

金属塩化物-アミン化合物による 加硫ゴムの表面処理とその接着性

Surface Treatment of Rubber Vulcanizates with Metal Chloride-Amine Compound and Their Adhesive Properties

山田英介 ・ 稲垣慎二 ・ 岡本 弘
Eisuke YAMADA・Shinji INAGAKI・Hiroshi OKAMOTO

Abstract The surface of ethylene-propylene and styrene-butadiene rubber vulcanizates were treated with the mixture of metal chloride and amine compounds as an auto-oxidation catalyst. The degree of the surface roughness and the functional group on a surface after treatment were analysed by the microscope and X-PS (ESCA), respectively. When the combination of cobalt, copper or iron chloride and phenylhydrazine were used, carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups were found on the rubber surface and adhesive strength showed about 10 times that of the non-treated rubber.

1. 緒言

汎用加硫ゴム表面には極性基が存在しないため、接着剤の濡れや親和性が劣っている。また、ゴム加工時に離型剤を用いることや、配合薬品が表面にブリードするために、一般に接着剤による接着が困難である。そのために接着を行う際、前処理として各種の表面処理が行われている。処理方法には研磨によって表面を荒らすなどの物理的方法と、酸化力によって表面を荒らすなどの化学的方法がある¹⁾。化学的処理には硫酸を用いることが多く、ゴム表面の酸化によって、カルボニル基、カルボキシ基及び水酸基のような極性基を生成させることに基づいている。しかし、ゴム表面が酸化硬化するためにゴム本来の特徴が損なわれる可能性が大きい。さて、我々は以前に使用済みタイヤのリサイクル研究を実施した際に、加硫ゴムの架橋点を有効に切断する触媒を各種見いだした^{2, 3)}。また、山下らも同様の研究の中で

金属塩化物-アミン化合物の組み合わせ触媒は、主としてゴム分子鎖を切断することを認めている⁴⁾。本研究ではこれらの触媒を用いて加硫ゴムの表面改質を実施したところ、特殊な方法を用いると、金属塩化物とフェニルヒドラジンの組み合わせが極めて有効であることを認めたので報告する。

2. 実験

2・1 試薬及び試料

金属塩化物は市販一級品を所定温度で乾燥して使用した。用いた金属塩化物は、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び CuCl である。フェニルヒドラジン（以下PHDと略記）及び無水珪酸（商品名；エアロジル380、主成分； SiO_2 99%以上、pH；3~4）は市販品をそのまま使用した。接着剤としては、シアノアクリレート系接着剤（商品名；アロンアルファ）とクロロプレン系接着剤（商品名；G17）を用いた。ゴムとしては日本合成ゴム社製のエチレン・プロピレンゴム（以下EPD

Mと略記、商品名; EP21S)とスチレン・ブタジエンゴム(以下SBRと略記、商品名; SBR1502)を用いた。生ゴムを6インチ試験用ゴム練りロール機を用いて素練りした後、表1に示す配合表に従って配合剤を混練りして一夜放置した。これを160℃の温度で10分間、20Mpaの圧力を加えてプレス加硫した。純ゴム配合物は、60×20×2mmの大きさに切り出して、表面分析用試料とし、カーボンブラック配合物、120×20×2mmの大きさとして剥離試験用試料とした。

Table 1 Compounding recipes of EPDM and SBR

EPDM	100	
SBR		100
Stearic acid	1.0	1.0
Zinc oxide	5.0	5.0
Carbon black	0 or 50	0 or 50
Accelerator DM ¹⁾	0.5	1.5
	TT ²⁾	0.5
	TS ³⁾	0.5
Sulfur	1.0	2.0

1) dibenzothiazyl disulfide

2) tetramethylthiuram disulfide

3) tetramethylthiuram monosulfide

2・2 表面処理剤の調製と表面処理

PHDに対して5wt%の無水珪酸を加えて攪拌し、適度な粘性をもたせた後、所定量の金属塩化物を加えて十分混合して、本法の特長であるペースト状処理剤を調製した。加硫ゴム試料をアセトンで脱脂してから、表面処理剤を均一に塗布し、40℃で放置した。所定時間後、取り出し、アセトンで処理剤を拭き取ってから2日間減圧乾燥させた。

2・3 表面状態の測定

顕微鏡(オリナパス光学製)をもちいて、表面状態を観察した。倍率は200及び400倍とした。エルマゴニオメーター接触角測定器(エルマ工学製)を用いて、温度25℃、湿度50%の高温室中で一定体積(5μl)の水に対する接触角を測定した。X線光電子分析装置(ESCA750, 島津製作所製)を用いて、加硫ゴム表面に存在する、O_{1s}、C_{1s}及びN_{1s}を測定した。

2・4 接着と接着力の測定

表面処理したカーボンブラック配合加硫ゴム試料の表面の2/3に接着剤を均一に塗布して、2枚を接着した後24時間室温で放置した。これをJIS法に準じてT形剥離試験を行い、接着力を評価した。測定にはテンシロンUTM-4-100形引張試験機(東洋ボールドウィン製)を使用し、剥離速度は200mm/minとした。

3. 結果と考察

3・1 顕微鏡による純ゴム加硫物の表面状態観察

まず、EPDM純ゴム加硫物の表面状態に対する処理剤の影響を調べた。金属塩化物は電子を1個だけ授受する、コバルト、銅、鉄、マンガン及びニッケルの塩化物を用い、還元剤として働くPHDに対するモル比を1:37、処理時間5時間、温度を40℃として、表面処理を行った。表面を顕微鏡により観察し、その評価は、A:著しく表面が荒れている、B:やや荒れている、C:ほとんど変化がない、の三段階とした。その結果、金属塩化物の違いによる著しい表面状態の変化は認められず、いずれもB評価であるが、塩化コバルトや塩化第一銅を用いた場合には、処理剤塗布後、直ちにゴム表面上で反応が起こることが認められた。次に表面処理剤として、比較的ゆるやかに反応が進み、粘ちょうなペーストを調製し易い塩化第一鉄-PHD系について、PHDに対する塩化第一鉄のモル比を1:74、1:37及び1:25、処理時間を1~24と変化させて処理効果を検討した。モル比が1:25以上では、本方法の特長であるペースト状態での塗布が困難であった。塩化第一鉄の量が多いほど、また、処理時間が長いほど、ゴム表面が蝕刻されることが認められた。これらの結果を表2に、表面状態の変化の顕微鏡写真を図1に示す。EPDMは主鎖中に二重結合を含んでいなく、非極性構造をもつために比較的安定であるが、三級炭素が存在するので、酸素による攻撃を受け易い。三級炭素に対する酸素の攻撃により、ヒドロパーオキシドが生成し、さらに酸化されて、アルデヒド、ケトン、アルコール及び酸などの分解生成物が生成する。この場合に金属イオンが存在すると、電子の授受によって、さらに酸化が促進されて過酸化ラジカルなどが生成する。この系に還元剤を添

Table 2 Surface treatment effect by metal chloride-PHD for EPDM vulcanizates

metal chloride	mol. ratio	surface condition						
		treatment time(hr)						
		1	3	5	6	9	12	24
control	-	C	C	C	C	C	C	C
FeCl ₂	1/74	C	C	-	B	B	B	A
FeCl ₂	1/37	C	B	B	B	B	A	A
FeCl ₂	1/25	B	B	-	A	A	A	A
CoCl ₂	1/37	-	-	B	-	-	-	-
NiCl ₂	1/37	-	-	B	-	-	-	-
MnCl ₂	1/37	-	-	B	-	-	-	-
CuCl	1/37	-	-	B	-	-	-	-

加すると、金属イオンが再び活性化されて著しく酸化を促進する。これらの反応によってEPDM表面の主鎖や架橋点の切断及び極性基の導入が起こるものと考えられる。

次にSBRについて同様の検討を実施した。塩化第一鉄-PHDのモル比を1:37とし、所定時間処理した後の状態を顕微鏡で観察し、その写真を図2に示す。その結果、EPDMよりもかなり速く表面が蝕刻されることが認められた。SBRは主鎖に二重結合を有するため、 α -メチレンの炭素が酸素によって攻撃を受け易い。一般に使用されている酸化力に富む溶液、例えば、クロム酸-硫酸溶液を用いて表面処理を行うと、ゴム表面で環化が起こり、表

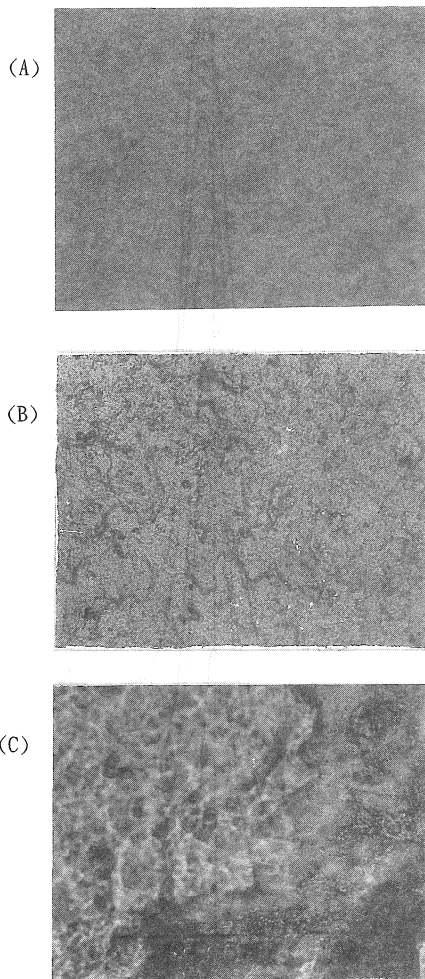


Fig.1 Microscopic photographs treated surface of EPDM vulcanizates($\times 200$) treatment time(hr):(A):0, (B):6, (C):24

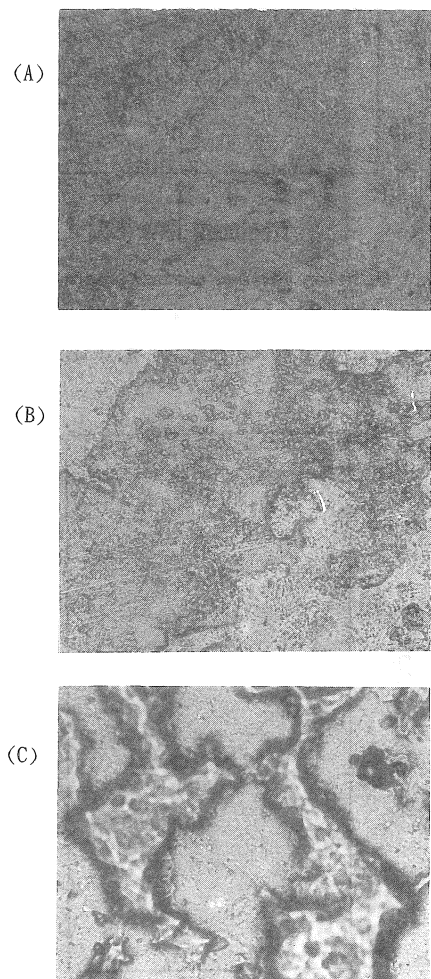


Fig.2 Microscopic photographs treated surface of SBR vulcanizates($\times 200$) treatment time(hr):(A):0, (B):3, (C):5

面が硬くなり、角質化し易い。本研究で用いた処理剤は、ゴム表面をランダムに酸化すると考えられ、環化を阻害することが予想された。従って、表面は硬くならず、むしろ軟らかくてやや粘性をもつこ

とが認められた。

3・2 接触角の測定

表面処理したEPDM純ゴム加硫物の水に対する接触角を測定した。測定の結果を図3に示す。未処理のものでは79.8であるが、12時間処理を行うと67.3~69.5と10~13小さくなることを認められ、24時間ではほぼ飽和値に達した。また、SBRについての結果を図4に示すが、未処理の72.8から、5時間処理で63.5に変化した。これらは表面処理によって、カルボニル基、カルボキシル基及び水酸基などが生

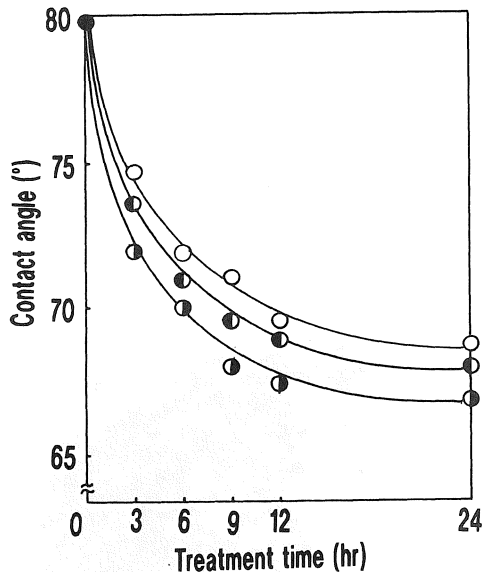


Fig. 3 Relation between contact angle and treatment time for EPDM vulcanizates
FeCl₂/PHD mol. ratio: ○:1/74, ◐:1/37, ●:1/25

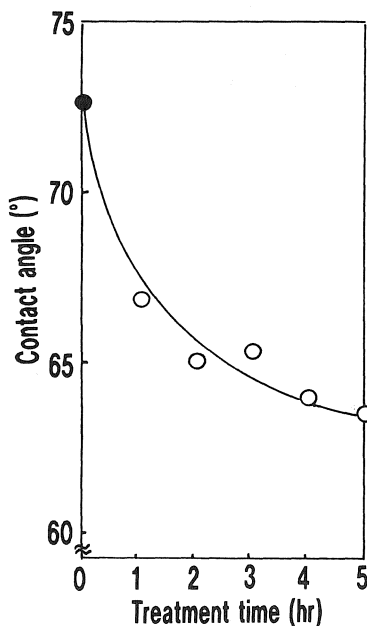


Fig. 4 Relation between contact angle and treatment time for SBR vulcanizates

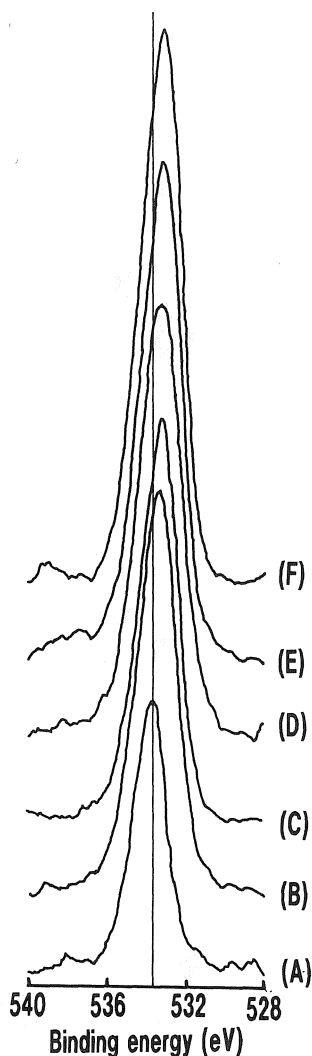


Fig. 5 O_{1s} spectra of EPDM surface treatment time(hr): (A);0, (B);3, (C);6, (D);9, (E);12, (F);24

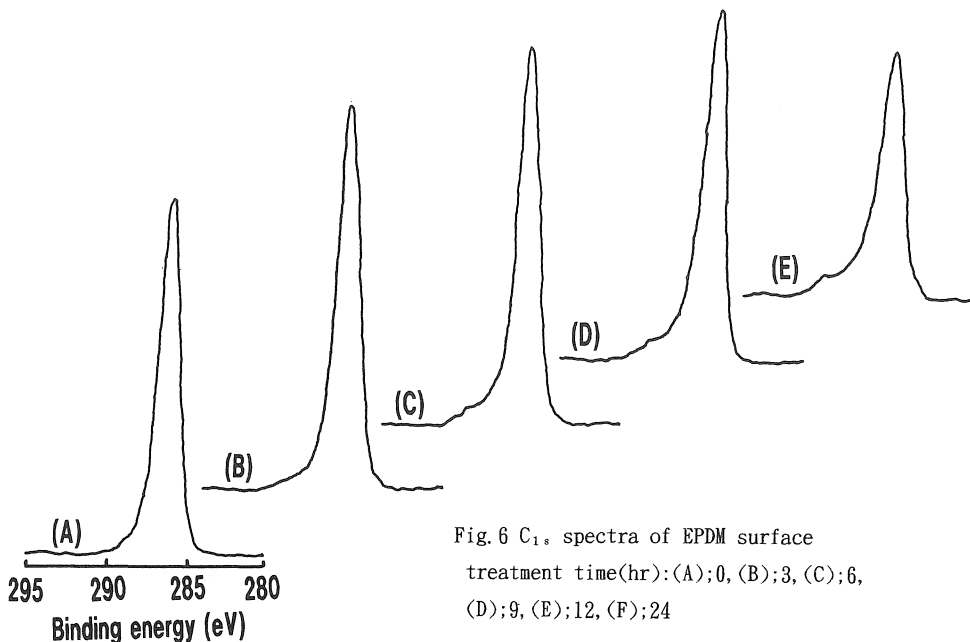


Fig. 6 C_{1s} spectra of EPDM surface treatment time(hr): (A);0, (B);3, (C);6, (D);9, (E);12, (F);24

じたためと考えられる。

3・3 ESCAによる表面の分析

塩化第一鉄-PHDのモル比を1:25にした処理剤によって処理したEPDM純ゴム加硫物の表面をESCAで分析した。O_{1s}について、540~528 eVの範囲で測定した結果を図5に示す。コントロール試料に見られるピークは配合剤であるステアリン酸や酸化亜鉛に含まれる酸素、或いは吸着酸素と考えられる。処理時間が長くなるとピークが大きくなり、酸素を含む官能基が導入されたことが分かる。コントロールと比較すると、533.8 eVにあるピークが24時間後に533.3 eVと0.5 eVだけ低エネルギー側にシフトすることが認められた。これは二つ以上のピークが重なった合成ピークと考えられ、一般に低エネルギー側のピークはカルボニル基のO_{1s}であることより、処理時間が長くなるにつれてカルボニル基が生成するために、全体のピークとして、低エネルギー側にシフトしたと考えられる。C_{1s}について、295~280 eVの範囲で測定した結果を図6に示す。処理時間が長くなると、290 eV付近に新しいピークが見られるが、これはカルボニル基のC_{1s}に起因するピークである。N_{1s}について、410~394 eVの範囲で測定した結果を図7に示す。コントロールに見られるピークは、配合剤としてチウラム系の加硫

促進剤を使用しているためである。処理時間が長くなると、N_{1s}量が増加することから、表面層へのPHDの浸透拡散が進行することが認められ、これは12時間で飽和値に達した。これらの結果から、本処理方法によって、ゴム表面にカルボニル基を含む極性基が有効に生成することが確認された。

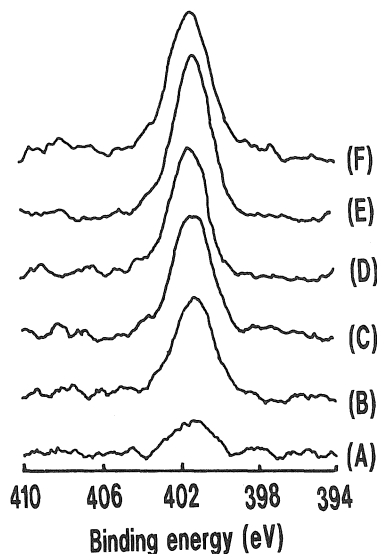


Fig. 7 N_{1s} spectra of EPDM surface treatment time(hr): (A);0, (B);3, (C);6, (D);9, (E);12, (F);24

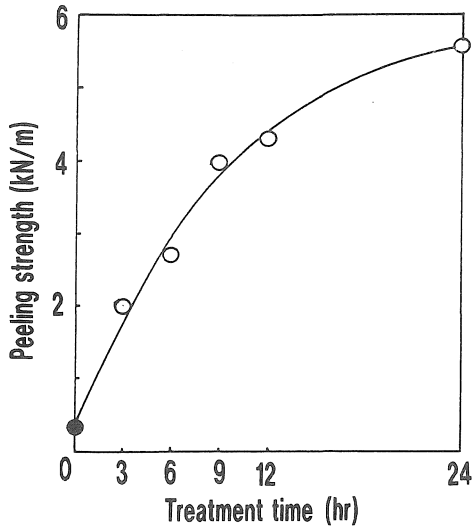


Fig.8 Relation between peeling strength and treatment time for EPDM

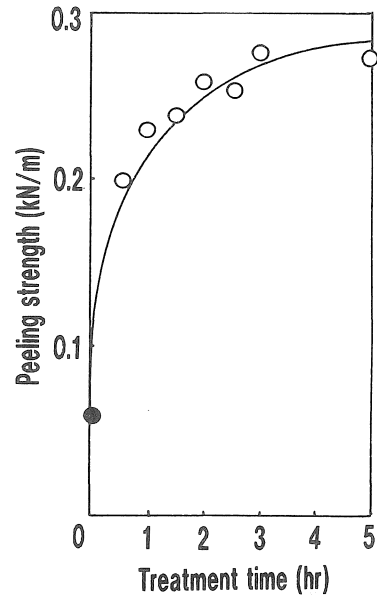


Fig.9 Relation between peeling strength and treatment time for SBR

3・4 接着強さ

カーボンブラック配合EPDM加硫物を表面処理して、EPDM同士をシアノアクリレート系の接着剤で接着した。これらについて剥離試験を行い、剥離強さと処理時間の関係を図8に示す。コントロールでは0.3K N/mであった剥離強さが9時間処理によって約4K N/mと10倍以上になり、また9時間以上ではすべて材質破壊をして、接着強さが大幅に向上した。また、カーボンブラック配合SBRについても、クロロブレン系接着剤を用いて同様の測定を行い、結果を図9に示す。コントロールでは0.06K N/mであった剥離強さが、5時間処理で0.27K N/mと約5倍に向上した。

4. 結論

金属塩化物-PHDの組み合わせ系によって、加硫ゴムの表面処理を行った結果、表面がかなり蝕刻されることを認めた。水に対する接触角は小さくなり、表面を濡れ易くすることができた。ESCAの測定によって、表面層に極性基が導入されることを

確認することができた。また、加硫ゴム同士の接着物性が大幅に向上し、本処理方法が極めて有効であることを認めた。

参考文献

- 1) 芝崎一郎:接着百科(下), 高分子刊行会, 80, 1976
- 2) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 古川淳二:加硫促進剤を用いた破碎タイヤスクラップのメカノケミカル再生, 日本ゴム協会誌, 52(12), 774-777, 1979
- 3) 尾之内千夫, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二:チオール及びアミン化合物による破碎タイヤスクラップの再生, 日本ゴム協会誌, 53(12), 756-762, 1980
- 4) 川端成彬, 樋口一郎, 山下晋三:フェニルヒドラーン-塩化鉄(II)系による各種合成ゴムの分解, 日本ゴム協会誌, 53(12), 768-771, 1980

(受理 平成7年3月20日)