ポリマー系ナノコンポジットにおける最近の進歩

岡 本 正 巳*

1. はじめに

ポリマー系ナノコンポジットは、世界規模で急速な発展をしている分野の一つである。ナノテクノロジーの重要性が叫ばれる中、その成果の一部は各国において工業化されるまでに至っている^{1),2)}。ナノコンポジットとはナノサイズのフィラーがポリマーマトリックスに分散した系と定義できる。ナノフィラーには古典的な炭酸カルシウム³⁾、膨潤性グラファイト⁴⁾、シリカ微粒子⁵⁾から最新のカーボンナノチューブ⁶⁾、かご状構造のシリカナノ粒子 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: POSS)⁷⁾、天然ナノファイバー (イモゴライト)⁸⁾等が挙げられるが、とりわけ鱗片状の層状ケイ酸塩 (クレイ) を対象にした研究が著しい発展を見せている^{1),2)}。いわゆるポリマー・クレイナノコンポジット (Polymer-Clay Nanocomposites: PCN) であり、その研究対象はあらゆるポリマーに及んでいる²⁾。

PCN の研究の歴史について見ると、1987 年に報告された豊田中央研究所におけるナイロン 6・クレイナノコンポジットの研究がまず挙げられる⁹⁾。しかし、その基礎的な考え方は随分と昔に生まれている。ユニチカ (株) の研究者らによって天然モンモリロナイトの存在下、ナイロン 6 の in situ 重合の特許が 1976 年に公開された¹⁰⁾。また、米国の研究者がベントナイトをポリオレフィンに分散させることを試みたのは 1950 年にまで遡る¹¹⁾。さらに、経験的な知識に関しては中南米のマヤ文明 (紀元前 900~300 年) にまで遡る様である。クレイが本来もっている重要な性質の一つに、層間に有機化合物を挿入して担持できる機能 (Intercalation) がある¹²⁾。マヤ時代の壁画はインディゴ藍に天然クレイを混合して描かれていたことが最近になって明らかとなった¹³⁾。層間挿入された有機分子は極めて安定となり、この処方により藍色の壁画は約 3000 年のときを越えて今日でも鮮やかに鑑賞できる。ポリマー・クレイナノコンポジットの力学的物性向上のヒント¹⁴⁾がここに潜んでいる。

ナイロン 6・クレイナノコンポジット (N6CN)¹⁵⁾が世界で最初に工業化されて以来、完全剥離型と形容された N6CN の研究対象は、ナノスケール (板径 50~200 nm の単

位薄板層、厚さ 1~10 nm) で分散したクレイによる、物性面の補強効果やガスバリア性等が中心である。PCN の命名の由来は分散しているフィラーのサイズ (nm) であり、この後 10 年間に発表された (筆者が Rapra Technology 社のデータベースで検索した) 1000 件あまりの研究報告・論文でもフィラー (クレイ) が本来もっている性質に注目した報告や解析はほとんど行われてこなかった²⁾。

2. クレイの性質とナノ構造制御

ポリマー・クレイナノコンポジット (Polymer-Clay Nanocomposites: PCN) の構造によって発現する特異な物性は、そのフィラー (クレイ) が本来もっている性質に由来している。したがってナノコンポジットを理解するにはフィラーの性質を十分に理解することが何より重要となる。

天然界に存在するクレイには幾つかの重要な性質がある。最近の研究から明らかになった事実^{12),14),16)~23)}として、層間に高分子鎖を挿入して担持できる機能 (Intercalation)^{12),14),16~19)}、クレイ端面における結合 (Flocculation)^{16)~18)}による異方性の増大、クレイの環境変化に伴う自己集合組織化 (Self-assembly organization)^{20)~22)}、そしてクレイ層面での分子レベル相互作用 (Molecular control on the template)²³⁾が挙げられる。ナノコンポジットのレオロジーを理解するにも先ずこれらの知識が不可欠であることは言うまでもない。PCN におけるナノ構造にもこれらの性質が反映されている。

図 1 には溶融混練法にて得られたポリ乳酸 (PLA: Polylactide)・クレイナノコンポジット (PLACN, クレイ量 ≈ 3 wt%) の電子顕微鏡像である。このクレイ結晶構造体は電子顕微鏡像に見られる様に、PLA マトリックスに均一に分散している。有機カチオンの種類によって分散状態が異なっている。いずれの場合もクレイ・クレイの間隔 ζ_{clay} はクレイ結晶構造体の長さ L_{clay} よりも小さな値をもつ (表 1)。

Octadecyltrimethylammonium salt (ODT) で修飾されたモンモリロナイトは Octadecylammonium salt (ODA) の場合と比較してその分散が良好で、この場合 d_{clay} と $d_{(001)}$ の比、つまり積層しているケイ酸塩層は 4 枚程度にまで減少している。さらに bis (2-hydroxyethyl) methyl coco alkyl ammonium salt (ODA-OH) でイオン交換された合成フッ素雲母を用いると、ほぼ単層近くまで剥離して分散できる。しかし、補強効率 (ナノコンポジットと PLA の剛

* Okamoto Masami
豊田工業大学大学院 工学研究科
名古屋市天白区久方 2-12-1 (〒468-8511)
2004.7.26 受理

図1 溶融混練法にて得られたポリ乳酸・クレイナノコンポジットの透過電子顕微鏡像¹⁹⁾
(a) ODA, (b) ODT, (c) ODA-OH: クレイ量 $\approx$ 3 wt%

表1 PLA・クレイナノコンポジット階層構造パラメーター^{17), 19)}

Characteristic Parameters	ODA	ODT	ODA-OH	ODA*
$L_{\text{clay}}/\text{nm}$	450	200	220	660
$\zeta_{\text{clay}}/\text{nm}$	255	80	50	206
$L_{\text{clay}}/d_{\text{clay}}$	12	18	45-220	22
$d_{\text{clay}}/d_{(001)}$	13	4	1-2	10
$(G'_{\text{PLACN}}/G'_{\text{PLA}})$	1.65	1.43	1.30	2.0

**o*-PCL が 0.2 wt% 添加されている

性率の比 $G'_{\text{PLACN}}/G'_{\text{PLA}}$ はむしろ ODA を用いたナノコンポジット (Ordered-Flocculation 型) の方が高い。補強効率はクレイの分散性だけでは議論できず、分散しているクレイ粒子のアスペクト比 ($L_{\text{clay}}/d_{\text{clay}}$) や層間挿入の程度の違い ($d_{(001)}$ の大小) で大きく変化することが PLA 系ナノコンポジットやポリプロピレン (PP) ・クレイナノコンポジット (PPCN) においても確認されている¹⁷⁾。

マトリックスポリマーにある種の極性基を少量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が見出さ

れている^{16), 17)}。クレイ端面の -OH 基が端面・端面結合の原因であると考え、水素結合を形成しやすい極性基の存在がクレイ粒子に大きな異方性をもたらす結果につながると解釈される。導入量が多いと bridge 効果が起こり、さらに異方性は大きくなり、系を増粘させてゲル化へと導く性質がある。マトリックスポリマーと相溶する低分子極性化合物を用いても端面結合は形成される。PLACN の場合には両末端水酸基停止の低分子量ポリカプロラクトン (*o*-PCL) が検討されている¹⁷⁾。*o*-PCL を 0.2 wt% 添加しただけで、分散しているクレイ結晶構造体のアスペクト比 ($L_{\text{clay}}/d_{\text{clay}}$) は ODA の場合約 2 倍 (12→22) に増加し、補強効率も 2 倍程度まで向上させることが可能となる (表 1)。

ポリブチレンサクシネート (PBS) ・クレイナノコンポジット (PBSCN) においても同様な Flocculation 効果が確認されている¹⁸⁾。この場合、高分子量 PBS を得るために用いているカップリング剤 (イソシアナート化合物) のウレタン基が端面結合をより安定化していると考えられており (図 2), 剛性率は約 3.4 倍 (PBSCN 4) になる。

3. 溶融レオロジーと自己集合組織化

PCN 融体全般に見られる特異なレオロジー特性 (動的粘弾性の周波数依存性、一軸伸長粘度の歪み依存性および、ずり粘度の流動粘稠化現象等) の起源はナノ構造とその自己集合組織化 (Self-assembly organization)^{20), 21)} のためである。Intercalation 型 PP ・クレイナノコンポジット (PPCN) ではクレイはポリプロピレン連続相中に均一に

図2 (a) 動的粘弾性から得られた剛性率とクレイ量との関係。数字は異方性の大きさを表わす係数, (b) ウレタン基による水素結合によって端面結合が安定化される¹⁸⁾

分散しており、クレイ-クレイの間隔 ζ_{clay} は 50 nm となり流動場でのクレイの回転運動は拘束される。ナイロン 6・クレイナノコンポジット (N 6 CN 3.7) (クレイ量 = 3.7 wt %) ^{15), 23)} ではクレイ間隔 ζ_{clay} が 20 nm と接近している。このような場合、クレイには並進運動が支配的に働くと考えられる。

図 3 は PPCN 4 (クレイ量 = 4 wt %) 融体における一軸伸長粘度-時間曲線である。いずれの変形速度においても歪み誘起硬化現象は観察される。特に低歪み速度 $\dot{\epsilon}_0$ ($= 0.001 \text{ s}^{-1}$) においてそれは顕著で、伸長初期と後期の粘度の差は実に 10^3 倍にも及ぶ。透過電子顕微鏡観察の結果から、流動に対して垂直方向にクレイが配列し、層面の負電荷と層端面の正電荷の相互作用によってカードハウス構造を形成していることが明らかとなった²²⁾。カードハウス構造の予測は 1969 年、Flegmann ら²⁴⁾ によるクレイの環境変化 (pH) に伴う自己集合組織化が最初の報告例である。彼らは酸性領域 (pH = 3-4) ではカードハウス構造の生成がより安定であると予測している。カードハウス構造の形成は自己集合組織化の典型例と考えられ、それは凝集剤の如く働いて、系をゲル化に導く性質がある²¹⁾。また、ずり流動場 (ずり速度 $\dot{\gamma} = 0.001 \text{ s}^{-1}$) における粘度においても歪み硬化現象が見て取れる。これらの現象はいずれもかなり遅い変形速度で発現することが特徴である。カードハウス構造は力学的にも大変優れた構造体であることが分かっている²⁵⁾。PCN の成形加工にはレオロジー挙動を理解した上で、工程の最適化が如何に重要であることを強調しておきたい。また特殊な装置を使うことなくカードハウス構造の設計が行えることが大切である。

図 3 PCN 融体における一軸伸長粘度-時間発展曲線²⁾
(a) ポリプロピレン・クレイナノコンポジット,
(b) ナイロン 6・クレイナノコンポジット

PPCN 4 と比較として N 6 CN 3.7 (クレイ量 = 3.7 wt %) の一軸伸長粘度-時間曲線 (図 3(b)) を見ると、その様子は全く異なり、むしろずり流動場での歪み硬化が伸長粘度のそれより顕著である²⁾。この差は流動様式の違いとクレイ間隔 ζ_{clay} が 20 nm と接近しているためと考えられる。PPCN での伸長粘度の振舞いおよび N 6 CN での特異な流動粘稠化現象は PCN の成形加工性を改善するためには重要な性質である。PPCN 4 は発泡成形に代表される自由表面を伴う加工法で、N 6 CN 3.7 は回転成形等に代表される、低 $\dot{\gamma}$ での加工法によって、更なる補強効果が期待できる。

N 6 CN 3.7 融体 (225°C) を低 $\dot{\gamma} = 0.0006 \text{ s}^{-1}$ で 10^3 秒間ずり流動させた後、得られた成形体では室温の曲げ弾性率が大きく変化することが知られている。N 6 CN の顕著なレオパクシー性は流動後の弾性率の増加をもたらしている。流動前のクレイがランダム配向している状態 ($E = 2.69 \text{ GPa}$) と比較して約 1.5 倍 ($E = 4.0 \text{ GPa}$) の補強効果が発現している。この場合も透過電子顕微鏡観察の結果から、流動方向に対して、クレイの垂直配列が起こっていることが確認されている²⁾。

4. 成形加工への展開

超臨界炭酸ガスを利用したポリマーの発泡成形は最近注目されている成形法の一つである。これは自由表面を伴う加工法で、その流動様式は二軸伸長流動支配である。よってポリマーの伸長流動特性が発泡成形性を決定している一つの因子となる²⁶⁾。他の因子には結晶化等が挙げられる。PCN の伸長流動場において発現する特異な歪み硬化現象を発泡成形へ応用展開し、新規なセル構造を有するナノコンポジット発泡体の創成について解説する。

伸長粘度の振舞いが大きく影響するのは、セル成長のプロセスで、特にセルの合一を含む後期成長過程である。よってセル形状やセル壁にその効果が反映されるものと推察される。図 4 は超臨界炭酸ガスを用いた、融点直下 (130.6-143.4°C) 10 MPa で発泡して得られたセルの形状である。発泡時の変形速度 $\dot{\epsilon}_0$ は $0.1-0.5 \text{ s}^{-1}$ である。PPCN 発泡体

図 4 超臨界炭酸ガスを用いて得られた PPCN 発泡体の電子顕微鏡像²⁷⁾

(a)

(b)

図5 N6 CN 射出成形発泡体のセル壁³¹⁾
(a) クレイ量=5 wt%, (b) クレイ無添加

のセル数密度 N_c は 10^7 – 10^8 個/cm³ とクレイ無添加 PP 発泡体よりも 1–2 桁大きい。30–50 nm 間隔で分散しているクレイ結晶構造体がおそらく発泡の核剤として作用して、 N_c を増加させていることは容易に予想できる。また切り口の形状は通常の発泡体によく見られるような 5–6 角形とは異なり球形に近い形状であり、さらにセル壁厚み δ は 2 倍程度大きくなっている。逆に発泡倍率が低下し、得られた発泡体密度が高くなるのが PPCN 発泡体の特徴と言える²⁷⁾。この様に歪み誘起硬化現象が発泡成形に及ぼす影響は大きい。クレイは発泡成形過程の様々な局面において、様々な役割を担っていることがわかる。類似の結果は N6 CN, PLACN²⁸⁾ やポリカーボネート (PC)・クレイナノコンポジット (PCCN)²⁹⁾ でも得られつつある。

超臨界炭酸ガスを使った N6 CN (クレイ量=5 wt%) の射出成形発泡体の解析が最近行われている³⁰⁾。図5は 232°C、含浸炭酸ガス量が 0.4 wt% の条件で得られた N6 CN 発泡体である。Fountain 流れが支配的な場合、セルの成長が型近傍で抑制されるために、セル径は成形品の中心から外側に向かって小さくなることが報告されている。図における N_c は 10^7 個/cm³、セル径 d は 30–40 μm であり、クレイ無添加の系 (ナイロン 6) では $N_c = 10^5$ 個/cm³、 $d = 100 \mu\text{m}$ となっていることから射出成形時でもクレイの核形成効果は見事に発現されている。加えて N6 CN 発泡体ではセル壁が平滑になることも見出されている。これは結晶化したナイロン 6 の結晶構造に由来する。すでに報告されている様に²³⁾、N6 CN では球晶が形成されずに、分離・個別化した厚み 9 nm の結晶ラメラがクレイの周囲に形成されることが知られている。ナノレベルの結晶構造はセル壁の平滑化に貢献している見事な例であると言える。

表2 PLACN 発泡体の構造パラメーター³¹⁾

Parameters	PLA/ODA 5 microcellular	PLA/SBE 5 Nanocellular
$\rho_i/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ *	0.46	0.57
$d/\mu\text{m}$	2.59	0.36
$N_c \times 10^{-11}/\text{cell}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.56	1172
$\delta/\mu\text{m}$	0.66	0.26
d/ζ_{clay}	10.1	4.5
d/L_{clay}	5.78	1.8
δ/L_{clay}	1.47	1.3
$N_c/N_{\text{clay}}/\%$	1.04	15.0

*PLA の密度は $1.266 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

最近、様々なナノ構造をもつ PLACN が創成され¹⁹⁾、これを使った発泡成形においてセルの合体が起こる成長過程を制御することで、マイクロセルラーからナノセルラーまで創成できることが明らかになった³¹⁾。

超臨界炭酸ガスを用いて、融点直下 (140°C) 10 MPa で発泡した場合、PLA 単体では大きな不均一なセル構造 (セル径 $d \sim 300 \mu\text{m}$) が観察されるが、PLACN (Ordered-Flocculation 型) から得られた PLA マイクロセルラーは、セル径分布がかなり狭く均一なセル径 (セル径 $d \sim 2.6 \mu\text{m}$ 、セル数密度 $N_c \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) である特徴を有する。そして、PLACN (Disordered-Intercalation 型) (クレイ量 $\approx 3 \text{ wt}\%$) から $d \sim 360 \text{ nm}$ 、 $N_c \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の PLA ナノセルラーを創成できることが明らかになっている³¹⁾。注目すべきは得られたセルの形状因子と分散しているクレイのナノ構造である (表2)。PLA ナノセルラーでは d と ζ_{clay} との比、 d と L_{clay} との比および δ と L_{clay} との比がほぼ同じオーダーになっている。マイクロセルラーの添加したクレイの核剤効率を、セル数密度とクレイ粒子数から計算すると約 1% である。一方、ナノセルラーでは、15% である。仮に 100% の効率で機能すれば、セル数密度は、ナノセルラーの場合は $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、マイクロセルラーなら $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ が達成できることになる。また最近では、セル成長過程のその場観察も研究されるようになってきている³²⁾。ナノコンポジットのナノ構造を制御し、セル数密度、セル径を制御できる技術が構築されつつある。

5. おわりに

今年 9 月からオーストリアにて「Austrian NANO Initiative」なる 8 つの国家プロジェクトが推進される。その中の 1 つに「Performance Optimization of Polymer Nanocomposites」がエントリーされている³³⁾。年間予算は約 6 億円 (8 年間) で 10 の大学・研究機関と 20 の企業からなる国際競争力を十分に備えたクラスターを形成している。このテーマの中に超臨界炭酸ガスを使ったナノコンポジットの発泡成形も含まれている。近隣の EU 諸国をも巻き込む計画もあるこの国家プロジェクトに、大きな期待が寄せられるとともに、ナノコンポジットの新たな局面を垣間見ることができであろう。

参 考 文 献

- 1) Pinniaivaia, T. J. and Beall, G. editors. : *Polymer Clay Nanocomposite* (2000), Wiley
- 2) Okamoto, M. : *Polymer/Layered Silicate Nanocomposites*, Rapra Review Report, No.163 (2003), Rapra Technology Ltd
- 3) Zhang, M. Q. Rong, M. Z. and Friedrich, K. In : *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*. Edited by Nalwa, H. S.(2003), American Science Publishers
- 4) Celzard, A. McRae, E. Mareche, J. F. Furdin, G. Dufort, M. and Deleuze, M. : *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 715 (1996)
- 5) Rong, M. Z. Zhang, M. Q. Zheng, Y. X. Zeng, H. M. Walter, R. and Friedrich, K. : *Polymer*, **42**, 3301 (2001)
- 6) Subramoney S. : *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998)
- 7) Zheng, L. Farris, R. J. and Coughlin, E. B. : *Macromolecules*, **34**, 8034 (2001)
- 8) Yamamoto, K. : *Polymer Preprints*, Japan, **51**, 2325 (2002)
- 9) Fukushima, Y. and Inagaki, S. : *J. Incl. Phen.*, **5**, 473 (1987)
- 10) Unitika Ltd., Japanese Kokai Patent Application, No.109998 (1976)
- 11) National Lead Co., U.S. Patent No.2531396 (1950), Union Oil Co., U.S. Patent, No.3084117 (1963)
- 12) Nam, P. H. Okamoto, M. Maiti, P. Kotaka, T. Hasegawa, N. and Usuki, A. : *Polymer*, **42**, 9633 (2001)
- 13) National Geographic Sept. 7, 13 (2002)
- 14) Maiti, P. Nam, P. H. Okamoto, M. Hasegawa, N. and Usuki, A. : *Macromolecules*, **35**, 2042 (2002)
- 15) Usuki, A. Kawasumi, M. M.Kojima, Y. Okada, A. Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993)
- 16) Okamoto, M. Morita, S. Kim, Y. H. Kotaka, T. and Tateyama, H. : *Polymer*, **42**, 1201 (2001)
- 17) Ray, S. S. Maiti, P. Okamoto, M. Yamada, K. and Ueda, K. : *Macromolecules*, **35**, 3104 (2002)
- 18) Ray, S. S. Okamoto, K. and Okamoto, M. : *Macromolecules*, **36**, 2355 (2003)
- 19) Ray, S. S. Yamada, K. Okamoto, M. Fujimoto, Y. Ogami, A. and Ueda, K. : *Polymer*, **44**, 6633 (2003)
- 20) Okamoto, M. Taguchi, H. Sato, H. and Kotaka, T. Tadayama, H. : *Langmuir*, **16**, 4055 (2000)
- 21) Okamoto, M. Sato, H. Taguchi, H. and Kotaka, T. : *Nippon Rheology Gakkaishi*, **28**, 201 (2000)
- 22) Okamoto, M. Nam, P. H. Maiti, P. Kotaka, T. Hasegawa, N. and Usuki, A. : *Nanoletters*, **1**, 295 (2001)
- 23) Maiti, P. and Okamoto, M. : *Macromole. Mater. Eng.*, **288**, 440 (2003)
- 24) Flegmann, A. W. Goodwin, J. W. and Ottewill, R. H. : *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **13**, 31 (1969)
- 25) Ray, S. S. Okamoto, K. Yamada, K. and Okamoto, M. : *Nanoletters*, **2**, 423 (2002)
- 26) Klempner, D. Frisch, K. C. editors. : *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* (1991), Hanser Publishers
- 27) Nam, P. H. Okamoto, M. Maiti, P. Kotaka, T. Nakayama, T. Takada, M. Ohshima, M. Hasegawa, N. and Usuki, A. : *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1907 (2002)
- 28) Ray, S. S. and Okamoto, M. : *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 936 (2003)
- 29) Mitsunaga, M. Ito, Y. Okamoto, M. Ray, S. S. and Hironaka, K. : *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 543 (2003)
- 30) Chandra, A. Gong, S. Turng, L. S. Gramann, P. and Cordes, H. : *Polym. Eng. Sci.*, **44** (2004), in press
- 31) Fujimoto, Y. Ray, S. S. Okamoto, M. Ogami, A. and Ueda, K. : *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 457 (2003)
- 32) Taki, K. Yanagimoto, T. Funami, E. Okamoto, M. and Ohshima, M. : *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1004 (2004)
- 33) www.bmvit.gv.at : The Austrian NANO Initiative is a multi-annual funding programme for Nanoscale Sciences and Nanotechnologies (NANO for short) in Austria. It coordinates NANO measures on the national and regional levels and is supported by several Ministries, Federal provinces and Funding institutions, under the overall control of the BMVIT Federal Ministry for Transport, Innovation and Technology