層剥離型ポリマー系ナノコンポジットの層剥離状態と物性との関係

中 條 澄*

On the Relation between the Degree of Delamination and the Mechanical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites

Chujo, Kiyoshi*

Dennis et al examined in detail the influence of the structure of extruder and screw on the nanocomposite formation of polyamide 6/organically modified montmorillonite (5%).

In this paper, the relation between the degree of delamination of clay and the mechanical properties of nanocomposite is quantitatively clarified, by using the above data.

As the delamination proceeds, the mechanical properties (tensile yield strength and tensile modulus) increase. This tendency is like reverse S-type curve. The relation about impact strength cannot be clarified definitely, but its maximum value may exist at the region of insufficient delamination.

Key words : Exfoliated polymer nanocomposite/Montmorillonite/Melt Blending

1. はじめに

ポリマー系ナノコンポジットは近年急激にクローズアップされてきた分野である。その中でもポリマー/クレール複合系でクレールが層剥離を起こした層剥離型ナノコンポジットはもっとも注目されている¹⁾。

よく知られているように、層剥離型ナノコンポジットの製法にはモノマー/クレール重合法とポリマー/クレール溶融混練法とがある²⁾。溶融混練法では、例えクレールが十分に有機変性されていても、混練機の構造や混練条件を適当に選ばないと効果的に層剥離を進行させることができず、生成するナノコンポジットの物性も不十分なものとなる。

最近、Dennis らはポリアミド 6 (PA 6) と有機変性モンモリロナイトとを用いて、溶融混練法により、ナノコンポジットを形成させる場合の押出機とスクリュの構造の影響について、詳細な検討を行った³⁾。その結果によると、異方向回転非噛合型二軸押出機を使用し、スクリュとして中程度のシェアがかかるものを用いた場合にもっとも効果的に層剥離が進行し、生成ナノコンポジットの物性が優れている。

この報告は、溶融混練法の際の機械的要因の影響を明らかにした点で画期的なものであるが、層剥離と物性との関係については明確にされていない。

筆者は、Dennis らの報告を詳細に検討した結果、層剥離状態と機械的性質との間に明確な関係があることを見出したのでここに報告する。

2. 解析結果

Dennis らは、クレールの層剥離状態は常法により小角 X 線回折 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により解析しているが、ここでは TEM により測定された平方インチあたりのプレートレットの数を採用した (12 サンプルの平均値)。これは端的にクレールの層剥離状態を示すもので、このプレートレットの数が多いほど、クレールの層剥離が進行していることになる。

引張降伏強さと引張弾性率とをプレートレットの数に対してプロットしたのが図 1 である。また、図 2 には Izod 衝撃強さとプレートレットの数との関係を示した。

図 1 から明らかに両者の関係は逆 S 字型曲線の傾向を示すことがわかる。特にプレートレット数が 10 あたりまでは増加が急激で、以後、その増加は緩やかとなり、ふたたび 20 位から増加程度が加速している。もっともプレートレットの数の多い (35 個) 場合の引張降伏強さ (89 MPa) および引張弾性率 (4.4 GPa) の値はもとの PA 6 に比し、それぞれ 1.39 倍および 1.63 倍である。

なお、重合法による PA 6/モンモリロナイト (4.3%)・ナノコンポジットの場合、その引張降伏強さと引張弾性率はもとの PA 6 に比し、それぞれ 1.55 倍、1.91 倍という値が報告されている⁴⁾。これを今回の場合に適用すると、引張降伏強さは約 100 MPa、引張弾性率は約 5.2 GPa となり、プレートレット数 35 のものの値より相当大きい。

* K・C・リサーチ
神戸市須磨区道正台一丁目 1-3-1505 (〒654-0122)
K・C・Research
1-1-3, Douseidai, Suma-ku, Kobe 654-0122, Japan
2002. 4. 15 受理

図1 引張降伏強さ，引張弾性率，プレートレットの数との関係

このことは，さらに層剥離を充分に行うことにより，さらに，相当に機械的性質の優れたナノコンポジットが得られる可能性があることを示唆しているものと思われる。

なお，図2に示したように衝撃強さについては明確な結論を下し難いが，むしろプレートレットの数が5～20程度の，比較的層剥離が進行していないあたりに極大があるようである。しかしながら，もっともプレートレット数が多いものでも衝撃強さは37 J/mで，もとのPA6の値と同程度である。これまでナノコンポジット化により衝撃強さは，もとと同程度あるいは，やや低下するとされているが，本報告ではそのような傾向は見出し難い。

3. 結 論

以上を要約すると，PA6と有機変性モンモリロナイトとを熔融混練してナノコンポジットを形成させる場合，生成物中のクレーのプレートレットの数と，機械的性質（引張降伏強さと引張弾性率）との間には明確な相関関係があり，プレートレットの数の増加とともに性質がいちじるしく向上することが明らかとなった。また，さらに混練条件を検討することにより，さらに高度の性能をもったナノコンポジットを合成する可能性があることを示した。

この解析は，層剥離型ナノコンポジットのクレーの層剥離状態と物性との関係を定量的に示した最初の報告であると考えられる。

付) Dennis らの実験条件のポイントは次のとおり。

材 料：

PA6 ————— Capron B 135 WP (Allied Signal 社)

図2 Izod 衝撃強さとプレートレットの数との関係

有機変性モンモリロナイト —————

Cloisite 15 A, 30 B

(Southern Clay Products 社)；添加量 5 wt%，粒子の
大きさ約 8 μ m

押出混練：

フィード速度 ————— 5 kg/hr

押出温度 ————— 240 $^{\circ}$ C

押出機 ————— 4 種

a) 一軸押出機 (Killion, 25.4 mm ϕ)

b) 同方向回転噛合型二軸押出機 (日本製鋼所, 30 mm ϕ)

c) 異方向回転噛合型二軸押出機 (Leistritz, 34 mm ϕ)

d) 異方向回転非噛合型二軸押出機 (Leistritz, 34mm ϕ)

スクリュ 3 種 — (低シアタイプ, 中シアタイプ,
高シアタイプ)

クレーの層剥離状態，分散状態測定法：

XRD と TEM 使用。XRD では層間隔，ピーク下の面積，ピークの半分の高さのピーク幅を測定。TEM では倍率 130,500 で 8.511 インチのプリントから 12 個の 1 平方インチ中のプレートレットの数の平均値を計算。

機械的性質測定法：

引張降伏強さ，引張弾性率 ————— ASTM D 638

Izod 衝撃強さ ————— ASTM D 256 A

参 考 文 献

- 1) 中條 澄：ナノコンポジットの世界 (2000)，工業調査会
- 2) 中條 澄：ナノコンポジットの世界，65 (2000)，工業調査会
- 3) Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, W. and Paul, R.: *Plas, Eng.*, 56 (Jan. 2001)
- 4) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *J. Mater. Res.*, 8, 1185 (1993)