研究論文
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔10〕，345–351（2014）

水晶発振子マイクロバランス法によるポリアミド樹脂へのトリエトキシシリルトリアジンジチオールの吸着挙動とその被膜の局所熱分析

睦月伸季*・會澤純雄*・中山　環**・桑　静*・大石好行*・森　邦夫***・佐藤久美子****・平原英俊*,†

*国立大学法人岩手大学大学院工学研究科　岩手県盛岡市上田4-3-5（〒020-8551）
**国立大学法人岩手大学工学部　岩手県盛岡市上田4-3-5（〒020-8551）
***㈱いおう化学研究所　岩手県盛岡市上田4-3-5盛岡市産学官連携研究センター内（〒020-8551）
****八戸工業高等専門学校　青森県八戸市田面木上野平16-1（〒039-1104）
† Corresponding Author, E-mail: hiraha@iwate-u.ac.jp

（2014年6月18日受付，2014年7月29日受理）

要　旨

スピンコートによってポリアミド樹脂被覆水晶発振子センサーセル（PA6/QC）を作製し，水晶発振子マイクロバランス（QCM）を用いてPA6/QCへの6-[[3-(triethoxysilyl)propyl]amino]-1,3,5-triazine-2,4-dithiol mono sodium（TES）の吸着挙動に及ぼすTESの濃度，Buffer溶液のpHの影響を検討した。そして局所熱分析によってPA6表面に形成したTES被膜の転移温度について検討した。TESの分子構造は計算から高さ1.2 nm，幅0.8 nm，厚さ0.6 nmとなり，TES一個当たりの占有面積は4.8×10^{-13} mm^{2}となった。QCMの結果から0.1 M TES水溶液でBuffer溶液pH 3のとき1649 ng/cm^{2}となりTES吸着量が最大となった。局所熱分析によってPA6表面に吸着したTESがプローブの昇温によって100℃付近でシラノールが脱水縮合してシロキサン結合を形成することで，TESシロキサン被膜の熱安定性が230℃であることがわかった。

キーワード：水晶発振子マイクロバランス，エトキシシランプロピルアミノトリアジンジチオール，局所熱分析，シランカップリング剤

1. 緒　言

現在，ハードマテリアルとソフトマテリアルを結合させた「無機／有機複合化材料」への関心が高まっている。異種材料の複合化することによって，電子部品や車両，航空機，電気機器などへ広く応用が期待される。異種材料を複合化するうえで，互いの表面を制御することによって，接合性を向上することが可能となり，より高品質，信頼性そして耐久性の機能材料が創製されている。その中で，地球環境の保護，省資源そして省エネルギーなどを考慮した材料開発が求められており，加工組立過程においては高効率と高性能・高生産が必要である。加工や組立の過程で重要となる要素の一つとして，接合技術が挙げられ，接合の強さはもちろん，それに加えて付加価値として絶縁性や難燃性，熱伝導性，寸法安定性，誘電特性，非腐食性も要求されている。複合材料の性能を十分に発揮させるためには界面が重要な役割を果たしている。複合材料の界面をいかに結合させるかが重要である。界面を形成させる一つの方法としてシランカップリング剤は，一つの分子中に有機物との反応や相互作用が期待できる反応性有機官能基と，加水分解性基であるアルコキシシリル基の両者を併せもつ有機ケイ素化合物である。この特徴的な構造を利用して，反応性有機官能基を介して有機ポリマーと，アルコキシシリル基を加水分解および反応させることにより無機物表面などと化学結合を形成し，化学的性質の異なる両者を強固に結びつける働きをしている[1-4]。表面のぬれ性と官能基の付与方法としてトリアジン系シランカップリング剤が異種材料の接合表面処理剤として用いられている[5-8]。

一方，シラン被膜や有機薄膜の反応状態の確認には被処理面の赤外分光分析[9]，電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope；SEM）そして原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope；AFM）[10,11]による観察などさまざまな方法が報告されている。そして，宮武ら[12]は，固体表面におけるシランカップリング剤の反応率評価法の検討としては，ガスクロマトグラフで分析によって，シランカップリング剤中の残存アルコキシ基量をアルコールとして抽出後，定量する方法よりシランカップリング剤の経時変化と反応率を明らかにしている。Lawらは，二官能アルコキシシランBis-[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfideのシリカ上への結合反応を，示差熱重量分析（differential thermogravimetric analysis；DTGA）を用いて，二官能アルコキシシランがシリカ表面上の一つまたは二つのシラノールサイトと反応することを明らかにしている[13]。中村ら[18,19]は，パルス核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance；NMR）分析により，イソプレンゴムに充填したシリカまたスチレン・ブタジエンゴムに加えたシリカなどの補強性の高い界面領域形成についてのメルカプト基含有シランカップリング剤の反応状態を解析している。Blumeら[20]は，天然ゴム中でのシリカとシランカップリング剤の反応に及ぼす影響を，高速クロマトグラフィー（High performance liquid

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material