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^{**}・高木和久^{*}・森 邦夫^{**}

^{*}(株朝日FR研究所 埼玉県さいたま市大宮区土手町2-7-2 (〒330-0801))

^{**}(株いおう化学研究所 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, 使用環境に応じて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⁶⁾, ナイロン6-エピクロロヒドリン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

系接着剤（主剤AW106，主成分：ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂，粘度：38,000 mPa・s，硬化剤HV953U，主成分：ポリアミドアミン，粘度：29,000 mPa・s）を使用した。分子接着剤およびモデル反応用試薬にはそれぞれ，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（Fig. 1, TES），6-ジブチルアミノ-2,4-ジメチルチオ-1,3,5-トリアジン（MDB），6-ジブチルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン（DB），6-モノブチルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン（B），6-フェニルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン（AF）および2,4,6-トリチオール-1,3,5-トリアジン（TT）については（株）いおう化学研究所より供与されたものを使用した。種々のトリアジンチオール誘導体およびポリアミドアミンの化学構造式をFig. 2に示す。その他の薬品は，試薬一級をそのまま使用した。

2.2 チタンへのTES処理

チタン板（0.2×10×40 mm）を3分間エタノールで超音波洗浄した後，コロナ放電表面処理装置（信光電気計装社製コロナスキャナーASA-4）を用いて，放電電圧11 kV，ギャップ長0.5 mm，走査速度30 mm/sec，大気雰囲気下（相対湿度：30％）で表面改質した。その後，TES 0.1 wt％（EtOH 95％/H₂O 5％）混合溶液に0～20分間浸せきさせ，20～180℃で10分間加熱処理を施した。室温まで冷却した後，エタノールで10分間の超音波洗浄を行い，測定および接着の試料とした。

Fig. 1 Structure of 6-(3-triethoxy silylpropylamino)-1,3,5-triazine-2,4-dithiol-monosodium salt (TES).

Fig. 2 Structures of various triazine derivatives and epoxy hardener.

2.3 接着方法

主剤と硬化剤を100：80比で混合した。接着面積：10×2.5 mm²，厚さ：0.1 mmになるようにスペーサーをセットし，速やかにエポキシ混合物をチタン表面の片側に塗布した。もう片方のチタン板を重ね合わせた後，100℃，10分，0.1 MPa（3.7 kgf/cm²）の条件で熱圧着プレスを行い，接着物を作製した。

2.4 分析および測定

TES処理後およびエポキシ接着剤表面の分析には，X線光電子分光測定（XPS，ULVACPHI社製PERKIN ELMER PHI5600 ESCA SYSTEM）を使用した。測定条件はX線：Monochromated AlK α ，分析面積：1000×1000 μ m，光電子取り出し角度：45°，帯電補正基準：C_{1s} = 284.6 eV，メインチャンバー真空度：約2×10⁻⁶ Paである。エポキシ樹脂／硬化剤もしくは各種トリアジン混合物の熱的挙動および重量減少率の測定には，示差熱熱重量同時測定装置（TG-DTA，島津製作所（株）製DTG-60）を用いた。エポキシ樹脂に対してポリアミドアミン（PAA，硬化剤）もしくは各種トリアジン化合物を2：1比で配合し，白金セルに約5 mg入れて，昇温速度：10℃/min，窒素雰囲気下で行った。また，エポキシ樹脂の反応についてはフーリエ変換型赤外分光装置（FT-IR，日本分光（株）製FT/IR-4200typeA）を使用した。接着物のせん断試験（JIS K 6850：1999）には，精密万能試験機（島津製作所（株）製オートグラフAG-1S 1kN）を用いて測定した。

2.5 接着物の溶剤浸せき試験

接着物をテトラヒドロフランおよびエタノール溶媒に入れ，24時間浸せき後，接着物に付着した溶剤をベンコットで拭きとり，せん断試験（各N=3）を行った。

3. 結果および考察

3.1 チタン表面へのコロナ放電処理およびTESの導入

コロナ放電処理前後におけるチタンの表面元素組成比をTable 1に示す。放電処理により，炭素原子濃度が減少し，酸素原子濃度が増加した。一方，チタン原子濃度については差が

見られなかった。炭素原子濃度の減少は最表面の汚染炭素成分が分解して揮発していることを示しており、酸素原子濃度の増加はチタン原子濃度が一定であることから、チタン原子の酸化を示唆している。**Table 2**に、波形分離から得られた O_{1s} および Ti_{2p} の組成比¹⁰⁾を示す。チタン(0価)のほかに、2価、3価、4価のチタン酸化物(Ti-O)、水酸化物(Ti-OH)および吸着水(H_2O)の存在が確認された。チタンの組成比については、放電処理により0価、2価、3価が減少し、4価の割合が増加しており、放電によって生成された酸素ラジカルと反応して、より安定な4価の酸化チタンが形成されたと解釈できる。また、チタンの酸化にともない、水酸化物の増加も認められており、4価への酸化過程で放電により生成されたヒドロキシラジカルと反応し、チタン表面に導入されたと推察される。TESとの反応性を有する水酸化物の濃度増加は接着性に優位に働くと考えられる。

Table 3に、各TES処理条件における表面元素比を示す。TES溶液に浸せきしたチタン表面から、TES由来の窒素、硫黄、ケイ素がそれぞれ、13.8、4.3、3.8 at.%検出された。TESとチタン表面の反応性をみるために、TES溶液浸せき後にエタノール超音波洗浄を行ったところ、硫黄原子濃度が0.7 at.%となっており、大幅な減少が認められた。この減少はTESのアルコキシシランと水酸化物の結合の多くが分子間力および水素結合などの二次結合であり、TESはチタン表面上で物理吸着していることを意味している。

TES溶液浸せきおよび熱処理後に超音波洗浄を行ったチタン表面元素組成比の比較から、熱処理によりチタン表面上にTESが付与されることがわかる。すなわち、TESのアルコキシシランと水酸化物の脱水反応には熱処理が必要であるといえる。TESをはじめとするトリアジンチオール誘導体は互変異性体¹¹⁾であり、固体ではチオン体として存在し、液体中ではチオール

体として存在することが知られている。このことから、チタン表面上ではチオン体のほうが安定であると考えられる。

熱処理後の超音波洗浄の有無を比較すると、エタノール洗浄により硫黄原子濃度が0.8 at.%減少しており、チタン表面に対するTESの未反応分が除去されたと考えられる。言い換えれば、チタン表面から検出された硫黄成分がチタンと化学結合したTES成分である。以上のことから、熱処理を行うことでチタン表面上の水酸化物とTESのアルコキシ基の脱水反応により化学結合することが明らかとなった。

3.2 エポキシ樹脂に対するTESの反応

エポキシ基に対するTESの反応点を明らかにするために、モデル化合物MDB(メチルチオ基)もしくはDB(チオール基)とエポキシ樹脂の混合物(混合比=1:2)のTG-DTA測定を行った。その結果を**Fig. 3**に示す。エポキシ樹脂単体およびエポキシ樹脂/MDBのDTAについては200℃までピークが検出されなかったのに対し、エポキシ樹脂/DBにおいては85.9℃に発熱ピークが確認された。また、TGについては三種類ともに重量減少は認められなかった。つづいて、DBもしくはMDBを配合したエポキシ樹脂の加熱(100℃, 10 min)前後でのFT-IR測定結果を**Fig. 4**に示す。エポキシ樹脂/DB混合物については、加熱前、 915 cm^{-1} にあらわれるエポキシ基由来の吸収ピーク^{12,13)}が明瞭にあらわれていたのに対し、加熱後においては吸収ピークの消失が見られ、新たに $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近にヒドロキシ基由来の吸収ピーク^{12,13)}が出現した。このとき、混合物は硬化

Fig. 3 TG-DTA curves.

Table 2 XPS analysis of O_{1s} and Ti_{2p} component concentration on titanium surface before and after corona discharge treatment.

Treatment	O_{1s} component concentration / %			Ti_{2p} component concentration / %			
	Ti-O (529.9 eV)	Ti-OH (531.4 eV)	H_2O (532.3 eV)	Ti (454.4 eV)	Ti^{2+} (455.7 eV)	Ti^{3+} (457.2 eV)	Ti^{4+} (458.5 eV)
Untreated	70.9	21.4	7.7	18.0	8.6	6.4	67.0
Corona discharge	64.3	26.2	9.5	16.0	6.0	6.0	72.0

Table 3 XPS analysis of elemental composition on titanium surface after TES immersion, heating and ultrasonic cleaning.

TES immersion	Treatment		Elemental composition / %					
	Heating temp. / °C	Ultrasonic cleaning / min	C	N	O	Si	S	Ti
—	—	—	31.7	4.3	45.2	0.0	0.0	18.9
dipping	—	—	39.1	13.8	31.4	4.3	3.8	7.6
dipping	—	10	33.6	11.1	36.8	0.9	0.7	16.9
dipping	160	10	41.8	12.8	29.3	2.7	3.0	10.6

Fig. 4 FT-IR spectra of epoxy adhesive with DB or MDB before and after heating at 100°C for 10 min.

Fig. 5 S_{2p} spectra of XPS analysis : DB powder, Epoxy/DB after heating at 100°C for 10 min.

していた。一方、エポキシ樹脂/MDB混合物については、加熱後も硬化はしておらず、またエポキシ基の吸収ピーク強度に変化は見られなかった。以上のことから、エポキシ基に対する反応点はチオール基であるといえる。エポキシ基の開環にともなうチオエテルの生成においては、その結合が $700 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 付近¹⁴⁾に見られるとされているが、一般に吸収ピークが小さく同定は難しい。そこで、DB粉末およびエポキシ樹脂/DB硬化物のXPS分析を行った。Fig. 5に S_{2p} の波形を示す。DB粉末については、161.7 eV付近にチオン型のピークが見られたのに対し、硬化後のエポキシ樹脂/DB混合物においては S_{2p} のピークトップがチオエテル結合由来のエネルギー帯(163.7 eV)にシフトした。したがって、DTAにおける発熱のピークはエポキシ基とチオール基の反応熱であることがいえ、エポキシ基の開環にともないヒドロキシ基およびチオエテル結合が生成されたと理解される。

これまで、エポキシ基に対するトリアジンチオール基の反応

Fig. 6 TG-DTA curves.

性に及ぼす置換基の影響については解明されてなかった。Hammett則によれば、置換安息香酸の酸解離平衡定数はメタおよびパラ位置置換基の誘起効果に依存する。この法則は芳香環のみならず、トリアジン化合物にも適用されることが松井および五井らの研究¹⁵⁻¹⁸⁾により明らかになっている。彼らは、2-アミノ-4,6-ジクロル-S-トリアジン化合物を用いて、芳香族アミンによる求核置換反応における置換基の影響について調べ、置換基と反応速度の関係が一次関数、すなわちHammett則に従うことを示した。

そこで、エポキシ基への反応性に及ぼす置換基の影響を調べるために、DB、B、AFおよびTTの四種類のトリアジン化合物をエポキシ樹脂に1:2の比率で混合して、TG-DTAを測定した。その結果をFig. 6に示す。発熱ピークはそれぞれ、85.9, 108.7, 134.4, 178.4°Cとなっており、置換基の種類により、エポキシ基に対するチオール基の反応性が異なることが明らかとなった。今回用いたトリアジン化合物の中では、DBの置換基がジブチルアミンであり、電子供与性は最も高い。Bについては置換基がモノブチルアミンであるため、電子供与性はDBより低く、AFは芳香族アミンの共鳴効果の影響で、電子供与性はさらに低くなる。TTに関しては、ほかのトリアジン化合物よりも置換基の誘起効果が小さく、またトリアジン環の電子が非局在化するため、電子供与性は最も小さい。発熱のピークは、トリアジン環の置換基の電子供与性が高いほど、低温側にシフトしており、エポキシ基に対する反応速度が大きくなることがわ

かる。置換基の電子供与性が高くなるほどチオール基の塩基性は増大するため、Hammett 則に従えば、エポキシ基に対する求核性が高まり、エポキシ樹脂の架橋が速く進行するといえる。

エポキシ樹脂のような化学反応型の材料と金属の接着については、その接着強度は界面での結合量に依存すると予測される。すなわち、界面での反応基濃度および反応速度によって決定される。たとえば、界面での反応基が十分に存在し、エポキシ基との反応性を示したとしても、硬化剤である PAA よりも反応速度が低い場合、界面に化学結合は形成されないか、もしくは界面結合濃度は低くなると考えられる。

エポキシ樹脂に対して、硬化剤として PAA、TES および両方を配合した混合物の TG-DTA による熱分析を行った。その結果を Fig. 7 に示す。エポキシ樹脂/PAA についてはエポキシ基との反応にともなう発熱のピークが 112.2℃ にあらわれたのに対し、TES においては、低温側の 88.1℃ にピークが出現した。置換基の電子供与性は B とほぼ同じであり、TES の発熱ピークも B と同温度になるはずだが、実際は B よりも低い。これは TES がチオラート基をもっており、求核性がさらに高まったためと考えられる。一方、両方を混合した場合においては、TES の発熱ピークと PAA の発熱ピークの重ね合わせになっており、PAA の影響によってエポキシ基に対する TES の反応性の低下はみられない

Fig. 7 TG-DTA curves.

Fig. 8 Reaction of epoxy group with (a) DB or (b) TES on titanium.

いといえる。以上のことから、エポキシ樹脂中での TES と PAA の反応性を比較すると、TES の反応性のほうが高く、上記のエポキシ樹脂と DB の反応検討によりエポキシ基に対する DB の反応点がチオール基であることが明らかなため、TES とエポキシ樹脂間で化学結合を形成すると考えられる (Fig. 8)。

3.3 接着物の溶剤浸せきによる界面結合の解明

TES 処理前後のチタン表面にエポキシ接着剤を塗布し硬化した接着物のせん断試験および接着物の THF、エタノール浸せき試験結果を Table 4 に示す。初期については、未処理に対する TES 処理の接着物のせん断強度の有意差は見られなかった。また、エタノール浸せきにおいても大きな差ではなかった。一方、THF 浸せきした場合については、TES 未処理の接着物が測定用治具に取り付けた段階ではく離れたのに対し、TES 処理の接着物のせん断強度は 15 MPa となっており、明確な有意差が見られた。THF の溶解度パラメーターはほかの溶媒に比べて、エポキシ樹脂に非常に近く、良溶媒である。未硬化のエポキシ樹脂は THF に溶解するが、エタノールに浸せきしても溶解は起こらない。つまり、接着物のせん断強度はエポキシ接着剤の物性に依存するといえる。初期において、未処理に対する TES 処理の有意差が見られないことは上記理由に起因する。以上、TES 処理の接着物は溶剤に対する影響が少なく高いせん断強度を保持していることから、高い接着信頼性が確認された。

高分子における溶解とは、高分子鎖同士のからみ合いが解け、溶媒和を形成する現象であり、高分子鎖間に働いていた分子間力が失われたことを意味している。膨潤とは溶媒が高分子の網目鎖の間に入り込み体積増加する現象であり、高分子鎖間

Table 4 Shear strength after 24 hrs solvent immersion of epoxy adhesive-titanium with and without TES treatment.

Treatment	Shear strength / MPa		
	Initial	THF	Ethanol
Untreated	19.5	—*1	17.6
Treated with TES	20.2	15.2	18.5

*1 impossible to measure

で共有結合を形成している証拠といえる。したがって、溶解と膨潤現象から高分子鎖間の相互作用について議論ができ、同様に接着界面での結合種においても展開できると考えられる。TES未処理においては測定前にはく離したことから、接着力の発現はエポキシ樹脂のヒドロキシ基と水酸化物間の水素結合によるものと判断できる。一方、浸せきを行ってもはく離が起こらなかったTES処理においては、TESを介してエポキシ高分子鎖とチタン表面間で化学結合が形成されているといえる。エポキシ基に対するTESとPAAの反応性は前者のほうが高いことから、化学結合による界面結合密度はエポキシ接着剤の架橋密度よりも高いことが結論付けられる。

4. 結 言

本研究では、チタン-エポキシ接着剤の検討により、チタンに対するTESの反応性、エポキシ樹脂に対するTESの反応性および界面結合の生成について研究し、以下の結果を得た。

- (1) チタン表面にはヒドロキシ基が存在し、TES浸せき後に熱処理を行うことで、チタン表面にTESが導入されることが明らかとなった。
- (2) 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うえで、モデル化合物DB、B、AFおよびTTをエポキシ樹脂に配合して、TG-DTAの測定を行った。メタ位の置換基が電子供与性の官能基ほど発熱のピークは低温側にシフトしており、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している。
- (3) 接着物の溶剤浸せきにより、界面結合種の同定を行った。その結果、未処理においては接着力の発現は水素結合であ

るが、TES処理においては、TESを介してエポキシ樹脂とチタン表面間で化学結合が形成されていることが明らかとなった。エポキシ基に対するTESおよびPAAの反応性はTESのほうが速いことから、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いえる。

文 献

- 1) Nippon Setchaku Kyokai Hen: "Setchaku Handbook (4th ed.)", Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo, p.7 (2007).
- 2) K. Nagata: "Setchakuzai to setchakugizyutsu", CMC Syuppan (2007).
- 3) H. Miyairi: "Sentan Setchaku Setsugo Gijutsu2", NGT Corporation (2000).
- 4) K. Mori: *Mirai Zairyo*, **6**, 52 (2006).
- 5) K. Mori: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **43**, 242 (2007).
- 6) K. Takagi, H. Hirahara, K. Mori: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 8 (2008).
- 7) K. Mori, H. Hirahara, K. Mori, E. Narita: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 3 (2010).
- 8) Y. Matsuno, H. Hirahara, K. Mori: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 3 (2010).
- 9) S. Abe, T. Kudo, Y. Oishi, K. Mori: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 283 (2008).
- 10) J. Pouilleau, D. DEVilliers, H. Groult: *J. Materials Sci.*, **32**, 5645 (1997).
- 11) Y. Nakamura: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **54**, 4 (1981).
- 12) S. G. Hong, C. S. Wu: *Thermochimica Acta*, **316**, 167 (1998).
- 13) S. Jana, W. H. Zhong: *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3555 (2007).
- 14) H. Horiguchi: "Sekigaikyusyu zusetsu soukan (9th ed.)", Sankyo Syuppan (2007).
- 15) M. Goi: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **18**, 322 (1960).
- 16) M. Goi: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **18**, 327 (1960).
- 17) M. Goi: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **18**, 337 (1960).
- 18) K. Matsui: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **18**, 184 (1960).

Adhesion Between Titanium and Epoxide Using the Molecular Adhesive, 6-(3-Triethoxysilylpropylamino)-1,3,5-Triazine-2,4-Dithiol-Monosodium Salt

Kazuki GYODA^{*,†}, Katsuhito MORI^{**}, Takahiro KUDO^{**}, Kazuhisa TAKAGI^{*} and Kunio MORI^{**}

^{*}Asahi FR Laboratories Inc., 2-7-2 Dote, Omiya, Saitama, Saitama 330-0801, Japan

^{**}Sulfur Chemical Institute Inc., CollaboMIU 306, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail: k-gyoda@asahi-rubber.co.jp

(Received May 15, 2012; Accepted December 26, 2012)

Abstract

The effect of molecular adhesive, 6-(3-triethoxysilylpropylamino)-1,3,5-triazine-2,4-dithiol-monosodium salt (TES) on the adhesion between titanium and epoxide adhesive was investigated. For TES-adsorbed Ti plates the metal surfaces are linked to TES by the reaction of ethoxysilyl groups of TES with inorganic OH groups on Ti oxide surfaces of the plates after heat treatment. TG-DTA measurement of mixtures of triazinethiol model compounds and epoxide to study the reactivity of thiol groups in TES towards epoxide showed that the reaction rate for epoxy groups is influenced by the basicities of the thiol groups. After the adsorption of solvent, the adhesive strength of untreated adhesive samples is influenced by hydrogen bonding, while TES-treated adhesive samples formed chemical bonds between epoxy groups in epoxide and Ti surfaces via thiol groups on TES. Since the reactivity towards epoxide of thiol groups is higher than that of polyamideamine, the chemical bond density at the interface is higher than the crosslink density of epoxide.

Key-words: Adhesion between titanium and epoxide adhesive, Molecular adhesive, Reaction of epoxide with molecular adhesive, Thiol group, Polyamideamine