Ni 粒子/ポリカーボネート複合系 における Ni 粒子の表面処理効果

日下石 進^{*1,*2}・伊藤英治^{*1}・工藤益男^{*1}・増子 徹^{*1}

The Effects of Surface-Treatment for Nickel Particle in Nickel/Polycarbonate Composites

NIKKESHI, Susumu^{*1,*2}/ITO, Eiji^{*1}/KUDO, Masuo^{*1}/MASUKO, Toru^{*1}

The effects of surface treatment of metal nickel (Ni) particles by different agents have been investigated in composites with polycarbonate resin (PC). The composites were prepared by mixing the surface-treated Ni particle with PC using a plastometer at 280°C. For the composites containing non-treated Ni particles, the number-average molecular weight (M_n) of PC in the composites, measured by gel permeation chromatography, decreased from 24,300 to 10,800 at a mixing time of 60 min. The magnitude of the storage modulus (E') and the glass transition temperature (T_g) of the composites evaluated by dynamic viscoelastometry decreased with decreasing molecular weight of PC. These results suggest that the PC molecule is depolymerized during the mixing process due to the catalyst-like action of the Ni particles. On the other hand, we found that the surface treatment of Ni particles with tannic acid or silane coupling agents, prevented the decrease in the values of E' , T_g and M_n of the composites. This implies that the surface treatment may be an effective method for composites containing a filler with catalyst-like action on the polymer.

Key words : Composite materials/Ni particle/Polycarbonate resin/Dynamic mechanical properties/Surface treatment

1. 緒 言

最近、金属粒子を高分子に分散させた機能性複合材料が実用化されている^{1)~4)}。例えば、金属粒子を磁性粒子としたボンド系磁石^{5),6)}、Ni 粒子を用いた EMI シールド材料^{7),8)} などが挙げられる。しかし、充填材とマトリックス高分子の組み合わせによっては、複合材の機械的強度や T_g がマトリックス単体よりも低下する場合

もあることが経験的に知られている⁹⁾。これは、充填材とマトリックス高分子の化学的親和性や反応性に基づくと考えられるが、個々の系でその状況は大きく異なり、研究されていない系もいまだ多い。Ni 粒子/ポリカーボネート (PC) 複合系もその一つである。

ポリカーボネートは分子内にカーボネート結合をもつことから、ランダム主鎖切断による分解、加水分解、加アルコール分解等を起こしやすいことが報告されている^{10)~14)}。一方、Ni 粒子は耐酸化性や経済性に優れることから、様々なマトリックス高分子に充填されるが、Ni 原子が遷移元素である¹⁵⁾ ことから、ポリカーボネート分子を分解促進することが考えられる。

本研究では、Ni 粒子による PC の熱分解促進作用を確認するとともに、Ni 粒子をカップリング剤および多価フェノール化合物で表面処理し、Ni 粒子/PC 複合系の機械的特性や熱特性を向上させることを目的とし

^{*1} 山形大学 工学部 物質工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒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
1997.2.26 受理

て、複合系を動的粘弾性から評価した。

2. 実 験

2.1 試 料

PC 樹脂は帝人化成(株)製、パンライト L 1250 ペレット(酸化防止剤入り、未分別試料、 $M_n=24300$, $M_w=58000$, $M_w/M_n=2.41$)を、Ni 粉は(Inco 社製、# 123)平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、密度 8.85 g/cm^3 を真空デシケーター中で 48 時間以上乾燥して使用した。また、対照充填材としてガラスビーズ(岳南工機(株)製、GB-320 ソーダ石灰ガラス、密度 2.5 g/cm^3 、平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、以下 GB と記す)と無水ケイ酸粉末(関東化学(株)製、試薬 1 級、密度 2.7 g/cm^3 、平均粒径 $65\text{ }\mu\text{m}$ 、以下 GS と記す)を未処理のまま用いた。Ni 粒子の表面処理剤として、シラン系カップリング剤(信越化学工業(株)、KBM-403、603 の 2 種、以下 S1、S2 と記す)とチタネート系カップリング剤(味の素(株)、KR-44、以下 Ti と記す)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(株)、試薬 1 級、以下 Ta と記す)を用いた。

さらに、Ni 粒子の表面を活性化することを目的に、硝酸(関東化学(株)製、試薬特級)を用いた。なお、表面処理剤の中で、カップリング剤とタンニン酸の化学構造^{16)~18)}を Table 1 に示した。

2.2 Ni 粒子表面改質法

300 ml 容器に Ni 粒子を 18.0 g 計量し、そこへ分散媒としてトルエン 100.0 g 、さらに Ni 粒子に対し所定の重量分率のカップリング剤を加えて 2 時間攪拌した。その後、過剰のカップリング剤を取り除くため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、その後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全く同様にして Ni 粒子の表面処理を行った。

さらに、Ni 粒子表面の化学的活性を向上させることを目的に、 0.5 N -硝酸水溶液 300 ml 中に Ni 粉 50 g を投入し、室温で 10 分間攪拌後、吸引濾過・純水洗浄を行った。これを 48 時間真空乾燥した。さらにこの硝

Table 1 Chemical structure of the surface treatment agents

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

酸処理 Ni 粒子の一部にタンニン酸処理 (2 wt%) を行い、試料も作製した。

2.3 複合化試料の作製

Ni 粒子と PC を総量 50.0 cm^3 になるように計量した。このとき、それぞれの密度は実測値で Ni 粒子は 8.85 g/cm^3 、PC を 1.18 g/cm^3 とした。これを 280°C に調節した東洋精機(株)製、プラストメーターに投入し、回転速度 32 rpm で 60 min、大気中にて混練した。この間、10 min ごとに約 0.01 g を分子量の測定用試料として採取した。得られた混練物をそれぞれ神藤工業(株)製、熱プレス機 YS-5 型を用い温度 200°C 、油圧ゲージ圧力 50 kg/cm^2 で 2 分間圧縮後、室温で放置、冷却した。得られた試料を $25\times 5\times 0.5\text{ mm}^3$ のサイズに切断し、これを動的粘弾性測定に用いた。各試料名は PC 単体を BO として、以下各条件ごとに Table 2 のようにロット番号を付けた。

2.4 動的粘弾性の測定

複合系の動的粘弾性は、(株)レオロジー製、レオスペクトラ-DVE-V 4 を用いてシリカゲル乾燥空気気流中で、昇温速度 2°C/min 、周波数 100 Hz、動的変位振幅 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、の条件で測定温度範囲を室温から 170°C として、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') の温度依存性を測定した。

2.5 分子量の測定

共栓付き三角フラスコにテトラヒドロフラン (THF) を入れ、複合系を $0.05\text{ wt}\%$ となるように調整後、室内に一昼夜放置して複合系を溶解した。これを、マイクロフィルター(倉敷紡績(株)製、GL クロマトディスク 13 N、非水系)を用いて Ni 粒子を濾過・除去し、PC 分子量測定試料とした。PC 分子量は日立製作所(株)製、GPC 7000 型を用い、温度 35°C 、カラム GL-A 140 S で測定した。検出器は RI (L 7490)、このときキャリアー溶媒を THF とし、流速 0.5 ml/min 、圧力

Table 2 List of used materials

Lot.No.	Particle	Treatment agents	Concentration of treatment agents (wt%)
BO	—	—	—
NBO	Ni	—	—
NGB	GB	—	—
NGS	GS	—	—
NS1-2	Ni	S1	2.0
NS2-2	Ni	S2	2.0
NTi-2	Ni	Ti	2.0
NTa-2	Ni	Ta	2.0
NA	Ni	HNO_3	0.5 N
NAT	Ni	HNO_3+Ta	$0.5\text{ N}+2.0$

9.0 kg/cm² の測定条件とした。

3. 結果および考察

3.1 Ni 粒子複合系の PC 分子量変化

Fig.1 に BO, NBO, NGB, NGS 各複合系における PC の混練時間ごとの分子量変化を示した。このときの GB 粒子, GS 粒子の添加量は, Ni 粒子 (3 wt% 含有) のときの粒子体積分率 ($\Phi_p=0.0043$) と同体積分率になるよう調整した。PC および複合系の数平均分子量 (M_n) は混練時間の増加とともに低下する傾向を示した。 M_n は NGB, GS, および BO ではほとんど差異はなく, 60 分の混練において, M_n は 24,300 が 19,300 程度に低下したが, 未処理 Ni 粒子を添加した NBO においては PC の M_n は 10,800 まで大きく低下している。すなわち, 混練工程による PC の分子量低下に対しては, GB, GS 粒子ともに大きな影響は与えないが, Ni 粒子は PC の分子量を著しく低下させていることが確認された。このことは Ni 原子が遷移元素であることを考慮すると, Ni 粒子が PC 分子の熱分解を促進する触媒的作用をもつためと考えられる。

3.2 複合系の動的粘弾性

Fig.2 に BO, NBO, NGO, NGS の各 PC 複合系試料について動的粘弾性の温度依存性を測定した結果を示した。この図から明らかなように E'' のピーク温度を T_g としたとき, NGB や NGS の T_g は, ほとんど BO と同等程度であるが, 未処理 Ni 粒子を充填した NBO はこれらの複合系より 15°C 程度低下していることがわかる。これは, 前述の Fig.1 でも明らかなように, Ni 粒子による M_n の低下が原因と考えられる。

また, 30°C における E' の値を E'_{30} とすると, E'_{30} の大きい順位は NGB>NGS>NBO $\geq$ BO である。これは NGB, NGS は PC を分解促進せず, ガラスのもつ

Fig.1 Changes in molecular weight as a function of mixing time

Fig.2 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity for various composites

Fig.3 Temperature dependence of E' and E'' as a function of volume fraction of untreated Ni powder

剛性がそのまま複合系に現れたため, BO より大きくなったと考えられる。一方, NBO の場合は PC の分子量が BO より低下しているが, Ni 粒子の剛性が複合系に反映したことから, E'_{30} の値は NBO と BO の間に差異が見られなかったものと推定される。

次に未処理 Ni 粒子の濃度を変化させて作製した複合系の E' , E'' の温度依存性を Fig.3 に示した。NBO は未処理 Ni 粒子を 3 wt% 充填したものである。PC 複合系中に未処理 Ni 粒子を増加させると, E'_{30} 値はわずかに増加するものの, T_g は著しく低下する。これは, Ni 粒子による PC の熱分解促進作用が添加量の増大に伴って, より大きくなったためと考えられる。したがって, Ni 粒子を PC に複合化する場合, Ni 粒子がもつ PC の熱分解を促進する触媒的作用を除去する必要があると考えられる。そこで本研究では, Ni 粒子表面を種々の表面処理剤で被覆し¹⁹⁾, PC の熱分解を抑

制することを試みた。

3.3 Ni 粒子の表面処理効果

種々の表面処理剤で処理した Ni 粒子を含む複合系について、60 分間プラストメーターで混練した PC の M_n , M_w , M_w/M_n を測定し Table 3 に示した。未処理の Ni 粒子を含む NBO では M_n は 10,800 まで低下したのに対し、S1, S2 および Ta で表面処理した複合系はそれぞれ 19,200, 18,900 および 21,700 となり、PC 単体を混練した場合とほぼ同程度の値を示した。これは、S1, S2 や Ta がメトキシ基、水酸基、カルボキシル基をもつことから、Ni 粒子表面に物理化学的に吸着し^{19),20)} Ni 粒子表面を被覆するため、Ni 粒子のもつ PC 熱分解の促進触媒作用が抑制され、その結果 PC の分子量低下が押えられたと考えられる。さらに、多価フェノールの一種である Ta の場合には、PC の熱分解によって生じたラジカルを捕捉する安定剤として働く²¹⁾ ことも PC 分子量低下を抑制する一因と考えられる。一方、Ti で処理した NTi-2 は 8200 と大きく低下した。Ti は遷移元素の中でも、比較的触媒活性が高いことから、PC の分子量を大きく低下させるのであろう。

各種表面処理剤で表面処理した Ni 粒子/PC 複合系

Table 3 Molecular weight for surface-treated Ni/PC composites (at mixing time 60 min)

	NBO	NS1-2	NS2-2	NTi-2	NTa-2
M_n	10800	19200	18900	8200	21700
M_w	30800	50300	47700	13600	54500
M_w/M_n	2.85	2.62	2.52	1.66	2.51

Fig.4 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity for treated Ni powder/PC composites

について、動的粘弾性の温度依存性を測定した結果を Fig.4 に示した。この図から T_g の高い順位はNTa-2>NS 2-2>NS 1-2>NBO>NTi-2 となった。NTi-2 は著しく T_g が低下しているが、各表面処理剤の種類の中で、S1, S2, Ta はそれぞれ T_g を上昇させている。これは、前述したようにそれぞれの表面処理剤によって Ni 粒子による PC 熱分解促進作用が抑制されたためと考えられる。

さらに、 E'_{30} も表面処理 Ni 粒子/PC 複合系は、NBO よりも NTi-2 以外は向上している。これは表面処理によって、Ni 粒子と PC との親和性が増大し、Ni 粒子の分散性が向上した^{22)~24)} こと、さらに Ni 粒子は PC に比べ剛性が大きいためと考えられる。

3.4 Ni 粒子の酸処理とタンニン酸処理

Ni 粒子は突起に富んだ粒子形状をもっている。この表面をさらに化学的に活性化させ、タンニン酸との結合を高めることを目的に硝酸処理を行った。

この硝酸処理 Ni 粒子/PC 複合系 (NA) の動的粘弾性の温度依存性を Fig.5 に示した。NBO に比べ、 T_g がやや増加している。各表面処理した Ni 粒子の SEM 観察を行ったが、倍率 20,000 倍程度においては、Ni 粒子の表面変化を確認することはできなかった。したがって、Ni 粒子の酸処理等の場合、表面エッチング等の物理的変化よりも、化学的活性が増加し、PC 分子との表面結合が進んだものと思われる。

さらに、この硝酸処理した後に Ta (2 wt%) で処理した PC 複合系 (NAT) の動的粘弾性を、Fig.5 に併せて示した。この NBO, NA, NAT, NTA-2 の中では、NAT が最も機械的強度も増加し、また T_g も向上した。

したがって、Ni 粒子の表面処理においては、硝酸処

Fig.5 Temperature dependence of dynamic viscoelasticity for treated Ni powder/PC composites

理も比較的效果のある手法として、他の表面処理剤と組み合わせることも効果的と考えられる。

4. 結 言

Ni 粒子を PC に充填した場合、PC の分子量および T_g は低下する。しかし、多価フェノールのタンニン酸やカップリング剤のシラン系化合物などを適切に選択し、Ni 粒子の表面処理を行うことによって機械的強度や T_g が向上することがわかった。

この場合、タンニン酸>エポキシ官能基含有シラン系カップリング剤>アミン官能基含有シラン系カップリング剤の順に表面処理効果が高く、逆にチタネート系カップリング剤は PC の熱分解を促進することが判明した。また、Ni 粒子の硝酸処理は複合系の機械的強度や T_g を向上させるので、カップリング剤等による他の表面処理を行う際の一次処理として有効であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 島 直一：高分子，**39**，729 (1990)
- 2) 相馬 薫：高分子，**39**，730 (1990)
- 3) 村上謙吉：高分子複合材料と表面・界面技術，第 1 章高分子系複合材料の現状と今後の展開，p. 3 (1991)，技術情報協会
- 4) 浅井治海：ポリマーコンパウンド事業の展開，第 2 章ポリマーコンパウンドの市場と技術トレンド，p.6 (1993)，シーエムシー
- 5) 河田幸三：高分子，**33**，609 (1984)
- 6) 佐々木敦夫：高分子，**39**，751 (1990)
- 7) 冠木公明：高分子，**39**，749 (1990)
- 8) 川崎製鉄㈱カタログ：電磁波遮へい性コンパウンド EMI-X，VJIAO 15 (1994)
- 9) 日下石進，鈴木喜代志，工藤益男，増子 徹：成形加工，**8**，751 (1996)
- 10) 松金幹夫，田原省吾，加藤修士：プラスチック材料講座 5，ポリカーボネート樹脂，p.21 (1971) 日刊工業新聞社
- 11) Abbas, K. B. : *Polymer*, **21**, 936 (1980)
- 12) Foti, S., Giuffrida, M., Maravigna, P. and Montaudo, G. : *J. Polym. Sci.*, **21**, 1567 (1983)
- 13) Lin, M., Bulkin, B. and Pearce, E. : *J. Polym. Sci.*, **19**, 2773 (1981)
- 14) Montaudo, G. : *Polym. Degrad. Stabil.*, **26**, 285 (1985)
- 15) The Merck Index, Tenth Edition, p.932 (1983), MERCK and Co. Inc., New Jersey
- 16) 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
- 17) 味の素㈱カタログ：ブレンアクト，1995.12
- 18) 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，p.810 (1978)，岩波書店
- 19) 日下石進，恒川佳秀，増子 徹：高分子論文集，**52**，703 (1995)
- 20) Lawrence E. Nielsen (著)，小野木重治 (訳)：高分子と複合材料の力学的性質，動力学的性質，p. 87 (1976)，化学同人
- 21) 高分子学会 (編)：高分子辞典，p.268 (1971)，朝倉書店
- 22) 田中勝敏，足立公洋：高分子論文集，**41**，35 (1984)
- 23) 幾田信生：繊維学会年次大会研究発表予稿集，p. 7 (1993 年 6 月東京)
- 24) 中西洋一郎：高分子複合材料と表面・界面技術，第 4 章，表・界面制御技術，p.73 (1991)，技術情報協会