ナノコンポジット成形品における相構造形成

岡 本 正 巳*

はじめに

ポリマー・クレイナノコンポジットに関する研究論文¹⁾が豊田中央研究所から紹介されて約10年の歳月が流れた。今やナノコンポジットに関する研究は世界中で勢力的に推進され、注目される分野の一つになった感がある²⁾。本研究の成果については、その一部は各国においてすでに工業化されているまでに至っている。

この様な背景のもと、今年度(2001年)初めて“Polymer Nanocomposites 2001”なる国際会議がイタリア、シカゴそしてモントリオールで開催される。しかし、ナノコンポジットの基礎的研究においては、かなり遅れているのが現状で、とにかく現象論のみが先行している有り様である。ここでは筆者が特に注目している研究内容について過去の研究成果を踏まえながら紹介したい。昨年度と同様に Inside Web³⁾にて Polymer, Nanocomposites, Clay, Processing 等をキーワードに選択し検索を行い100件以上の研究報告を収集した。

1. ナノコンポジットにおける superstructure の存在

Vaia ら⁴⁾は、熔融状態でナイロン6・クレイナノコンポジット(NCH⁵⁾:クレイ量=2, および5 wt%)の小角X線散乱(SAXS)実験を行い、superstructureの存在を指摘した。図1は250℃にて測定されたSAXSプロフィールである。NCH5の場合、透過電子顕微鏡観察から得られたクレイ・クレイ粒子間の間隔は40 nmであった。この相関距離に対応した散乱が波数 q レンジで $q=0.158$ (39.8 nm), 0.322そして0.480 nm⁻¹に現れており、それぞれがミラー指数で(001), (002)そして(003)に対応していると報告している。NCH2についても同様である。つまりナイロン6マトリクスにおいてクレイは規則構造を形成していることが推察される。さらにNCH5の散乱プロフィールには弱いショルダーが $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ の間隔で現れていることからクレイ粒子のhexagonal相形成も示唆している。一方熔融混練法にて調製されたナイロン6・クレイナノコンポジット(NLS:クレイ量=4 wt%)にはこのような挙動は見られない。成形加工工程では流動や圧力等の影響から、得られた相構造は必ずしも平衡に到達し

ていないとして、彼らは構造の長時間緩和を指摘している。またsuperstructureの存在はGinzburg ら⁵⁾の熱力学的予測から示唆される構造であると解釈している。

別の解釈としてOkamoto ら⁶⁾は、クレイの強い流動粘稠化(レオペクシー性)を指摘している。彼らは有機処理されたクレイのトルエン懸濁液を用いてせん断流れにおけるレオロジー測定を行い、流動誘起microfloculation⁷⁾を見だしている。流動(加工)場での構造の消失と再生は当然起こるべき現象である。熔融状態でのナノコンポジットの相構造形成にこうしたレオペクシー性が関与していることは明らかである。新しい相構造形成の可能性が成形加工を介して発見されること期待する。

図1 250℃で測定されたナイロン6・クレイナノコンポジット(NCH2, NCH5およびNLS4)におけるSAXSプロフィール:(上図)散乱強度と波数の関係、(下図)その対数プロット

* Okamoto, Masami

豊田工業大学大学院工学研究科極限材料専攻

名古屋市天白区久方2-12-1 (〒468-8511)

2001.5.21 受理

2. ナノコンポジットのレオロジー

1997年に初めてレオロジー測定がGiannelisら⁸⁾によってなされた。彼らはNCHを用いて実験を行っている。クレイの添加量が増えるに従い、分散しているクレイ粒子の空間的連結構造が形成され、その結果として溶融状態での周波数依存性は弱くなり擬固体の性質になると解釈している。最近 Krishnamoortiら⁹⁾はスチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体(SIS:S量=43%, $M_w=1.8 \times 10^4$)とdimethyl dioctadecyl ammonium ionで有機処理されたクレイを用いて溶液調製法から得られたSIS・クレイナノコンポジットのレオロジー測定を行った。

図2は85℃にて測定された複素粘度のひずみ依存性である。マイクロ相分離の転移温度 T_{ODT} は明らかではないがこの実験温度は T_{ODT} 以下と思われる。クレイ添加量が9.5 wt%では、低ひずみ領域ではSISの約5倍高い粘度を示すが、逆に10%以上のひずみ領域において強いひずみ軟化現象がおり、むしろクレイ粒子は粘度低下剤の様な振舞いをしており、流動方向に面配向したクレイ粒子が顕著な粘度の低下を招くと推測している。成形加工での流動性と構造制御の観点から興味ある結果である。

さらに、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレントリ

図2 85℃にて測定されたSIS・クレイナノコンポジットの複素粘度のひずみ依存性

図3 焼成されたエポキシ・クレイナノコンポジット：silica-alumina-oxy-carbide 発泡体

ブロック共重合体(SEBS:Kraton G 1657)を用いてマイクロ相分離構造形成過程へのクレイの影響についても調べている。ここでは、測定には構造が一番反映しやすい貯蔵剛性率 G' を指標にしている。その結果、球状ドメイン構造形成にはクレイは顕著な影響を示すが、シリンダ・ドメイン構造形成には殆ど影響しないと報告している。またシリンダ・から球状ドメインへの秩序相転移においても影響しない。本系はさらに詳細な検討が必要と思われるが、新規な物性発現可能なナノスケールの複合体として期待される。

3. ナノコンポジットの成形加工

Vaiaら¹⁰⁾は、エポキシ・クレイナノコンポジットの調製において、クレイの有機処理剤の効果を検討している。Epon 828/polyoxypropylene diammine系ではクレイの有機処理剤としてhydroxy-ethyl tallow ammoniumが最適であると報告している。クレイの添加量が10 wt%の場合、弾性率が無添加系に比べて4倍以上向上する。エポキシ・クレイナノコンポジットについてはこれまでに多くの研究がなされている⁹⁾。彼らの新規な結果としては、難燃性が付与されたこのナノコンポジットの燃焼実験を行い、セル径10–20μm、セル壁厚1–2μmの構造を有するマイクロセルラー silica-alumina-oxy-carbide (図3)の創製に成功していることである。このルートを使ってポリマー・クレイナノコンポジットの焼成、黒鉛化が可能であり、新しいセラミック発泡体の開発につながると予想している。

4. 極性効果

Okamotoら¹¹⁾は、ポリスチレン(PS)およびアクリル・クレイナノコンポジットの構造制御においてマトリクスポリマーにある種の極性基を導入することでクレイの分散構造を劇的に変化させることを見いだした。この手法により分散構造制御が可能となる因子を発見した。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)・クレイナノコンポジットにおいてN, N-dimethylaminopropyl acrylamide(PAA)とN, N-dimethylaminoethyl acrylate(AEA)の共重合効果を検討している。特にPAA(1 mol%)共重合系では、室温付近の G' は2.4 GPa程度でありPMMA(1.0 GPa)の2.5倍程度大きな補強効果が発現している。(クレイ添加量=4 wt%)さらにゴム状領域における G' も10⁷Paオーダーと高い。極性基導入による補強ならびにクレイの層間剥離効果はPAA共重合系の方がより顕著であることから、極性基としてはアミノ基よりも水素結合しやすいアミド基の効果が大きい。クレイ端面の-OH基が端面・端面結合の原因であると考え、マトリクスに水素結合しやすい極性基の存在がクレイの大きな異方性をもたらす結果につながると解釈している。さらにクレイの層間に担持させた有機処理剤(SPNおよびSTN)の移動により、イオン導電性(10⁻⁸–10⁻¹²S/cm)が発現し、この電気的性質もクレイの分散構造に大きく依存していると報告している。イオン導電性も制御可能になりつつある(図4)。

おわりに

ナノコンポジットにおけるナノスケールの秩序構造を制

図4 ポリスチレンおよびアクリル・クレイナノコンポジットの導電性:周波数=10⁵Hzにおける温度依存性

御し、機能・構造材料、デバイスとしての実用材料への展開を図るためにもこうした基礎研究がますます活発化することを期待する。

参考文献

- 1) Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993)
- 2) Alexandre, M. and Dubois, P.: *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000)
- 3) 英国図書館がWeb上で提供するデータベース, 学術雑誌 25 万タイトル, 書籍 300 万冊, 会議録 37 万件を所蔵 (<http://inside.bluk:443>)
- 4) Vaia, R. A., Lincoln, D., Wang, Z. G. and Hsiao, B. S.: *Proc. of PMSE Spring Metting*, San Francisco, California, 257 (2000)
- 5) Ginzburg, V. V. and Balazs, A. C.: *Macromolecules*, **32**, 5681 (1999)
- 6) Okamoto, M., Taguchi, H., Sato, H., Kotaka, T. and Tatayama, H.: *Langmuir*, **16**, 4055 (2000)
- 7) Okamoto, M., Sato, H., Taguchi, H. and Kotaka, T.: *Nihon Reoroji-Gakkaishi*, **28**, 199 (2000)
- 8) Krishnamoorti, R. and Giannelis, E. P.: *Macromolecules*, **30**, 4097 (1997)
- 9) Ren, J. and Krishnamoorti, R.: *Proc. of PMSE Spring Metting*, San Francisco, California, 264 (2000)
- 10) Brown, J. M., Curliss, D. B. and Vaia, R. A.: *Proc. of PMSE Spring Metting*, San Francisco, California, 278 (2000)
- 11) Okamoto, M., Morita, S. and Kotaka, T.: *Proc. of PPS-16'* Shanghai, China, 426 (2000)

プラスチック成形加工学会新世紀記念会員増強キャンペーン

——「一人の会員が一人の新会員を」, 会員増強にご支援を——

プラスチック成形加工学会は、会員の活動により成り立っています。新世紀を迎え学会をさらに発展させるため、「一人の会員が一人の新会員を」をキャッチフレーズに、正会員を2,000名に増やすキャンペーンを下記要領で実施しています。

会員皆様のご支援、ご協力をお願いします。

1. キャンペーン期間

2001年2月1日～2001年12月31日

2. 特典

キャンペーン期間中に新会員を2名以上紹介していただいた会員の方には、記念品を差し上げます。