

トリアジンチオ - ルの利用分野開発

小向隆志*

トリアジンチオ - ル (主にN1) の有効利用法について、紙への化学ニッケルめっき用添加剤および金属塗装の前処理剤としての適性について検討した。その結果、化学ニッケルめっき法では、塩化錫を使用することなくめっきする方法を可能にした。また、銅めっきした表面にメラミン塗装する際、銅とN1の反応条件を適正に保つ事によって、銅と塗膜がよく密着する事が分かった。

キーワード : トリアジンチオ - ル、N1、めっき添加剤、塗装前処理剤

Utilization of Triazine Thiols

KOMUKAI Takashi

Utilization of triazine thiols (N1, etc) as additives for Ni electroless plating and as a pre-treatment agent for painting pre-treatment is studied.

Addition of N1 enabled Ni electroless plating on paper without sensitizing reagent of SnCl₂ ().

Optimization of N1 pretreating conditions give satisfying adhesion of melamine coating to copper surface..

key words : triazine thiols, N1, additional reagents for electroless plating, pre-treatments for plating

1 緒 言

当所では、岩手大学工学部応用分子化学科 (旧 応用化学科) が昭和34年設立されて以来研究を続けている有機硫黄化合物の一つトリアジンチオ - ル化合物を利用する研究を昭和40年代後半から大学の指導のもと断続的に行ってきた。平成2~3年には中小企業庁の補助事業「技術おこし事業」、平成5~7年には科学技術庁の補助事業「生活・地域流動研究『トリアジンチオ - ルのス - パ - ファイン化に関する総合的研究』」を実施した。これらの研究をもとに、今回トリアジンチオ - ル化合物と金属および有機高分子材料との良好な反応性を利用する トリアジンチオ - ル化合物の一つ、N1 (1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - トリチオ - ルモノナトリウム) を用いる化学ニッケルめっき添加剤について 塗装前処理剤としてのトリアジンチオ - ル化合物の適正について報告する。

2 実験方法

2.1 N1を用いる化学ニッケルめっき

2.1.1 供試材料

N1は三協化成 (株) 製をメチルアルコールで精製し使用した。そのほかの試薬は、関東化学 (株) 製試薬特級を使用した。また、ろ紙は東洋製作所製No6 (125mm) を使用した。

2.1.2 化学ニッケルめっき

不導体材料に化学ニッケルめっきを施す場合には、多くの前処理工程を必要とするが、今回は素材がろ紙で汚れがなく、通常では次のようなめっき工程が考えられる。

通常の化学ニッケルめっき工程

ろ紙をセンシタイジング ——— 表面活性化 ———

— 予備浸漬 ——— ニッケルめっき

今回センシタイジングに代わる方法としてN1による処

理方法検討し、次のような化学ニッケルめっき工程とした。

N 1 を用いる化学ニッケルめっき工程

ろ紙をN 1 処理する ——— 表面活性化 ———
 予備浸漬 ——— 化学ニッケルめっき

処理溶液組成、処理条件を次に示す。

- ・ N 1 処理
 - N 1 : 1 0⁻¹ m o l / l
 - 浸漬温度 : 8 0
- ・ 表面活性化処理
 - 塩化パラジウム : 0 . 6 g
 - 塩酸 : 1 5 m l
 - 水 : 1 , 0 0 0 m l
 - 活性化温度 : 5 0
 - 活性化時間 : 3 0 s e c
- ・ 予備浸漬処理
 - 次亜リン酸ナトリウム : 2 5 g / l
 - 活性化温度 : 5 0
 - 活性化時間 : 1 m i n
- ・ 化学ニッケルめっき処理
 - 硫酸ニッケル : 4 0 g / l
 - 酒石酸アンモニウム : 2 4 g / l
 - 酢酸ナトリウム : 1 4 g / l
 - 次亜リン酸ナトリウム : 2 0 g / l
 - 塩化アンモニウム : 5 g / l
 - p H : 5 . 5
 - めっき温度 : 8 0

2 . 1 . 3 ろ紙上の硫黄およびニッケルの定量

ろ紙をN 1 で処理し、ろ紙中にN 1 が存在する確認のために硫黄 (N 1 分子中に存在する) の量を定量し、処理方法の評価を行った。用いた装置は、L E C O 社製 C S 分析装置 C S - 1 2 5 である。また、化学ニッケルめっき処理方法の評価に、原子吸光法を用いてろ紙上に析出したニッケルの量を定量した。用いた装置は日立製作所製原子吸光分析装置 2 0 7 型である。

2 . 2 トリアジンチオ - ル化合物の塗装前処理剤としての適正について

2 . 2 . 1 供用試薬

トリアジンチオ - ル化合物は、N 1 を除き当センタ - で合成したものを用いた。また塗料、銅板 (タフピッチ銅) は市販のものを使用した。

2 . 2 . 2 銅板と塗膜の接着

試験片の銅板のトリアジンチオ - ル処理および皮膜の

物性試験は既報¹⁾の方法で行った。トリアジンチオ - ル処理した試験片をメラミン塗料を始めとする塗料で塗装し、碁盤目テ - プ試験で塗膜の評価を行った。その結果をもとに、トリアジンチオ - ルの塗装前処理剤としての適正を評価した。試験方法は次のように行い、用いたトリアジンチオ - ル化合物を図 1 に塗料を表 1 に示す。

試験片作成方法 :

銅板超音波洗浄 ——— 水洗 ——— 乾燥 ——— トリアジンチオ - ル浸漬処理 ——— 乾燥 ——— 塗装 (8 0)

塗膜評価試験方法 :

碁盤目テ - プ法

図 1 トリアジンチオ - ル化合物

表 1 試験に用いたトリアジンチオ - ル化合物の置換基

略語	R 1	R 2
N 1	S H	H
	C H ₂ C H ₂ C N	C ₆ H ₅
	C H ₂ C O C H ₃	H
	C H ₂ C O C ₂ H ₅	C H ₂ C O C ₂ H ₅
	(C H ₂) ₃ O C H ₃	H
	C H ₂ C O O H	C H ₂ C O O H

- : 6 - N - フェニル - (2 ・ シアノエチルアミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジチオ - ルモノナトリウム
- : 6 - メチルアセチルアミノ - 1 , 3 , 5 - トリア

- ジン - 2 , 4 - ジチオ - ルモノナトリウム
- : 6 - ジ - エチルアセチルアミノ - 1 , 3 , 5 - ト
リアジン - 2 , 4 - ジチオ - ルモノナトリウム
- : 6 - (3 - メトキシプロピルアミノ) - 1 ,
3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジチオ - ルモノナ
トリウム
- : 6 - 二酢酸アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 ,
4 - ジチオ - ルモノナトリウム

試験に使用した塗料

- ・メラミン樹脂塗料
- ・ニトロセルロ - スラッカ - 塗料
- ・アクリルウレタン樹脂塗料
- ・エポキシ樹脂塗料
- ・熱硬化性アクリル樹脂塗料

3 結果と考察

3.1 N1を用いる化学ニッケルめっき

通常、不導体材料に化学めっきを施す場合には、塩化錫溶液によるセンシタイジング工程がある。今回、当所で今まで蓄積してきた技術²⁾を基に、塩化錫によるセンシタイジング工程に代わりN1処理による化学ニッケルめっき工程を検討した。図2にろ紙をN1処理した後のろ紙中の硫黄量を示す。

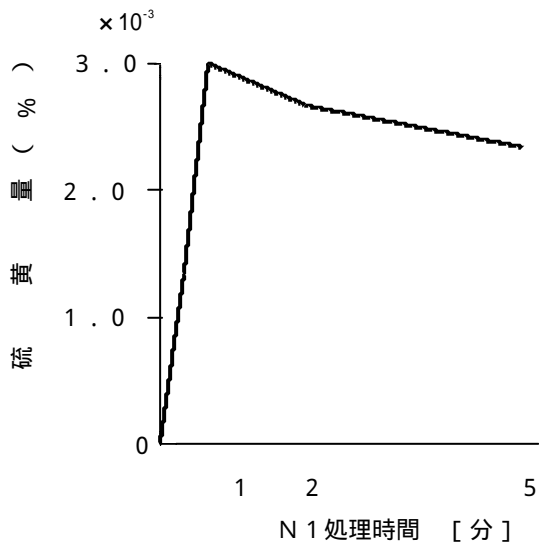


図2 N1処理時間によるろ紙中の硫黄量

図2よりN1処理時間1分に極大を与える曲線が得られた。このことは、銅板をN1で浸漬処理した時にも見られ、ろ紙上に析出したN1皮膜は電着処理で析出させた皮膜とは異なり、N1分子相互の結合が弱くある厚さになると、表面から離脱するものと推測される。次に浸漬処理時間(N1皮膜の影響)の影響によるニッケルめっき後のろ紙上のニッケル量を図3に示す。

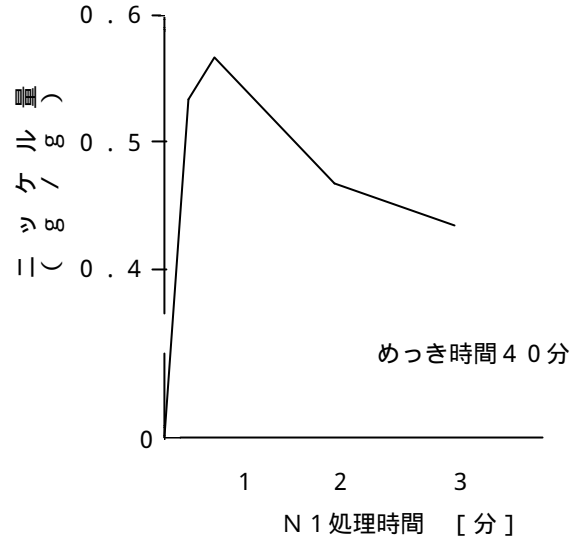


図3 N1処理時間によるろ紙上のニッケル量
図3よりN1処理時間1分に極大を与える曲線が得られた。N1とパラジウムは広い範囲のpHで良く反応することが知られている。N1処理したろ紙中のN1とパラジウムが反応し、パラジウムがろ紙中にとどまり、化学ニッケルめっきの触媒として作用することによって、ろ紙上にニッケルめっきが可能となったものと考えられる。次にめっき時間の影響を図4示す。

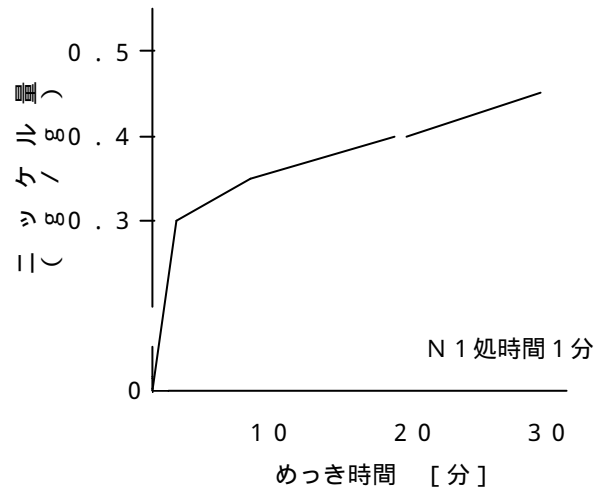


図4 めっき時間によるろ紙上のニッケル量
図4よりめっき時間と共にろ紙上のニッケル量が増加することが確認された。

これらのことから、ろ紙中にN1を安定させる方法を解決することによって、N1を化学ニッケルめっきの添加剤として利用可能と考えられる。

3.2 トリアジンチオ - ル化合物の塗装前処理剤としての適正

銅素材に対し、トリアジンチオ - ル化合物が塗装の前処理剤として適しているか検討した。トリアジン処理銅板に塗装する際の塗料の乾燥条件を表2に示す。

表2 試験に使用した塗料および乾燥条件

塗料	乾燥条件
メラミン樹脂	120・30分
ニトロセルロ - スラッカ -	常温・2時間
アクリルウレタン	常温・8時間
エポキシ	常温・16時間
熱硬化性アクリル	180・20分

次に、塗布した塗膜の接着性評価試験の結果を表3～表7に示す。

1) N1前処理、メラミン樹脂塗料

表3 N1前処理後のメラミン樹脂塗膜との接着性

処理時間	0	5	10	30	1	5	10
		秒	秒	秒	分	分	分
評価	10	10	10	8	2	0	0

5・10秒は耐衝撃性試験も良好であった

表3から、N1処理30秒以降では目的とする適性を示さなかった。銅板上にN1被膜を成長させる際、N1被膜の厚さは処理時間10分に極大を与える曲線を描く³⁾。銅板上に生成するN1被膜と銅板の接着性をセロハンテープで剥離試験を行うと、大部分の被膜は剥がれるが、銅板上にN1被膜の厚さがおよそ100オングストロム存在する。浸漬法で生成するN1皮膜はN1分子間の結合が弱いと推測されが、N1は銅板から剥離せず、銅との接着は強固であった。これらのことから、銅板上のN1被膜をおよそ100オングストロムに調整することが、重要であることがわかった。

2) ニトロセルロ - スラッカ - 塗料

表4 ニトロセルロ - スラッカ - 塗料に対する接着性

時間 (分)	0	5	10	20	30	40	50	60
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	10	10	8	8	8	8	8	6
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	10	10	10	10	8	8	8	

表4より、前処理なしの試料についてはすべて0であった。つまり、剥離試験の結果塗膜がすべて銅板から剥離した。また、トリアジンチオ - ル ・ で前処理することによって接着性が改善する良好な条件が見いだされた。

3) アクリルウレタン塗料

表5 アクリルウレタン塗料に対する接着性

時間 (分)	0	5	10	20	30	40	50	60
8	0	0	0	0	0	0	0	0
8	10	10	10	10	10	10	10	10
8	10	10	10	8	8	6	2	
8	0	0	0	0	0	0	0	
8	10	10	10	8	4	4	4	

表5より、トリアジンチオ - ル ・ ・ 前処理の効果が見られる。

4) エポキシ塗料

表6 エポキシ塗料に対する接着性

時間 (分)	0	5	10	20	30	40	50	60
8	8	8	8	8	6	4	4	
8	6	6	6	6	6	6	6	
8	6	6	4	4	4	4	4	
8	8	8	6	6	4	4	4	
8	8	6	6	6	0	2	2	

表6より、すべてのトリアジンチオ - ル前処理に差が見られず、前処理材としての適性を示さなかった。

5) 熱硬化性アクリル塗料

次に、熱硬化性アクリル塗料にたいする接着性について表7に示す。表7より、トリアジンチオ - ル ・ ・ 前処理の効果が見られる。以上の結果から、トリアジンチオ - ル ・ ・ が同じ塗料に同様の効果を表した。

表7 熱硬化性アクリルに対する接着性

時間 (分) 試料								
	0	5	10	20	30	40	50	60
	8	10	10	10	8	8	4	8
	8	0	0	0	0	0	0	0
	8	10	10	10	6	4	4	0
	8	10	10	8	6	6	6	6
	8	0	0	0	0	0	0	0

界面の接着し易さの判断の一つとして、表面エネルギーを測定する方法がある。表8にトリアジンチオ - ル (~) 処理銅板の表面エネルギーを示す。

表8 トリアジンチオ - ル処理銅板の表面エネルギー

エネルギー 試料			
	R	Rd	Rp
	53.2	29.2	24.0
	59.4	31.4	28.0
	54.7	29.7	25.0
	55.6	30.4	25.2
	65.2	30.9	34.3

R : 表面エネルギー (erg/cm^2)

Rd : 分散項 (erg/cm^2)

Rp : 極性項 (erg/cm^2)

表8より、 の表面エネルギーは $53.2 erg/cm^2$ 、 $55.6 erg/cm^2$ 、また、 は 59.4

erg/cm^2 、 $65.2 erg/cm^2$ である。 と、 と の表面エネルギーの値が近く、グル - プ間の表面エネルギーに差があるため接着性に違いが現れたものと推察される。

4 結 言

トリアジンチオ - ル化合物の有効な利用法について現在広く市販されているN1と新規に開発合成されたものについて検討した。

1. ろ紙へのめっきと限られた対象物ではあったが、従来使用されている塩化錫溶液に代わりN1溶液で処理することによって化学ニッケルめっきが可能となった。
2. 塗装の前処理剤としての適正を検討した。N1を浸漬する方法で銅板上に析出させた皮膜は、ある厚さまで成長するが強度は弱い。前処理剤として使用する場合には膜厚を100オングストロム以下に制御する必要がある。この膜厚で今回メラミン樹脂塗料との接着性の試験を行い接着性、対衝撃性とも良好な結果が得られた。また、当所で合成したトリアジンチオ - ルについてN1同様に検討した。塗料の種類、トリアジンチオ - ルの処理時間等の条件により、前処理剤としての適性に差が現れた。塗料の種類によってトリアジンチオ - ルの処理条件を見いだすことが重要であった。県内で塗装の前処理剤としてトリアジンチオ - ルを研究している企業が数社ある。今後ますます広がることを期待する。

文 献

- 1) 小向隆志, 河野隆年, 佐々木英幸, 瀬川晃児: 岩工試報, 35, 57, (1993)
- 2) 佐々木秀幸, 根守章, 小向隆志: 岩工試報, 35, 147, (1993)