研究論文
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **86**〔2〕, 39–44（2013）

分子接着剤，6-(3-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-ジチオールモノナトリウム塩を用いたチタンとエポキシ樹脂の接着

行田和起*,†・森　克仁**・工藤孝廣**・髙木和久*・森　邦夫**

*㈱朝日FR研究所　埼玉県さいたま市大宮区土手町2-7-2（〒330-0801）
**㈱いおう化学研究所　岩手県盛岡市上田4-3-5岩手大学工学部構内コラボMIU306（〒020-8551）
† Corresponding Author, E-mail: k-gyoda@asahi-rubber.co.jp

（2012年5月15日受付；2012年12月26日受理）

要　　旨

チタン板とエポキシ接着剤の接着に及ぼす分子接着剤，6-(3-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-ジチオールモノナトリウム塩（TES）の効果について研究した。チタン表面のヒドロキシ基はTES浸せき後の熱処理により，チタン表面にTESが導入される役割をすることが明らかとなった。エポキシ樹脂に対するTESのチオール基の反応性を明らかにするため，トリアジンチオール系モデル化合物のエポキシ樹脂配合物のTG-DTA測定から，エポキシ基に対する反応速度はチオール基の塩基性に依存することがわかった。接着物の溶剤浸せき後のせん断強度測定の結果，未処理における接着力の発現は水素結合，TES処理による接着力発現については，TESを介したエポキシ樹脂とチタン表面間の化学結合によるものであることが確認された。エポキシ基に対するTESおよびポリアミドアミンの反応性はTESのほうが高いことから，界面での化学結合密度はエポキシ樹脂の架橋密度よりも高いと考えられる。

キーワード：チタンとエポキシ接着剤の接着，分子接着剤，エポキシ樹脂と分子接着剤の反応，チオール基，ポリアミドアミン

1. 緒　　言

接合技術は同種および異種材料をつなぎ，一体化させる技術であり，自動車などの輸送機械，携帯電話をはじめとする通信機器，電子電気部品および医療機器などさまざまな分野で利用されている。その種類はおもに，ボルトやリベットなどを用いて被着体を接合する機械的接合，熱もしくは圧力で金属同士を溶融させる溶接接合，高分子材料で構成された接着剤を被着体に塗布して硬化させる接着剤接合の三つに分類される[1]。とくに，接着剤接合についてはほかの接合に比べて，低温かつ微小範囲での接合を可能とし，金属，セラミックス，高分子材料などの異種材料間を接合できるという点で利用範囲が広い。一方で，接着剤の種類も多岐にわたる。この理由として，用途，使用環境に応じで接着剤に求められる性能も異なることが挙げられるが，材料依存性という観点でみれば，界面結合の発現がおもに分子間力や水素結合などの二次結合力[1,2]であるため，被着体の表面エネルギーにマッチングした接着剤を選定せざるを得ないからである。被着体が変われば接着剤も変える[1-3]必要があり，材料依存性が低減された接合技術が求められているのが現状である[2]。

分子接着技術は材料Aと化学反応する官能基と材料Bと化学的に反応する官能基から構成された2官能性化合物を用いて，材料Aと材料B間を化学結合で接合する技術である[4,5]。この概念のもとで使用される化合物を分子接合剤と呼んでいる。その一つが6-(3-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-ジチオールモノナトリウム塩（TES）であり，金属上に生成されたヒドロキシ基と反応性を有するアルコキシシリル基と，求電子試薬との反応性を有するチオール基の2官能性化合物である。分子接着技術の特徴としては，一つが，各材料表面に対して必ずTESを化学結合により導入し，材料の表面エネルギーをTESの表面エネルギーへ変換することであり，もう一つが界面を化学結合させることである。これにより，材料依存性の問題が軽減され，各種耐久性においても二次結合に比べて接着性が保持されるという効果が期待される。

TESを用いた異種材料の接着においては，樹脂－シリコーンゴム[6]，ナイロン6-エピクロロヒドリンゴム[7]，Al-エチレンプロピレンジエンゴムの直接架橋接着[8]およびABSへのめっき[9]が報告されており，異種材料の界面が化学結合により接合されていることが明らかになっている。しかし，一方でTESを用いた接着剤との接合に関する報告はない。接着剤に対するTESの反応性を明らかにすることはもちろんのこと，接着剤が化学反応型である場合，TESと接着剤の界面反応と接着剤の硬化反応の競合により界面結合種および生成量が決定されると予想されるため，その接合機構の解明は学術的にも工業的にも重要である。

そこで，本研究では，接着剤として化学反応型であり，汎用性の高いエポキシ樹脂を，被着体としては安定な酸化膜を有するチタンをそれぞれ選択し，チタンに対するTESの反応性，エポキシ接着剤に対するTESの反応性および界面結合の生成について明らかにする。

2. 材料および実験

2.1　材料および試薬

チタン板はニラコ社製（0.2×150×200 mm，純度：99.5％），エポキシ接着剤はナガセケムテックス社製二液性エポキシ樹脂