

# 表面重合法による樹脂被覆金属材料の製造

Preparation of Resin-coated Metal Material by Surface Polymerization

妹尾 学\*・金子 秀昭\*\*

Manabu SENO and Hideaki KANEKO

高分子材料による金属表面の被覆は防食などの目的に広く利用されているが、金属-高分子系の複合材料の場合には、界面での強度がとくに問題になる。我々は先に電解重合法による金属表面の被覆法を提案し、この方法により適切な条件下では界面での強度に優れた樹脂被覆が可能であることを示した。<sup>1)</sup> この方法は最近 Tengらによっても検討されている。<sup>2)</sup> 流動床電極を利用することによって、この方法を金属粉体の樹脂被覆に応用することも可能であり、たとえばアルミニウム粒(417~590 μm)をジアセトンアクリルアミド樹脂で被覆できることが報告されているが、<sup>3)</sup> 一般性などの点で問題がある。

一方、LiClを支持塩とし、プロトンドナーとしてアルコールを加えたヘキサメチルリン酸トリアミド(HMTA, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>PO)中での有機化合物の電解還元で、陰極近傍が青色を帯びることが見出され、溶媒和電子の生成が確かめられた。これは電子がHMTA分子のつくる高度に分極したかご中にトラップされ、Li<sup>+</sup>イオンと対をつくるものとみなされるが、ベンゼンやナフタレン分子に移行しアニオンラジカルを形成することができる。溶媒和電子は、電解法によらなくても、Li, Naなどアルカリ金属をHMTA中に溶解することによっても生成し、還元剤として働くことが確かめられた。<sup>4)</sup> それはまたビニルモノマーに移行し、アニオン重合の開始剤となる。これらの反応を利用して無電解的に金属の樹脂被覆を行うことが考えられる。

これまでモノマーから重合被膜を被覆物上で直接形成する方法として、電子線照射および紫外線照射による方法が知られているが、複雑な形状の被覆物では未照射部分ができ均一に重合被膜を形成することは難かしい。また電子線照射法では設備上の問題があり、紫外線照射法では樹脂の種類が限られ、被膜形成速度が遅いなどの問題点がある。これに対し、被覆物をあらかじめ重合開始能をもつ物質で処理することによって、被覆物上でモノマーを直接重合せしめる方法は、これらの欠点をもたず、金属面上に施すことによって金属-樹脂間の界面強度の優れた金属-樹脂複合体を形成しうる可能性がある。

## 実 験

ヘキサメチルリン酸トリアミドは日本オイルシール(株)製のものを、酸化カルシウムで半日脱水し、水酸化カルシウム上で減圧蒸留によって精製し使用した。ベンゼン、トルエンなどは市販一級品を濃硫酸、水、水酸化ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸カルシウムで還流後蒸留によって精製した。スチレンなどのモノマーは水酸化ナトリウム水溶液で洗い重合禁止剤を除き、水洗、脱水後蒸留によって精製した。アルミニウム、鉄の試料片は日本パーカラライジング(株)提供の標準試料である。

### 結果および考察

#### 1. ヘキサメチルリン酸トリアミド-アルカリ金属系による表面重合

十分に脱水後、減圧蒸留により精製したヘキサメチルリン酸トリアミド100 mlに金属ナトリウム2 gを溶解すると、濃青色の溶液が得られた。これに脱脂後完全に乾燥したアルミニウム板(AA 1050)を浸漬し、表面にうすく塗布する。これを直ちにスチレンの飽和蒸気に接触させると、濃青色は消え、スチレンのリビングポリマー特有の赤色を呈し、発熱しながら重合反応が進行する。この反応は空气中に放置するとやがて停止するが、メタノール中に浸漬すれば直ちに停止する。アルミニウム板上に無色から白色の樹脂被覆が得られるが、反射赤外分光法によりこの樹脂被膜はポリスチレンであることが確かめられた。

水分を十分に除いた雰囲気中で、上記のようにスチレンのリビングポリマーを形成した後、さらにアクリロニトリルの蒸気に浸漬すると同様に樹脂被覆が得られるが反射赤外分光法による分析の結果、この被膜はスチレン-アクリロニトリルの共重合体であることが確かめられた。

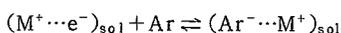
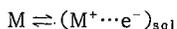
ヘキサメチルリン酸トリアミドにアルカリ金属を溶解して得られる濃青色溶液は、アルカリ金属の液体アンモニア溶液と同様に、溶媒和電子によるものと考えられている。<sup>5)</sup> この溶液の紫外可視スペクトルはまだ十分に明らかにされていないが、エチルアミン-K系と比較すると、<sup>6)</sup> 1300 nm付近のブロードな吸収はフリーな溶媒和電子に、700 nm付近の吸収はK<sup>+</sup>とイオン対をつくっている溶媒和電子に帰属される。種々のアルカリ金属系を

\*東京大学生産技術研究所 第4部

\*\*日本パーカラライジング株式会社 技術研究所

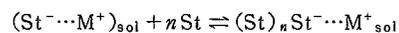
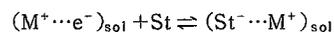
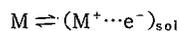
スペクトル的に解析するために、ヘキサメチルリン酸トリアミドに Li, Na, K をそれぞれ溶解した溶液、およびこれにベンゼンおよびトルエンを添加した系の可視スペクトルを測定した。スペクトルはかなり複雑であるけれど、これらの系すべてに共通して 720~740 nm にかなりブロードな強い吸収がみられる。既に示したように、この吸収はアルカリ金属イオン-溶媒和電子対によると思われるが、アルカリ金属イオンの種類に強く依存することがないことから、かなりルーズなイオン対を形成していると考えられる。またこの結果に対応して重合開始能も Li, Na, K の種類にほとんど依らないことが確かめられた。ただし、重合被膜と金属表面との付着強度は、これら金属の種類、組合せによって変わると考えられ、強い付着強度をうるための組合せについて研究を続けている。

この系にベンゼンを添加すると、直ちに 430 nm 付近に新しい吸収が現れる。これはベンゼン環に溶媒和電子が移行して生成したベンゼンアニオンラジカルによると考えられる。アニオンラジカルの生成は Li, Na で著しく、K の場合弱い。ベンゼンの代わりにトルエンを添加すると、355~360 nm にトルエンアニオンラジカルによると考えられる吸収が現れる。この場合はむしろ Na 系で弱い。以上の過程は次式で表される。



M はアルカリ金属, Ar は芳香族化合物を表し, 添字 sol は溶媒和を表す。

この結果を参照し、この系での重合過程は次のように表されるであろう。



St はスチレンモノマーを示す。停止反応は水、アルコールなどからのプロトン化による。

## 2. アルコール-アリカリ金属系による表面重合

前項の結果から、金属表面に重合開始能をもつ物質を塗布した後モノマーに接触させることにより、金属上に重合被膜が容易に形成されることが明らかとなった。溶媒和電子はヘキサメチルリン酸トリアミドのほか、アンモニア、エチレンジアミンなどアミン類、エーテル、テトラヒドロフラン、大環状エーテル(クラウンエーテル)、ジメチルホルムアミド中においても生成し、これらも重合開始能を示す。これらはかなり強力な重合開始剤であるが、不安定で、たとえば空気中の水分で不活性化されてしまう。そこでより安定な重合開始種を探索した。

その結果、アルキルリチウムなどのアルキル金属化合物、グリニヤール試薬などの有機金属化合物、さらに ROLi, RONa, ROK などのアルコラート類が考えられる。ここでは、まず取扱いの容易なアルコラート類を検

討した。

エタノール 100 ml に金属ナトリウム 3 g を溶解し、ナトリウムエトキシド  $C_2H_5ONa$  をつくり、この溶液中に清浄な乾燥した鋼板 (SPCCD) を浸漬し、金属表面上に塗布した後、アクリロニトリルに浸漬すると、約 10 秒後に激しく反応し、鋼板上に黄色の被膜が形成された。被膜はポリアクリロニトリルで、厚みは約 10  $\mu m$  である。

このプロセスで、アルコラートを浸漬塗布後余分のアルコールを蒸発除去し、約 50°C に加熱したアクリロニトリル中に浸漬すると、浸漬とほぼ同時に重合が起こり付着強度の強いポリアクリロニトリル被膜が形成された。

これらの方法は、アニオン重合性のあるモノマー、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリロニトリル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルビニルケトン、ブタジエン、プロピレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンに適用できる。

より実用的な条件を見出すために次のような系を検討した。前述のように調製したアルコラートをアルミニウム板表面に浸漬塗布した後、50~70°C で余分のアルコールを蒸発させた後、この温度に保ったまま、アクリル樹脂パウダー (Emu powder 120 FD, BASF) 34 g、ビフェノキシエチルホルマール (Desavin, Bayer) 26 g、アクリロニトリル 40 g より成る溶液を、厚さ約 10  $\mu m$  に塗布し、乾燥して被膜を形成した。さらに熱風循環式乾燥炉で、焼付温度 200°C、焼付時間 10 分の条件で焼付けすることにより、透明で平滑性のある被膜が形成された。この被膜はとくに被膜硬度、耐溶剤性に優れていた。

ここに報告した方法は粉末状の金属粒に対しても適用できる。これにより樹脂マトリックス中によく分散する樹脂被覆金属粒子を製造することが可能であり、付着強度に優れた分散型複合材料の素材とすることができる。

(1980年1月7日受理)

## 参考文献

- 1) 浅原照三, 妹尾 学, 土屋 満, 金属表面技術, **20**, 576 (1968)
- 2) F. S. Teng, R. Mahalingam, R. V. Subramanian, R. A. V. Raff, J. Electrochem., **124**, 995 (1977)
- 3) R. Mahalingam, F. S. Teng, R. V. Subramanian, J. Appl. Polymer Sci., **22**, 3587 (1978)
- 4) 妹尾 学, 伊吹忠之, 浅原照三, 日化誌, **1973**, 308, 314
- 5) G. Fraenkel, S. H. Ellis, D. T. Dix, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1406 (1965); R. Catterall, L. P. Stodulski, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A, **1968**, 437 J. M. Brooks, R. R. Dewald, J. Phys. Chem., **72**, 2655 (1968)
- 6) T. R. Tuttle, Jr., J. Chem. Phys., **40**, 3729 (1964)