ポリマー系ナノコンポジット材料の開発動向 —オレフィン，ポリスチレン系—

加 藤 誠*・臼 杵 有 光*

1. はじめに

粘土鉱物のひとつに、モンモリロナイトと呼ばれるものがある。モンモリロナイトの結晶構造は、図1に示すように、シリカ四面体層/アルミナ八面体層/シリカ四面体層からなる基本単位層（以下、シリケート層とよぶ）が積層してなる。このシリケート層は厚さが約1 nm、一辺の長さが100 nmのシート状をしている。シリケート層の大きさを、樹脂の補強材として用いられるガラス繊維一本と比較すると、厚さで約 10^4 分の1、長さで約 10^3 分の1と非常に小さい。このシリケート層を合成樹脂中にばらばらにして均一に分散させた複合材料が近年注目されているポリマー系ナノコンポジット材料である。ポリマー系ナノコンポジット材料としては、ナイロン系（ナイロン6^{1)~4)}、ナイロン66⁵⁾等）、ポリオレフィン系（ポリプロピレン^{6)~8)}、ポリエチレン⁹⁾等）、ポリスチレン樹脂¹⁰⁾、エポキシ樹脂¹¹⁾、ポリカプロラクトン¹²⁾などが知られている。

モンモリロナイトは、図1に示すように、シリケート層を構成するアルミナ八面体層の中心にある3価のアルミニウムイオン(Al^{3+})の一部が、ほぼイオン半径が等しい2価のマグネシウムイオン(Mg^{2+})に置換されている。このた

め、シリケート層ではプラス電荷が不足し、電荷を補償するためにシリケート層の層間にナトリウムイオン(Na^+)などの陽イオンが存在している。この陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、他の陽イオンを含んだ溶液にモンモリロナイトを分散させると、直ちにイオン交換反応が生じる。このイオン交換反応を利用して、アルキルアンモニウム塩などの有機カチオンをモンモリロナイトの層間にインターカレーションさせ、層間化合物を形成させることができる。

2. ナイロン6-クレイハイブリッド

インターカレーション機能を利用して、世界ではじめて工業化された材料がナイロン6のナノコンポジット材料（ナイロン6-クレイハイブリッド、Nylon 6-Clay Hybrid: NCH）である。その合成方法としては、まず、12-アミノドデカン酸 ($H_2N(CH_2)_{11}COOH$) のアンモニウム塩でモンモリロナイトの層間のナトリウムイオンをイオン交換する。得られた層間化合物をナイロン6のモノマーであるε-カプロラクタムと混合し、ε-カプロラクタムを溶融（融点：70℃）させることによって、モンモリロナイトの層間にインターカレートさせる¹⁾。最後に、ε-カプロラクタムを約250℃で開環重合させると、重合の進行とともに層間は大きく広がり（100Å以上）、ナイロン6中にモンモリロナイトのシリケート層が均一に分散したNCHが得られる²⁾。その重合概念図を図2に示す。

NCHを透過型電子顕微鏡で観察すると、図3に示すように、黒く繊維状のものが多く見える。これらがモンモリロナイトのシリケート層の断面であり、ナイロン6のマトリクス中に均一に分散している。なお、モンモリロナイトをそのままナイロン6と溶融・混練しても層構造は保持したままで分散し、このようなナノコンポジット材料は得られない。層構造が保持したまま分散したこのような材料をナイロン6-クレイコンポジット（Nylon 6-Clay Composite: NCC）と呼び、NCHとは区別している。

表1にNCHの特性³⁾をNCCおよびナイロン6と比較して示す。NCHは、モンモリロナイトのわずか4.2%の添加で、ナイロン6に比べ引張強さで約1.5倍、弾性率で約2倍の値を示している。また、熱変形温度は152℃を示し、ナイロン6に比べ約80℃の向上が認められる。NCCでも熱変形温度はナイロン6に比べ改善されるが、他の特性はモンモリロナイトを混合するとむしろ低下している。また、このような特性の改善を通常の無機フィラーで行おうとす

図1 モンモリロナイトの構造

* Kato, Makoto/Usuki, Arimitsu
 (株)豊田中央研究所 有機材料研究室
 愛知県長久手町 (〒480-1192)
 2002. 3. 14 受理

図2 ナイロン6-クレイハイブリッドの合成方法（概念図）

図3 シリケート層の分散状態（TEM 観察写真，モンモリロナイト 5 wt% 含有）

表1 NCH の特性

項 目	試 料		
	NCH	NCC	Nylon 6
モンモリロナイト含有量 (wt%)	4.2	5.0	0
引張強度 (MPa)	107	61	69
引張弾性率 (GPa)	2.1	1.0	1.1
シャルピー衝撃強さ (KJ/m ²)	6.1	5.9	6.2
熱変形温度 (℃)	152	89	65
吸水率 (23℃, 24 hr, %)	0.51	0.90	0.87
モンモリロナイトの層間距離 (Å)	200	12	—

ると 30% 以上の添加が必要である。その際、衝撃強さが低下するが、NCH では衝撃強さの低下はほとんど認められない。すなわち、これらの特性の大幅な改善は、モンモリロナイトのシリケート層が分子サイズのフィラーとしてナイロン6のマトリクス中に均一に分散された結果と言える。

NCH の疲労特性（ひずみ振幅と疲労寿命の関係）について図4に示す。ガラス繊維はナイロン6の補強として広く用いられているが、ナイロン6との弾性率の差が大きく、繰り返し変形を行った場合、ガラス繊維-ナイロン6界面での応力集中が生じやすい。そのために疲労強度が十分でない場合がある。NCH（モンモリロナイト 2 wt% 含有）と

図4 NCH とガラス繊維強化ナイロンの疲労特性の比較

ガラス繊維強化ナイロン6（ガラス繊維 30% 配合）の疲労寿命の比較では、NCH がガラス繊維強化ナイロン6に比べ長くなる。両者の弾性率はほぼ等しいものの、NCH の疲労寿命が長いのは、シリケート層とナイロン6の界面がイオン結合されて強固であり、しかもシリケート層が分子状に分散しているために応力集中源が少ないためと考察されている¹³⁾。

3. ポリプロピレン-クレイハイブリッド

ポリプロピレンは、バンパーやインスツルメントパネル等で使用され、自動車分野で多く使用されているポリオレフィン材料である。その合成は、高度に設計された触媒を用いて、もっぱら気相反応で行なわれている。そのため、ポリプロピレン-クレイハイブリッド (PPCH) の合成には、NCH のようにモノマーを層間で重合する方法の適用は極めて難しい。極性のある変性ポリプロピレンをモンモリロナイトとポリプロピレンの相溶化剤として用いて PPCH の合成がはじめて可能となった^{6)~8)}。図5に PPCH の合成について概念図で示す。有機化したモンモリロナイトの層間に、無水マレイン酸で変性したポリプロピレンが、無水マレイン酸とシリケート層の水素結合によって、インターカレートされる。インターカレートによってできた層間化合物は層間が拡大し、層と層の結合力は弱められてい

る。この層間化合物が高いせん断力のもとにポリプロピレンと混練されるとポリプロピレンが層間にさらにインターカレートされ、結果としてシリケート層が一枚一枚剥離した状態で分散される。表2には、異なる変性PP (PP-Ma-1010, PP-Ma 1001) を用いたPPCH 2種類の粘弾性測定の結果をポリプロピレン-クレイコンポジット (PPCC) とそれぞれのベースPPの結果⁸⁾とともに示してある。いずれのPPCHもわずか4.8 wt%のモンモリロナイトの添加で、PPや変性PPの融点付近である140℃を除き、PPに

比べて1.3~1.6倍の高い弾性率を示している。これらの高い弾性率は、シリケート層がナノメートルオーダーで分散していないPPCCでは得ることができない。2種類のPPCHで比較すると、わずかにPP-Ma-1001を用いたPPCHの弾性率の方が、PP-Ma-1010を用いたPPCHに比べ、高い。これは、マトリクスのPPと変性PPの相溶性に差があるためである。PP-Ma-1010の変性度は酸価で52 mgKOH/gであり、PP-Ma-1001の酸価 26 mgKOH/gに比べ、2倍ほど高い。極性の低いPP-Ma-1001はPPと相溶性が高く、シリケート層をPP中に効率よく分散でき、補強効果が高くなる。

ポリプロピレン-クレイハイブリッド (PPCH) について、最近、新しい知見が得られた^{14), 15)}。自動車や航空機などの軽量化やプラスチック材料自体の減量の面から発泡成形が注目されている。特に従来の発泡剤を使う化学発泡に代り、超臨界CO₂による発泡は盛んに研究開発が行われている。PPCHを超臨界CO₂で発泡成形すると、PP単独に比べ、発泡セルの大きさが小さくなることがわかった(図6)。さらにクレイのシリケート層がセル壁に対して平行に配向して並び、さらにその内側では電気的な反発によってシリケート層がカードハウス構造(トランプのカードを積み上げる、あるいは箱を作る場合にできる構造)を形成することがわかった(図7)。発泡成形では、発泡によって成形体の強度が低下するのが問題となる。強度低下を防ぐにはセル径を小さくすることや補強材の添加が有効である

図5 ポリプロピレン-クレイハイブリッド合成方法(概念図)

表2 PP-クレイハイブリッドの粘弾性特性

材 料	貯蔵弾性率, ^a GPa				T _g , °C
	-40℃	20℃	80℃	140℃	
PPCH/PP-Ma-1010 クレイ 4.8 wt%含有	5.15(1.31)	3.12(1.58)	1.03(1.59)	0.13(0.60)	11
PPCH/PP-Ma-1001 クレイ 4.8 wt%含有	5.26(1.34)	3.09(1.56)	1.10(1.70)	0.21(0.94)	8
PPCC(コンポジット) クレイ 4.8 wt%含有	4.50(1.15)	2.36(1.19)	0.82(1.26)	0.28(1.25)	9
PP/PP-Ma-1010	3.92(1.00)	1.99(1.01)	0.60(0.92)	0.15(0.68)	13
PP/PP-Ma-1001	4.04(1.03)	2.02(1.02)	0.55(0.85)	0.14(0.62)	10
PP	3.92	1.98	0.65	0.22	13

^a () 内の数値はそれぞれのベースのPPと比較した値。

^b ガラス転移温度は、tan δ から求めたもの。

100 μm

(a) ポリプロピレン/クレイハイブリッド

100 μm

(b) ポリプロピレン単体

図6 ポリプロピレン-クレイハイブリッドの発泡セル

(SEM 観察, CO₂ 発泡, 発泡温度 139.2℃)

図7 ポリプロピレン-クレイハイブリッドの発泡セル
(TEM 観察, CO₂ 発泡, 発泡温度 134.7℃, クレイ 4% 添加)

表3 ポリスチレン-クレイハイブリッドの引張特性

試料	PS/PSoz ^a の比率	クレイ含有量 (wt%)	引張特性 ^b		
			引張弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
PSCH-1	0/100	4.8	1.78(1.38)	38.3(0.82)	2.3
PSCH-2	50/50	4.7	1.74(1.33)	38.7(0.91)	2.4
PSCC(コンポジット)	100/0	4.4	1.40(1.09)	44.0(0.90)	4.1
PSoz	0/100	0	1.29	46.5	4.0
PS/PSoz	50/50	0	1.30	42.7	3.5
PS	100/0	0	1.30	48.9	5.6

^a PS はポリスチレン, PSoz はオキサゾリン変性ポリスチレンを示す.

^b ()内の値はそれぞれのベースのマトリックスと比較した相対値を示す.

が実際には難しい. PPCH では添加したクレイによるセル径の制御やシリケート層のセル壁内あるいはセル結合部位での構造形成によって強度低下が抑えられる可能性がある.

4. ポリスチレン-クレイハイブリッド

ポリプロピレン-クレイハイブリッドで得られた知見によって, オキサゾリン変性したポリスチレンを用いてポリスチレン-クレイハイブリッドが合成されている¹⁰⁾. 表3にポリスチレン-クレイハイブリッドの引張特性を示す. モンモロロナイトの添加量は4.7~4.8 wt%である. ポリスチレン-クレイハイブリッドの弾性率は, マトリックスのオキサゾリン変性ポリスチレンやオキサゾリン変性ポリスチレン/ポリスチレンマトリックスの弾性率にくらべ, 約1.3~1.4倍に高くなっている. 一方, クレイがハイブリッド化していないポリスチレン-クレイコンポジット (PSCC) では, 弾性率の向上は約1.1倍でしかない.

5. まとめ

このように, ポリマー系ナノコンポジットの特徴は, わずか数 wt%のモンモロロナイトの添加によって大きく強度, 剛性が向上する点にある. これらの向上により, 薄肉化や充填材の減量による成形品の軽量化が期待できる. また, 数 wt%しか添加されていないので, 成形品の表面外観品質も損なわないという魅力も合わせ持っている.

参考文献

- 1) Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Mat. Res.* **8** (5), 1174 (1993)
- 2) Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Mat. Res.* **8** (5), 1179 (1993)
- 3) Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S. and Deguchi, R. : *SAE Paper Series* 910584
- 4) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259 (1993)
- 5) Kato, M., Okamoto, H., Hasegawa, N., Usuki, A. Sato, N., : *Proc. 6th Japan International SAMPE Symposium*, **2**, 693 (1999)
- 6) Kato, M., Usuki, A., Okada, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997)
- 7) Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998)
- 8) Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A. : *Macromolecules*, **30**(20), 6333 (1997)
- 9) Hasegawa, N., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1918 (2000)
- 10) Hasegawa, N., Okamoto, H., Kawasumi, M. and Usuki, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 87 (1999)
- 11) Lan, T. and Pinnavaia, T. J. : *Chem. Mater.* **6**, 2216 (1994)
- 12) Messersmith, P. B. and Giannelis, E. P. : *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **33**(7) 1047 (1995)
- 13) 山下敦志, 高原 淳, 梶山千里 : 日本レオロジー学会誌, **24**(3), 117 (1996)
- 14) Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Takada M., Ohdharma M. and Usuki A. : *Polymer*, **42**, 9633 (2001) submitted
- 15) Okamoto M., Nam P. H., Maiti P., Kotaka T., Hasegawa, N. and Usuki, A. : *Nanoletter*, **1**, 503 (2001)