 金型に入れて所定温度でホットプレス機を用いて調製した。架橋した NBR 表面を TES 処理し接着用のゴム試料とした。

架橋 NBR 同士の接着試料は、TES 処理した架橋 NBR 同士を接触させて、140 $^{\circ}\text{C}$ 、

30 min、 1.1×10^{-5} Pa で加圧加熱し、ホットプレス機を用いて作製した。

2.2 結果および考察

2.2.1 NBR の表面および切断面の化学および物理特性に及ぼす架橋温度の影響

Fig. 2 は XPS により、 140°C から 180°C の架橋温度で架橋した NBR 表面のサーベスペクトルを示す。各架橋温度で架橋した NBR 表面のサーベスペクトルより表面組成は架橋温度によって変化し、O1s のピークが架橋温度の上昇とともに徐々に増大し、N1s のピークが減少した。この結果は架橋過程において DCP による架橋反応以外の反応によって酸素化合物多く生成したと考えられる。

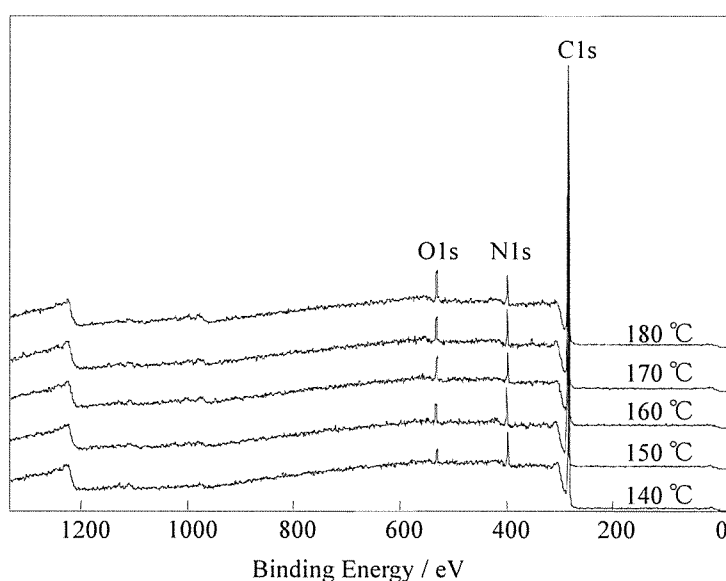


Fig. 2 Survey spectra of cured NBR surfaces cured at different temperatures.

架橋した NBR 表面に生成した酸素化合物を明らかにするため、C1s ピークの波形分離を行った。Fig. 3 は XPS により架橋温度 140°C 、 180°C で架橋した NBR 表面の C1s 波形分離を示す。 140°C で架橋 NBR の表面に水酸基 ($*\text{C}-\text{OH}$) とカルボニル基 ($>* \text{C}=\text{O}$) が認められ、 180°C で架橋した NBR 表面には $>\text{CHOH}$ 基、 $>\text{C}=\text{O}$ 基および $-\text{COOH}$ 基も認められた。

140°C での架橋 NBR の表面の XPS 分析結果と比較すると、 180°C では酸素に起因する $>\text{CHOH}$ 水酸基、 $>\text{C}=\text{O}$ カルボニル基および $-\text{COOH}$ カルボキシル基などの極性酸化生成物の総量が増加していることが分かった。架橋 NBR の表面組成は架橋温度によって変化し、表面生成した官能基が異なることがわかった。

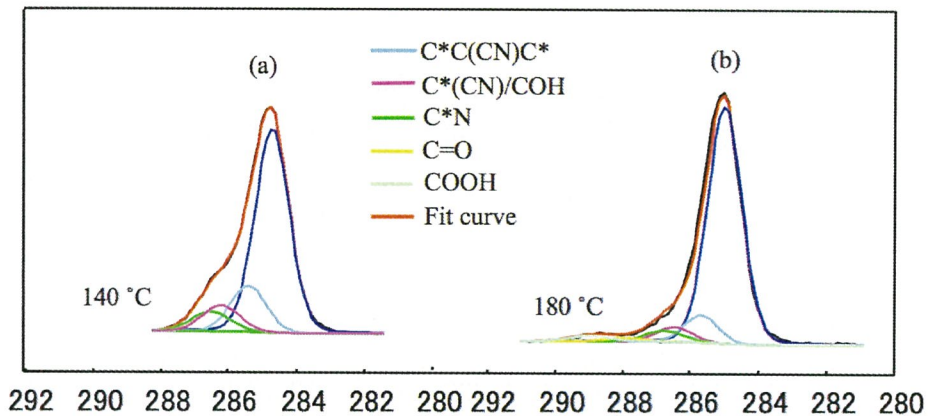


Fig. 3 C1s peak of XPS spectra of cured NBR surfaces at various temperatures
(a) 140 °C (b) 180 °C.

架橋 NBR の表面および内部 (切断面) の蒸留水に対する接触角におよぼす架橋温度の影響を Fig. 4 に示す。内部 (切断面) の接触角は架橋温度が上昇しても変化しなかった。これは内部の化学的な組成が架橋温度に依存しないことを考えられる。しかしながら、表面の接触角は架橋温度の上昇とともに減少した。この接触角の減少は架橋温度の上昇とともに表面の親水性が増大し、架橋 NBR の表面の極性酸化生成物が増加したことを意味し、XPS の結果からの $>CHOH$ 水酸基、 $>C=O$ カルボニル基および $-COOH$ カルボキシル基などの極性酸化生成物の増加と一致する。

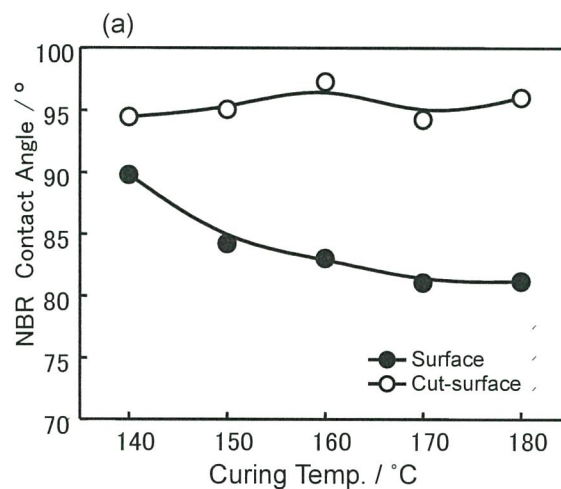


Fig. 4. Effect of curing temperature on contact angles.

Fig. 5 は NBR 架橋ゴム表面の摩擦係数に及ぼす印加荷重の影響を示す。摩擦係数は本来印加荷重により変化しないが、接触物体が高分子鎖のように運動している時には、印加荷重の減少とともにある荷重 (臨界荷重) から増大する。これは NBR 架橋ゴムと圧子の摩擦過程において荷重で運動が制限されていた NBR 架橋ゴムの表面分

子鎖が印加荷重により圧子に吸着するようになるためと考えられる。吸着の程度は分子鎖の分子量、すなわち NBR 架橋ゴム表面の架橋間の分子量の増加とともに大きくなるので、架橋 NBR ゴムの架橋温度がこれに影響することになる。140 °C で架橋した NBR 架橋ゴム表面の摩擦係数は、およそ 40 g から荷重の減少とともに増加した。圧子表面に NBR 架橋ゴム分子鎖が吸着したためと考えられる。しかし、180°C では 10 g からの荷重減少で初めて摩擦係数が増加する。この違いは NBR 架橋ゴム表面の架橋間分子量によると考えられる。さらに、このような性質は NBR 架橋ゴム間の非流動体接合において、NBR 架橋ゴム間を接触するとき、表面の粗さの如何にかかわらず、接合のための接触が架橋温度に依存することを示している。

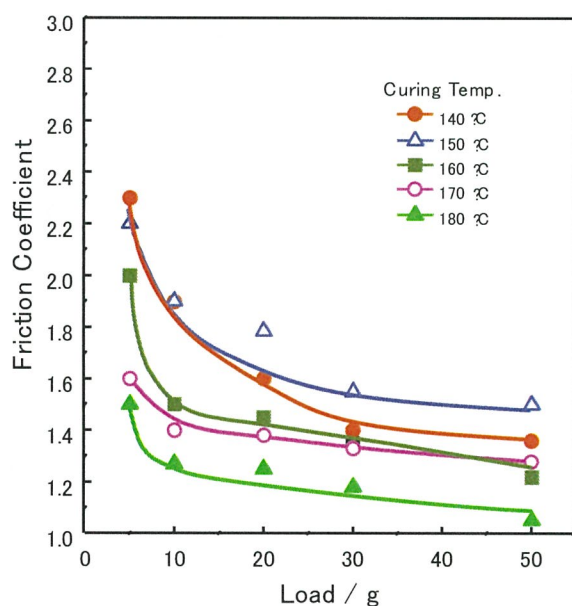


Fig. 5. Relationship between the friction coefficient and loading weight of NBR surfaces cured at different temperatures.

2.2.2 架橋 NBR 表面に TES によるチオール基の導入およびその表面分析

架橋 NBR 表面を TES 処理後に水に対する接触角を測定した。その結果を Fig. 6 (a) に示す。TES 処理した NBR 表面の水に対する接触角度が TES 処理する前のより増大し、これは TES により NBR 表面の化学構造が変化したと考えられる。次に、TES 処理した架橋 NBR の表面分析を行った。Fig. 6 (b) は 140°C で架橋した NBR の表面 TES 処理 NBR 表面と TES 未処理 NBR 表面のサーベイスpekトルを示す。TES 処理した NBR 表面に TES 成分の S2p および Si2p 元素が確認された。Fig. 6 (c) は TES 処理した架橋 NBR 表面の C1s スペクトルに及ぼす架橋温度の影響を示している。TES 処理後に 180°C で架橋したゴム表面のカルボキシル基 COOH が消滅し、架橋 NBR 表面にトリアジンジチオール基が吸着また結合したと考えられる。

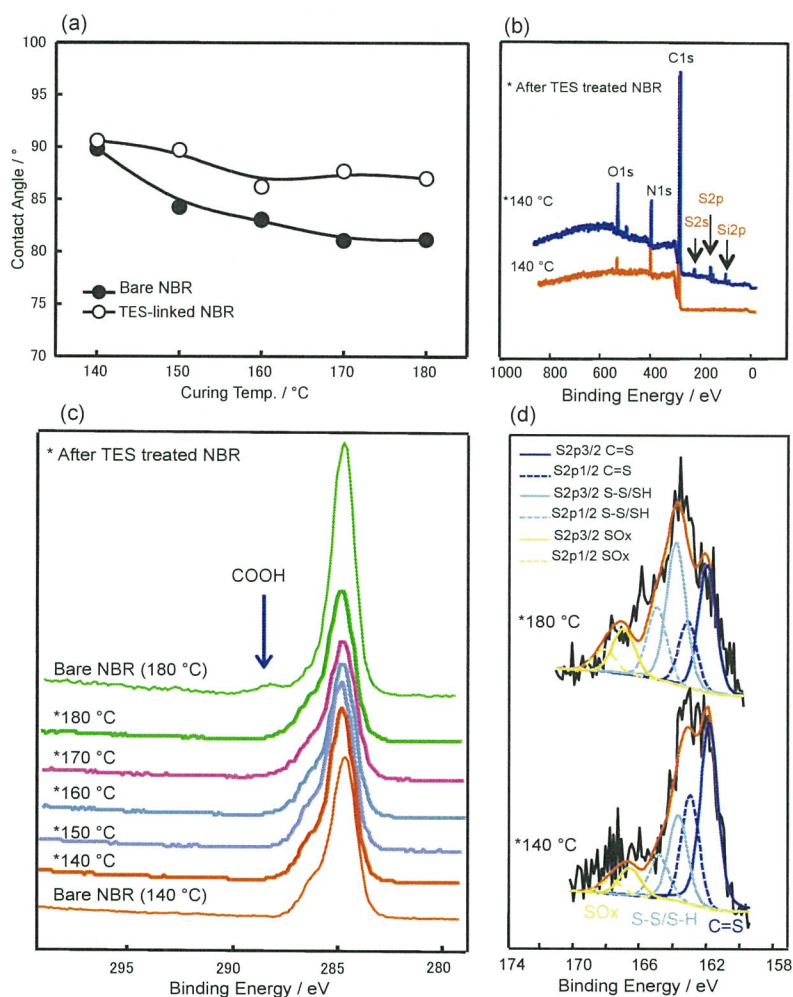


Fig. 6 (a) Contact angles of NBR surfaces cured at different curing temperatures after TES treatment. XPS spectra of NBR after TES treatment: (b) survey, (c) C1s, and (d) S2p.

架橋 NBR を TES 処理後の NBR 表面の化学構造を明らかにするために、官能基分析を行った。Fig. 6 (d) は 140°C および 180°C で架橋 NBR 表面を TES 処理 NBR 表面 S2p の波形分離を示す。180°C で架橋した NBR 表面は C=S 基が 140°C で架橋した NBR 表面より減少し、S-S 基が増大した。これは、140°C の架橋温度で架橋 NBR 表面を TES 処理して生成したと考えられる。180°C の架橋温度のとき TES 処理表面に C=S から S-S に反応したと考えられる。

2.2.3 TES 処理した架橋 NBR 同士の接着

TES 処理架橋 NBR 同士の接着を検討した。Fig.7 は TES 処理架橋 NBR 同士の接着物の接着強度に及ぼす架橋温度の影響を示す。TES 処理していない NBR 同士では接着できず界面はく離となった。一方、TES 処理 NBR 同士の接着強度は架橋温度の上昇とともに減少したが、140°C および 150°C で架橋した NBR 同士の接着強度は高く、図中の写真に示すように両方ともゴム破断となった。さらに、160°C 以上架橋した

NBR の場合では、界面はく離となった。

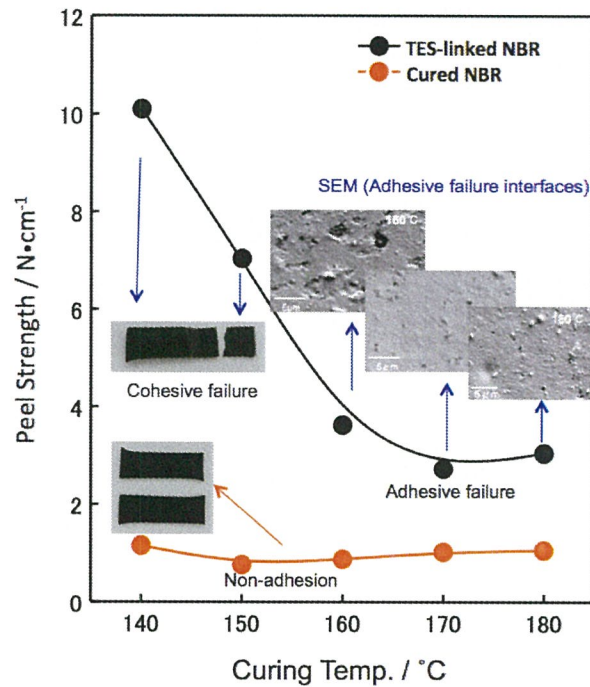


Fig. 7 Influence of curing temperature on the peel strength of NBR/NBR adhesion-joined bodies. Inset photograph of bare NBR/NBR and TES-linked NBR/NBR (cured at 140 °C) adhesion-joined bodies after the peel test; SEM images of the adhesive failure interfaces of TES-linked NBR/NBR (cured at 160 °C, 170 °C, and 180 °C).

Fig. 8 は TES 処理架橋 NBR 同士の接着物の界面 TEM 写真を示す。接着したゴムでは界面層が確認された。架橋したゴム同士が TES 処理により、一体化し、接着層を確認することができた。

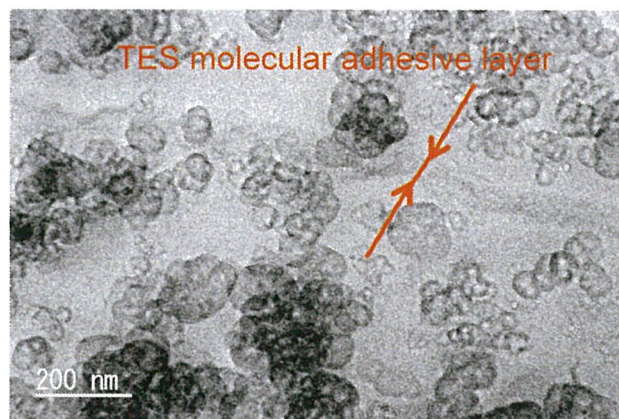


Fig. 8 Transmission electron microphotographs of the TES-linked NBR/NBR adhesion interface.

架橋 NBR 同士接着界面の動的粘弾性を検討するために、NBR 同士接着界面を DMA により測定した。140°C の架橋温度で架橋した TES 処理 NBR 同士の接着物および未 TES 処理 NBR 接着物の DMA 結果を Fig. 9 に示す。ガラス転移点が接着 NBR とブランク NBR がほぼ同じく、-45 °C 付近にまた一つピークが観察された、このピークは接着した NBR 界面分子の運動と考えられる。

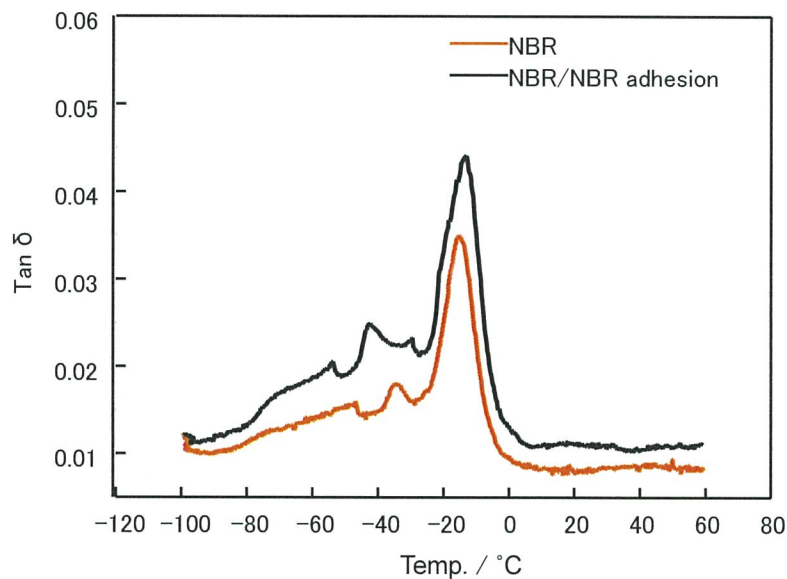


Fig. 9 Tan δ vs. temperature curves of NBR and a TES-linked NBR/NBR adhesion-joined body.

2.2.4 架橋 NBR 同士の接着の機構

従来から、架橋ゴム間に接着剤を使用した接着剤接合においても、高い強度で接合することは非常に困難であった。この理由は架橋ゴム表面のゴム分子鎖が摂動しているため、両者の界面で安定な分子間力が接着剤では形成されないためであった。しかしながら、TES 結合 NBR 架橋ゴムのように表面に活性な官能基がある場合には、架橋ゴム間の界面接触時に化学反応が起こり、NBR 架橋ゴム間を共有結合で連結して接合することが可能である。この時、接着剤と TES のチオール基が反応する場合には接着剤を介在して、架橋ゴム間が接合されることも容易に想定される。本研究においては両者の接触接合過程において NBR 架橋ゴム表面にあるチオール基間の酸化反応による S-S 結合が生成して界面一次結合が発生するものと考えられる (Fig. 10.)。

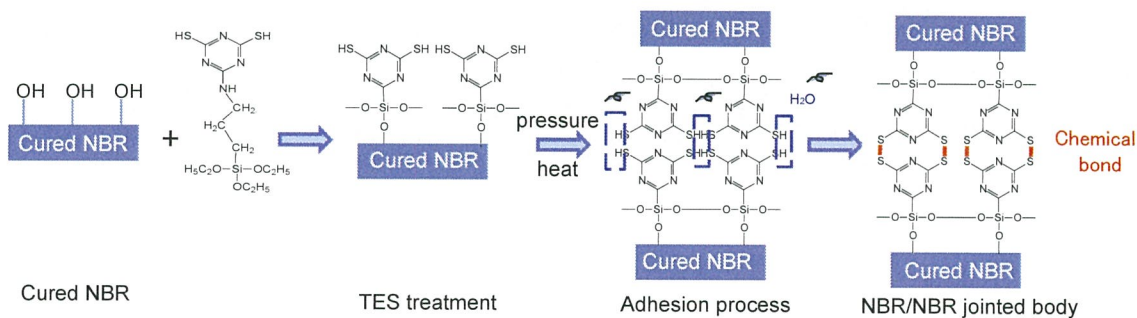


Fig. 10 Schematic of the adhesion mechanism of cured NBR.

3. 結論

DCP で架橋した NBR の表面にチオール基を導入後、両者の加熱圧着による非流動体接合を検討した。架橋した NBR の表面及び切断面（内部）における化学構造の違いを XPS により表面分析した結果、NBR 架橋ゴム表面に OH 基が生成していることが分かった。さらに、NBR 表面にトリアジンジチオール基が吸着または結合していることが明らかとなった。TES 処理架橋 NBR 表面には S2p が検出され、NBR 表面上に TES が反応していることがわかった。架橋 NBR 同士の接着には架橋物表面に反応した TES すなわちチオール基が接触界面で反応することによって、架橋 NBR 同士の接着が成功した。

参考文献

- [1] Lin Y S, Liu H M. Enhanced adhesion of plasma-sputtered copper films on polyimide substrates by oxygen glow discharge for microelectronics. *Thin solid films*, 2008, 516(8): 1773-1780.
- [2] Swanson DW, Enlow LR. Stress effects of epoxy adhesives on ceramic substrates and magnetics. *Microelectronics reliability*, 2001, 41(4): 499-510.
- [3] Tanzman J R. Material considerations in the Stereo solar array design. *Acta astronautica*, 2008, 63(11-12): 1239-1245.
- [4] Kiat-amnuay Sudarat, Waters P J, Roberts, D, Gettleman L. Adhesive retention of silicone and chlorinated polyethylene for maxillofacial prostheses. *Journal of prosthetic dentistry*, 2008, 99(6): 483-488.
- [5] Hirahara H, Aisawa S, Mori K, Narita E, Oishi Y. Study of interfacial chemistry on direct curing adhesion between Ni-P plating and rubber using 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol monosodium salt. *Surface and interface analysis*, 2003, 35(12): 953-959.
- [6] Mori K. The 21th century adhesion technology molecular adhesives. *日本接着学会誌*, 2007, 43(6):242-248.
- [7] 日本ゴム協会金型研究分科会: ゴムエラストマー用金型技術, 工業調査会出版,

2004.

研究成果

学会発表

1. **Jing Sang**, Hidetoshi Hirahara, Sumio Aisawa, Kastuhito Mori, Kunio Mori. Controlling of NBR surface chemical functional properties during the curing process, The international chemical congress of Pacific basin societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2015.12. 15-20
2. **桑静**, 平原英俊, 會澤純雄, 成田榮一, 森邦夫, アクリロニトリルブタジエンゴムの表面官能基におよぼすニトリル含有量の影響, 日本ゴム協会 2016 年次大会, 日本, 埼玉, 大宮ソニックシティ, 2016. 05.19-20

論文発表

1. **Jing Sang**, Sumio Aisawa, Hidetoshi Hirahara, Kunio Mori. Primary process to fabricate functional groups on acrylonitrile-butadiene rubber surface during peroxide curing. Chemical Engineering Journal (IF, 5.3). 2016, 287 (1) 657-664.
2. **Jing Sang**, Sumio Aisawa, Takahiro Kudo, Hidetoshi Hirahara, Kunio Mori. Integration of Peroxide-Cured Rubber/Rubber Through Covalent Grafting of a Thiol-Linked Molecular Layer. Industrial & Engineering Chemistry Research (IF, 2.6). 2016, 55 (24) 6792-6800.
3. **Jing Sang**, Sumio Aisawa, Hidetoshi Hirahara, Kunio Mori. Radical Reactions on Acrylonitrile-Butadiene Rubber Surface During Peroxide-Curing: Direct Formation of Functional Groups. (投稿中)