

## 新規トリアジンチオール化合物の合成と利用\*

佐々木秀幸\*\*、橘 秀一\*\*、根守 章\*\*  
小向 隆志\*\*、佐々木英幸\*\*、穴沢 靖\*\*  
鈴木 一孝\*\*、吉田 敏裕\*\*、酒井 晃二\*\*  
河野 隆年\*\*\*、森 邦夫\*\*\*\*

従来のトリアジンチオール化合物をより工業的価値の高いファインケミカルスとするために、様々な置換基を導入した表面制御機能性新規トリアジンチオール化合物を22種類合成した。また、これらの化合物の基礎的物性値の測定も行うとともに、各種金属の表面処理を行い表面制御機能を確認した。

キーワード：トリアジン誘導体、化学合成、表面処理

## Synthesis and Utilization of New Triazine Thiols.

SASAKI Hideyuki, TACHIBANA Shuichi, NEMORI Akira,  
KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, ANAZAWA Yasushi,  
SUZUKI Kazunori, YOSHIDA Toshihiro, SAKAI Koji,  
KONO Takatoshi, MORI Kunio

Twenty-two new triazine thiols are synthesized for raise value than existing triazine thiols. New triazine thiols have various functional group with surface modifying functions. The chemical properties of new triazine thiols are investigated. The surfaces of Various metal are treated with them to confirm surface modifying functions.

key words : triazine darivative, chemical synthesis, surface treatment

### 1 結 言

現在トリアジンチオール化合物（以下RTD）は、高分子添加剤、表面処理剤、重金属除去剤などに使用されているが、主にチオール基の反応性が利用されている<sup>2)</sup>。しかし、図1に示すRTDのRの部分に種々の機能を持つ分子団を導入できれば、金属の表面エネルギー等を制御できる工業的価値の高い新規なRTD化合物ができる。

本研究は、置換基Rに特殊機能を持つ分子団を導入した新規化合物（スーパーファイントリアジンチオール）を合成し、得られたRTDの基礎物性値を測定し、併せ

てそれらを工業的に利用するため金属の表面処理を行い、表面制御機能を確認することを目的とした。



図1 RTDの構造

### 2 実験方法

#### 2-1 新規トリアジンチオール化合物の合成

金属表面エネルギー等を変化させる表面制御機能を持つ置換基として、前報<sup>1)</sup>で報告した炭素数の異なる様々

\* トリアジンチオールのスーパーファイン化に関する総合的研究（第二報）

\*\* 化学部

\*\*\* 副所長

\*\*\*\* 岩手大学工学部

なアルキル基に加えて、極性を持ち表面エネルギーを上げることができると考えられる置換基をトリアジン環に導入することとした<sup>3)</sup>。

合成反応は大きく3段階であり、1段階が導入しようとする置換基を持つアミノ化合物の合成反応、続いてトリアジン環を持つ塩化シアヌルとアミン化合物を反応させて6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを得る反応、最後に6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドと水酸化ナトリウムを反応させて6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール(RTD化合物)を得る反応である。

なお、生成物は元素分析、IRスペクトル分析、NMR分析を行って目的とした化合物が合成されていることを確認した。

### 2-2 新規RTDの基礎物性の解明

合成した新規RTDを利用するために、UVスペクトル分析、X線回折、融点、沸点、密度、結晶形態、熱分析、解離定数、溶解性、屈折率、SP値、臨界ミセル濃度等の測定を行った。

### 2-3 表面制御機能の確認

新規RTDの金属の表面制御機能を確認するために、各種金属を新規RTD水溶液に浸漬することによって表面処理をした<sup>4)</sup>。浸漬処理で得られた金属板上のトリアジンチオール皮膜厚の測定は、エリプソメーターを用いて行った。また生成皮膜の確認は、FT-IRによって行った。表面エネルギーの値は、接触角計を用い水およびジヨードメタンの接触角を測定し、Youngの式から導入されたS.Wuの式<sup>5)</sup>から求めた。その後、銅板上の皮膜について皮膜強度と防食性、塗料との密着性の評価試験を行い工業的に利用するための条件を把握した。

## 3 実験結果

### 3-1 新規RTDの合成

表1に示すように、置換基に非極性基であるアルキル基やベンゼン環のみを持つ化合物が16種類、極性基のエステル基等を持つ化合物が11種類、両方の性質を持つ化合物が5種類で計22種類の合成に成功した。外観は全て白色の結晶であった。なお、収率は40%から95%と差が大きく、極性の大きい置換基を導入した化合物ほど収率が悪かった。表面処理をする際の濃度の目安となる臨界ミセル濃度は、全て $1 \times 10^{-2}$  mol/l以下であった。

なお、置換基が2本鎖の化合物では、急激な表面張力

表1 合成した新規RTDの構造

略号	置換基 R <sub>1</sub>	置換基 R <sub>2</sub>
1 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-H
2 S	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H
3 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
4 S	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
5 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-H
6 S	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H
7 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
8 S	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
9 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	-H
10 S	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
11 S	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-H
12 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-H
13 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
14 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
15 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>
16 S	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
17 S	-CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> COOH
18 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
19 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
20 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
21 S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-H
22 S	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-H

表2 各種金属と新規RTDの反応性

金属名 化合物略号	金	銀	銅	ニッケル
3 S	×	○	○	○
6 S	△	△	○	○
13 S	×	○	○	×
16 S	×	○	○	○
17 S	×	×	○	×

○金属化合物の皮膜 △RTDのみの皮膜 ×皮膜形成せず

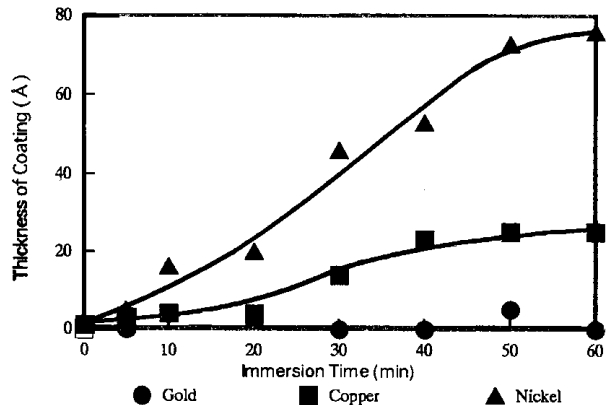


図2 処理時間と膜厚の関係 (16 S)

表3 新規RTDで処理した銅板の防食性 (非極性基)

略号	処理時間 (min)									
	0	5	10	20	30	40	50	60	90	120
10S		10	10	10	10	10	10	10	10	10
11S		10	10	10	10	10	10	10	10	10
14S	0	2	4	8	8	10	10	10	10	10
15S		10	10	10	10	10	10	10	10	10

\* 点数が高いほど防食性が良い  
10点が腐食なし、0点が全面腐食を示す。

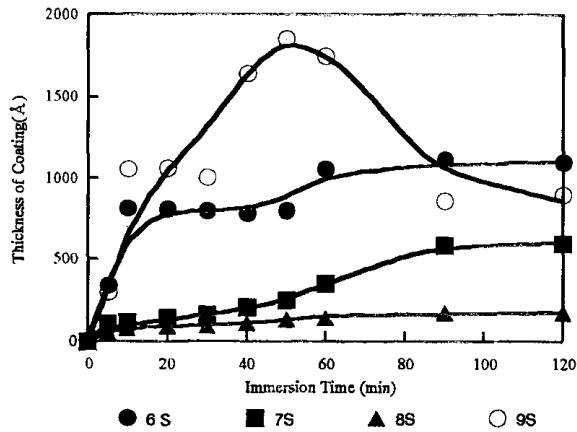


図3 浸漬時間による膜厚の変化 (銅板上)

の変化が見られないため、臨界ミセル濃度が決定できない化合物もあった。

### 3-2 表面制御機能性の確認

金、銀、ニッケル、銅板を置換基の異なる新規RTDで処理した結果を表2に示す。皮膜の形成には選択性があり、図2に示すように膜厚の増加量も金属によって異なっていた。

銅板に新規RTDの皮膜を形成し、その膜の防食性の評価を行った結果を表3に示す。RTDと銅の結合は強固であり、硫化水素ガス中においても処理面は腐食せず、優れた防食性が認められた。

図3に浸漬時間による銅板上の膜厚の変化を示す。化合物により膜厚は大きく異なり、少ないものでは100 Å程であるのに対し、最大では約2000 Åになるものがある。なお、膜厚は浸漬時間に比例せず一定の膜厚以上増加しない。

図4に示すように、未処理の銅の表面エネルギーは46(erg/cm)程であるが、表面処理に使用する新規RTD処理により金属の表面エネルギーが40から70(erg/cm)

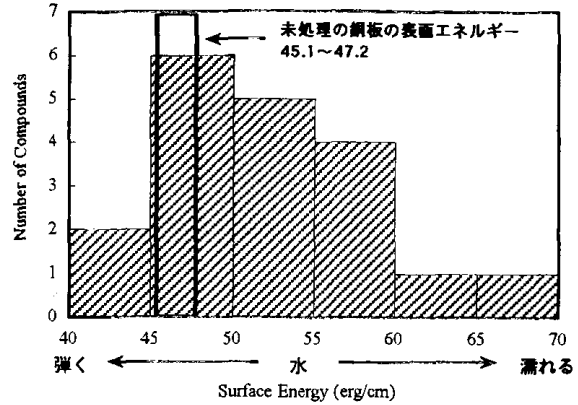


図4 新規RTDで処理した銅板の表面張力

表4 RTD処理銅板上の塗膜の密着性 (ニトリセルロースラッカー)

略号	処理時間 (min)							
	未処理	5	10	20	30	40	50	60
16S		0	0	0	0	0	0	0
17S		10	10	6	6	4	4	4
18S		0	0	0	0	0	0	0
19S	0	0	2	4	8	8	6	
20S		0	0	0	0	0	0	0
21S		0	0	0	0	0	0	0
22S		2	8	8	8	6	6	2
4F		0	0	0	0	0	0	0

\* 点数が高いほど密着性が良い  
10点が全く剥離なし、0点が全面剥離を示す  
4Fは岩手大学で合成されたフッ素系RTD

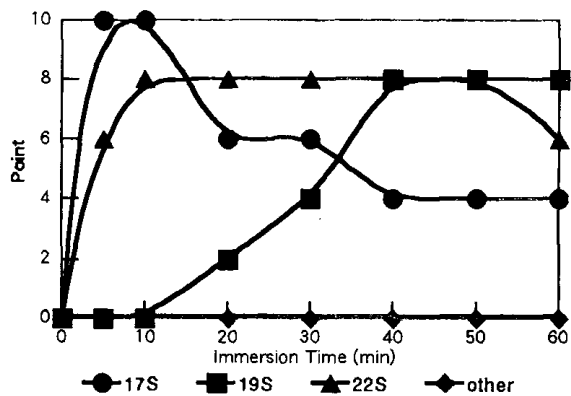


図5 塗膜の密着性と処理時間の関係 (ニトリセルロースラッカー)

まで変化する。

塗料との密着性について評価試験を行った結果を表4に示す。未処理の銅板では全面剥離するが、17S、19

s、22 s など一部の新規RTD処理により、良好な密着性が得られた。また、図5に示すように密着性に効果がある3種類の新規RTDでも処理時間により密着効果が異なる。

#### 4 考 察

##### 4-1 新規RTD合成時の収率及び臨界ミセル濃度

22種類の新規RTDを合成したが、非極性の置換基を導入した化合物では、すべての合成段階で収率が80%を越えているのに対し、エステル等の極性置換基では水を溶媒とした合成段階の収率が悪くなる。これは、水への生成物の溶解が収率を下げるためである。

基礎的物性値として測定した臨界ミセル濃度は全て  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  以下であった。これは金属表面の改質用の水溶液を1ℓ作るために必要な新規RTDは2g程度で済むことを示しており、ファインケミカルスとしての使用量はそれほど多くないと考えられる。

なお、極性の大きい化合物においては当然ながらミセルを作らないため臨界ミセル濃度は測定できなかった。

##### 4-2 表面制御機能性について

各種金属と新規RTDを反応させた結果、金属と新規RTDの反応には選択性があり、使用するRTDを選択することによって金、銀、ニッケル、銅の表面に皮膜の形成が可能であった。この際同じRTDでも金属によって皮膜の形成速度が異なっていたが、銅やニッケルにおいて比較的厚い膜が得られることが分かった。また、銅板において新規RTDのうち非極性基を持つ化合物の防食効果を確認したが、これは、アルキル基等が表面において強固な膜を形成し、腐食性ガスの金属表面への浸食を防止しているためである。

また、銅板でも化合物によって皮膜の形成速度は大きく違い、一定の膜厚を上限とし浸漬時間を長くとっても膜厚は増加しないものが多かった。中には一定時間以上浸漬すると形成された皮膜が剥離し膜厚が減少するRTDもあった。

なお異種材料として塗膜との密着性に及ぼす新規RT

D皮膜の効果を測定したところ、新規RTDは銅板の表面状態を制御し塗料との相溶性あるいは親和性を向上することにより、塗膜密着力を向上させる。

#### 5 結 言

金属表面等の表面制御機能を持つと考えられる置換基の分子設計を行い、アミン化合物から22種類の新規トリアジンチオール化合物の合成に成功した。

得られた新規RTDの水溶液で金属の浸漬処理を行った結果、各種金属と反応し、皮膜の形成が確認できた。この皮膜は処理時間やRTDの種類を変えることにより膜厚や、表面エネルギーを制御でき、防食性の向上、様々な有機材料との親和性の向上に効果があることが確認できた。

今後は、本研究によって得られた新規化合物であるスーパーファイントリアジンチオールの他の用途開発を進めていく必要がある。

本研究は、平成5年から3年間科学技術庁の生活・地域流動研究として実施したもので、岩手大学の森邦夫教授を地域中核オーガナイザーとして、テクニア岩手協同組合、通商産業省東北工業技術研究所、科学技術庁金属材料研究所と共同で実施したものである。ご指導ご助言をくださった共同研究機関の諸先生方に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 佐々木秀幸、橘秀一、根守章、小向隆志、佐々木英幸、河野隆年：岩手工技セ研報,1,31(1994)
- 2) 例えば森邦夫、渡辺明、室井愛行、中村儀郎：高分子論文集,43(10),617(1986)
- 3) 森邦夫：平成3年度岩手県技術おこし事業受託研究報告。(1991)
- 4) 小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸：岩工試報,33,35(1991)
- 5) S.Wu：J.Polym.Sci.,34,19(1971)