一般報文

(平成4年7月28日受理)

超微粒子—高分子複合材料の緩和挙動に及ぼす
界面の影響三ツ星ベルト株式会社研究開発本部 山口 良雄・野口 徹・後藤 和生
神戸大学工学部応用化学科 出来 成人

Relaxational and Interfacial Properties of Ultrafine Particles-Polymer Composite

Yoshio Yamaguchi^{*1}, Toru Noguchi^{*1}, Kazuo Gotoh^{*1}, and Shigehito Deki^{*2}^{*1} Research and Development Division, Mitsubishi Belting Ltd., 4-1-21, Hamazoe-dori,
Osada-ku, Kobe, 653 Japan^{*2} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University, 1, Rokkodai,
Nada-ku, Kobe, 657 Japan

Abstract : Nylon composites containing ultrafine particles such as gold, silver and copper(I) oxide, were prepared by the RAD process. Various properties of the composites such as optical, mechanical, and electrical properties were studied in order to examine the interfacial properties between ultrafine particles and nylon matrix. The composites showed such colloidal colors as red (Au), yellow (Ag), and yellowish green (copper(I) oxide) which were all uniformly transparent without metallic luster. Both solid film of the composite and *m*-cresol solution of the composite maintained its colloidal color for a long time without agglomeration or aggregation of the particles. The mechanical relaxation of the composites suggested that the rigid nylon region around particle was formed by strong interaction between particles and nylon molecules. This region stably kept holding ultrafine particles in nylon matrix, and it also prevented particles from agglomerating. The composites showed interesting electrical properties different from those of nylon alone because the rigid region of nylon polarized very slowly by applying the electric field. The time lag in the electrical response was caused by slow relaxation of the interfacial region.

(Received July 28, 1992)

1. 緒 言

粒子径がサブミクロン以下の超微粒子は、反応活性が高く[1-3]、電子状態が著しく異なる[4-6]等バルク材料とは極めて異質の様々なサイズ効果[7-8]を示すことから、これまで多くの研究・応用が試みられてきた。しかし、超微粒子はその表面積の大きさから極めて化学的に活性なため取扱いが容易でなく、その応用を妨げてきた[9]。そこで、近年、co-evaporationやco-sputtering気相法を用いた数多くの方法が提案され、超微粒子を高分子などの有機物で被覆した複合材料が検討されてきた[10-14]。これらの方法でナノメートルサイズの複合材料を作製するには装置が大掛かりで制御が難しく、また、薄膜を作製するには適するが成膜速度が遅いため厚膜あ

るいは量産には適さず、安定性が低いなどの欠点を有する。

我々は、金属、金属化合物、あるいは有機物の超微粒子が高分子中に固相状態で均一に個々に単分散する現象を見出だし、Relaxative Auto-Dispersion (RAD) processと名付けて報告した[15-17]。RADプロセスは、まず、高分子を原料として熱力学的に準安定なマトリックスを真空蒸着法[15]、超急冷法[17]、高速脱溶剤法などで作製することに特徴を有する。この準安定な高分子マトリックスを下層として、金属もしくは有機物を真空蒸着法で積層し、準安定状態の高分子のガラス転移温度(T_g)と融点(T_m)の間の温度で数分間熱処理することにより、下層のマトリックスの熱緩和に伴う安定化のプロセスで、上層の蒸着薄膜が破壊を返し固相状態にて超微粒

子となって下層中に速やかに分散する[16]極めてシンプルな方法である。積層状態では、光は透過出来ないため、上層の金属種に依存した金属光沢を示す色を呈し、分散後は光は良く透過し金属超微粒子に特有のコロイド色を示す[15]。これは金属超微粒子の代表的なサイズ効果の一種であり、これ以外にも融点の降下、焼結温度の低下、触媒効果の増大[9]、あるいは近年では三次非線形光学効果の増大[18]などが金属あるいは半導体の超微粒子のサイズ効果として良く知られている。

また、本 RAD プロセスでは、複合材料作製のための装置も制御も比較的簡単で、大量の試料作製に適し、熱緩和を利用するため、得られた材料の安定性は高く、取扱いは極めて容易である。RAD 法で得られる複合膜は、様々なサイズ効果を有する超微粒子と有機物の複合体であり、また、特徴ある性質を示す超微粒子を有機物で被覆した材料とも考えられる。この両面から、材料の特性を考えると、応用時に重要となるのが超微粒子とマトリックスの界面である。超微粒子の安定性、電荷の受け渡し、応力の伝達など基本的な事柄から、複合材料の加工性、長期の安定性など巨視的な立場からも、界面の持つ役割は極めて大きいと考えられる。通常の粒径の大きい粉体とは表面積も異なり、特異な界面状態も考えられ、不明の点が多い。そこで、本報では RAD プロセスで作製した複合材料の力学的緩和挙動と超微粒子とマトリックスの界面の性質について一考察を試みた。

2. 実験

2.1 試料

RAD プロセスによる試料作製法を図 1 に示した。市販の真空蒸着装置(日本真空技術(株)製, EBH-6)を用い、ナイロン11(ゼネラルコーポレーション製)を原料としてガラス基板上に 10^{-5} Torr の減圧下、 $2 \mu\text{m}/\text{min}$ の速度でおおよそ厚さ $4 \mu\text{m}$ の蒸着膜を作製した(step 1)。蒸着後のナイロンは、原料ペレットの分子量の1/2-1/10に低下した。このナイロン蒸着膜上に金、銀あるいは銅を 10^{-5} Torr の減圧下、 $100\text{nm}/\text{min}$ の速度で蒸着・積層体を作製した(step 2)。この積層膜を 120°C にて10分間熱処理して上層の金属を下層中に分散させた複合体試料

Fig. 1 Procedure and process of metal dispersion by RAD process.

を作製した(step 3)。以下、金、銀、銅を積層して得た複合材料をそれぞれ、Au-MPPC、Ag-MPPC、Cu-MPPC と略す。

2.2 測定

2.2.1 X線回折パターン

ガラス基板上に作製した複合膜の X 線回折パターンは、薄膜アタッチメントを装着した X 線回折装置(RINT1200 リガク(株)製)を用いて、入射角を 1° に固定し 2θ 法で測定した。ナイロンと金属両方のパターンを得るために、走査角は 3° から 60° まで適宜選択した。

2.2.2 形態観察

ガラス基板上に得られた複合膜に *m*-クレゾールを滴下して溶解し、KCl 単結晶上に極少量塗布、乾燥した後、KCl 単結晶を水に溶かし除去して得られた薄膜を形態観察用試料とした。透過型電子顕微鏡(TEM, 日本電子(株)製 JEM100-C)を用いて、複合薄膜中の金粒子の形態観察を行った。

2.2.3 吸収スペクトル

ガラス基板上に得られた複合膜および複合膜を *m*-クレゾールに溶解した溶液の光吸収スペクトルを UVIDECS-650 型分光光度計(日本分光工業(株)製)を用いて測定した。

2.2.4 動的粘弾性

膜のままでは測定が困難であるので、ガラス基板上より剃刀の刃で取り外した試料を集めて、 5mm 直径、 2mm 高さの円柱状に加圧成型して動的粘弾性測定用試料とした。レオログラフソリッド(東洋精機(株)製)を用いて、円柱状複合材料の厚み方向におおよそ 0.1% 、 10Hz の繰り返し圧縮正弦歪みを与えて、力学的損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で求めた。

2.2.5 直流電気特性

図 2 に測定系の概略図を示した。導電性 ITO ガラス上に複合膜を作製し、その上面に AI を真空蒸着して電極とし、ITO と AI に銀ペーストで AI 箔を取り付けリードとした。AI 電極と ITO 電極の間に所定の直流電

Fig. 2 Schematic diagram of electrical cell and electrical measurement.

Fig. 3 TEM micrograph of Au-MPPC.

Fig. 4 TEM micrograph of Ag-MPPC.

Fig. 5 TEM micrograph of Cu-MPPC.

圧を印加し、流れる電流の時間依存性をレコーダーに記録した。

3. 結果と考察

3.1 複合材料の構造と形態

前報にて、金、銀および銅を積層して分散させた複合膜では、金、銀はともに0価の金属、あるいは銅は亜酸化銅の超微粒子としてナイロンマトリックス中に分布することを報告した[15]。図3, 4, 5にそれぞれのTEM像を示した。金は粒径が最大13nm, 大略1-10nm, 銀は、2-8nmの超微粒子、亜酸化銅は平均2nmの微小の粒子がリング状に連なって、およそ10nmの球状となった超微粒子が、ナイロン中でほぼ均一に、個々に分離して分布している。また、図から明らかなように、粒子間の距離も粒子のサイズと同様にナノメートルサイズである。これらの結果は、予め超薄膜を作製して観察した結果と相違はなかった。このように、金、銀、あるいは亜酸化銅とは金属と金属酸化物という違いだけでなく、マトリックスとの界面の形態が異なることが分かった。

TEM像で見られるように、超微粒子がマトリックス中で単分散し、しかも粒径は可視光の波長より極めて小さいので、光は複合膜を容易に透過し、粒子との相互作用によって特徴あるいわゆるコロイド色を呈する[10-15]。図6にAu-, Ag-, およびCu-MPPC複合膜の可視吸収スペクトルを示した。Au-MPPCは約530nmに吸収ピークを示し、いわゆる金赤色と言われている赤色を呈する[19]。Ag-MPPCの吸収は410nmにピークを示し、黄色、Cu-MPPCの吸収はより短波長側に移動するためピークは見られないが薄い黄緑色となる。図7にAu-MPPCを*m*-クレゾールに溶かした溶液の可視吸収スペクトルを示した。*m*-クレゾール中では、ナイロン

Fig. 6 Optical absorption spectra for Au-, Ag- or Cu-MPPC.

Fig. 7 Optical absorption spectra for Au-MPPC (—), and its *m*-cresol solution before (·····) and after (---) kept for 6 months.

Fig. 8 Tan δ -temperature curves of vapor-deposited nylon 11 film (—), and Au- (---) and Cu-MPPC (·····).

は溶解するにも拘らず固体膜と同じスペクトルが得られ、図中に破線で示した6ヶ月間溶液のまま保存した試料も変化しなかった。これらの結果は、金超微粒子とマトリックスであるナイロンが溶液状態でも強く相互作用しているため、粒子は凝集も沈殿もせず安定に懸濁することを示唆している。金は本来不活性であるが、金超微粒子は高い表面活性によって取り囲むナイロン分子と強く結合するものと思われる。

3.2 力学的緩和挙動

図8に動的圧縮で求めた Au-MPPC および Cu-MPPC の力学的損失 Tan δ の温度特性を示した。ここでは、金、亜酸化銅とも含有量は5 wt %である。Tan δ -温

Fig. 9 Tan δ -temperature curves for the specimens annealed at 150 °C for 2 hours of vapor-deposited nylon 11 film (—), and Au- (---) and Cu-MPPC (·····).

度曲線には、30～60 °C 付近に α 分散(Tg)に相当するショルダーと、100 °C 付近に流動による Tan δ の立上がりが見察された。 α 分散温度は複合材料もナイロン蒸着物を成型したナイロン単体も大きな変化はないが、流動温度はナイロン単体、Au-MPPC、Cu-MPPC の順に高温に移動した。これら超微粒子の存在によってナイロンの非晶分子の運動はあまり影響を受けないが、複合材料の塑性流動は全体として抑えられ、金より亜酸化銅の方がその程度が大きいと考えられる。また、複合材料の Tan δ 値はナイロン単体より全温度域で小さいことから、界面での摩擦によるエネルギー損失は小さく、超微粒子とナイロン分子の間の相互作用が強いと推定される。この相互作用のため、複合材料全体が拘束され、先に示したように高い安定性が得られるものと思われる。図から亜酸化銅の方が金よりナイロンとの相互作用がより強いと思われるが、この亜酸化銅超微粒子とナイロンとの界面部分には、図中央印で示したおよそ100 °C に認められる小さいピークで示される剛直な層が形成されていると考えられ、金には認められなかった。

これらの試料を150 °C にて2時間熱処理した試料の Tan δ を図9に示した。ナイロン単体の α 分散は高温に移動したが、複合材料はむしろ低温側にも広がり明瞭なピークとなった。これは、熱処理によってナイロン分子は結晶化するが、複合材料では数多くの超微粒子の存在のために結晶化が妨げられたものと思われる。図8にも示した界面層によると思われる100 °C 付近のピークはより大きくなり、金においても認められたことから、熱処

Fig. 10 Current density-time curves at 20°C of vapor-deposited nylon 11 film, 5 μm in thickness. Applied voltage: 10, 50 or 100V.

理中に界面層の形成が進行したと考えられる。

超微粒子は市販のサイズの大きい粉体(粒径1~10 μm)と同じ含有量で比べると極めて多数であり、粒子間の距離も非常に小さいため、材料全体の動き、即ち流動を抑制する作用は大きい。同時蒸着法で作製した超微粒子を含有する複合材料では、高分子のT_g以上の温度で熱処理すると超微粒子の凝集・粒成長が起こると報告されている[12]。本報では、超微粒子の高い表面活性のため、超微粒子とマトリックスが相互作用した結果、分子運動性の低いナイロンの界面層を形成し、これが高い安定性の根源のなっていると思われる。また、マトリックスは熱処理しても結晶化できないため微視的な分子運動が活発に行われ、これは界面層の効果と相俟って、電荷の授受などの電気的性質に強い影響を与えるものと推定される。

3.3 電気的性質と界面の挙動

図10に、20°Cにおけるナイロン単体の電流-時間曲線を示した。10, 50, 100Vの電圧を印加した時、瞬間的に電流は低下し、およそ2分以降は徐々に低下しほぼ一定となった。これは絶縁体であるナイロンに電荷が充電される現象である。図11に示したCu-MPPCの20°Cにおける電流-時間曲線では、電圧が10Vでは充電による電流の減少が見られるが、20Vでは極初期に低下した電流はすぐさま緩やかに増大した。さらに、25V印加すると、もはや電流の低下は見られず、徐々に大きく増大してほぼ一定値に達した。

酸化物半導体である亜酸化銅の超微粒子を含有したナイロンの複合材料であるCu-MPPCに直流電圧を印加する場合、複合材料が亜酸化銅の超微粒子とナイロンの複

Fig. 11 Current density-time curves at 20°C of Cu-MPPC, 5 μm in thickness. Applied voltage: 10, 20, or 25V.

Fig. 12 Current density-time curves at -30°C of vapor-deposited nylon 11 film (—) and Cu-MPPC (·····), 5 μm in thickness. Applied voltage: 60V.

合した電気伝導を示すためには超微粒子とナイロンの界面で速やかに電荷の授受が行われなければならない。でなければ、超微粒子には電界が加わらず、複合材料はナイロン単体とほとんど変わらない導電挙動を示すことになる。図10, 11から明らかなように、複合材料はナイロン単体と全く異なった導電挙動を示すことから、超微粒

子も複合材料の電気伝導に関与していることが分かる。電気伝導に及ぼすナイロンの分子運動の影響を小さくするため、 -30°C で測定した結果を図12に示した。ナイロン単体では、60 Vの電圧印加後瞬間的に電流は低下し直ちに一定の値を取り、図中矢印で示したように電場を切ると瞬間的に逆向きの放電電流が認められた。ナイロン分子の運動性が低いためナイロンは極短時間で充電・放電されることを示すが、Cu-MPPCには充電現象は見られず、 20°C と同様に徐々に電流は増大し、電場を切った後の放電も見られなかった。ほぼ一定となった電流値はナイロン単体と比べて非常に大きいことから、ここでは亜酸化銅の超微粒子にも電界が加わっているものと思われる。以上のことから、電流が徐々に増大していく過程は、超微粒子とナイロンの界面層に徐々に電界が及び電荷の授受が行われる過程であり、この過程が緩やかにしか行われず、また、低い電圧では現象自体が見られないことは、先に示したように界面層が剛直な構造を有しているためと推定される。これと同様の現象はAu-MPPCにおいても認められた。

以上のように、超微粒子とマトリックスの界面に形成された分子運動より見た剛直な界面層は、そのナイロン分子の電場による配向過程で電荷の授受に時間依存性を与え、電圧印加から電流増大までの時間的遅れを生じさせることが分かった。

4. 結 論

RADプロセスにて作製した金、銀、亜酸化銅などの超微粒子が単一粒子で分散・分布したナイロン複合材料の形態、構造、光学的、力学的、および電気的な性質を調べることにより以下のことが明らかとなった。

①複合材料は、ナノメートルサイズの超微粒子がナノメートルサイズの距離で単一に分散したものであった。

②超微粒子とマトリックスのナイロンの界面には、強い相互作用のため形成された剛直な構造を持つナイロンの層が形成されたと考えられる。

③界面層は、超微粒子をマトリックス中に安定に保持し、超微粒子同志の凝集を妨げる役割を果たしている。

④界面層のナイロン分子の電場による配向・緩和挙動はゆっくりしたもので、これは緩和時間が大きいことを示唆している。また、この遅い配向は複合材料の電気的応答に時間的遅れを生じさせるものであった。

謝 辞

本研究の遂行に当たって、京都工芸繊維大学・繊維学部の小西 孝教授の適切な助言と、後協力を数多く頂きました。ここに深甚の謝意を表します。

文 献

1. S. C. Davis and K. J. Klabunde, *Chem. Rev.*, **82**, 153(1982).
2. K. R. Thampi, J. Kiwi, and M. Gratzel, *Nature*, **327**, 506(1987).
3. I. Willner and D. Mandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1330(1989).
4. R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 975(1962).
5. J. Buttet, R. Car, and C. W. Myles, *Phys. Rev.* **B26**, 2414(1982).
6. M. G. Mason, *Phys. Rev.* **B27**, 748(1983).
7. Y. Nosaka, N. Ohta, and H. Miyama, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3752(1990).
8. N. Herron, Y. Wang, and H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1322(1990).
9. 化学総説, **No. 48** 超微粒子—科学と応用, P 1, (1985).
10. E. Kay and M. Hecq, *J. Appl. Phys.*, **55**, 370(1984).
11. J. R. Ray and M. C. Moody, *Phys. Rev.* **B32**, 733(1985).
12. J. Perrin, B. Despax, and E. Kay, *Phys. Rev.* **B32**, 719(1985).
13. L. Martinu and H. Biederman, *Vacuum*, **35**, 171(1985).
14. K. Kashiwagi, Y. Yoshida, and Y. Murayama, *J. Vacuum. Sci. Technol.*, **A5**, 1828(1987).
15. T. Noguchi, K. Gotoh, Y. Yamaguchi, and S. Deki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 477(1991).
16. T. Noguchi, K. Gotoh, Y. Yamaguchi, and S. Deki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 648(1992).
17. T. Noguchi, S. Murakami, K. Gotoh, Y. Yamaguchi, and S. Deki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 797(1992).
18. 中村新男, 応用物理, **59**, 738(1990).
19. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, and U. Kreibig, *Appl. Phys. A*, **47**, 347(1988).