ポリマークレイナノコンポジットの合成と特性

加藤 誠*

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1nm、一辺の長さが100nm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 10^8 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6¹⁻⁴、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、ポリカプロラクタム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、ただ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

2.1 ナイロン6-クレイハイブリッドの合成

上記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（10nm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のマトリッ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。

図-1 モンモリロナイトの構造

〔氏名〕 かとう まこと
〔現職〕 ㈱豊田中央研究所 材料分野
有機材料研究室 主任研究員
〔趣味〕 テニス, スキー
〔経歴〕 昭和58年名古屋大学工学部応用化学
学科卒, 昭和60年名古屋大学大学
院工学研究科応用化学専攻修士, 昭
和60年㈱豊田中央研究所入社。

平成15.4.7受理
Synthesis and Properties of Polymer Clay Nanocomposites
Makoto KATO

*株式会社豊田中央研究所材料分野有機材料研究室
愛知県愛知郡長久手町長湫横道41-1 (〒480-1192)

図-2 重合法による NCH の合成 (概念図)

図-3 NCH におけるモンモリロナイトのシリケート層の分散状態 (透過型電子顕微鏡写真)

2.2 ナイロン6-クレイハイブリッドの力学特性

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 にくらべ引張強さで約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°Cを示し、ナイロン6 にくらべ約80°Cの向上が認められる。NCC でも熱変形温度はナイロン6 にくらべ改善されるが、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 のマトリックス中に均一に分散された結果といえる。NCH のこのような特性が目ざされ、トヨタ自動車-宇部興産-豊田中央研究所の3社で実用化した。図-4 に NCH を使った成形材料の一例としてタイミングベルトカバーを示す。

2.3 ナイロン6-クレイハイブリッドの疲労特性

NCH の疲労特性 (歪振幅と疲労寿命の関係) について図-5 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

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
引張り強さ (MPa)	107	61	69
引張り弾性率 (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 (°C)	152	89	65
吸水率 (23°C, 24 hr, %)	0.51	0.90	0.87
モンモリロナイトの層間距離 (Å)	200	12	—

図-4 NCH を使用した製品の一例 (タイミングベルトカバー)

図-5 ナイロン6クレイハイブリッド (NCH) の疲労特性

ロナイト2wt%含有) と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 にくらべ長くなる。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⁾。

図-6 NCHにおけるクレイ含有量と水の拡散係数の関係

2.4 ナイロン6-クレイハイブリッドのガスバリア性

モンモリロナイトのシリケート層をナノメートルオーダーで複合化して得られた新規な機能としてガスバリア性がある。モンモリロナイトのシリケート層はシート状であることはさきにも述べたが、NCHのフィルムを成形すると、シート状のシリケート層がフィルム面に対し平行に配向する。水、酸素などの分子はシリケート層を迂回して透過するので、同じ厚みで比較すればNCHはナイロン6にくらべガスバリア性が高くなっている。たとえば、水の拡散係数を見てみると、わずか数%のモンモリロナイトの添加で、 $1/2 \sim 1/3$ に小さくなっている(図-6)。すなわち、NCHのフィルムでは、ナイロン6のフィルムにくらべ同じ量の水分子が透過するのに、2倍から3倍の時間がかかり、バリア性が高いことを示す。このようなフィラーは他に類がない。また、バリア性の向上はシリケート層による迂回効果であり、化学的な相互作用でないため、気体や液体の種類によらず期待できる。最近では酸素ガスの遮断性に優れていることから、食品包装用フィルムとしての需要が伸びている。

3. ポリプロピレン-クレイハイブリッド

3.1 ポリプロピレン-クレイハイブリッドの合成と特性

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われている。そのため、ポリプロピレンクレイハイブ

図-7 PPクレイハイブリッドの合成法(概念図)

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きわめてむずかしい。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-7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はく離した状態で分散される。表-2には、異な

表-2 ポリプロピレンクレイハイブリッドの粘弾性特性

試料	貯蔵弾性率 ^a , GPa				Tg ^b , °C
	-40°C	20°C	80°C	140°C	
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

図-8 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°C)

図-9 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°C, クレイ 4%添加)

る変性 PP (PP-Ma-1010, PP-Ma1001) 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⁹⁾ 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°C を除き, PP にくらべて 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 にくらべ, 高い。これは, マトリックスの 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 にくらべ, 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, 補強効果がたかくなる。

3.2 ポリプロピレン-クレイハイブリッドの新展開

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。とく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 単独にくらべ, 発泡セルの大きさが

小さくなることがわかった (図-8)。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行して並び, 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-9)。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が実際にはむずかしい。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。

3.3 ポリスチレン-クレイハイブリッドの合成と特性

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。モンモリ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比べ, 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。

表-3 ポリスチレンクレイハイブリッドの力学特性

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

^aPS 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

4. 最後に

このように、ポリマー系クレイナノコンポジットの特徴は、わずかに数 wt % のモンモリ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そこなわないという魅力もあわせもっている。

最後に、一時期アメリカやヨーロッパで先行していたポリマー系クレイナノコンポジットであるが、最近やっとわが国でも研究が盛んになって来たと感じている。まだまだ、深く研究すれば、様々な特性や現象があらわれてくるものと確信している。さらにこの分野の研究が盛んになることを願っている。

文 献

- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. : *J. Mat. Res.*, **8** [5], 1174 (1993).
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. : *J. Mat. Res.*, **8** [5], 1179 (1993).
- Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S., Deguchi, R. : SAE Paper Series 910584
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259 (1993).
- Kato, M., Okamoto, H., Hasegawa, N., Usuki, A., Sato, N. : Proc. 6th Japan International SAMPE Symposium, vol. 2, 693 (1999).
- Kato, M., Usuki, A., Okada, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A. : *Macromolecules*, **30** [20], 6333 (1997)
- Hasegawa, N., Okamoto H., Kato, M., Usuki, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 1918.
- Hasegawa, N., Okamoto, H., Kawasumi, M., Usuki, A. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 87 (1999).
- Lan, T., Pinnavaia, T. J. : *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
- Messersmith, P. B., Giannelis, E. P. : *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **33** (7), 1047 (1995).
- 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).
- Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Takada M., Ohdhima M., Usuki A. : *Polymer*, **42**, 9633 (2001) submitted
- Okamoto M., Nam P. H., Maiti P., Kotaka T., Hasegawa, N., Usuki A. : *Nanoletter*, vol. 1, 503 (2001).