表面処理ゼオライト/ポリカーボネート 複合系の動的粘弾性

日下石 進^{*1,*2}・鈴木喜代志^{*1}・工藤益男^{*1}・増子 徹^{*1}

The Effects of Surface-Treatment for Zeolite Powder in Zeolite/Polycarbonate Composites

NIKKESHI, Susumu^{*1,*2}/SUZUKI, Kiyoshi^{*1}/KUDO, Masuo^{*1}/MASUKO, Toru^{*1}

The effects of surface treatment using four kinds of coupling agents for clinoptilolite-type zeolite powder have been investigated in zeolite/polycarbonate(PC) composites. The composites were prepared by mixing the surface-treated zeolite powder with PC using a plastometer at 280°C. The number-average molecular weight (M_n) of PC, measured by gel permeation chromatography, decreased from 24300 to 13300 with the addition of untreated zeolite. The magnitude of the storage modulus (E') and the glass transition temperature (T_g) of the composite evaluated by dynamic viscoelastometry decreased with decreasing molecular weight of PC.

The PC polymer is depolymerized during the mixing process due to the acid catalysis of zeolite. In composites where the zeolite was surface-treated with silane coupling agents with epoxygroups and polyphenol, the M_n of PC only decreased to 20700 and 22100, respectively. The E' and T_g of the composites containing these surface-treated zeolites were larger than those of the neat PC. The coupling agents prevented the acid catalysis of zeolite powder, thus the surface-treatment of zeolites are effective in the reinforcement of composites.

Key words : Composite materials/Zeolite powder/Polycarbonate resin/Dynamic mechanical properties/Activation energy of glass transition

1. 緒 言

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩であり、一般式 $M_m \cdot (Al_m Si_n O_{2(m+n)})$ (M : Na, K, Ca, Cu 等, $n \geq m$) で表される¹⁾。ゼオライトは、国内資源の活用や経済性の点などから樹脂の強化材料や増量材料としての応用が期待されている^{2)~6)}。しかし、前報⁷⁾で述べたよ

うに、ゼオライトはその構造に由来して酸点を発現し⁸⁾マトリックスポリマーの分解を促進する。このため、複合化しても機械的特性の向上が期待できなかった⁹⁾。したがって、ゼオライトの酸点をコーティングするか、中和するような処理が実現できれば、ゼオライトは樹脂の充填材料として使用可能と考えられる。

本研究では、ゼオライトを各種カップリング剤および多価フェノール化合物で処理し、この表面処理ゼオライトを含むポリカーボネート(PC)複合系の動的粘弾性を調べるとともに、得られた結果をPCの分子量変化と合わせて考察する。

2. 実 験

2.1 試 料

PC樹脂およびゼオライト(クリノプチロライト系

^{*1} 山形大学 工学部 物質工学科
米沢市城南 4-3-46 (〒992)
Faculty of Engineering, Yamagata University
4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992, Japan

^{*2} 東北ムネカタ㈱ 研究開発所
福島市蓬萊町 1-11-1 (〒960)
Research and Development Center, Tohoku Munekata
Co. Ltd.
1-11-1, Horai-Cho, Fukushima, Fukushima 960, Japan
1996.12.16 受理

Table 1 Chemical structure of the surface treatment agents

S1	$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
S2	$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Ti	$(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Ti}-(\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2)_3$
Ta	

ゼオライト)は前報⁷⁾と同じ試料を用い、乾燥時間も同様に設定した。カップリング剤はシラン系(信越化学工業㈱, KBM-403, 603の2種, 以下S1, S2と略す)とチタネート系(味の素㈱, KR-44, 以下Tiと略す)カップリング剤を使用した。また、多価フェノール化合物としてタンニン酸(小宗化学㈱, 試薬1級, 以下Taと略す)を用いた。なお、表面処理剤の化学構造^{10)~12)}をTable 1に示す。

2.2 ゼオライト表面の改質

300 mlの容器にゼオライト 50 g, 分散媒としてトルエン 200 mlを入れ、ゼオライトに対する所定重量分率のカップリング剤を加え1時間攪拌した。その後トルエンで洗浄しながら吸引濾過し、24時間真空乾燥を行いデシケーター中に保存した。タンニン酸処理の場合には、トルエンの代わりに純水を用いた以外は、前記カップリング剤と全く同様にしてゼオライトの表面処理を行った。

2.3 ゼオライト/PC樹脂複合化試料の作製

前報⁷⁾と同じ装置, 条件で処理したゼオライトとPCを混練し、混練物を平板状に成形して、動的粘弾性等の測定用試料とした。このとき、予備実験からゼオライトはPCに対し3 wt%に固定した。試料名はPC単体をBO, 未処理のゼオライトを添加したものをZBOとした。また表面処理ゼオライトを添加した系は、それぞれのS1, S2, Ti, Taの各処理剤に対応させZS1, ZS2, ZTi, ZTaとした。さらに表面処理濃度をコード末尾につけて複合化試料を区別した。例えばS1を用いて5 wt%の濃度で表面処理したゼオライトを用いて複合化した場合、これをZS1-5, TaであればZTa-5とした。

2.4 動的粘弾性とPC平均分子量の測定

複合系の動的粘弾性は、前報⁷⁾と同じ装置, 条件下で、貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E''), 損失正接の温度依存性を測定した。複合材料化されたPCの平均分子量についても、前報⁷⁾と同じ装置, 条件下で、測定を行った。なお、複合試料は共栓付き三角フラスコに

THF溶媒を入れ、複合試料を0.05 wt%になるように調整後、室内に一昼夜放置して複合試料を溶解した。これをマイクロフィルター(倉敷紡績㈱製, GLクロマトディスク 13 N 非水系孔径 0.43 μm)で濾過し、被検溶液から固形物を除去して測定試料とした。平均分子量の測定は、あらかじめ標準ポリスチレン(PRESURE CHEMICAL CO.製, Standard PS, $M_w/M_n=1.06$)をTHF溶媒に試料と同濃度で溶解し、分子量とカラム排出時間の検量線から相対的に換算して求めた。

3. 結果および考察

3.1 ゼオライト複合系のPC分子量変化

Fig.1に、BO, ZBOおよび各表面処理剤5 wt%で処理したゼオライト複合系の混練時間経過に伴うPCの分子量変化を示した。PCおよび複合系の分子量(M_n)は混練時間の増加とともに低下した。特に未処理のゼオライトを添加したZBOと、チタネート系カップリング剤処理のZTi-5は、BOに比べPCの M_n が大きく低下している。

加熱に基づくPCの解重合様式は、様々に検討されている^{13)~16)}。Montaudou¹⁷⁾はPCの熱分解によってbis-フェノールが生成することから、主にカーボネート結合部分から分子切断が起き、低分子化が進むとしている。さらに、微量であっても酸触媒の存在はいつ

Fig.1 Change of molecular weight of PC with mixing time

Fig.2 A model for producing acid ion at zeolite surface

そう PC の分解を促進する¹⁸⁾。

一方、ゼオライトは固体構造に起因する酸点もち (Fig.2 参照), Takaishi ら¹⁹⁾ は 500°C 程度を境にして低温側ではブレンステッド酸, 高温側ではルイス酸が発現することを赤外吸収スペクトルから求めている。このような酸の存在は、カーボネート結合の切断を促し、それを参考とすれば、Fig.1 の ZBO の結果が説明される。また、ZTi-5 の場合は著しく M_n が低下しているが、Ti 系カップリング剤内の Ti 原子は、遷移元素であることから、このようなゼオライトの PC 分解触媒作用をさらに助長するとみられる。

さらに、ZS 2-5、ZTa-5 では BO よりも PC 分子量の低下は小さい。表面処理剤の S 1、Ta は、それぞれメトキシ基、水酸基を数多くもつ化合物であるので、ゼオライトの表面と物理化学的に結合することによりゼオライト表面の酸点を覆い、PC 分解触媒的作用を少なくすることが考えられる。ZTa-5 は BO と比べても PC 分子量の低下は小さいことから、タンニン酸処理ゼオライトはゼオライトのもつ解重合触媒特性を小

さくするとともに、PC 熱安定剤の効果があると考えられる。

タンニン酸の示す効果を調べるために、ZTa-5 に相当する量のタンニン酸のみを PC に添加し、同様な混練実験を行って PC 分子量変化を測定し、これを Fig. 3 に示した。この図からタンニン酸のみの添加では、PC の熱分解を抑制する効果は認められない。

熱安定剤の作用機構が異なるため、比較はできないが、小川ら²⁰⁾ は、PVC 樹脂系において単独のゼオライトには熱安定剤の作用はないが、鉛系熱安定剤とゼオライトを共用した場合、PVC 樹脂の熱安定効果が高いとしている。ゼオライトのもつ吸着・徐放性^{21), 22)} は、タンニン酸を固定し、PC 複合系の中でタンニン酸を少しずつ放出して、タンニン酸が PC 分子のラジカルトラップ剤として作用しているものと推測される。

3.2 複合系の動的粘弾性

Fig.4 に BO、およびゼオライト複合系の動的粘弾性の温度依存性を示した。ここで、 E' が急激に低下する温度を T_E 、 E'' 分散ピークの温度を T_g として、PC 単体である BO に比較すると ZBO、ZS 1-5、ZS 2-5 は、 T_E および T_g は低下し、ZTa-5 の場合においては上昇している。しかし、未処理のゼオライトを添加した ZBO に比べると、各表面処理した複合系試料の T_E や T_g は高温側にシフトしている。これは前述したように、ゼオライトがもつ PC 分解効果を表面処理剤が封止し、PC の M_n が ZBO よりも大きいため、 T_E や T_g が上昇していると考えられる。ZTa-5 においては BO よりもさらに T_g は高く、BO に比較してポリマーセグ

● : BO, ○ : Tannic acid of 0.09 wt% to weight of PC
Fig. 3 Change of molecular weight of PC with mixing time

Fig. 4 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity of composites

● : BO, ▲ : ZBO, ■ : ZS 1-5, □ : ZS 2-5, ○ : ZTa-5
Fig. 5 Fox's plot of the T_g values of the composites as a function of molecular weight

Table 2 C values for zeolite/PC composites					
	BO	ZBO	ZS1-5	ZS2-5	ZTa-5
$C \times 10^5$	1.52	2.38	3.03	5.41	0.88

Table 3 T_g and ΔH^* for zeolite/PC composites

Mixing time (min)	BO		ZBO		ZS 1-5		ZTa-10	
	T_g (°C)	ΔH^* (kJ/mol)	T_g (°C)	ΔH^* (kJ/mol)	T_g (°C)	ΔH^* (kJ/mol)	T_g (°C)	ΔH^* (kJ/mol)
0	158.0	506.9	—	—	—	—	—	—
10	157.9	500.0	151.8	441.5	155.8	493.1	157.8	505.5
20	157.6	491.0	151.5	454.3	156.2	493.2	157.3	505.4
30	157.2	488.6	152.0	454.3	155.0	488.8	157.0	503.4
40	156.8	482.4	149.8	458.1	155.4	487.5	157.4	504.1
60	156.1	476.1	151.7	443.3	155.3	483.3	156.9	503.0

メントが大きく、このためポリマー分子が動きにくい
ため、 T_g が上昇すると考えられる。

Fig.5 に複合系の T_g とそれに対応する M_n に関し
て次の Fox の式^{23),24)} への適応を試みた。

$$T_g = T_g^\infty - C/M_n \quad (1)$$

ここで、 T_g^∞ は分子量が無限大のときの T_g であり、 C
は定数である。

Fig.5 に示すように、 T_g - M_n^{-1} 間の直線性を想定す
ると、データのばらつきが大きい、各複合系ごとに
異なった C 値を得る (Table 2)。Fig.5 の中で点線で
示した ZBO は、 M_n に対応して T_g の変化は少ない。
これは、後述するように (Fig.7 参照)、ゼオライトによ
って PC の解重合が促進され、同時に PC 分子量の多
分散性が増大して低分子量成分による可塑化効果が現
れたと推測される。

前報⁷⁾同様に、損失弾性率 E'' の温度依存性から、(2)
式よりガラス領域からゴム状領域への転移に関するセ
グメント運動の活性化エネルギー (ΔH^*) を求め
た^{25),26)}。

Fig. 6 Change of activation energy (ΔH^*) with molecular weight

$$E'' = E''_{\max} \exp\{-1/2 \sigma^2 [(1/T) - (1/T_{\max})]^2\} \quad (2)$$

ここで、 $E''_{\max}$ は弾性損失のピーク最大値、 σ はガウス
分布曲線を仮定したときの半値幅、 $1/T_{\max}$ は E'' ピ
ーク最大値における絶対温度の逆数である。ガス定数を
 R としたとき、セグメント運動の活性化エネルギー
(ΔH^*) は次式により表される。

$$\Delta H^* = 1.317 R / \sigma^{1/2} \quad (3)$$

この (3) 式より得られた活性化エネルギーを、比較
のため Table 3 および Fig.6 に示した。

ΔH^* は、 M_n の低下に伴って減少することが認めら
れる。PC は混練時間とともに熱分解が進むことから、
その分子量は小さくなり、自由体積が増加してポリ
マーセグメントはより動きやすくなるため、この活性
化エネルギーは、 M_n の低下に伴って低下すると考え
られる。

ZBO の場合は、 ΔH^* の値に大きな分子量依存性が
認められない。これは Fig.7 に M_w/M_n 比を示したよ
うに PC 分子量の多分散性^{27),28)} が大きく、前述したよ
うに未処理ゼオライトの添加によって PC の解重合が
促進され、同時に PC 分子量の多分散性が増大して低
分子量成分による可塑化効果が現れたと推測される。

Fig.6 に示した ΔH^* の変化は、 T_g 変化 (Fig.5) と
傾向が良く一致する。したがって、複合材料の評価方

Fig. 7 Change of M_w/M_n values with mixing time

Fig.8 Change of activation energy (ΔH^*) and storage modulus at 30°C with concentration of treatment agent, solid line is activation energy and dotted line is storage modulus

法として定性的ではあるが、 ΔH^* は充填材がマトリックスに与える物理化学的影響を反映している。Fig.6から、ゼオライトの処理効果の大きい表面処理剤の順位は、Ta>S1>S2である。したがって、Ta、S1、S2によって表面処理されたゼオライトは、ゼオライトがもっているPC分解触媒作用を抑制する効果が認められた。

なお、Fig.7に示したTi-5の M_w/M_n データでは、PC分子の多分散性が小さくなっているが、これは熱分解が大きく進み、比較的小さな分子量領域にまで達してしまい、 $M_w/M_n=1$ に近づくのであろう。

3.3 表面処理量の影響

Fig.8にゼオライトに対する表面処理の量を変化させたときの ΔH^* と、測定温度30°Cのときの E'_{30} を示した。S1、S2による処理は類似した曲線を示し、ゼオライトに対してカップリング剤の量は5 wt%程度のところに ΔH^* と E'_{30} のピークが存在する。同様にTa処理では9 wt%程度にそれぞれのピークが見られた。一般に、金属やガラスビーズなどを充填材として用いる場合、表面処理剤の量は数%程度が効果的に用いられる^{30),31)}。しかし、本研究の場合、Fig.8に示されるように、表面処理に必要な処理剤の量は多くなっている。これはゼオライトが多孔質であり^{32),33)}、表面処理剤は、ゼオライト粒子の表面だけでなく、粒子内部まで浸透するため、結果的に表面処理剤を大量に必要としたものと考えられる。

4. ま と め

PCに、未処理のゼオライト粉末を添加した複合系は、PCの分子量が著しく低下したが、エポキシ官能基をもつシラン系カップリング剤、およびタンニン酸で処理したゼオライトの場合には、PCの熱分解を抑制する効果が得られた。特に、タンニン酸で処理したゼオライトは、 E' および T_g を上昇または維持させる効果がシラン系カップリング剤での処理よりも大きく、機械的特性向上の点からもゼオライトを充填材として利用する可能性が見いだされた。また、ゼオライトのタンニン酸処理量は、水を溶媒としたとき、ゼオライトの9 wt%程度が良いことがわかった。

付記：本研究の一部は、成形加工学会秋季大会(1996年10月、米沢)で発表した。

参 考 文 献

- 1) 原 伸宣, 高橋 浩:ゼオライト基礎と応用, 113 (1975), 講談社
- 2) 特開, 平 8-188716
- 3) 特開, 平 8-191632
- 4) 特開, 平 8-109281
- 5) 特開, 平 8-107721
- 6) 日本化学会(編):化学総説(21), マイクロポーラス・クリスタル, 167(1994), 学会出版センター
- 7) 日下石進, 鈴木喜代志, 工藤益男, 増子 徹:成形加工, 8, 751 (1996)
- 8) 富永博夫(編):ゼオライトの科学と応用, 17 (1987), 講談社
- 9) Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (Ed.): *Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use*, 441 (1978), Pergamon Press
- 10) 味の素(株)カタログ:ブレンアクト, 1995.12
- 11) 信越化学工業カタログ:シランカップリング剤, Shin-Etsu '83.5/'92.1.3
- 12) 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏(編):岩波理化学事典, 第三版, 810 (1978), 岩波書店
- 13) Bailly, C., Daumerie, M., Legras, R. and Mercier, J.: *Makromolekul. Chem.*, **187**, 1197 (1986)
- 14) Abbas, K.: *Polymer*, **21**, 936 (1980)
- 15) Foti, S., Giuffrida, M., Maravigna, P. and Montaudo, G.: *J. Polym. Sci.*, **21**, 1567 (1983)
- 16) Lin, M., Bulkin, B. and Pearce, E.: *J. Polym. Sci.*, **19**, 2773 (1981)
- 17) Montaudo, G.: *Polym. Degrad. Stabil.*, **26**, 285 (1989)
- 18) 松金幹夫, 田原省吾, 加藤修二:プラスチック材

- 料講座第五巻，ポリカーボネート樹脂，144 (1964)，日刊工業新聞社
- 19) Takaishi, T., Ohgushi, T. and Nonaka, K.: *Zeolite* (Ed. Darzay, B., Hoceva, S. and Pejonik, S.), p.467 (1985), Elsevier
- 20) 小川政英, 阿部 潔: ゼオライトの最新応用技術, 応用編III, 樹脂添加剤, p.177 (1986), シーエムシー
- 21) 浅賀 質, 堀田正己, 鳥居一雄: 粘土科学, **19**, 115 (1979)
- 22) 鳥居一雄, 堀田正己, 浅賀 質: 粘土科学, **17**, 33 (1977)
- 23) 植松市太郎: 高分子工学講座5, プラスチック成形材料, 成形の基礎理論, 79 (1965), 地人書館
- 24) Nielsen, L.E., 小野木重治(訳): 高分子と複合材料の力学的性質, 15 (1994), 化学同人
- 25) 高柳素夫, 梶山千里: 高分子実験講座, 第10巻, 力学的性質II, 155 (1993), 共立出版
- 26) 梶山千里, 日本レオロジー学会(編): 講座・レオロジー, 第三章高分子固体のレオロジー, 91 (1993), 高分子刊行会
- 27) 中島章夫, 細野正夫: 高分子の分子物性(上), 93 (1971), 化学同人
- 28) 五十野善信, 塩見友雄, 手塚育志: 高分子サイエンス (I), 高分子の分子量, 8 (1992), 共立出版
- 29) 立川利久, 坂尻昭一: プラスチック材料講座 17, ポリカーボネート, 83 (1960), 日刊工業新聞社
- 30) 幾田信生: 繊維学会年次大会予稿集 (1993年6月東京), p.7
- 31) 日下石進, 恒川佳秀, 増子 徹: 高分子論文集, **52**, 703 (1995)
- 32) Torii, K., Hotta, M. and Asaka, M.: *J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 301 (1979)
- 33) 鳥居一雄, 堀田正己, 小野寺嘉郎: 東北工業技術試験所技術報告, **1**, 39 (1964)
-