

第3章 ニッケルめっきへのトリアジン処理による接着

3.1 緒言

本章では、電解法によるニッケルめっきをしたスチールコードを製造して、これに、無電解ニッケルめっきを施した板材では有効とされているINT法¹⁻⁶⁾で用いられているトリアジンチオールを表面処理に適用した。このコードの処理条件の変量と共に、ゴム配合剤の変量を行い、ニッケルめっきしたコードとゴムとの接着形成について調査した。特に、前章で得られたトリアジンチオールをより表面に濃化させる指針に沿って調査を進めた。

3.2 実験

3.2.1 電解ニッケルめっきスチールコードの製作

炭素量0.82C%の共析炭素鋼の1.68mmのワイヤに、硫酸ニッケル浴を用いて、1g/kgのニッケルめっきを電解法によりめっきした。そのワイヤを20枚のダイスを用いて、湿式伸線により、0.30mmまで伸線加工した。伸線中には、ややめっきの削れがあり、最終ワイヤのニッケルめっき付着量は、0.68g/kgとなった。このワイヤに撚線加工を施して、1×2×0.30のコード構成とした。

3.2.2 スチールコードへのトリアジン処理

ニッケルめっきへのトリアジン処理を行なうために、コードを50mmの長さに切断して、両端末は溶解して撚りが戻らないものとした。ト

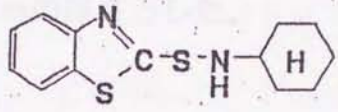
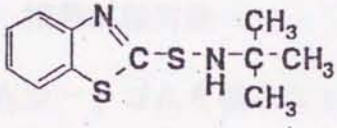
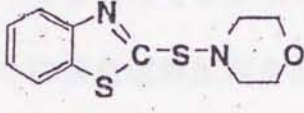
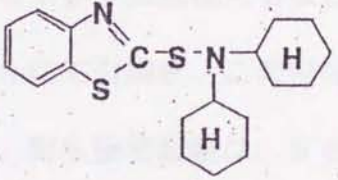
リアジンチオールとしては、トリアジントリチオール・モノナトリウム塩 (TTN) を用い、Z I S N E T - N 1 (三協化成(株)) をメタノール中で再結晶して得た。ニッケルコードは、アセトンに室温で36時間浸漬し、12時間ごとにアセトンを交換して、脱脂前処理を行なった。イオン交換水200mlにTTN0.2gから2gを溶解して、TTN処理液とした。この溶液にニッケルめっきコードを所定の温度と時間浸漬して、その後水洗、メタノール洗浄し、温風乾燥してTTN処理ニッケルめっきスチールコードとした。これらの処理コードは使用するまでは、窒素雰囲気下で保存した。

3. 2. 3 接着用ゴム配合

天然ゴム (NR)、HAFブラック (HAF)、ステアリン酸 (St. A)、酸化亜鉛 (ZnO)、硫黄 (S)、老化防止剤 (IPP)、加硫促進剤として、Table 3-1に示すように、N-シクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (CBS)、N-三級ブチルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (BBS)、N-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (OBS)、N,N-ジシクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (DCBS) などの遅延型のものを用い、およびナフテン酸コバルト (CoNa) の市販品を用いた。

NR100部、HAF50部、St. A1部、IPP3部をバンバリーミキサーにより、20min混合し、これを5minロールブレンドして、マスターバッチNRとした。このマスターバッチは、実験用小型ロールに

Table 3-1 Type of sulfenamide accelerator

Abbreviation	Chemical formula	Chemical name
CBS		N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
BBS		N-t-Butyl benzothiazole sulfenamide
OBS		N-oxydiethylene benzothiazole sulfenamide
DCBS		N- Di Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide

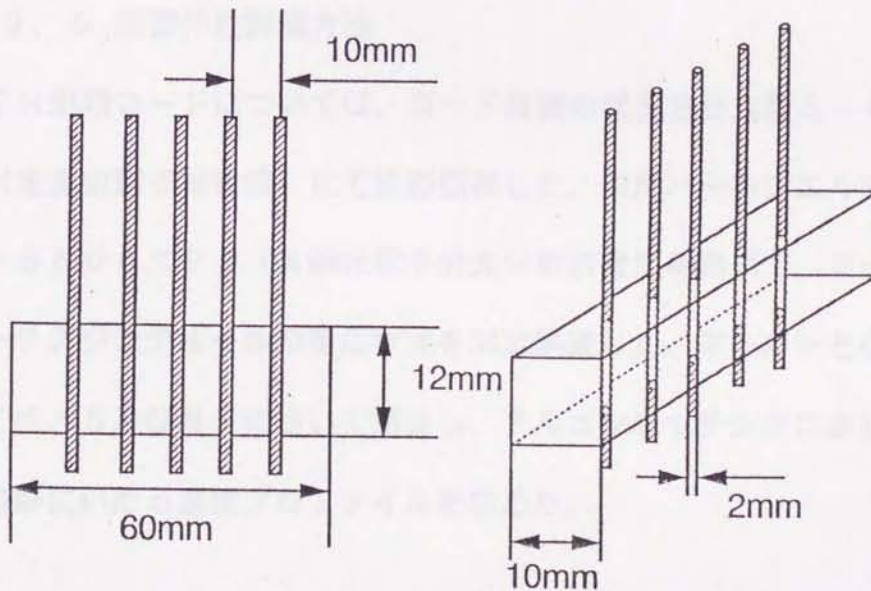


Fig.3-1 Dimension and shape of NR-nickel plated steel cord adherends

巻き付けて、60℃で10minにて、S3部、ZnO3部、変量した加硫促進剤およびCoNaO，または2部を混合添加した。混合したゴムシートは2mmの厚さとした。

3. 2. 4 接着試験方法

未加硫ゴムシートゴム6枚とニッケルめっきコード5本を重ねて、金型に入れて、150℃にて20min間プレス中で加硫して、Fig. 3-1に示すような接着試験試料を得た。コードの片端はゴムとの境界で切断して、これを引張り試験機に引抜き治具を取り付けて、コードのみを50mm/minにて引抜き、この引抜き力と、コードへのゴムの被覆率を求めた。また、耐水接着試験は、95℃のイオン交換水中に入れて、3日後に取り出して、同様に引抜き試験に供した。

3. 2. 5 表面特性評価方法

TTN処理コードについては、コード表面の状況を日立製S-450SEM（走査型電子顕微鏡）にて撮影観察した。またパーキンエルマー製PHI-5600XPS（X線光電子分光分析装置）を用いて、コード表面へのトリアジンチオール反応状況を測定調査した。マーカーとなる元素としては、S及びNiについて調査し、アルゴンエッチングにより、表層から内部にいたる濃度プロファイルを求めた。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 ニッケルめっき表面へのトリアジン処理

ニッケルはプラスチックよりも、硬い金属であり、その加工性は低いのではないかとされていたが、めっき付着量を少なくすることで、伸線加工は可能であった。この表面には、Fig. 3-2にあるように、通常のプラスチックめっきよりも、伸線方向に伸びる凸凹が多く観察され、やや平滑ではないことがわかった。TTNによるトリアジン処理をしたものでは、TTNとの反応による生成物とやや粒状の付着物が観察された。Fig. 3-3に示すXPSを用いたS/Niプロファイルを見ると、40°Cでは、S/Ni比が1以下で低く、まだトリアジンとの反応が少ないことを示しているようである。80°Cで、この比は高くなり、およそ3となった。また、この比は表層からやや内部で最も高くなり、徐々に低下する傾向を示した。この比からは、80°Cのものでは、ほぼ1TT・1Niの比率で反応した被膜が予想しうる。

3. 3. 2 トリアジン処理コードとゴムの接着

Fig. 3-4に示すように、コードのTTN処理温度が高くなると引抜き力の上昇とゴム被覆率が向上した。80°C程度で最も高い値を示しており、その後やや減少する傾向を示した。トリアジンによる処理がニッケルコードとゴムの接着形成に有効であることがわかる。また、表面特性から、その被膜は、1TT・1Niの比率の反応物となっており、このことは、トリアジンがNiとより多く反応して、ゴムとの反応に寄与するSH基が被膜中で多く残留する可能性を示しているものと考えられ、Fig.

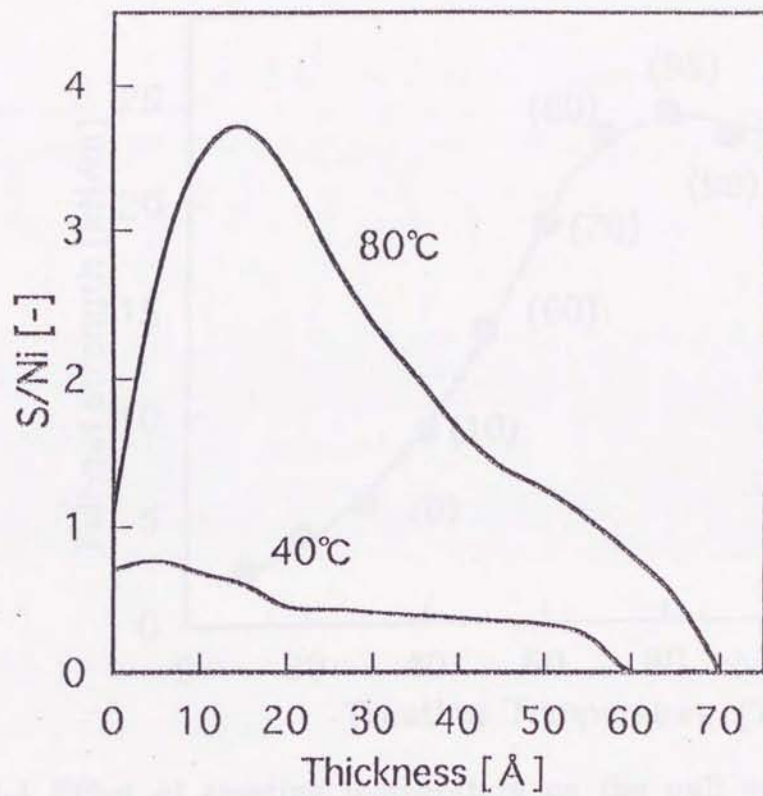


Fig.3-3 S/Ni ratio change to thickness direction in the nickel plated steel cords treated by TTN at different temperature

TTN concentration 0.4wt%,trating, time 15min

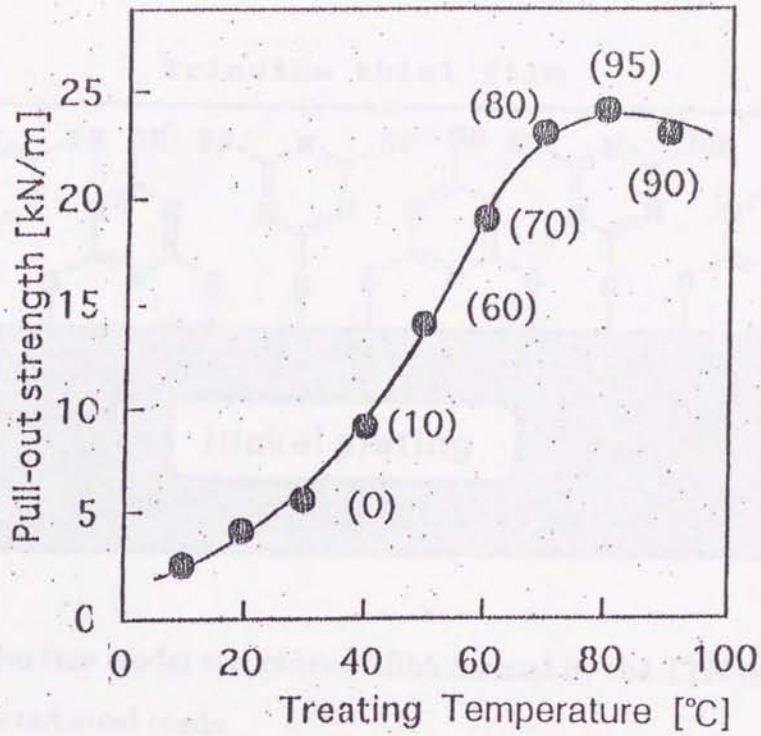


Fig.3-4 Effect of treating temperature on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 3, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.3%, treating time 15min, temperature 10-90°C,

() :the figure shows rubber coverage on the cords

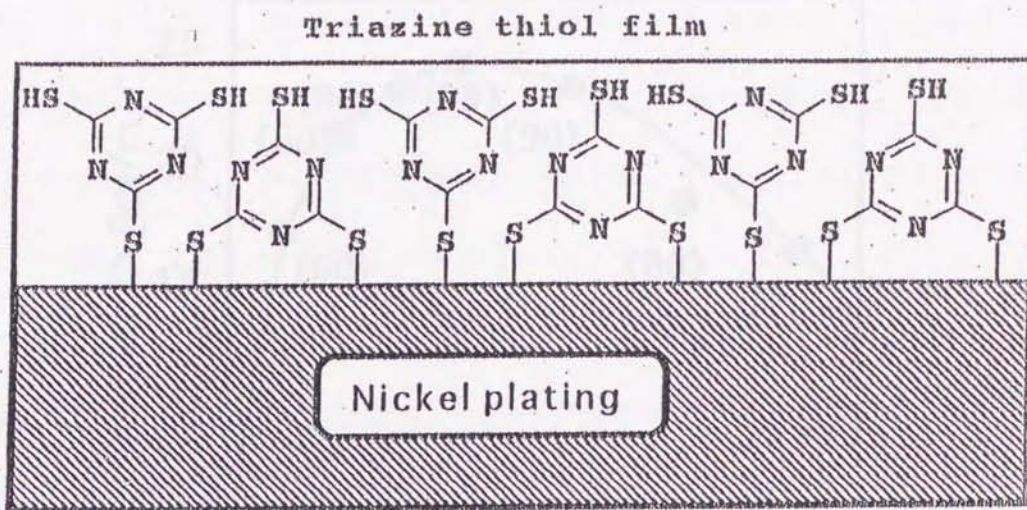


Fig.3-5 Surface model structure of film formed by the TTN treatment of nickel plated steel cords

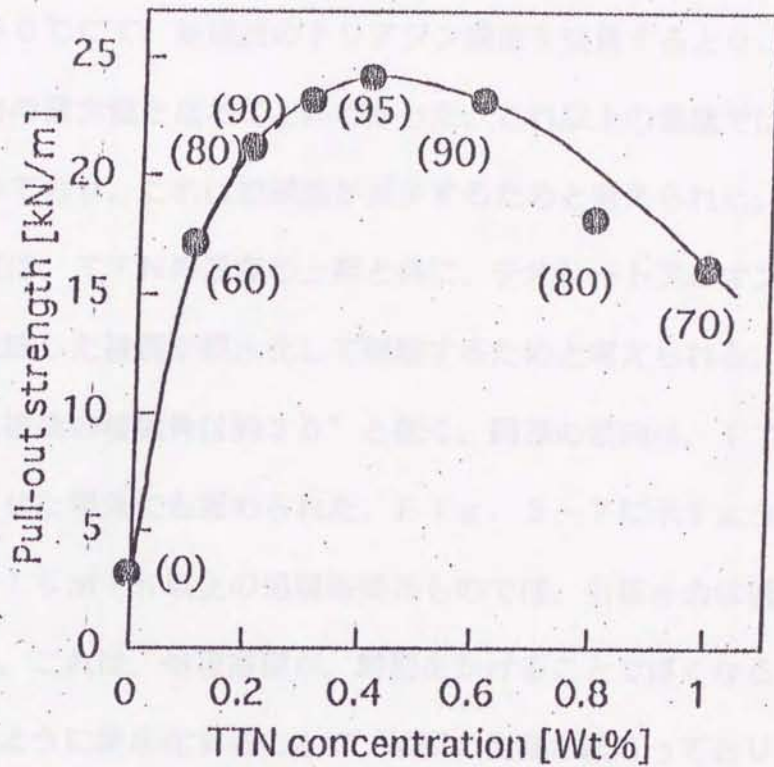


Fig.3-6 Effect of TTN concentration on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 3, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0-1%, treating time 15min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

3-5のような被膜構造が想定される。また、Fig. 3-6に示すように、80℃にて、処理液のトリアジン濃度を変量すると0.4%程度が引抜き力の最大値となることがわかった。これ以上の濃度では、引抜き力が減少しており、これは被膜量が減少するためと考えられた。TTNのチオール基は、TTNの濃度の上昇と共に、チオレートアニオンに変化して、一度生成した被膜が親水化して剥離するためと考えられる。1%TTN処理した被膜の接触角は約20°と低く、同様の傾向は、TTN処理時間を増加させた場合にも認められた。Fig. 3-7に示すように、特に、80℃で15min以上の処理時間のものでは、引抜き力は低下する傾向を示した。これは、処理被膜が、時間をかけることで厚くならず、むしろ、上記のように親水化することで、被膜の脱離が起こっており、表面層が脆化して、接着界面層が弱くなるためと考えられる。しかし、この場合には、すでにある程度の皮膜が形成されており、ゴムとの反応ができる状態になっており、被覆率としては、極端に減少しなかったものと考えられる。

3.3.3 ゴム配合剤の接着への影響

ブラスめっきコードと天然ゴムとの接着では、硫黄濃度、加硫促進剤、特にスルフェンアミド系遅延型促進剤の種類と濃度、有機コバルト塩の濃度などが、重要な影響を及ぼすことが知られており、ニッケルめっきコードにおいてもこれらの因子を検討した。

Fig. 3-8に示すように、硫黄2部におけるCBS濃度は、1部付近で、ニッケルめっきコードとゴムの引抜き力の最大を示し、その後徐々

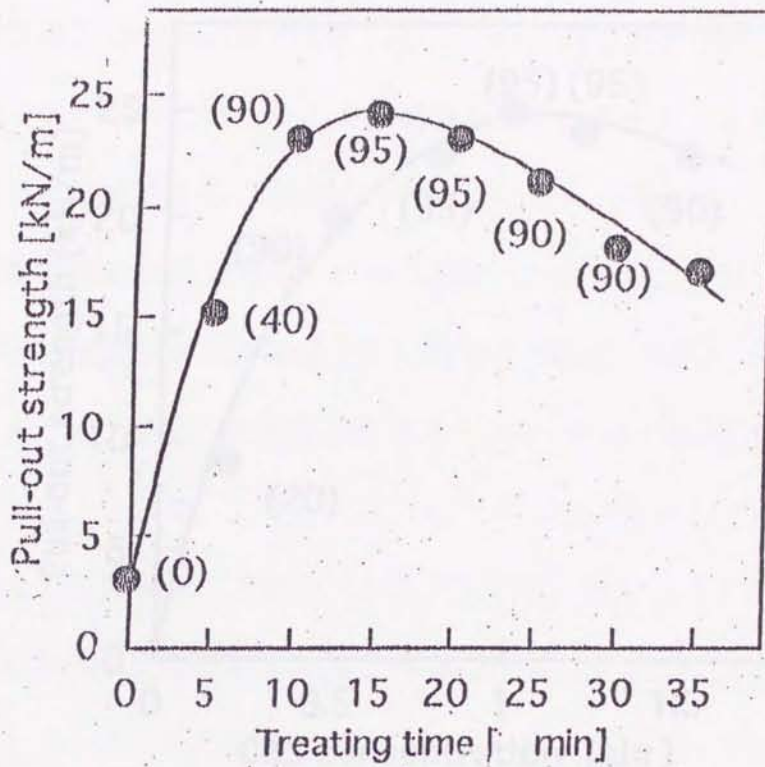


Fig.3-7 Effect of treating time on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 3, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 0-35min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

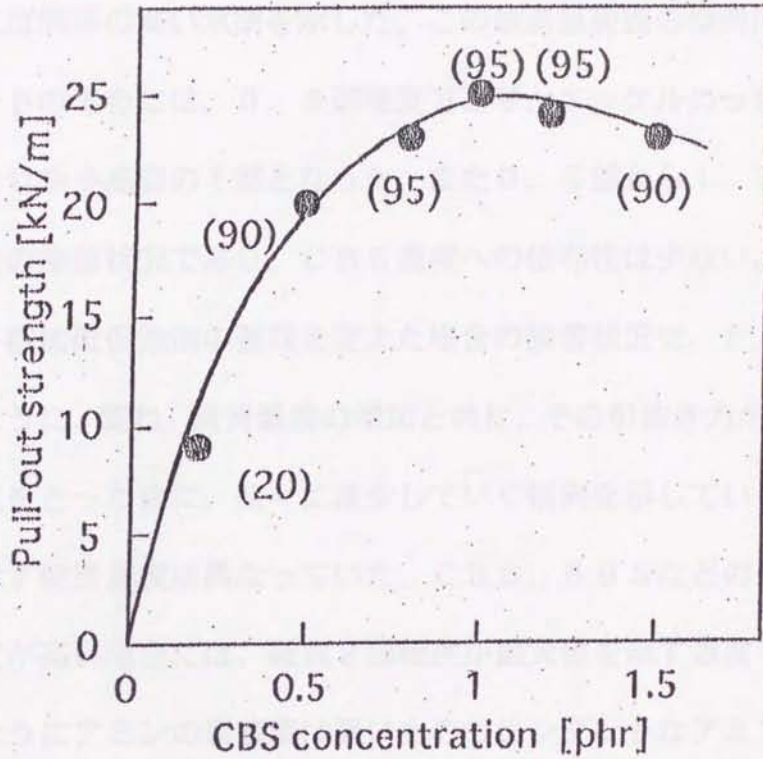


Fig.3-8 Effect of CBS concentration on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 0.2-1.5, S 3, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 15min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

に減少した。被覆率は0.5部以上で90%以上を示しており、1.5部でもほぼ同率の高い水準を示した。この最適値範囲の傾向は、プラスめっきコードの場合には、0.8部程度であり、ニッケルめっきコードでは、これよりやや高目の1部となった。また0.5部から1.5部まではほぼ同程度の接着状況であり、CBS濃度への依存性は少ないようである。また、各種加硫促進剤の種類を変えた場合の接着状況は、Fig. 3-9に示すように、概ね、硫黄濃度の増加と共に、その引抜き力が上昇していき、最大値をとった後に、徐々に減少していく傾向を示しているが、その最大値を示す硫黄濃度は異なっていた。CBS, BBSなどのようにアミンの塩基度が高い場合には、硫黄2部程度が最大値を示す濃度であり、DCBSのようにアミンの塩基度は高いもののヒンダントなアミンの場合やOBSのように塩基度の低いアミンの場合には、硫黄3部程度が最大値を示す最適値となった。最大引抜き力はアミンの塩基度の高いものほど高い傾向を示した。このように界面結合や補強層の形成においては、加硫促進剤から発生するアミン成分が何らかの寄与をしていることを示している。ゴム被覆率は、引抜き力が最大値を示すあたりでは、いずれも、95%以上の高い数値を示した。

有機コバルト塩の添加は、プラスめっきにおいては、不可欠のものとされているが、ニッケルめっきコードにおいては、無添加においても、やや接着しており、ゴム被覆率は30%であり、TTN処理が寄与しているものと考えられる。ナフテン酸コバルトは、Fig. 3-10に示すように、CBS 1部、硫黄2部の系において、その量を増加させると、引抜き力と

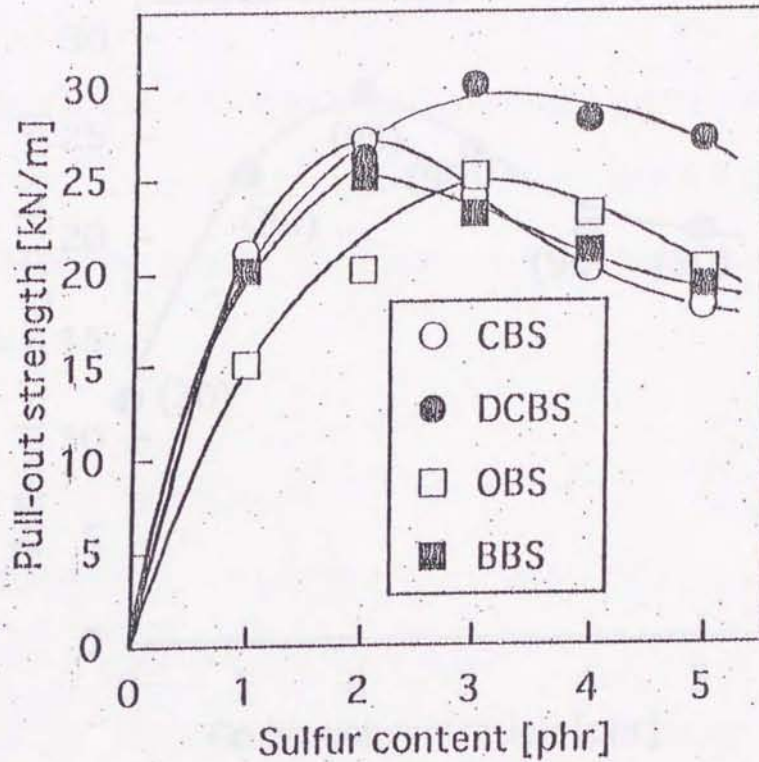


Fig.3-9 Effect of sulfur content with various accelerators on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, accelerator 2,S 1-5, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 15min, temperature 80°C

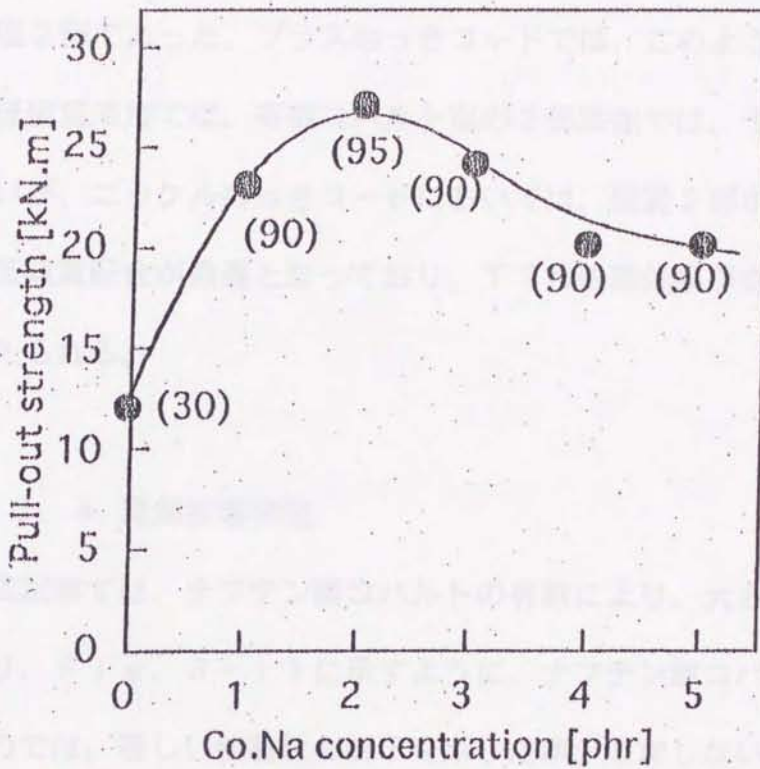


Fig.3-10 Effect of Co naphthnate(Co Na.) concentration on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 3, Co na.0-5 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 15min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

ゴム被覆率は共に増加していく添加効果を示しており、最大値は有機コバルト塩2部であった。プラスめっきコードでは、このような硫黄2部のような低硫黄添加では、有機コバルト塩の2部添加では、十分な接着力を示さないが、ニッケルめっきコードにおいては、硫黄2部が最適値となり、より低硫黄配合が最適となっており、TTN処理効果が寄与しているものと考えられる。

3. 3. 4 湿潤接着特性

湿潤試験では、ナフテン酸コバルトの有無により、大きく傾向が異なっており、Fig. 3-11に示すように、ナフテン酸コバルト2部添加したものでは、著しい接着性の低下を示したが、添加しないものでは、ほとんど低下を示さなかった。プラスめっきコードでは、ナフテン酸コバルトの添加は湿潤接着の耐久性の向上に有効とされるが、ニッケルめっきコードでは逆の傾向となった。また、ナフテン酸コバルトが無添加の場合には、Fig. 3-12に示すように、硫黄量を4部まで増加すると、引抜き力の向上と共に、ゴム被覆率も改善することができたが、5部まで増加したものは、湿潤接着がやや低下した。しかし、硫黄4部においても、引抜き力はナフテン酸コバルト添加したものの水準には及ばなかった。

プラスめっきコードとニッケルめっきコードにTTN処理をしたコードでは、ナフテン酸コバルトの作用が異なっていることを示しており、ひとつには、イオン化傾向の差が考えられる。プラスめっきでは、含まれる亜鉛により、コバルトが表面に還元されて、硫化コバルトを作るが、トリア

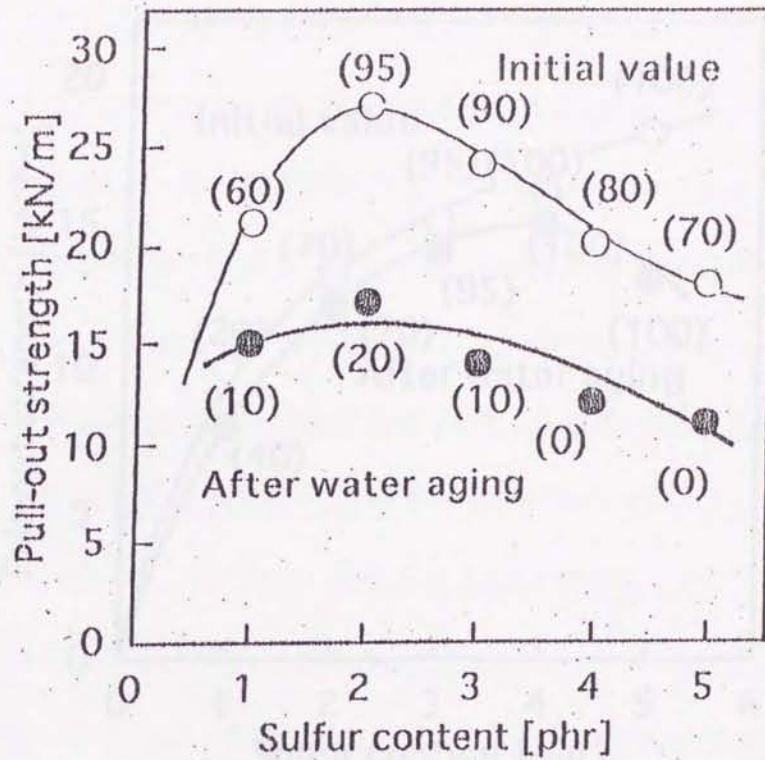


Fig.3-11 Effect of sulfur content on the pull out strength of initial adherends and adherends after water aging between NR compound with Co naphthnate addition and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 1-5, Co na.2 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 15min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

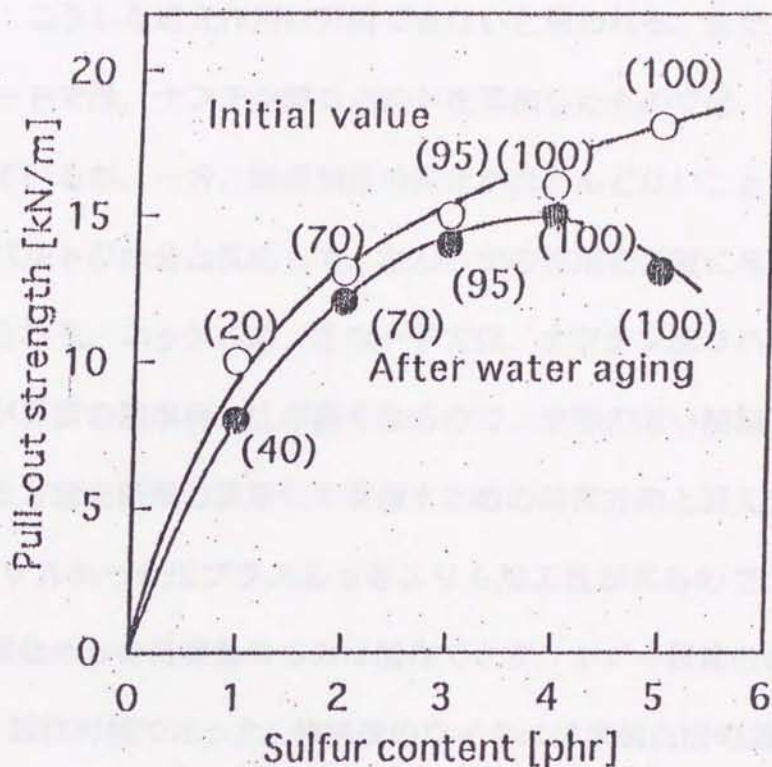


Fig.3-12 Effect of sulfur content on the pull out strength of initial adherends and adherends after water aging between NR compound without Co naphthnate addition and nickel plated steel cords treated with TTN solution

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 1-5,
Co na.0 Curing temperature: 150°C, Time: 30min.

TTN concentration 0.4%, dipping time 15min, temperature 80°C

() :the figure shows rubber coverage on the cords

ジン処理したニッケルコードでは、ニッケルとコバルトの電位差は期待できず、こうした還元作用は期待できないと思われる。また、ニッケルめっきコードでは、ナフテン酸コバルトを添加したものでは、耐水接着性が低下しているが、一方、無添加品の劣化がほとんどないことから、ナフテン酸コバルトが水分と反応して、なんらかの作用を界面に与えていることも考えられる。ニッケルめっきコードでは、ナフテン酸コバルトを添加しない方が界面の耐水耐久性が高くなるので、水準の低い初期接着をより向上させる方策を将来の実用化を目指すための研究方向と捉えていきたい。

ニッケルめっきはブラスめっきよりも加工性が劣るので、ブラスめっきと同様なめっき付着量のものでは製作できず、1/4程度の低付着量のもののみ、製作可能であった。伸線後のワイヤには表面凸凹の激化も認められ、めっきとして下地スチールの被覆率の改善も、耐食性の改善の点からは、今後の課題となった。硫黄との反応性の乏しいニッケルめっきでは、ゴムとの界面形成のために、TTN処理を施すことが有効であることが確かめられた。しかし、TTN処理については、スチールコードのように長い形態のものに、十数min間の浸漬処理を施す必要があり、具体化にはいくつかの工夫も必要と思われた。また、ブラスめっきとは表面特性が違ふことから、最適な配合については、従来のゴムとは異なる方向を含めて研究していく余地のあることも示唆された。

3.4 結論

ニッケルめっきスチールコードと天然ゴムとの接着形成について、以下

のようなことが明らかとなった。

- 1) ニッケルめっきスチールコードは、ブラスめっきスチールコードで用いられているスルフェンアミド系加硫促進剤を含む天然ゴムコンパウンドとは、加硫接着をしなかった。
- 2) ニッケルめっきスチールコードにTTN処理を80℃, 15min処理したものでは、引抜き力、ゴム被覆率も優れた接着特性が得られた。接着特性は、界面でのTTN被膜の特性に左右されており、TTN濃度、処理時間、処理温度などの要因が関連している。
- 3) 接着特性には、ゴム配合剤として、加硫促進剤の種類、濃度、硫黄濃度、有機コバルト塩の添加などの影響があり、最適値が存在した。
- 4) 有機コバルト塩を添加しない系では、耐水接着性の低下がほとんどなく、この初期接着の改善が新たな課題となった。

3.5 参考文献

- 1) 森 邦夫, 高橋 治彦, 平原 英俊: 日ゴム協誌, 65, 171 (1992)
- 2) 森 邦夫, 高橋 治彦, 平原 英俊: 日ゴム協誌, 65, 181 (1992)
- 3) 平原 英俊, 森 邦夫, 大石 好行: 日ゴム協誌, 66, 552 (1993)
- 4) 森 邦夫, 平原 英俊, 大石 好行: 日ゴム協誌, 67, 369 (1994)
- 5) 森 邦夫: 日ゴム協接着研究分科会講習会資料, 15(1994)

第4章 ニッケルめっきと硫化させ易いゴム配合の開発

4. 1 緒言

本章では、電解ニッケルめっきしたスチールコードを製造して、これにトリアジンチオールによる表面処理¹⁾をせず、ゴム配合の面から接着しやすいゴムの検討を行なった。特に、前章における配合剤の各種効果から、特に、影響度の高い加硫促進剤とコバルト塩に絞り、検討を行なった。トリアジンチオール処理したものでは、加硫促進剤では、遅延型のスルフェンアミド系において、より塩基性の高いものほど接着力を高くする傾向があった。プラスめっきには、こうした遅延型のスルフェンアミド系が用いられているが、ニッケルは表面特性がプラスとは異なることから、むしろ各種の加硫促進剤の適用について、広く検討を行なうこととした。具体的には、スルフェンアミド系であるCBSの他に、非スルフェンアミド系であるMBTS、TMTMやTMTDを取り上げて、これらを変量して、かつ組み合わせについても、配合検討を行なった。また、コバルト塩は無添加の方が、湿潤劣化が少ない傾向が前章であったので、コスト低減やゴム物性の点からも、無添加にて、初期接着の向上を目指すこととした。また、接着が一応の水準に達したものについては、湿熱接着についても調査を実施した。

4. 2 実験

4. 2. 1 ニッケルめっきスチールコードの製作

炭素量0.82C%の共析炭素鋼の1.68mmのワイヤに、硫酸ニッ

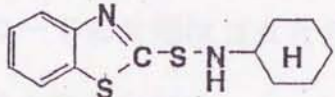
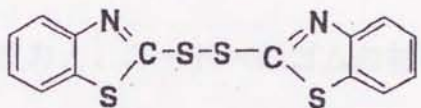
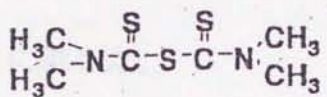
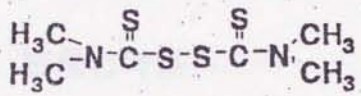
ケル浴を用いて、 35 g/kg のニッケルめっきを電解法によりめっきした。そのワイヤをまず10枚のダイスを用いて、乾式伸線により、 0.60 mm まで伸線加工した。その後、湿式伸線により、ダイスを5枚用いて、 0.30 mm まで伸線加工した。乾式伸線では、乾式潤滑剤がめっき表面に付加されるので、めっきの削れはほとんどなくなった。この乾式潤滑剤を除去するために、最終部分において、湿式伸線を実施した。湿式伸線では、ややめっきの削れがあり、最終ワイヤのニッケルめっき付着量は、 33 g/kg となった。このワイヤに撚線加工を施して、 $1 \times 2 \times 0.30$ のコード構成とした。

4. 2. 2 接着用ゴム配合

天然ゴム (NR)、HAFブラック (HAF)、ステアリン酸 (St. A)、酸化亜鉛 (ZnO)、硫黄 (S)、老化防止剤 (IPPD)、加硫促進剤として、Table 4-1に示すように、N-シクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (CBS)、ジベンゾチアジール ジサルファイド (MBTS)、テトラメチル チウラム モノサルファイド (TMTM)、テトラメチル チウラム ジサルファイド (TMTD)の市販品を用いた。

NR 100部、HAF 50部、St. A 1部、IPPD 3部をバンバリーミキサーにより、20 min混合し、これを5 minロールブレンドして、マスターバッチNRとした。このマスターバッチは、実験用小型ロールに巻き付けて、 60°C で10 minにて、S 4部、ZnO 5部、変量した加硫促進剤を混合添加した。混合したゴムシートは2 mmの厚さとした。

Table 4-1 Type of accelerators

Abbreviation	Chemical formula	Chemical name
CBS		N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
MBTS		Dibenzo thiazole disulfide
TMTM		N,N,N',N'-Tetramethyl thiuram monosulfide
TMTD		N,N,N',N'-Tetramethyl thiuram disulfide

4. 2. 3 接着試験

未加硫ゴムシートゴム6枚とニッケルめっきコード5本を重ねて、金型に入れて、 150°C にて20min間プレス中で加硫して、接着試験試料を得た。コードの片端はゴムとの境界で切断して、これを引張り試験機に引抜き治具を取り付けて、コードのみを $50\text{mm}/\text{min}$ にて引抜き、この引抜き力と、コードへのゴムの被覆率を求めた。また、耐水接着試験は、 95°C のイオン交換水中に入れて、3日後、7日後に取り出して、同様に引抜き試験に供した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 加硫促進剤の種類とニッケルめっきコードとゴムの接着

加硫促進剤CBS及びMBTSについて、添加量を変えた場合のニッケルめっきコードとゴムとの接着をFig. 4-1に示す。いずれも界面の剥離を示しており、ゴム付着はゼロであり、引抜き力は $2\text{kN}/\text{m}$ 以下であった。この状況は添加量を多くしても変化しなかった。このことは、CBSやMBTSを用いても、接着に必要な界面反応がまったく生じなかったためと考えられる。

次に、加硫促進剤として、チウラム系を用いた場合には、Fig. 4-1に示すように、添加量を0.3部程度にするとゴムとの接着が生じた。少量の0.3部程度では、ゴム被覆率が10%程度であるが、0.5部以上では、50%程度のゴム被覆率を示した。しかし、0.5部以上では、ゴム被覆率は同程度であったが、引抜き力の低下が見られた。接着が最も

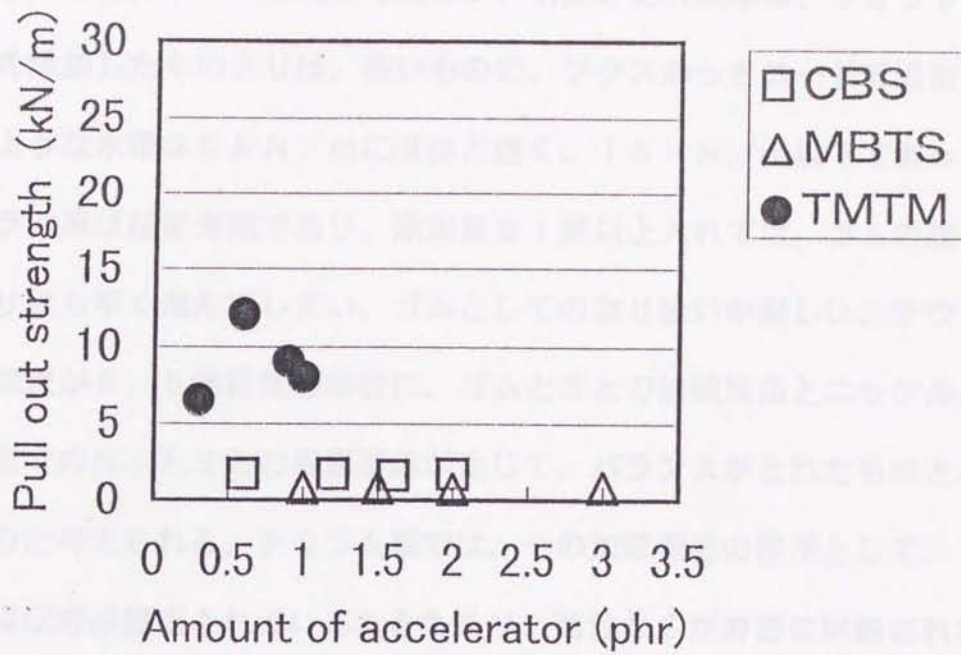


Fig.4-1 Effect of the amount of accelerator on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, Accelerator(variable)

Curing temperature: 150°C, Time: 20min.

良好な添加量は0.5部程度であるが、引抜き力の水準は、CBSやMBTSを添加したものよりは、高いものの、プラスめっきコードで通常見られるような水準30kN/mにはほど遠く、15kN/m以下であった。チウラム系は超促進剤であり、添加量を1部以上入れては、ゴムの加硫があまりにも早く進んでしまい、ゴムとしての取り扱いが難しい。チウラムの添加量が0.5部程度の場合に、ゴムとSとの加硫反応とニッケルめっき表面でのNiとSとの界面反応が生じて、バランスがとれたものとなったものと考えられる。チウラム系では、その加硫促進の機構として、Sへの分解反応が提唱されていることもあり、活性なSが界面に供給されたものと考えられる。また、チウラム添加したゴムに対しては、プラスめっきコードはまったく接着しなかった。特にプラス表面は青色に著しい変色を示しており、硫化物が多量に生成したものと思われ、活性なSとプラスが過剰に反応を起こしたことがうかがえるものである。チウラム系は加硫促進剤としての役割もあるが、発生するSが多くあり、加硫剤としての役割を果たすことができ、S添加量を減少することができることと相通ずる現象であると考えられる。

4.3.2 加硫促進剤を併用した場合（チウラム系／チアゾール系）のニッケルめっきコードとゴムの接着

チウラム系については、単独添加の場合には、0.5部程度が最適な添加量であったので、これにチアゾール系のMBTSを併用してゴムの物性を向上させる試みを実施した。チウラム系単独では、加硫曲線が急

峻であり、スコーチしやすく、チアゾール系等を併用することが多く、加硫物の引張り強さやモジュラスの向上が期待できるとされている。このように、チウラムは二次促進剤とされており、他の促進剤との併用が一般的でもある。

チウラム系であるTMTMとTMTDについて、各0.5部添加したものに、さらにMBTSを順次5部まで添加して、ニッケルめっきコードとの接着状況を調査した。Fig. 4-2に示すように、MBTSの添加量を増加していくと、引抜き力は徐々に高くなり、ゴム被覆率は100%に達した。しかし、添加量を増加すると、引抜き力、ゴム被覆率共に、ある添加量以降は低下していく傾向が認められた。これらの現象は、MBTSの添加と共に、ニッケルとゴムとの界面反応が進み、接着の引抜き力とゴム被覆率が向上していったものと思われる。この引抜き力は25kN/m程度あり、TMTMの単独添加よりもはるかに高い水準となった。しかし、一定以上には、界面反応は生成せず、むしろゴム中のSと加硫促進剤とのバランスが崩れて、ゴム物性の低下をまねき、引抜き力が低下したもと考えられる。また、TMTMとTMTDと比較すると、TMTMの方がMBTS添加のゴム被覆率の安定域が広くあり、生成するSが1分子と2分子の違いにより、TMTMは、TMTDよりも変化が穏やかになり、現れているように思われる。こうしたことから、チウラム系として、TMTM0.5部とチアゾール系として、MBTS3部添加したものが最も良好な添加の組み合わせと考えられる。TMTDでは、TMTMよりやや少ないMBTS2.5部が最適値であった。

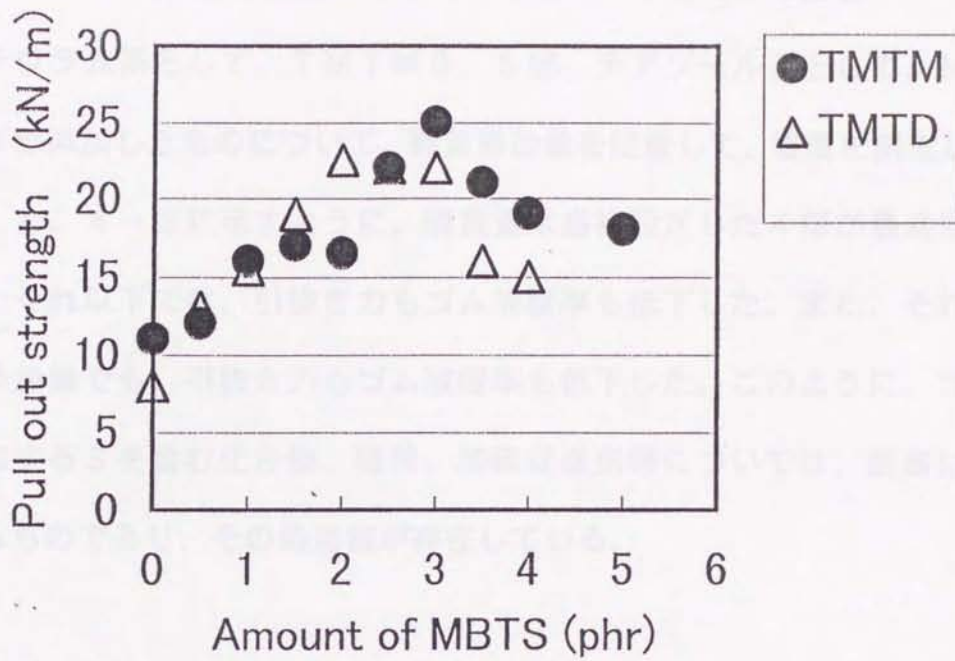


Fig.4-2 Effect of the amount of MBTS on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, TMTM 0.5 or TMTD 0.5, MBTS(variable)

Curing temperature: 150°C, Time: 20min.

4. 3. 3 硫黄添加量とニッケルめっきコードとゴムの接着

チウラム系として、TMTM 0.5部、チアゾール系として、MBTS 3部添加したものについて、硫黄添加量を変量して、接着を調査した。Fig. 4-3に示すように、硫黄量は当初設定した4部が最適値であり、それ以下では、引抜き力もゴム被覆率も低下した。また、それ以上の添加量でも、引抜き力もゴム被覆率も低下した。このように、ゴムに添加するSを含む化合物、硫黄、加硫促進剤等については、接着に作用するものであり、その最適値が存在している。

4. 3. 4 加硫時間とニッケルめっきコードとゴムの接着

チウラム系は超促進剤であり、チアゾール系との併用であっても、加硫反応は急速に進むことが予想され、接着形成に最も適する加硫時間について調査した。Fig. 4-4に示すように、加硫時間を増加させると、ほぼ5minにて、ゴム被覆率が100%となるが、引抜き力はやや低かった。これは、接着界面の反応は十分な水準になったものの、まだゴムの加橋が十分進んでおらず、ゴムが弱いことを示しているものと考えられる。時間をさらに増加すると、ゴム被覆率は100%であるが、引抜き力は25kN/m程度まで達するようになった。これは、ゴムの架橋が進んでゴムがより強くなったものと考えられる。10minを過ぎると引抜き力はやや低下して、13minでは、ゴム被覆率の低下も認められるようになった。ここでは、ゴムも最適な加硫を過ぎて、弱くなり、13min以降では、接着界面の結合力が低下し始めたことを示

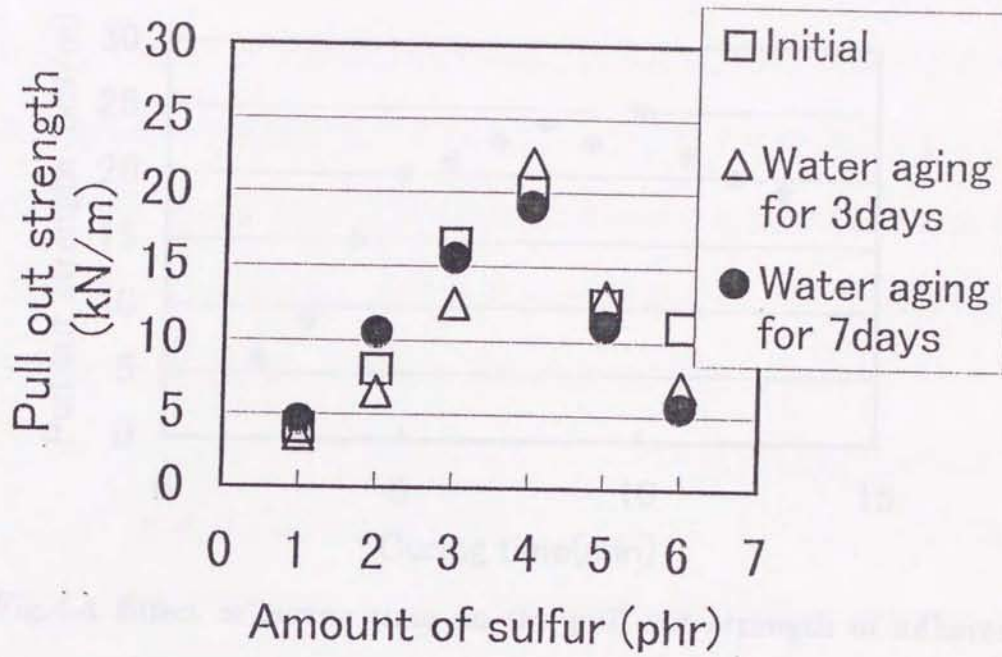


Fig.4-3 Effect of the amount of sulfur on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords before and after water aging

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, TMTM 0.5, MBTS 3, S(variable)

Curing temperature: 150°C, Time: 20min

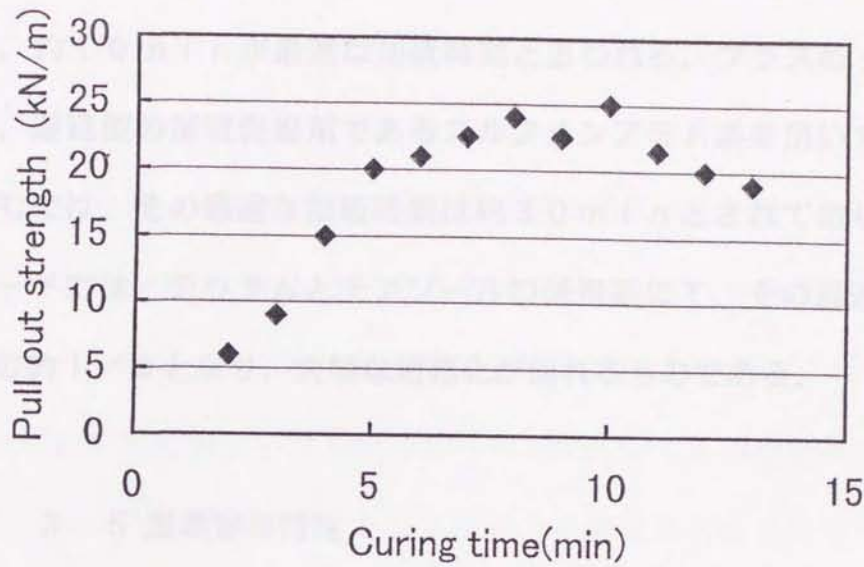


Fig.4-4 Effect of curing time on the pull out strength of adherends between NR compound and nickel plated steel cords

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, TMTM 0.5, MBTS 3, S 4

Curing temperature: 150°C, Time variable

すものと思われる。最適な接着はゴム物性の最適化とマッチングしており、約10minが最適な加硫時間と思われる。プラスめっきコードでは、遅延型の加硫促進剤であるスルフェンアミド系を用いており、150℃では、その最適な加硫時間は約30minとされており、ニッケルコードでは、チウラムとチアゾールの併用系にて、その最適加硫時間がその約1/3となり、大幅な短縮化が図れるものである。

4. 3. 5 湿潤接着特性

Fig. 4-3に示すように、湿潤試験後では、初期の接着状況とほぼ同じ水準が3日間後も得られた。念のために、7日間後も調査したが同様であった。TMTM0.5部、MBTS3部、硫黄4部のものについては、ゴム被覆率は100%のまま変化がなかった。また、Sの添加量が他の水準において、初期の接着水準が良くないものについても、湿潤試験後の接着状況の変化は認められなかった。このことは、ニッケルとゴムとの接着界面の変化がほとんどなかったことを示すと共に、ゴムに覆われていないニッケル自身も湿潤環境にて腐食等を起こさなかったものと考えられるものであり、このことは、ニッケルめっきの高い耐食性を示していることになる。プラスめっきコードの場合はゴムと加硫して、初期によく接着していても、湿潤環境において、界面反応が過剰になり、ゴムとの接着低下が経時的に進行していく。また接着していないものでは、すぐに腐食が始まり、これにより、プラスめっきと鉄下地のところが主に腐食劣化していく状況となっている。ニッケルめっきコードの場合には、この現象が生

じておらず、ブラスめっき比べて著しい違いとなる。

ニッケルめっきは、一般に硬度が高く、美麗であり、摩耗に強く、耐食性が高いとされている^{2, 3)}。ニッケルめっきは、ブラスめっきよりも加工性が劣るが、乾式伸線と湿式伸線を順次適用すると細いワイヤまで加工でき、鉄地の露出のないコードが製作できた。めっき付着量を多くしたものでは、下地スチールを十分に被覆でき、耐食性の改善も認められた。硫黄との反応性の乏しいニッケルめっきでは、ゴムとの界面形成のために、ブラスめっきコードに適したゴム配合とは異なる配合が必要である。特に、加硫促進剤は加硫時にSを生成するチウラム系が望ましく、かつMBTSとの併用により、ゴム物性の改善も含めると良好な接着物が得られるようになる。このことは、ニッケルめっきコードについて、TTN処理のような事前のSとの反応処理は不用となることから、スチールコードのように長い形態のものの適用には有利となる。界面反応については、チウラム系で生成するSがキーとなっているものと思われるが、今後さらにそのメカニズムの解明が必要と思われる。また、コンパウンド中へのTTNの添加も不用であり、INT法の処方とは異なる配合が望ましく、TTNの配合の意味合いを再度検討していく必要もある。また、加硫系の変更により、ニッケルめっきコードとゴムの加硫接着物は、その湿潤耐久性が飛躍的に向上しており、かつ加硫時間の短縮化も工業化において大きなインパクトを与えるものであると考えられる。

4. 4 結論

ニッケルめっきスチールコードと天然ゴムとの接着形成について、以下のようなことが明らかとなった。

- 1) ニッケルめっきスチールコードは、硫黄と加硫促進剤の添加により、天然ゴムコンパウンドと、加硫接着する。
- 2) ニッケルめっきスチールコードと加硫接着する天然ゴムコンパウンドにするためには、加硫促進剤として、チウラム系のTMTMとチアゾール系のMBTSを併用することが良く、高い引抜き力とゴム被覆率の加硫物が得られる。接着には、硫黄と加硫促進剤が影響し、最適な添加量が存在し、その最適な加硫時間は10min程度である。
- 3) ニッケルめっきコードと上記配合の天然ゴムとの加硫物は湿潤環境においても、ほとんど初期接着と変わらない接着性を示した。

4.5 参考文献

- 1) 蜂須賀 俊次, 高橋 修, 森 邦夫, 平原 英俊, 大石 好行: 日ゴム協誌, 70, 56 (1997)
- 2) D.W.Baudrand: *Plating Surface Finishing*, 70, 24 (1984)
- 3) R.N.Duncon: *Products Finishing*, 46, 146 (1982)