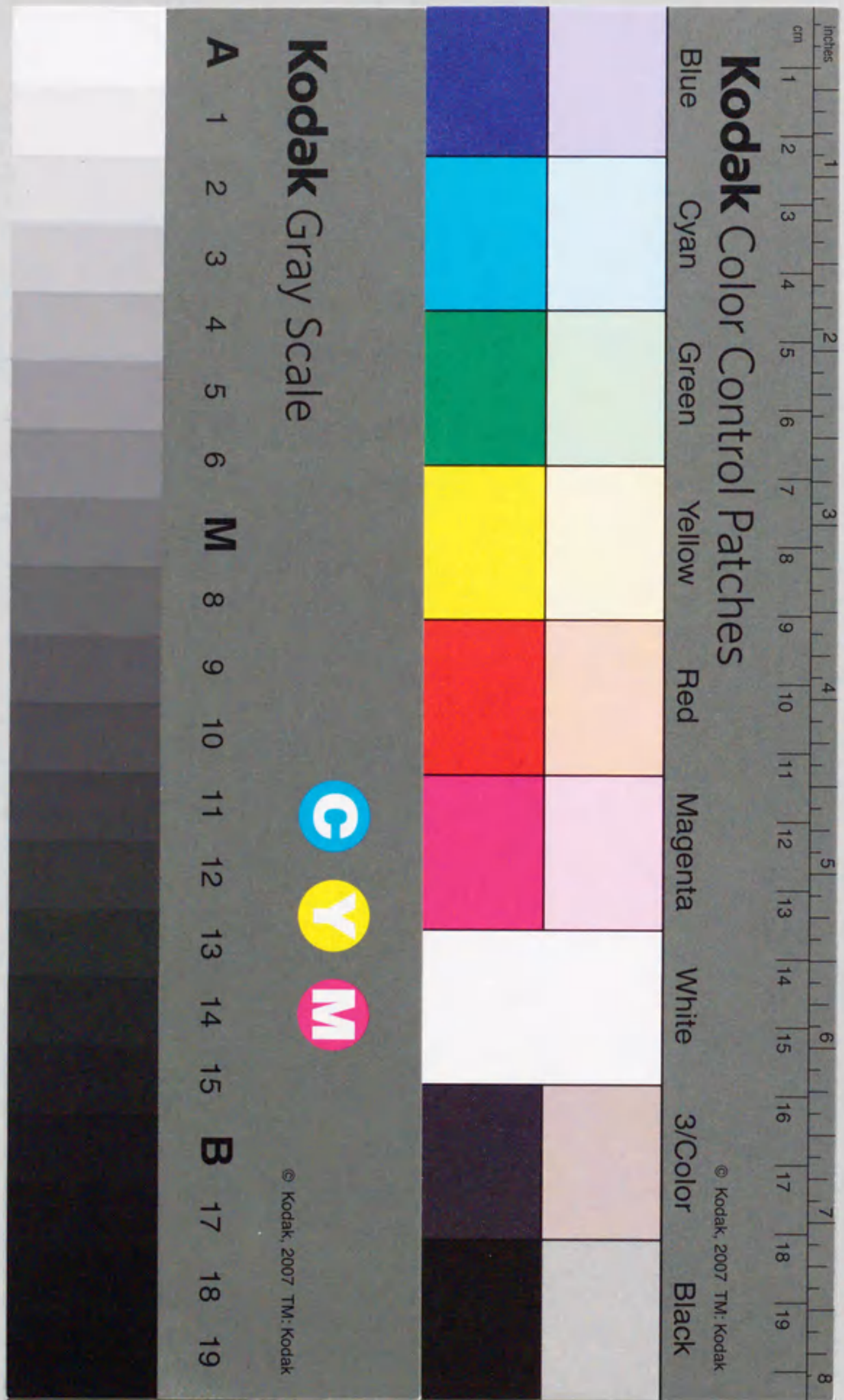


報告番号 乙 第 5127 号

ナイロン6-粘土ハイブリッド に関する研究

白杵有光



①

ナイロン6-粘土ハイブリッド
に関する研究

1996年

臼杵有光

目次

第1章 序章	p. 1
1.1 緒言	p. 1
1.2 既往の研究	p. 2
1.3 本研究の意義	p. 3
1.4 本研究の目的と概要	p. 3
参考文献	p. 4
第2章 有機化粘土鉱物の ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動	p. 5
2.1 緒言	p. 7
2.2 実験	p. 7
2.2.1 実験に用いた材料	p. 7
2.2.2 有機化粘土鉱物の作製	p. 7
2.2.3 ϵ -カプロラクタムによる膨潤物の作製	p. 8
2.3 結果と考察	p. 8
2.3.1 有機化粘土鉱物の構造	p. 8
2.3.2 ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動	p. 10
2.3.3 膨潤による有機化粘土鉱物の構造変化	p. 13
2.4 まとめ	p. 14
参考文献	p. 14
第3章 ナイロン6-粘土ハイブリッドの合成	p. 16
3.1 緒言	p. 16
3.2 実験	p. 16
3.2.1 材料	p. 16
3.2.2 ナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH)の合成	p. 16
①1,2-モンモリロナイトの合成	
②NCHの合成	
3.2.3 キャラクターゼーション	p. 17
①灼残法によるモンモリロナイト量の定量	
②NCCとNCHの表面観察	
③NCH中のケイ酸塩層のキャラクターゼーション	
④NCH中のナイロン6のキャラクターゼーション	
3.3 結果と考察	p. 19
3.3.1 NCH中の粘土の分散状態	p. 19
3.3.2 NCH中のナイロン6の末端基	p. 26
3.3.3 NCH中のナイロン6の分子量	p. 28
3.4 まとめ	p. 30
参考文献	p. 30

第4章 ナイロン6-粘土ハイブリッドの特性	p. 31
4.1 力学的性質	p. 31
4.1.1 緒言	p. 31
4.1.2 実験	p. 31
①12-モンモリロナイトの合成	
②NCHの合成(ウェットプロセス)	
③NCHの成形	
④NCHの力学的特性の測定	
4.1.3 結果と考察	p. 33
4.1.4 まとめ	p. 35
4.2 ガス, 水分の透過特性	p. 35
4.2.1 緒言	p. 35
4.2.2 実験	p. 35
①試料の調整	
②水素透過性の測定	
③水蒸気透過性の測定	
4.2.3 結果と考察	p. 36
4.2.4 まとめ	p. 37
4.3 光学特性	p. 37
4.3.1 緒言	p. 37
4.3.2 透過スペクトル測定	p. 39
4.3.3 結果と考察	p. 39
4.3.4 まとめ	p. 39
参考文献	p. 40
第5章 ナイロン6-粘土ハイブリッドの合成法の改良	p. 41
5.1 緒言	p. 41
5.2 実験	p. 41
5.2.1 NCHの合成方法	p. 41
(1) ϵ -カプロラクタムでイオン交換し, NCHを合成する方法	
①カプロラクタムによるモンモリロナイトのイオン交換	
②ドライプロセスによるNCHの合成	
③ウェットプロセスによるNCHの合成	
(2) ワンポットによるNCHの合成方法	
5.2.2 NCHの成形, 評価	p. 43
5.3 結果と考察	p. 43
5.3.1 L-NCH, ウェットL-NCHの特性	p. 43
5.3.2 ワンポットNCHの特性	p. 44
5.4 まとめ	p. 47
参考文献	p. 47

第6章 ジアミン変性NCHの合成と特性	p. 48
6.1 緒言	p. 48
6.2 実験	p. 48
6.2.1 ジアミン変性NCHの合成方法	p. 48
6.2.2 成形	p. 49
6.2.3 特性評価	p. 49
6.2.4 キャラクターゼーション	p. 49
6.3 結果	p. 49
6.3.1 ジアミン変性NCHの分子量	p. 49
6.3.2 ジアミン変性NCHの特性	p. 50
6.3.3 ケイ酸塩層の分散状態	p. 53
6.4 考察	p. 54
6.4.1 ケイ酸塩層の集合体形成の機構	p. 54
6.4.2 集合体の生成と力学的性質	p. 55
6.5 まとめ	p. 56
参考文献	p. 57
第7章 粘土の種類異なるNCHの合成	p. 58
7.1 緒言	p. 58
7.2 実験	p. 58
7.2.1 使用した粘土鉱物	p. 58
7.2.2 粘土の有機化	p. 59
7.2.3 各種粘土を用いたNCHの合成	p. 60
7.2.4 各種NCHの成形	p. 60
7.2.5 各種NCH中のケイ酸塩層の分散状態	p. 60
7.2.6 NCHの力学的特性の測定	p. 60
7.3 結果と考察	p. 61
7.3.1 各種粘土の異なるNCH中のケイ酸塩層の分散状態	p. 61
7.3.2 各種粘土の異なるNCHの力学的性質	p. 61
7.4 まとめ	p. 68
参考文献	p. 68
第8章 粘土とナイロン6の界面結合性と物性	p. 69
8.1 緒言	p. 69
8.2 実験	p. 70
8.2.1 グリシンの塩酸塩による粘土の有機化	p. 70
8.2.2 ^{15}N -NMR測定	p. 70
8.3 結果と考察	p. 70
8.3.1 ナイロン6と粘土の界面結合性	p. 70
8.3.2 ナイロン6と粘土の界面結合性とNCHの特性	p. 72

8.4	まとめ	p. 72
	参考文献	p. 74
第9章	NCHの分子構造と結晶構造	p. 75
9.1	NCHの分子構造	p. 75
9.1.1	緒言	p. 75
9.1.2	実験	p. 75
	①NCHの合成法	
	②NCHの分子量	
	③電界脱離質量分析法による分子構造解析	
9.1.3	結果と考察	p. 77
(1)	NCH中のナイロン6の分子構造	p. 77
	①スペクトルデータの解析	
	②NCH中のナイロン成分の分子構造の推定	
	③NCHのフラグメンテーションモデル	
	④マススペクトルの帰属	
(2)	物性と分子構造との関連	p. 86
9.1.4	まとめ	p. 87
9.2	NCHの結晶構造	p. 87
9.2.1	緒言	p. 87
9.2.2	実験	p. 90
	①試料の作製	
	②X線回折測定	
9.2.3	結果と考察	p. 90
	①NCH中のケイ酸塩層の配向	
	②NCH中のナイロン6結晶の配向	
9.2.4	まとめ	p. 99
	参考文献	p. 99
第10章	NCHの工業的応用と新しい展開	p. 101
10.1	緒言	p. 101
10.2	NCHの実用例	p. 101
10.3	新しい展開	p. 102
10.3.1	アクリル樹脂の実験	p. 102
	①用いた材料	
	②アクリル樹脂の合成	
	③アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液の調整	
	④アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液のキャラクタリゼーション	
	⑤アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムの作製	
	⑥アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムのキャラクタリゼーション	

10.3.2	アクリル樹脂の結果と考察	p. 106
	①アクリル樹脂の分子量	
	②アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液の粘性挙動	
	③アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルム中の粘土の分散状態	
	④アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムのガスバリア性	
	⑤アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムの貯蔵弾性率	
10.3.3	PP樹脂の実験	p. 116
	①用いた材料	
	②粘土の有機化	
	③PP-粘土ハイブリッドの合成	
	④PP-粘土ハイブリッドのキャラクタリゼーション	
10.3.4	PP樹脂の結果	p. 118
	①DS DM-モンモリロナイトのポリテールHによる膨潤挙動	
	②PP中のケイ酸塩層の分散	
10.4	まとめ	p. 118
	参考文献	p. 121
第11章	結論	p. 122

第1章 序章

1.1 緒言

ポリアミドは、1930年代に工業化された結晶性ポリマーであり、第1の用途は繊維であるが、1950年代以降、射出成形品の分野でも大きな伸びを示してきた。1990-93年には国内で約17万トン/年、1994年には18万トン/年の生産量があり、その中で約40%が自動車用として使用されている¹⁾。特にナイロン6は機械的特性に優れ、エンジニアリングプラスチックとして物性と価格のバランスが良くとれた樹脂である²⁾。しかしながら、自動車用途などの苛酷な条件、たとえばエンジンルーム内の構造部品として使用される場合には、その強度と耐熱性において十分とはいえない。そこで自動車用材料をはじめとして数多くの複合化による高性能化が行われてきた。

複合化は高分子とフィラーの組み合わせにより、各々の欠点を補うための手法であり、古くから研究され実用化も多くなされている。力学的特性や熱的特性を改善するための熱可塑性高分子材料の複合化には通常、短繊維強化材がよく使用されている。熱可塑性高分子としては、ポリプロピレン、ポリアミド(ナイロン)、ポリカーボネートなどがよく用いられ、一方強化材としての繊維はガラス繊維(Glass Fiber:GF)、カーボン繊維(Carbon Fiber:CF)が主流である³⁾。これらで改良された複合材料は、フィラーが数 μm のサイズで、またマトリックスとフィラーは主として弱い分子間力で結合しており、化学結合はほとんど関与していない。もし複合材料内の補強物質を分子のサイズ(ナノレベル)で分散させ、かつマトリックスと化学結合によって相互作用させることが実現すれば、材料の力学的性質の著しい向上、あるいは予期せぬ新しい性質が現われることが期待される。これが本研究のねらいである。

このようなフィラーの候補として、粘土鉱物を検討した。粘土鉱物のケイ酸塩層一層のサイズは厚みが約1nm、幅が約100nmの板状であり、アスペクト比の非常に大きいフィラーと考えられる。たとえば、ガラス繊維と比較する。ガラス繊維は径が13 μm 、長さが0.3mmとすると、ガラス繊維の体積は、ケイ酸塩層の 4×10^9 倍になる。つまり、同一体積を分散させるとすると、ケイ酸塩層は数が 10^9 倍になる。さらに比表面積も、飛躍的に増大することになる。

1. 2 既往の研究

高分子の複合化に関して使用されるフィラーは、前述の繊維以外に、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸塩などさまざまである。これらを単に添加して、高分子の特性改善をした例、コスト低減した例、加工性改善の例は膨大であり、多くの研究がある⁴⁾。ここでの、添加量は数十%であり、またその分散の程度は、ミクロンのオーダーである。また、フィラーの形状、サイズが特性に与える影響は大きく、特にアスペクト比については複合材料の補強に関する理論式も提唱されている⁵⁾。

この複合系において、さらに高性能化をはかるために、強化繊維を2種類以上使用して、単独では発揮させることができないような性能を引き出す、ハイブリッド繊維強化複合材料も多くの研究がある⁶⁾。たとえば、高強度、高弾性率の炭素繊維強化複合材料のもろさを有機高分子繊維であるアラミドのケブラー強化材料やガラス繊維強化材料の破断ひずみの大きさを克服しようとするものである。

さらに強化繊維の径を極限まで細くし、たとえば分子のレベルで高分子のマトリックス中に分散させて強化しようとするモレキュラー・コンポジットも提案されている⁷⁾。しかし、分子オーダーでの均一分散は困難で、実際は繊維状のマイクロフィブリルとして分散されている。たとえば、アラミドとナイロン6の比を5:95となるようにした硫酸溶液を水中で沈殿させ、圧縮成形した材料は、ナイロン6単体の弾性率0.91 GPaから1.69 GPaに増大する。また強度も51 MPaから59 MPaに増大する⁸⁾。

一方、粘土鉱物は水の添加により、粘土層(ケイ酸塩層)間に水を取り込んで膨潤することが知られている⁹⁾。また、粘土鉱物を有機アンモニウムイオンでイオン交換しておけば、トルエンなどの有機分子を層間に取り込んで膨潤することがわかっている¹⁰⁾。層間でモノマーが規則正しく配列することを利用して立体規則性ポリマーを合成する試みもある。たとえば、粘土鉱物とスチレンの複合物は、Blumstein¹¹⁾、Friedlander¹²⁾、Dekking¹³⁾、加藤¹⁴⁾らの、また粘土鉱物とアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルでは、Solomon¹⁵⁾、加藤¹⁴⁾らの研究がある。実用的な研究例として、安達らによる粘土鉱物-エポキシ複合体がある¹⁶⁾。モンモリロナイトに吸着させた有機アミンが、溶剤洗浄や乾燥行程で層間から抜け出さず、保存安定性や機械的強度を向上させている。

これらの高分子の場合に、層間に高分子が存在して無限に膨潤した例は、まだ報告されていないが、高分子中で1層1層が分散できれば、新しいナノ複合材料が創製できることになる。

1. 3 本研究の意義

自動車用として用途の多いナイロン6において、少量の添加で、力学的特性を改善できれば、軽量、かつ耐熱性に優れた新しい複合材料ができる。これは、エンジニアリングプラスチックの、新しい複合化の概念として、産業界に与える意義は大きい。

1. 4 本研究の目的と概要

本研究では、粘土鉱物のケイ酸塩層を、ナイロン6の中へ分子状に均一分散させ、新しいナイロン6-粘土ナノ複合材料を創製することと、この材料を用いて自動車部品へ展開することを目的とする。

ここでは、ナイロン6-粘土ナノ複合材料の合成とその力学的特性をまず検討した。次に、得られた複合材料のキャラクタリゼーションとして、粘土の分散、ナイロン6の分子量と分子構造、粘土とナイロン6の界面の結合状態について調べた。また、合成方法の改良により簡便に合成する方法や、特性をさらに改善する方法についても研究した。最後に、自動車部品への応用例と他樹脂への展開についてまとめた。

以下に、2章では粘土鉱物の有機化とナイロン6モノマーでの膨潤について述べる。3章では有機化した粘土鉱物の層間でのナイロン6の合成について述べる。4章で得られた材料の特性について述べる。5章、6章では合成方法の各種改良について述べる。7章では粘土の種類の違いによる合成とその特性について述べる。8章では粘土とナイロン6の界面結合性について述べる。9章では得られた材料のナイロン6の分子構造と結晶構造について述べる。10章では工業的応用とナイロン6以外への展開について述べ、11章でまとめる。

参考文献

- 1) プラスチックス, 46, 57 (1995).
- 2) 福本修編, ポリアミド樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, p.10 (1988).
- 3) 自動車用高分子材料, シーエムシー, p.77 (1989).
- 4) フィラー研究会編, フィラーと先端複合材料, シーエムシー, 1章, 2章 (1994).
- 5) L.E.Nielsen 著, 小野木重治訳, 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, 8章 (1976).
- 6) 日本化学会編, 第4版実験化学講座 29 高分子材料, 丸善, p.468 (1993).
- 7) 高柳素夫, 高分子, 33, 615 (1984).
- 8) M. Takayanagi, T. Ogata, M. Morikawa, T. Kai, J. Macromol. Sci., Phys., B17, 591 (1980).
- 9) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" 2nd Ed. A Wiley-Interscience, chapter 1 (1977).
- 10) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" 2nd Ed. A Wiley-Interscience, chapter 11 (1977).
- 11) A. Blumstein, J. Polym. Sci., 3A, 2653 (1965).
- 12) H. Z. Friedlander, J. Polym. Sci., 2, 475 (1964).
- 13) H. G. G. Dekking, J. Appl. Polym. Sci., 11, 23 (1967).
- 14) 加藤忠蔵, 高分子, 19, 758 (1970).
- 15) D. H. Solomon, J. D. Swift, J. Appl. Polym. Sci., 11, 2567 (1967).
- 16) 安達直祐, 小泉光恵, 金丸文一, 工業材料, 25, 58 (1977).

第2章 有機化粘土鉱物のε-カプロラクタムによる膨潤挙動

2.1 緒言

粘土鉱物は、図2-1に示すように厚さ約1 nmの層状ケイ酸塩からなり、代表的なものとしてモンモリロナイト、マイカなどがあげられる¹⁾。その層間には、ケイ酸塩層の負電荷を補うために、ナトリウムなどの陽イオンが結合している。そのナトリウムのかわりに有機物をインターカレーションすれば、ケイ酸塩層間の距離をある程度制御することができる。たとえば、ナトリウム型モンモリロナイトのナトリウムを、アルキルアンモニウムイオンでイオン交換すれば、炭素数に応じて1 nmから3 nm程度まで層間距離は変化する²⁾。炭素数の大きいアルキルアンモニウムイオンでイオン交換したモンモリロナイトは、さらにトルエンなどの有機化合物を層間に取り込み膨潤することができる。層間に有機モノマーを取り込んで、そこで重合させることができれば、粘土はナノ複合材料のフィラーとして良い候補材料となると考えられる。粘土存在下で高分子の合成を行った例としては、ポリスチレン³⁾、ポリアクリル酸⁴⁾、ポリアクリルニトリル⁵⁾、エポキシ樹脂⁶⁾、ポリフェニレン⁷⁾などが報告されているが、

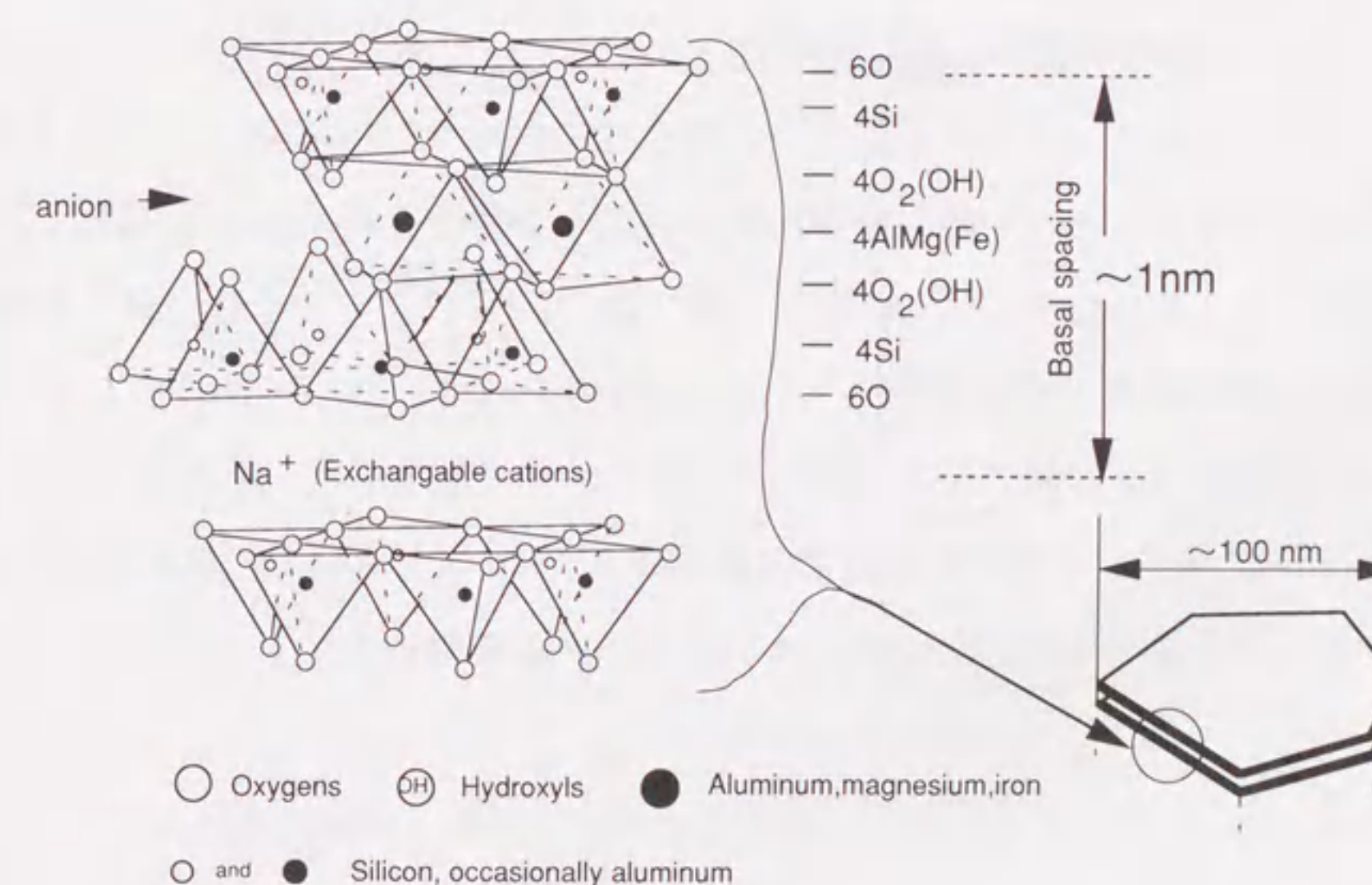


Fig.2-1 Structure of montmorillonite

いずれも層が均一に広がるまでいたっていない。我々は、粘土の層間でナイロン6の重合を行い、ケイ酸塩層がナイロン6中に均一に分散した複合材料の合成をめざした。そこで、まず粘土がナイロン6のモノマーの1つである ϵ -カプロラクタムで十分膨潤するように、ケイ酸塩層の有機化を検討した。

層間にナトリウムイオンを持つモンモリロナイトを水に分散させると、ケイ酸塩層が均一に膨潤した状態となる。そこへアルキルアミンのアンモニウム塩を添加すると、ナトリウムイオンとアルキルアンモニウムイオンが交換して、アルキルアンモニウムイオンが層間にインターカレートした粘土が生成する。粘土のケイ酸塩層は負電荷を持つため、正電荷を持つアンモニウム塩を入れれば層とイオン結合を形成する。このとき用いるアルキル鎖の長さや種類を変えることにより、生成した有機化粘土の親水性、疎水性を調整することができる。このようにして、粘土の表面修飾を容易に行うことができる⁸⁾。

我々は粘土層間でナイロン6を合成するため、粘土表面を修飾し、さらに層間にモノマーをインターカレートして重合するという、新規な複合化手法を考案した。層間でナイロン6を合成するために必要な、粘土の表面を修飾する有機物としては、次の3点を満足しなければならないと考えた。

(1)用いる有機物の片末端は粘土とイオン結合するためアンモニウムイオンであること、(2)その有機物の他の末端はナイロン6モノマーである ϵ -カプロラクタムを開環重合させるためカルボキシル基(-COOH)を持つこと、(3)用いる有機物は ϵ -カプロラクタムでケイ酸塩層が膨潤するような極性を有すること。以上のような条件を満足する化合物として ω -アミノ酸($H_2N(CH_2)_{n-1}COOH$)を選び、そのアルキル鎖の最適化を行った⁹⁾。ナイロン6のモノマーとして6-アミノカプロン酸を用いた場合は、層間で脱水重縮合を行うと、ケイ酸塩層が、ナイロン6分子3層(約1nm)に相当する分のみ限定的に膨潤する¹⁰⁾ので、本研究では重合時に無限膨潤させるためにモノマーとして ϵ -カプロラクタムを用いた。

2. 2 実験

2. 2. 1 実験に用いた材料

ナトリウム型モンモリロナイトは天然に産出するものを、水処理して精製したものをを用いた。そのイオン交換容量は粘土100g当り120mmolである。 ω -アミノ酸($H_2N(CH_2)_{n-1}COOH$)は、 $n=2$ (グリシン)、3、4、5、6、8、11、12と18のもので、市販品を精製せずにそのまま使用した。 ϵ -カプロラクタムは真空乾燥した後、実験に使用した。

2. 2. 2 有機化粘土鉱物の作製

ナトリウム型モンモリロナイトの ω -アミノ酸($H_2N(CH_2)_{n-1}COOH$)によるイオン交換手順を図2-2に示す。モンモリロナイトのイオン交換容量以上の ω -アミノ酸と塩酸を使用した。まず、100gのモンモリロナイトを、80℃の脱イオン水3lにホモミキサーを用いて均一に分散させた。一方、 ω -アミノ酸140

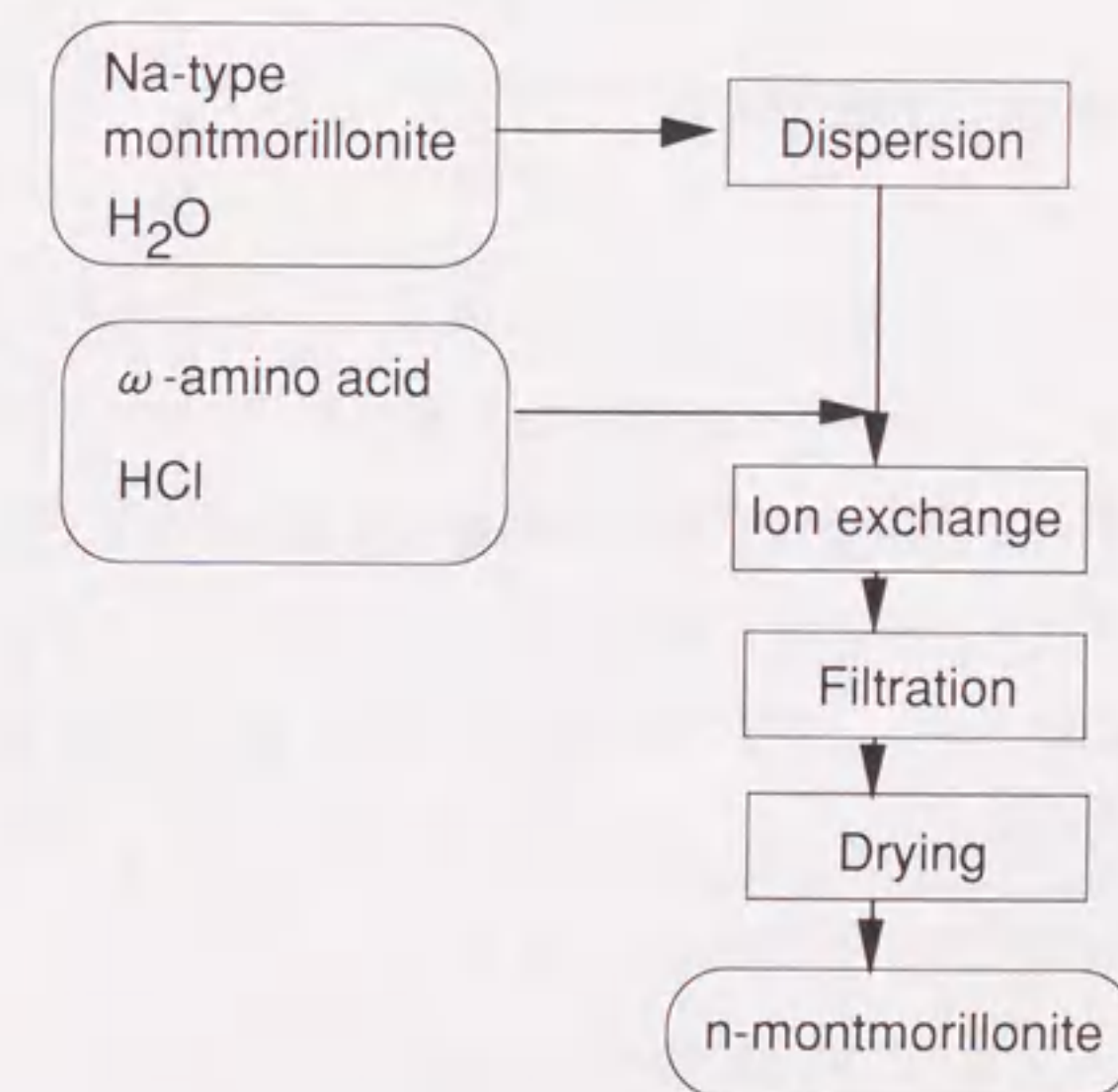


Fig.2-2 Synthesis of n-montmorillonite

mmol, 濃塩酸140mmolを0.5lの脱イオン水に加え, 80℃で溶解させた. この ω -アミノ酸の塩酸塩水溶液に, モンモリロナイトの水分散液を混合し, かはんした. 凝集物をろ過して, さらに80℃の水で2回洗浄した. その後, 凍結乾燥することにより, 白色微粉末のn-モンモリロナイト (nは ω -アミノ酸の炭素数を表す. n=2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 18) を得た.

得られたn-モンモリロナイトのX線回折測定を行い, それぞれの層間距離を求めた.

2. 2. 3 ϵ -カプロラクタムによる膨潤物の作製

n-モンモリロナイトと ϵ -カプロラクタムを重量比1:4で乳鉢でよく混合し, 五酸化リン入りの真空デシケータで12時間乾燥脱水した. 100℃の恒温槽中に試料を1時間放置し, ϵ -カプロラクタムによる膨潤物の試料を作製した. 試料を25℃と100℃でX線回折測定を行い, それぞれ, n-モンモリロナイトの層間距離を求め, ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動を調べた.

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 有機化粘土鉱物の構造

n-モンモリロナイトのX線回折スペクトルを図2-3に示す. 各スペクトルのピーク位置から, モンモリロナイトの層間距離を求めた. ω -アミノ酸の炭素数に応じてモンモリロナイトの層間距離は変化し, 図2-4に示す様に段階的に増加した. ω -アミノ酸のnが8以下の場合は, 層間距離がnによらず一定となることから, アミノ酸分子がケイ酸塩層と平行に並んで配列しており, またnが11以上では, 層間距離がnに比例して増加することから, ケイ酸塩層の平面とアミノ酸の分子軸がある傾きをもって存在するようになると思われる.

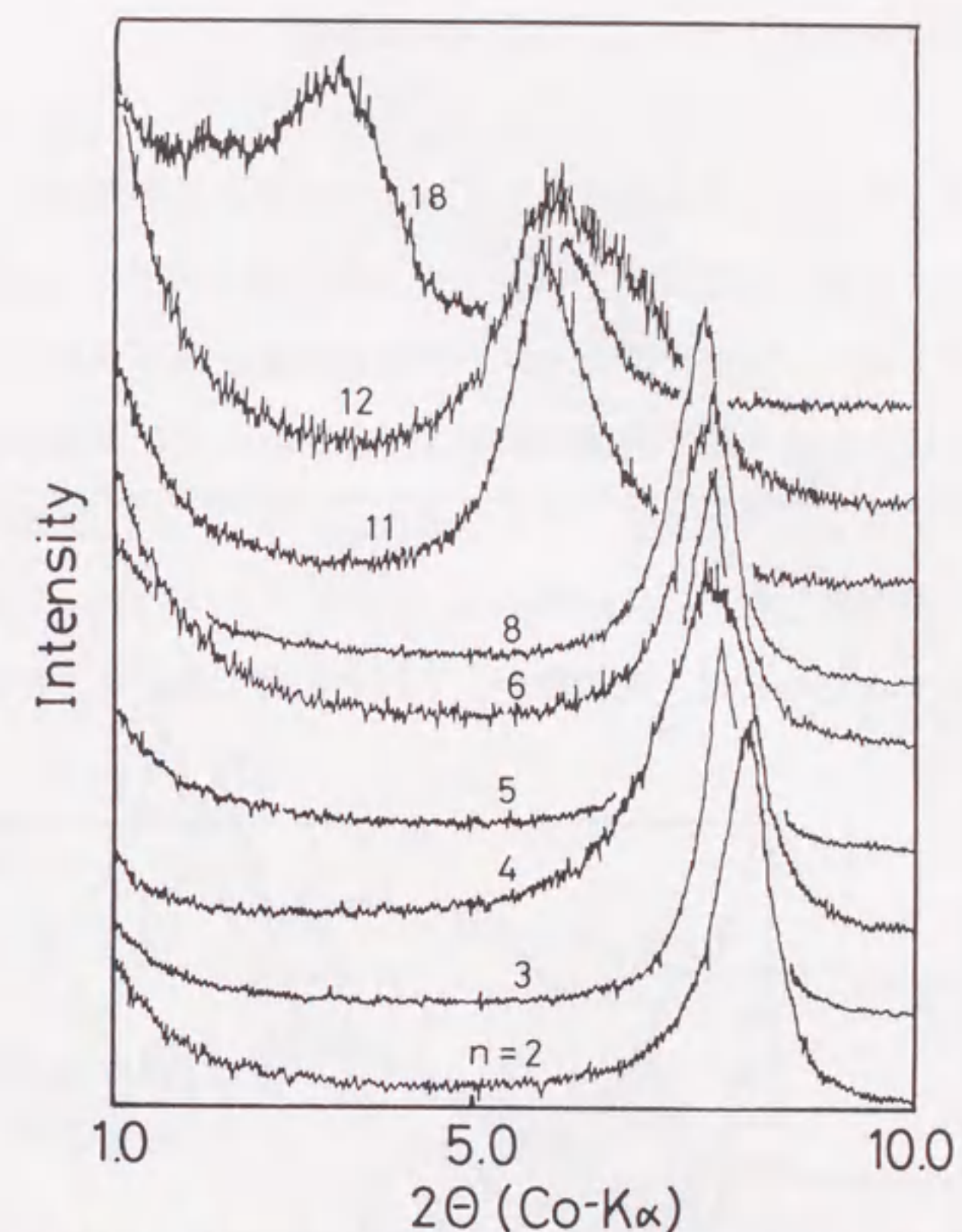


Fig.2-3 X-ray diffraction patterns of n-montmorillonite

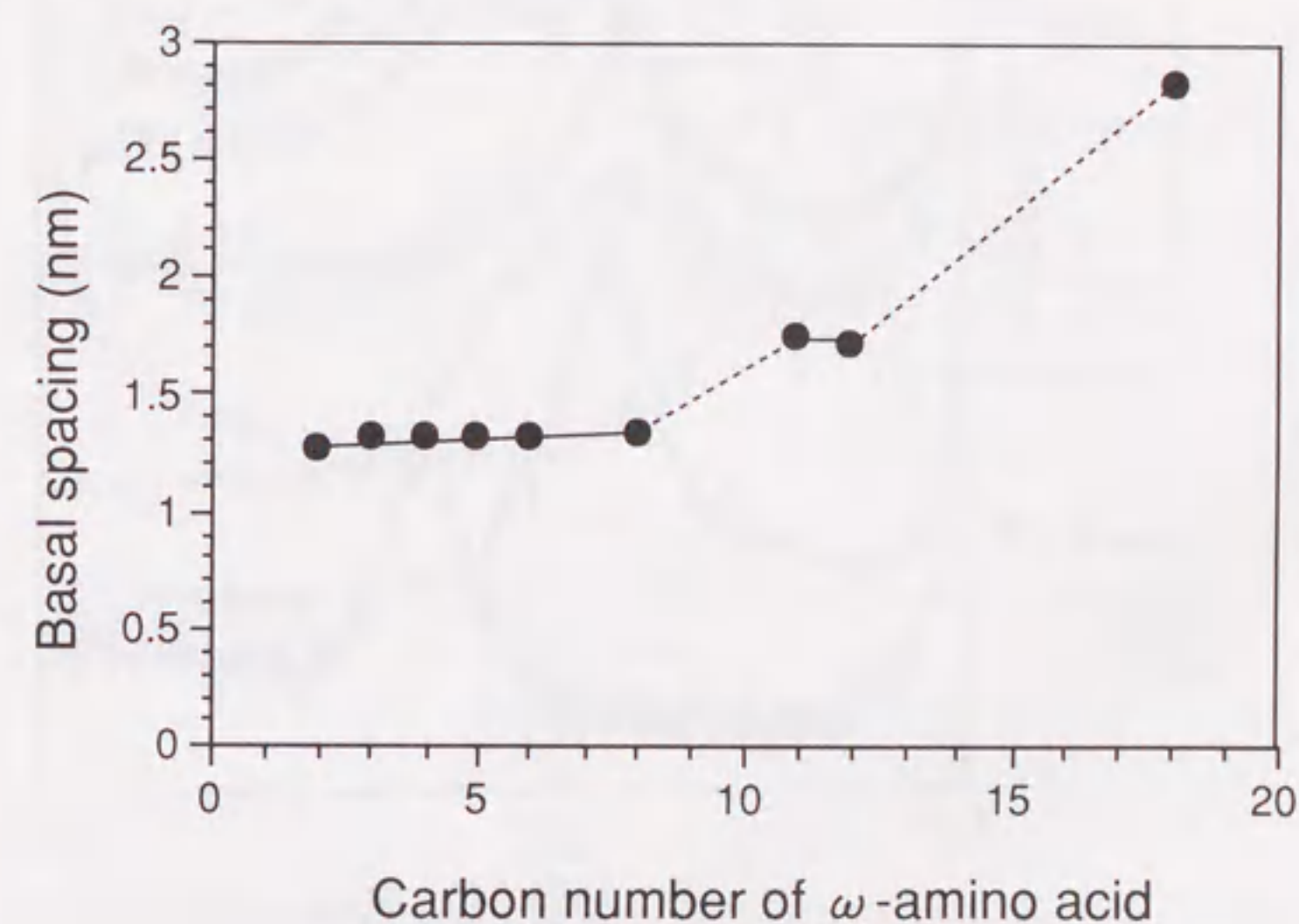


Fig.2-4 Basal spacing of n-montmorillonite

2. 3. 2 ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動

次に ϵ -カプロラクタムと有機化したモンモリロナイトを混合し、100℃に加熱した。100℃と冷却後の25℃で測定したX線回折スペクトルを図2-5に示す。また、各スペクトルのピーク位置から求めた層間距離を図2-6に示す。炭素数が11以上であれば、100℃で層間距離が3.5nm以上と大幅に増大し、ナイロン6のモノマーである ϵ -カプロラクタム（融点：70℃）が、熔融状態でさらに層間に侵入することが判明した。この結果から、 ϵ -カプロラクタムを層間に効率良くインターカレートするためには、炭素数が11以上必要であることがわかった。

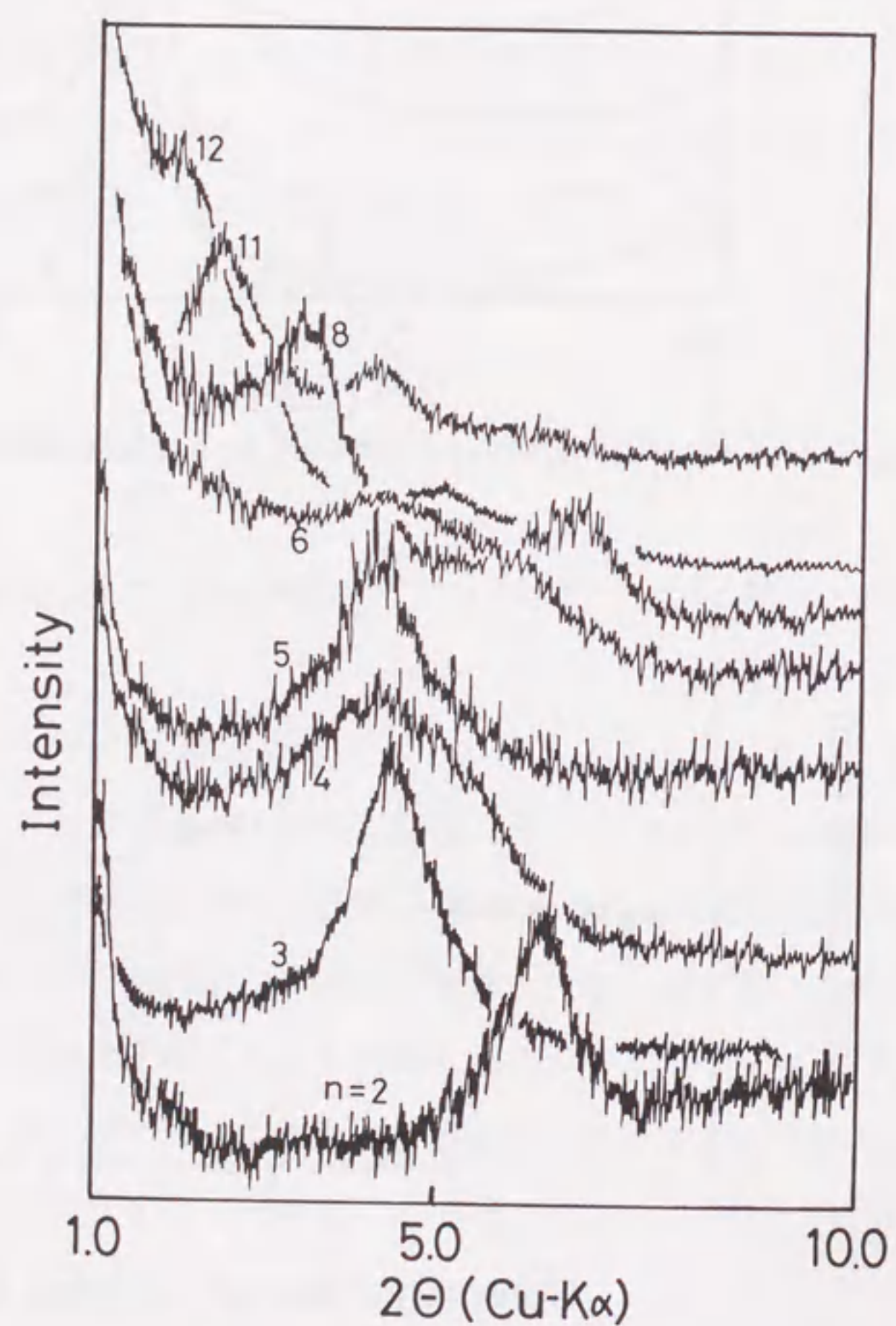


Fig.2-5 (a) X-ray diffraction patterns of the mixture of n-montmorillonite and ϵ -caprolactam at 100 °C

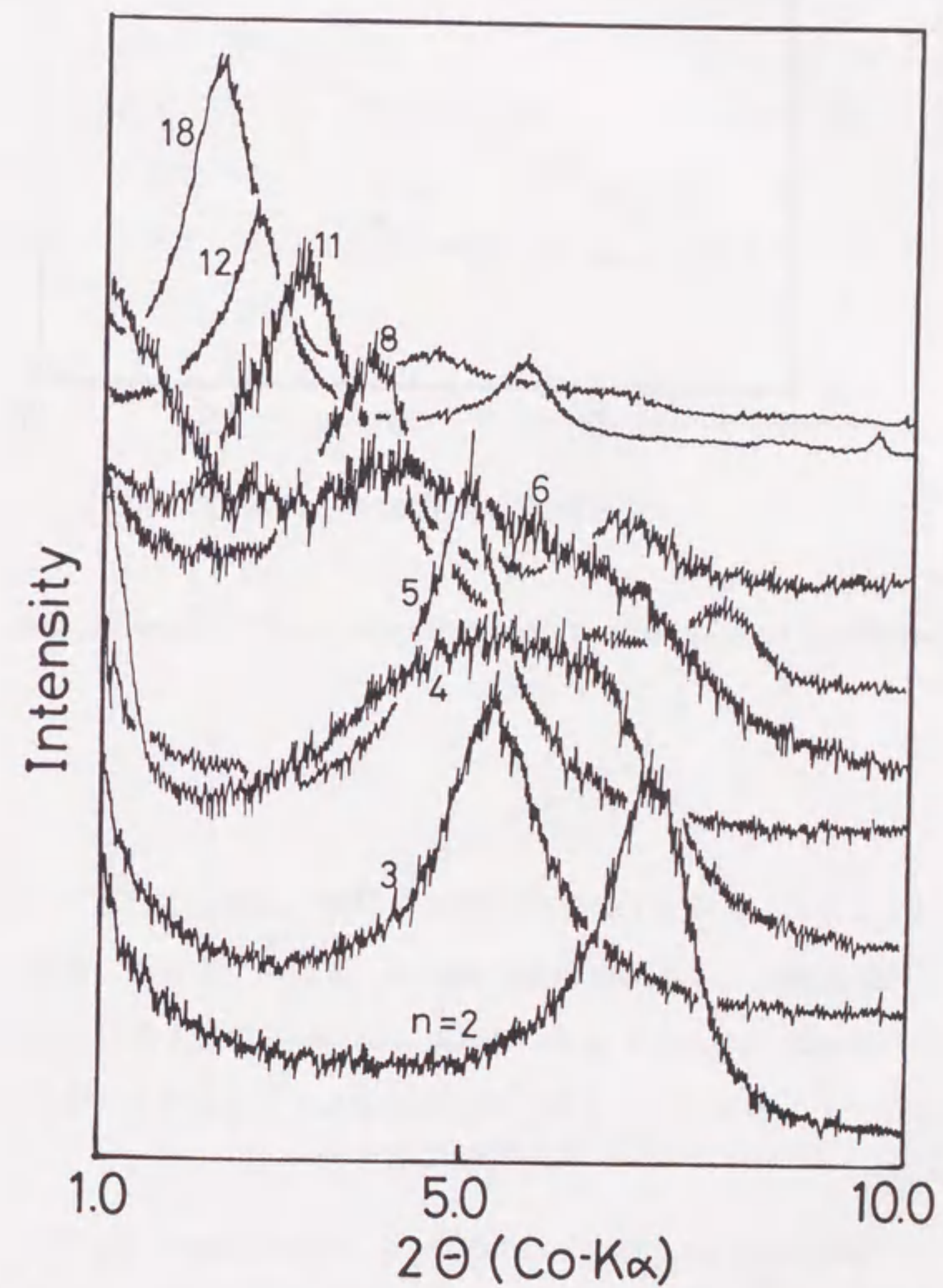


Fig.2-5 (b) X-ray diffraction patterns of the mixture of n-montmorillonite and ϵ -caprolactam at 25 °C (cooling)

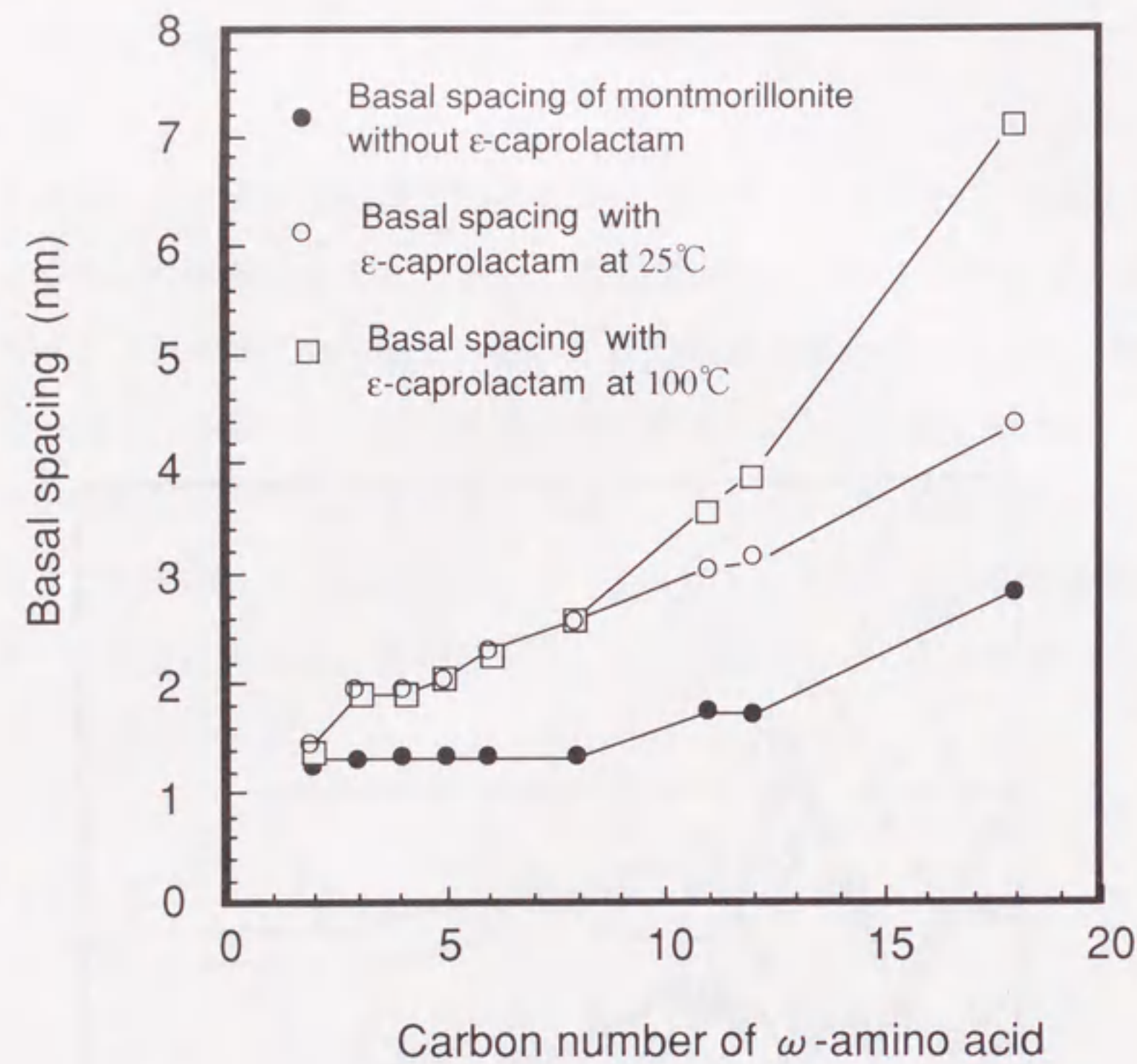


Fig. 2-6 Basal spacing of n-montmorillonite with ϵ -caprolactam

図2-6に示すように、100°Cの膨潤状態から室温へ温度を下げると、層間距離は減少した。この温度変化による層間距離の増減は、可逆的であった。層間にインターカレートされた ϵ -カプロラクタムは、温水やアルコールにより容易に抽出されるため、モンモリロナイトや ω -アミノ酸とは、反応はしていないことがわかった。

2. 3. 3 膨潤による有機化粘土鉱物の構造変化

n-モンモリロナイトの ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動を、用いた ω -アミノ酸の分子長から考察する。 ω -アミノ酸の伸びきり鎖の分子長は、CPKモデルから、炭素数nに対して図2-7の実線のようなになる。25°Cで観測された ϵ -カプロラクタムで膨潤したn-モンモリロナイトの層間距離から、モンモリロナイトのケイ酸塩層の厚さ、1 nmを引いた値を図2-7中にプロットすると、 ω -アミノ酸の伸びきり鎖の分子長にはほぼ一致した。これは、はじめにイオン交換で挿入したアミノ酸が、ケイ酸塩層に対して垂直に立って配向しているとする説明できる。n-モンモリロナイトにおける ω -アミノ酸は炭素数nが8以下ではケイ酸塩層に平行に、nが11以

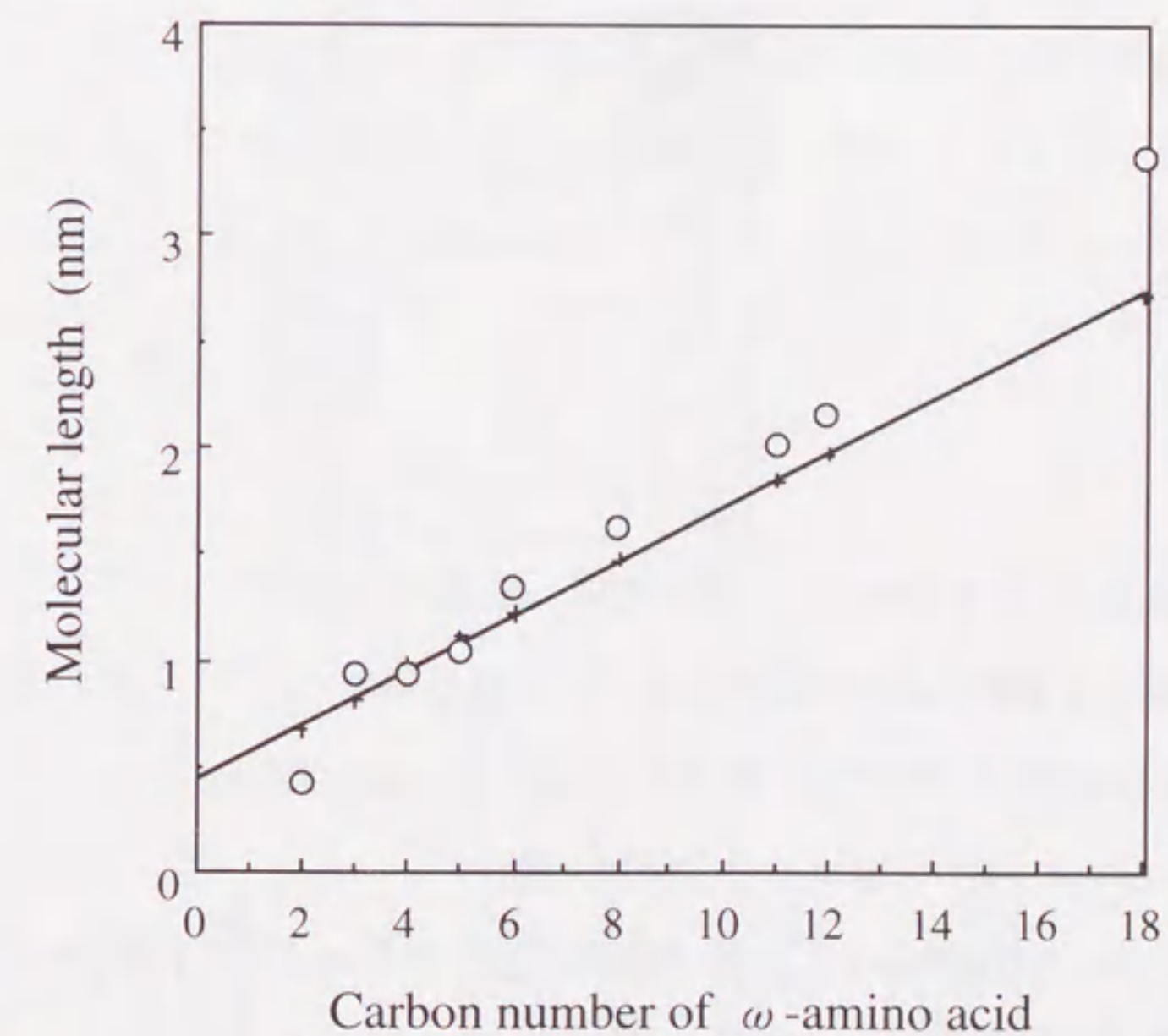


Fig. 2-7 Molecular length of ω -amino acid and observed interlayer spacing at 25°C minus 1 nm of the thickness of silicate layer (○)

上ではある角度をもって配列することを先に述べたが、 n -モンモリロナイトに ϵ -カプロラクタムを導入すると、いずれの場合も ω -アミノ酸は垂直に配列した構造をとることが明らかとなった。さらに、 n が大きいところでは層間距離はアミノ酸の分子長以上になることもわかった。この傾向は100°Cのような高温になるとさらに増長される。これらの有機化粘土の構造とその ϵ -カプロラクタムによる膨潤状態は模式的に図2-8のように表わされる。

2.4 まとめ

この章では、 ω -アミノ酸でイオン交換したモンモリロナイトの ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動を詳しく調べた。その結果、モンモリロナイトの層間へ ϵ -カプロラクタムを効率よくインターカレートするためには、 ω -アミノ酸の炭素数が、11以上必要であることがわかった。以後の実験では、12-アミノラウリン酸の塩酸塩でイオン交換したモンモリロナイトを使用して、層間でのナイロン6の重合検討を行うこととした。

参考文献

- 1) 須藤俊男著, "粘土鉱物学", 岩波書店, 第3章 (1974).
- 2) J. W. Jordan, J. Phys. and Coll. Chem., 53, 294 (1949).
- 3) H. Z. Friedlander, C. R. Frink, Polym. Lett., 22, 475 (1964).
- 4) A. Blumstein, J. Polym. Sci., A-3, 2653 (1965).
- 5) R. Blumstein, A. Blumstein, K. K. Parish, Appl. Polym. Symp., 25, 81 (1974).
- 6) 安達直佑, 小泉光恵, 金丸文一, 工業材料, 25, 58 (1977).
- 7) Y. Soma, M. Soma, I. Harada, J. Phys. Chem., 8, 3034 (1984).
- 8) 福嶋喜章, 表面, 32, 233 (1994).
- 9) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1174 (1993).
- 10) Y. Fukushima, A. Usuki, 粉体および粉末冶金, 39, 1045 (1992).

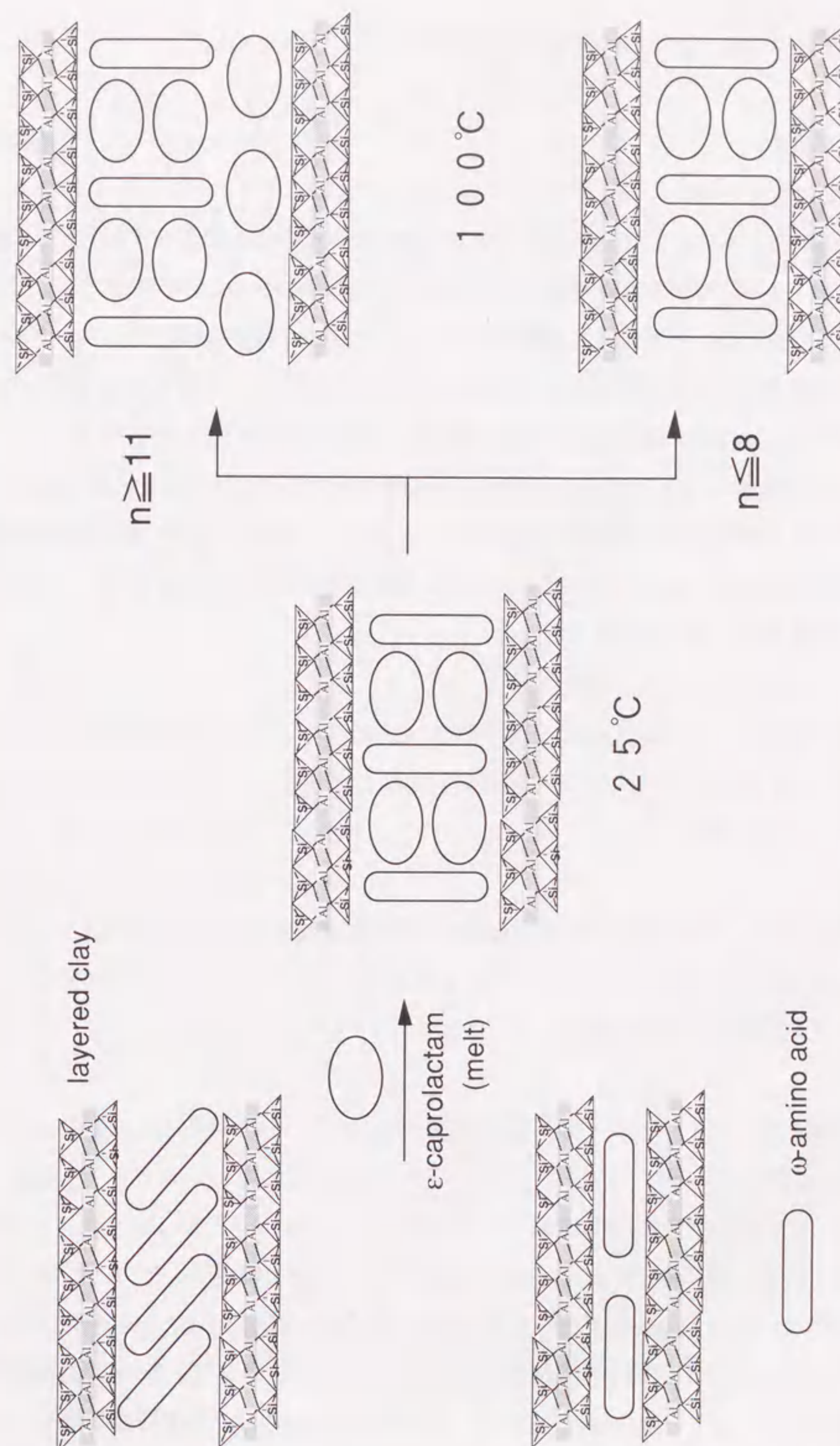


Fig. 2-8 Model of the n-montmorillonite swollen by ϵ -caprolactam

3.1 緒言

2章で述べたように、12-アミノラウリン酸のアンモニウム塩でイオン交換したモンモリロナイトが、カプロラクタムでよく膨潤することがわかった。この章では、この現象を利用して、モンモリロナイト層間でカプロラクタムを重合させ、ナイロン6の中にモンモリロナイトのケイ酸塩層が分子状に分散したハイブリッド材料を合成することを目的とする。得られた新規なナノ複合材料を、ナイロン6-粘土ハイブリッド (Nylon 6-Clay Hybrid; NCHと略す) と命名した¹⁾。重合したNCH中のケイ酸塩層の分散状態を観察することにより予想どおりのナノ複合材料が作製されているか検証した。また、ナイロン6の末端基を定量することにより、ナイロン6の分子量を求め、重合機構を考察した。

3.2 実験

3.2.1 材料

モンモリロナイトは天然に産出するものを、精製して使用した。12-アミノラウリン酸、塩酸は2章と同様に市販品をそのまま精製せずに用いた。ε-カプロラクタムは市販品を真空乾燥して実験に使用した。

3.2.2 ナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH)の合成

①12-モンモリロナイトの合成

300gのモンモリロナイトを、80℃の脱イオン水9lにホモキサーを用いて均一に分散させた。一方、154gの12-アミノラウリン酸、72gの濃塩酸を2lの脱イオン水に加え、80℃で溶解させた。この12-アミノラウリン酸の塩酸塩水溶液に、モンモリロナイトの水分散液を混合し、5分間かくはんした。凝集物をろ過して、さらに80℃の水で2回洗浄した。その後、凍結乾燥することにより、白色微粉末状の

12-モンモリロナイトを得た。収量は約300gであった。

②NCHの合成

上記のようにして作製した12-モンモリロナイトとε-カプロラクタムを乳鉢で混合した。12-モンモリロナイトの割合は、2, 5, 8, 15, 30, 50, 70wt%とした。大きさ約500mlのガラス製反応容器に、その混合物を入れ、減圧(5×10⁻²torr)にて脱水、脱酸素をした後、封管した。このものを120℃で12時間、さらに250℃で48時間加熱することによりε-カプロラクタムの重合を行った。

重合後、内容物を反応容器から取り出し、フィッツミルにて粉碎した。粉碎物を80℃の水にて水洗し、残存モノマーと低分子重合物を除去した。さらに80℃で12時間、真空乾燥し、NCHを得た。12-モンモリロナイトの仕込み量を、NCH・仕込量(wt%)で表し、NCH2, NCH5, …, NCH70と呼ぶことにする。

比較のために、ナトリウム型モンモリロナイト(有機化していないもの)とナイロン6を、2軸押出機を用いて、250℃で熔融混練した材料も作製した。この作製方法は粒子状の充填物を高分子に複合化する場合、通常良く用いられる方法である。このようにして作製した複合材料を、NCC(Nylon 6-Clay Compositeの略)と呼びNCHと比較していく。

ここで得られるNCHとNCCの概念図を図3-1に示す。

3.2.3 キャラクターゼーション

①灼残法によるモンモリロナイト量の定量

乾燥したNCHサンプルをろつぼに入れ、ガスバーナーで3時間以上加熱し、内容物が白色になっていることを確認して、正確に内容量を秤量した。一方、ナトリウム型モンモリロナイトも同様の操作を行い、灼残後の減量を求めた。ナトリウム型モンモリロナイトでは、結晶水の脱離により初期重量の93.81%へ減少するため、灼残で求めた重量%をすべてこの値で補正した。このようにして、NCH, NCCともに材料中のモンモリロナイトの含有量を求めた。

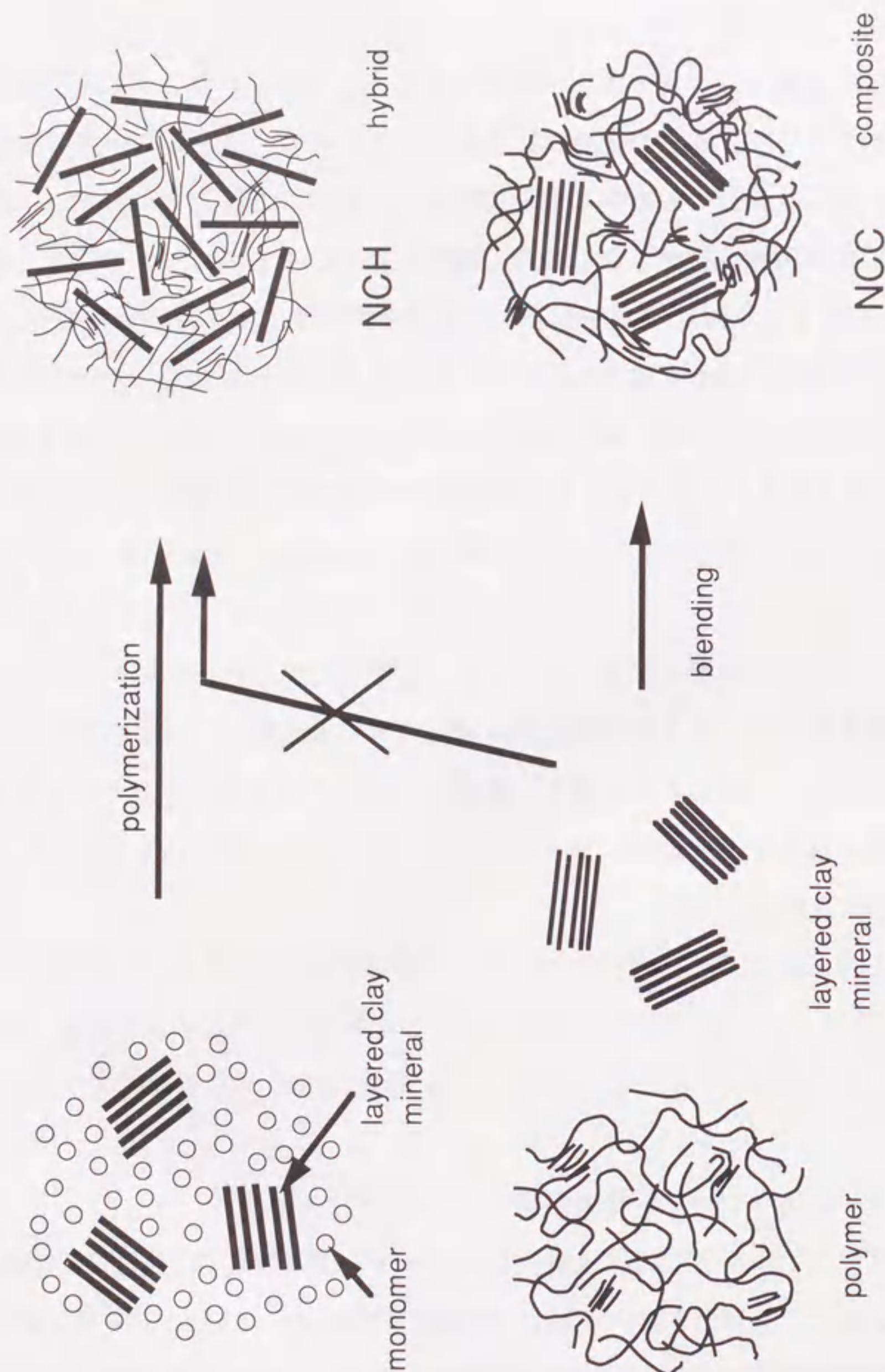


Fig. 3-1 Conceptual figure of NCH and NCC

②NCCとNCHの表面観察

ナトリウム型モンモリロナイト5wt%をナイロン6に混練したNCC5とNCH5を250℃でプレス成形し、平板のサンプルを作製し、表面を実体型光学顕微鏡で観察した。

③NCH中のケイ酸塩層のキャラクタリゼーション

NCH中のケイ酸塩層の分散状態観察を、X線回折測定(XRD)と透過電子顕微鏡(TEM)により行った。XRDの試料には、NCHの粉末状サンプルをそのまま試料とした。次に、NCHの各種粉末状サンプルをプレス成形し、平板を作製した。平板から、マイクロームで薄片を切り出してTEMの試料とした。XRDは理学電機製RAD-Bシステムを用い、X線源にはCoを用いた。粉末状のサンプルをホルダーに圧着し、反射法により測定した。TEMは日本電子製JEOL-200CXを用い、加速電圧は200kVで行った。

④NCH中のナイロン6のキャラクタリゼーション

NCH中のナイロン6の末端基の定量を行った。アミノ基(-NH₂)、カルボキシル基(-COOH)はそれぞれ定法²⁾に従い、滴定法により行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 NCH中の粘土の分散状態

得られたX線回折スペクトルを図3-2に示す。NCH70とNCH50はモンモリロナイトのd(001)面に由来する層間距離に対応したピークが明確に観察されたが、NCH30とNCH15ではそのピークは弱くなり、シオルダー状にしか見えなかった。NCH2、NCH5とNCH8はこの測定範囲では明確なピークは現れなかった。シオルダー状のスペクトルでは、変曲率が最大となる場所を、d(001)のピークとして層間距離を求めた。この結果を表3-1に示す。

プレス成形品の表面観察写真を図3-3に示す。NCHでは、表面が平滑であるのに

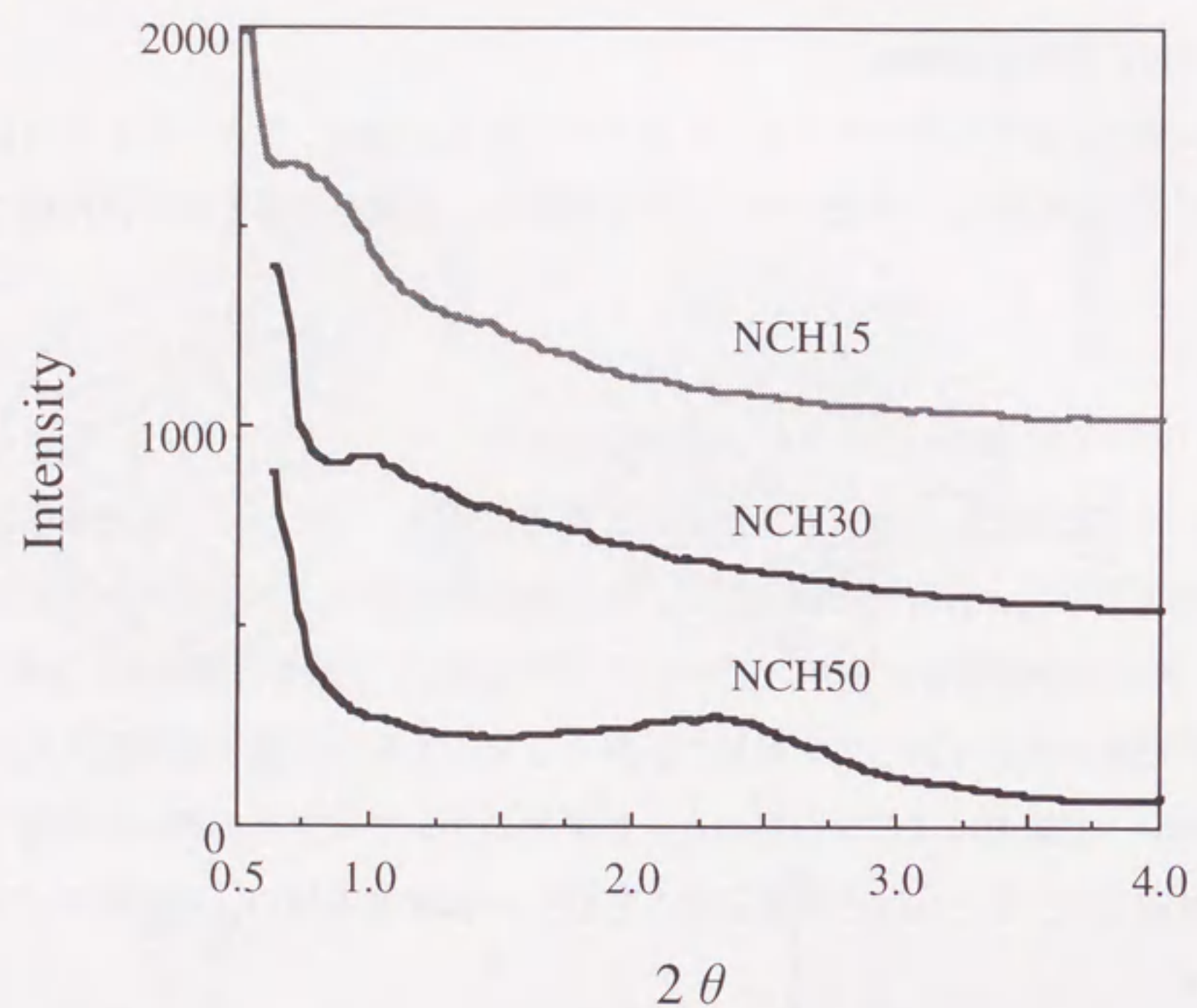


Fig. 3-2 (a) X-ray diffraction patterns of NCH15, 30 and 50

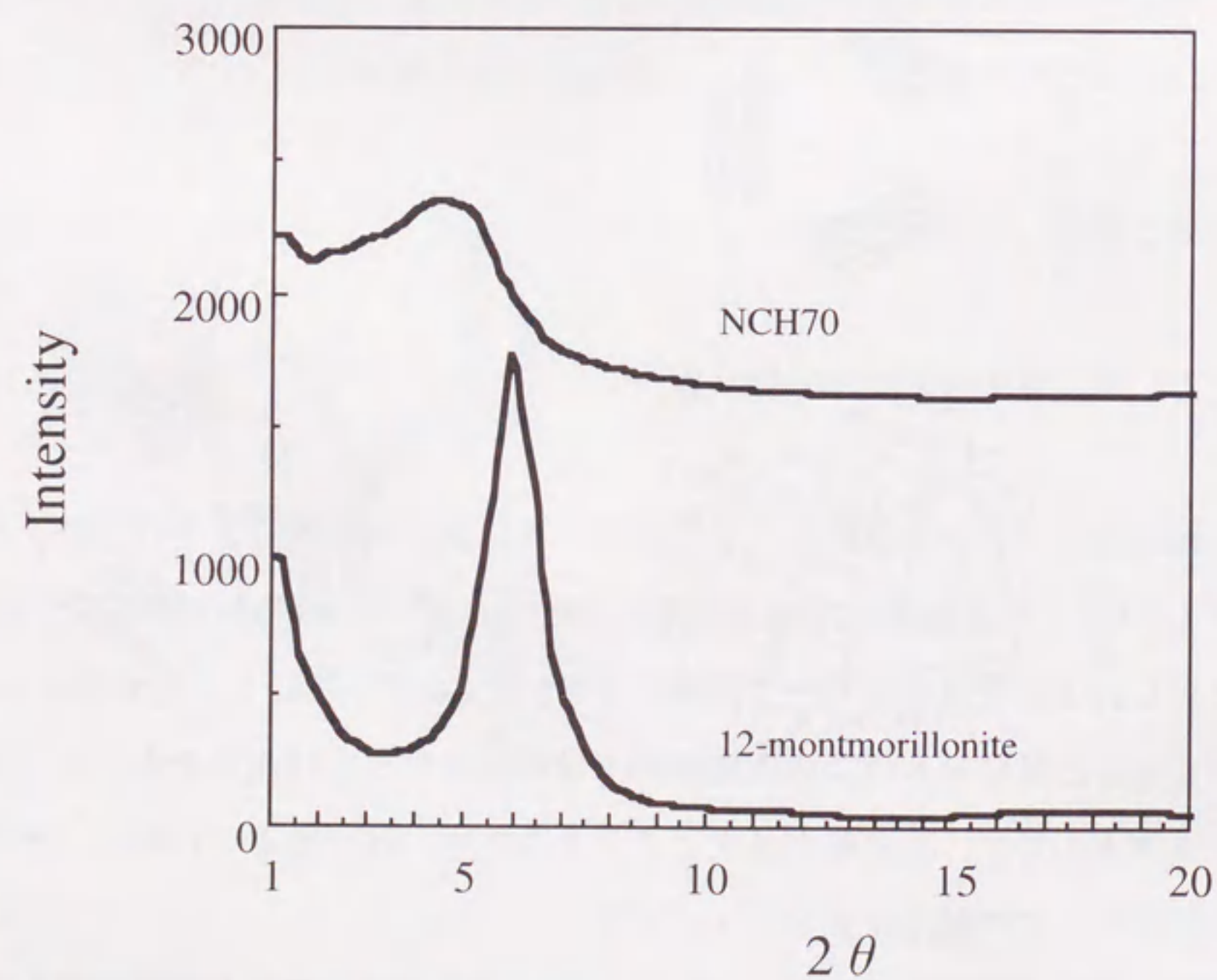


Fig. 3-2 (b) X-ray diffraction patterns of NCH70 and 12-montmorillonite

Table 3-1 Characterization results of NCH

	Content of Clay (%)	C_{NH_2} from end group analysis ($10^{-5}eq/g$)	C_{COOH}	M_n from C_{COOH} (10^3)	Basal spacing from XRD (nm)
NCH2	1.5	3.85	5.69	17.2	...
NCH5	3.9	4.86	9.49	10.0	...
NCH8	6.8	6.70	14.4	6.34	...
NCH15	13.0	8.04	22.9	3.80	12.1
NCH30	26.2	12.6	44.3	1.66	6.0
NCH50	42.8	12.1	70.6	0.810	4.4
NCH70	59.6	6.64	86.7	0.466	2.6
12-montmorillonite	78.7	—	—	(0.216) ^a	1.7
Nylon6	0	5.69	5.41	—	—

a Molecular weight of 12-aminolauric acid

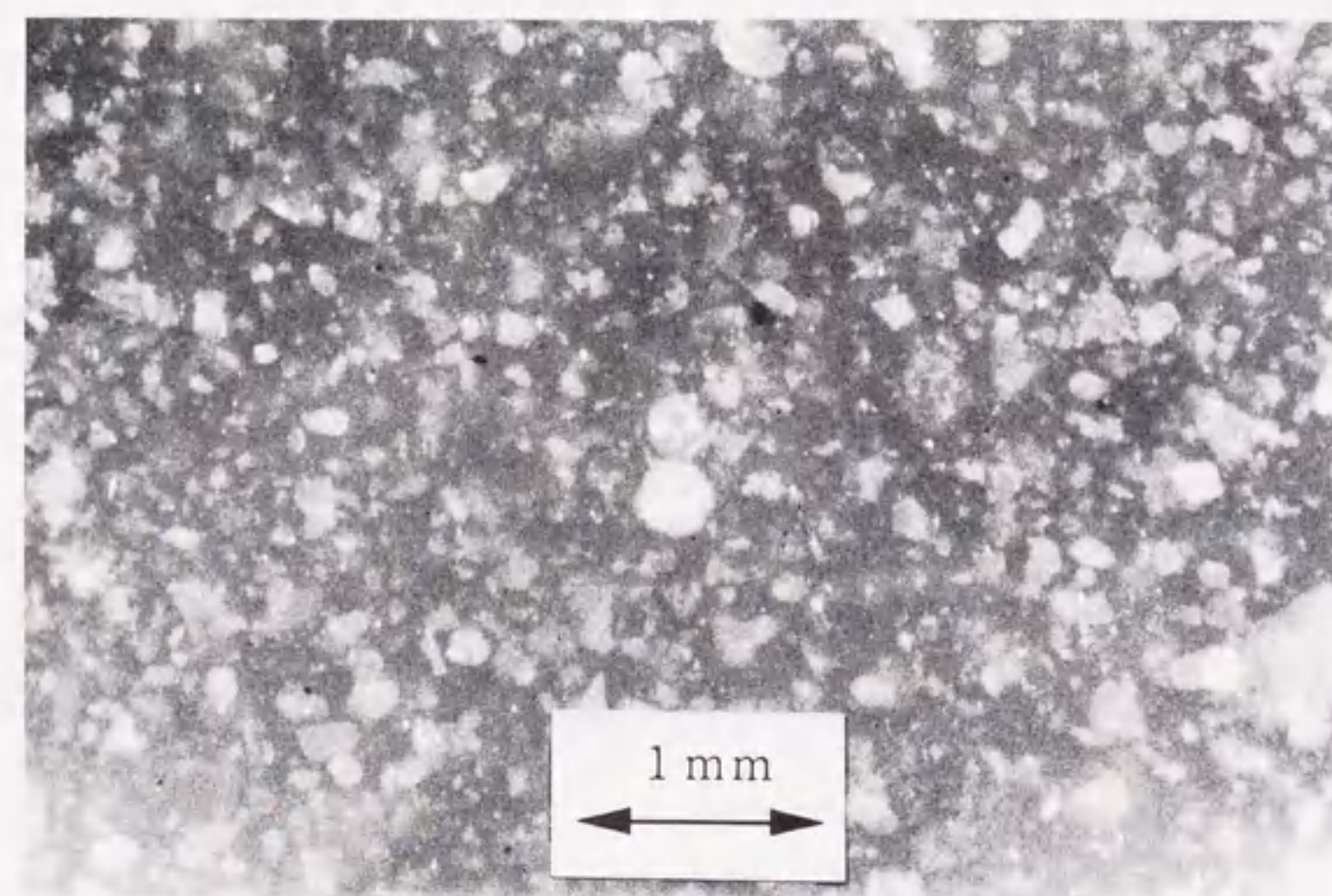
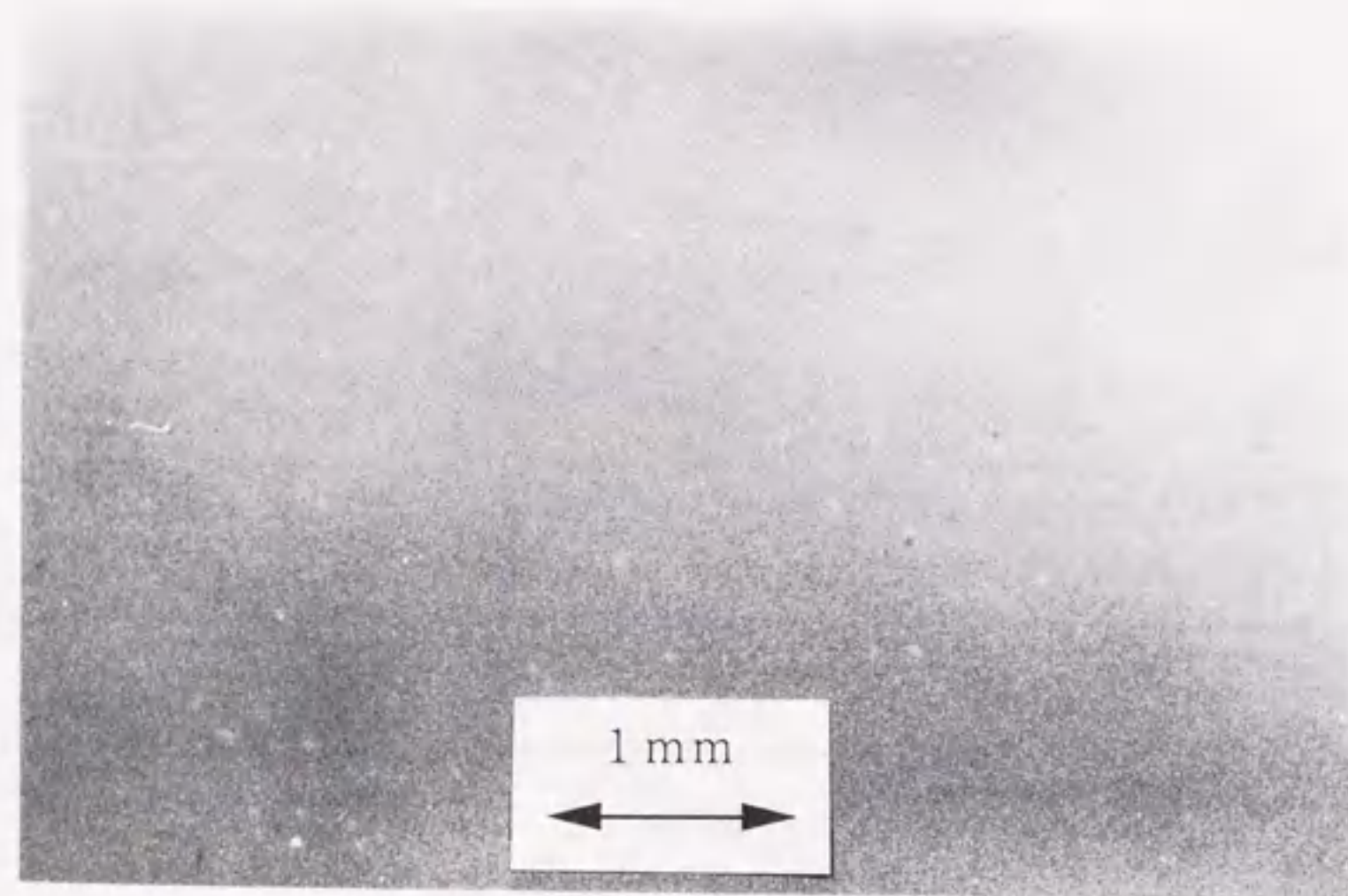


Fig. 3-3 Surface appearance of NCH and NCC
 NCH: upper
 NCC: lower

対して、NCCでは、表面にミリオードの目に見える凝集物（粘土鉱物）が多数見られた。また、成形時に、NCCでは多くの発泡が見られた。これは、ナトリウム型モンモリロナイト中に含まれる水の影響であると思われる。

そこで、さらにNCH中でのケイ酸塩層の分散状態を観察するために、高倍率でTEM観察を実施した。その結果を、図3-4に示す。ここで黒く繊維状に見えるものがケイ酸塩層の断面を示している。ナイロン6中にケイ酸塩層が、分子状に均一分散していることがわかる。NCH15、NCH30では、X線回折とTEMで求められた層間距離はほとんど一致していることがわかった。

NCH中でのケイ酸塩層の層間距離 d_s と12-モンモリロナイト量の関係は、以下のように考えられる。ナイロン6量と12-モンモリロナイト量の比を R とすると、(1)式が成り立つ。

$$R = \rho_n \cdot (d_s - t) / \rho_c \cdot t \quad \dots (1)$$

ここで、

R : ナイロン6 / 12-モンモリロナイト (g/g)

ρ_n : ナイロン6の密度 (1.14 g/cm³), ρ_c : 12-モンモリロナイトの密度 (1.9 g/cm³)³⁾, t : 12-モンモリロナイトの層間距離 (1.72 nm)

それぞれの数値を(1)式に入れ、整理すると

$$d_s = 2.87R + 1.72 \quad \dots (2)$$

が得られる。

(2)式からもとめた d_s を実測値と共に図3-5に示す。実測値は(2)式の計算値より若干下回った。この結果からケイ酸塩層はほぼ1層ごとにナイロン6中に分散していることがわかる。実験値と計算値の違いは、必ずしもすべてのナイロンが層間に存在しているのではなく、層の外にも存在していることを示している。全ナイロンに対する層間ナイロンの割合 p_i は(3)式によって求めることができる。

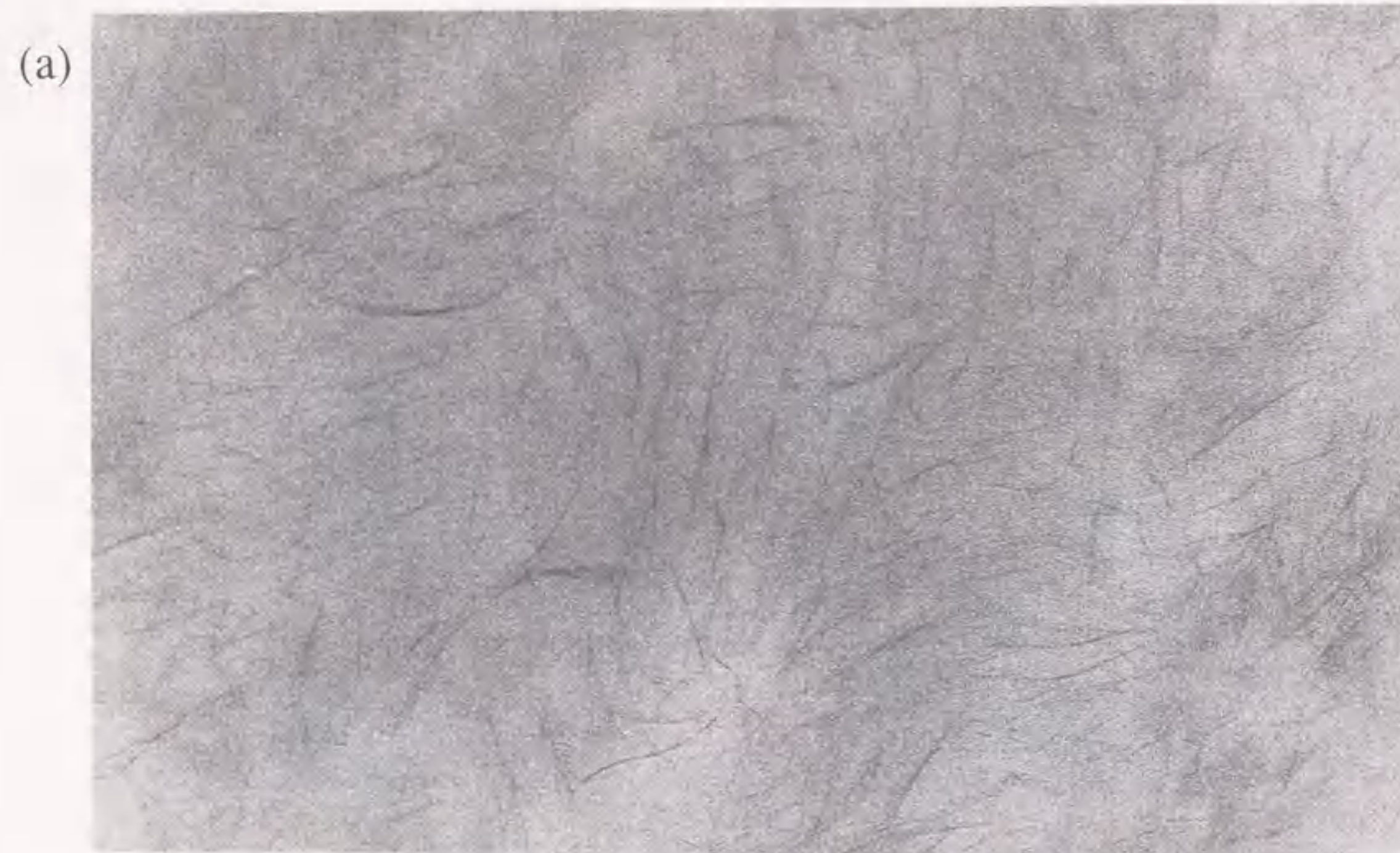
$$p_i = (d_0 - 1 / d_c - 1) \times 100 \quad \dots (3)$$

ここで

d_0 : 観察された層間距離

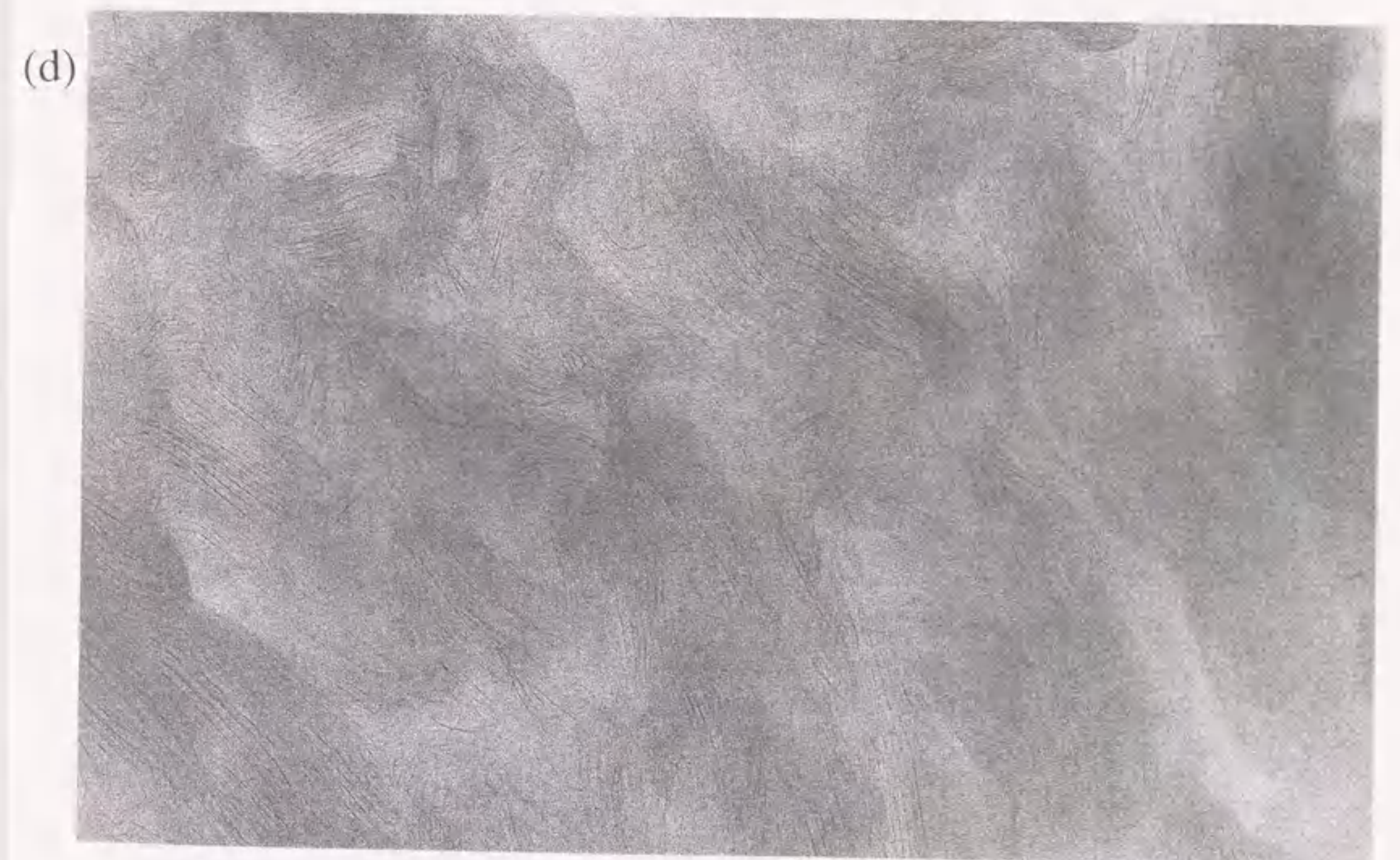
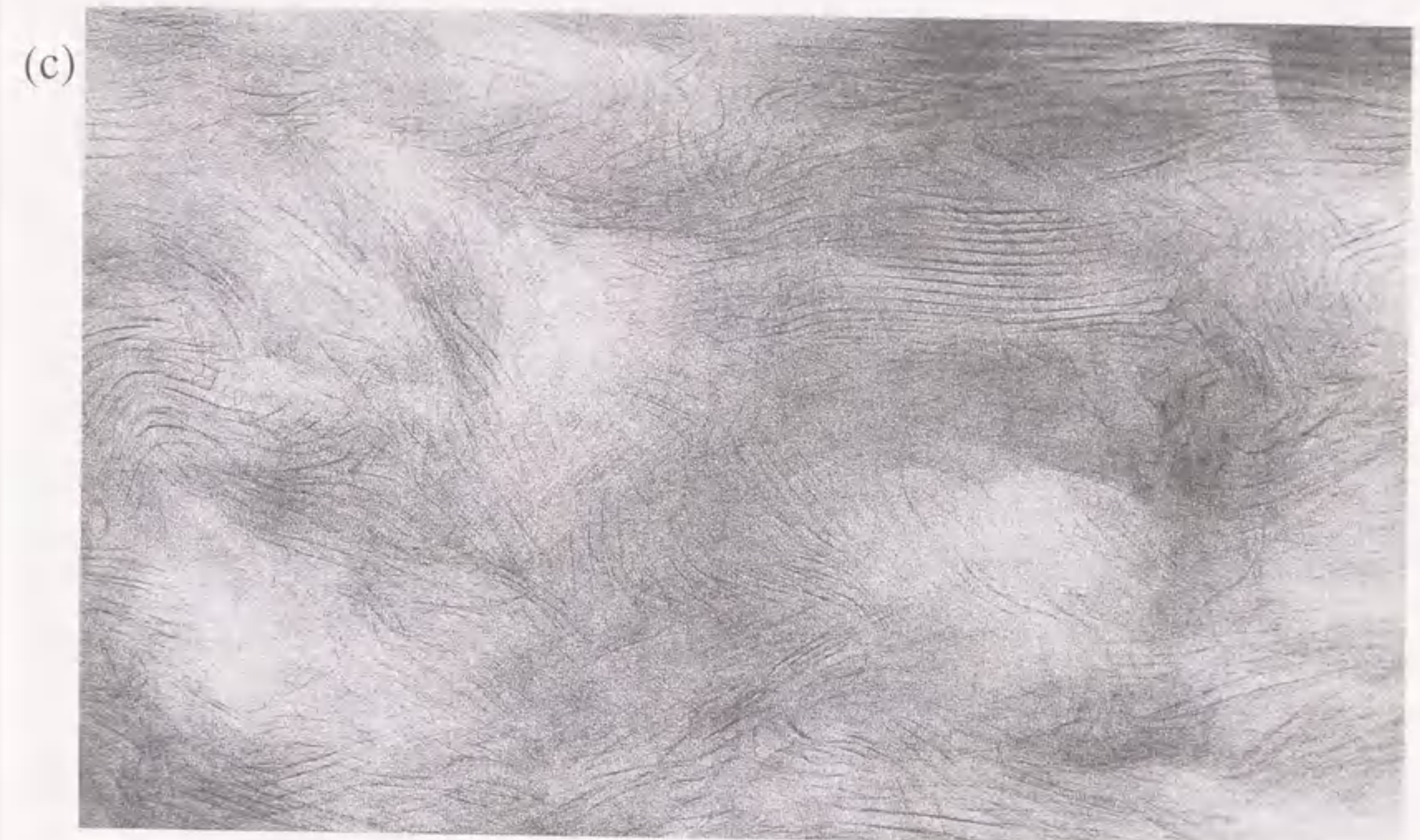
d_c : (2)式から計算によって求められた層間距離

NCH15では p_i の値は73.0%, NCH70では97.6%であり、12-モンモリロナイトの量が増大するほど、 p_i も増加した。



100nm

Fig. 3-4 Transmission electron micrographs of section of NCH : (a) 5.3 wt%
montmorillonite, (b) 11.3 wt%, (c) 18.2 wt%, and (d) 31.4 wt%.



100nm

Fig. 3-4 (continue)

この結果は、12-モンモリロナイトがε-カプロラクタムの重合を開始させ、そのほとんどのナイロンが12-モンモリロナイトの層間で重合することを示している。

3.3.2 NCH中のナイロン6の末端基

表3-1に各NCH中のモンモリロナイト量とナイロン6の末端基の定量結果をまとめた。これらをモンモリロナイト量に対してプロットした。図3-6に結果を示す。モンモリロナイト量が増えると、カルボキシル基量はほぼ直線的に増加するが、アミノ基量はあまり変化しなかった。また、各NCHにおいて、アミノ基量に対してカルボキシル基量が過剰であった。これは、ナイロン分子のN末端のアミノ基の一部がモンモリロナイトのケイ酸塩層とイオン結合をするために、アンモニウムイオンになっているためであると考えられる。

モンモリロナイト量がWm (wt%)であるNCH中のアンモニウム基量 $C_{NH_3^+}$ (mol/g)は、モンモリロナイトのカチオン交換容量(CEC: Cation

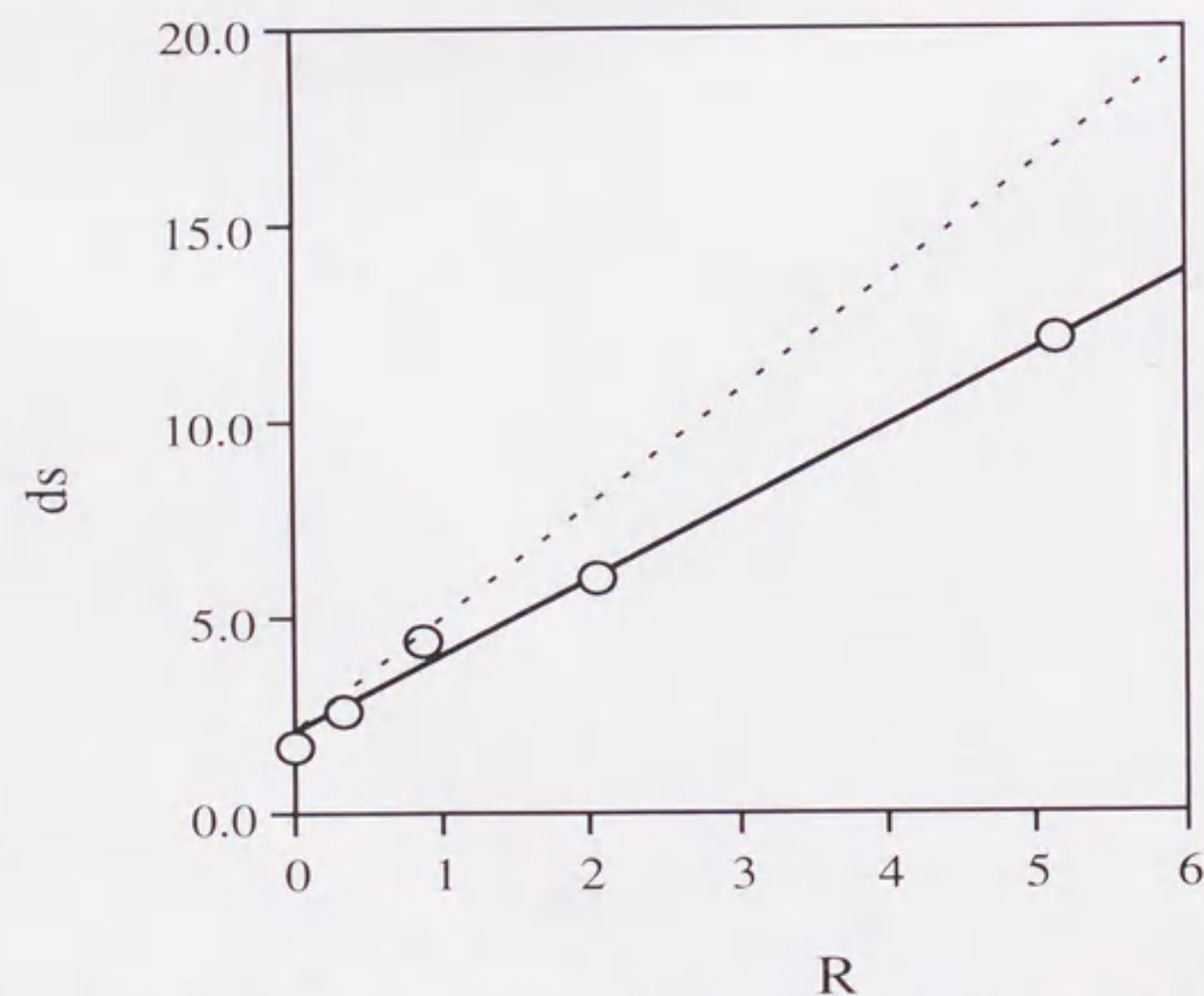


Fig.3-5 Relationship between ratio R of nylon 6 / 12-montmorillonite and basal spacings(ds)

(—):observed value, and (---):calculated value from Eq.(2)

Exchange Capacity)とアンモニウム基の等量性から、(4)式が成立する。

$$C_{NH_3^+} = Wm \times CEC / 100 \quad \dots (4)$$

ここでCECは $1.2 \times 10^{-3} \text{ eq/g}$ である。また、ナイロン6分子のN末端とC末端の等量性から、アミノ基、カルボキシル基とアンモニウム基の間には(5)式が成り立つ。

$$C_{NH_3^+} + C_{NH_2} = C_{COOH} \quad \dots (5)$$

ここで

$$C_{NH_2}: \text{アミノ基量 (mol/g)}, C_{COOH}: \text{カルボキシル基量 (mol/g)}.$$

よって、(4)式と(5)式から(6)式が得られる。

$$C_{NH_3^+} = C_{COOH} - C_{NH_2} = Wm \times 1.2 \times 10^{-5} \quad \dots (6)$$

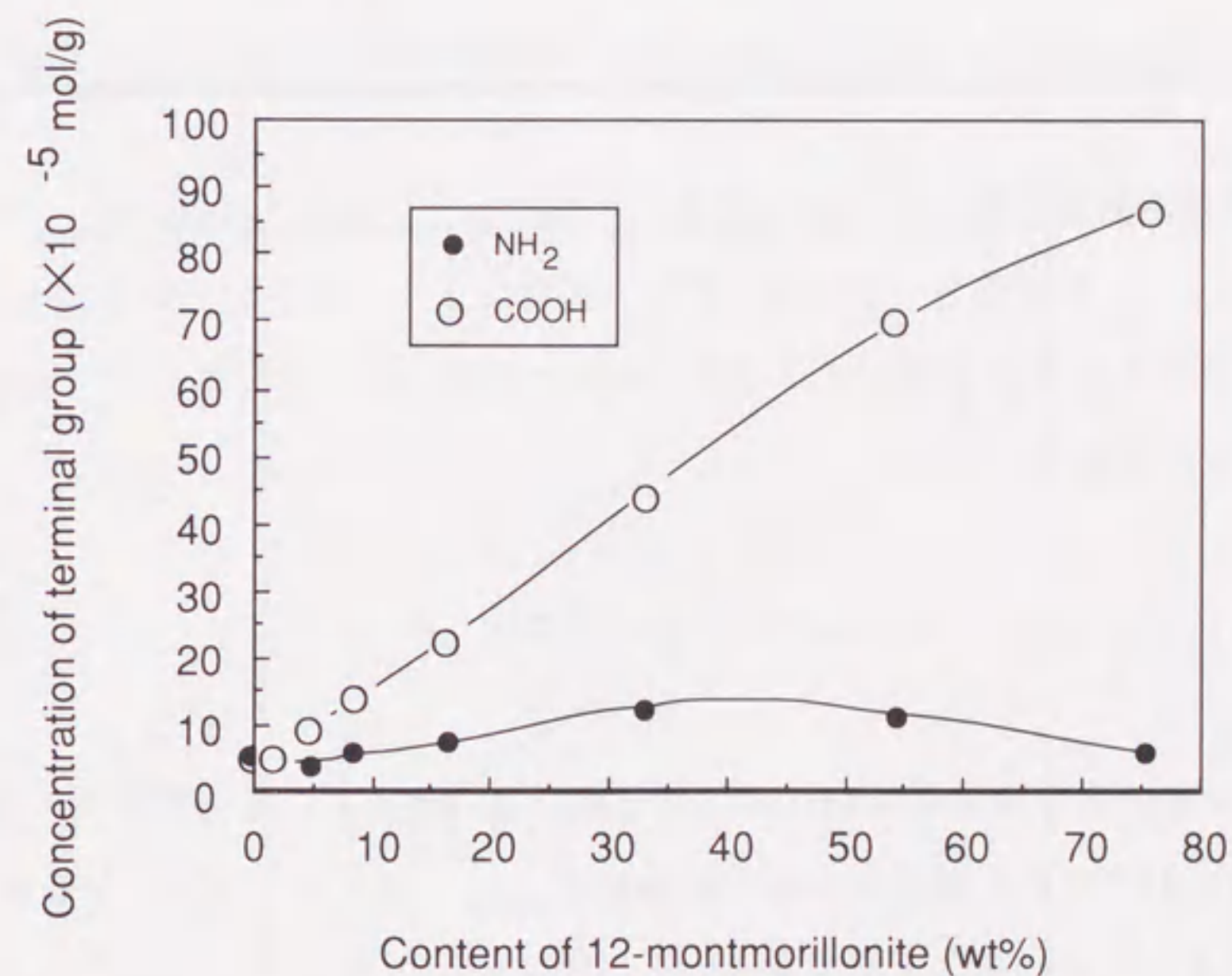


Fig. 3-6 Relationship between 12-montmorillonite content and end group concentration

Table 3-2 Calculated anion site number of montmorillonite and observed values

of ($C_{COOH} - C_{NH_2}$)		
	$C_{NH_3^+}$	$C_{COOH} - C_{NH_2}$
	(10^{-5} eq/g)	
NCH2	1.79	1.84
NCH5	4.64	4.60
NCH8	8.09	7.69
NCH15	15.5	14.9
NCH30	31.2	31.7
NCH50	50.9	58.5
NCH70	70.9	80.1

(6) 式から計算されるモンモリロナイトのアニオンサイトの数 ($C_{NH_3^+}$) と実測値 ($C_{COOH} - C_{NH_2}$) を表3-2にまとめた。両者は良い一致をしていることがわかる。これは、ナイロン6のN末端がアンモニウム基となり、モンモリロナイト層とイオン結合をしていることを示している。

3.3.3 NCH中のナイロン6の分子量

ナイロン6の数平均分子量 M_n は、1gあたりのナイロン6分子のモル数の逆数で表される。NCH中では末端カルボキシル基量 C_{COOH} とモンモリロナイト量 W_m を用いて、(7) 式のように求めることができる。

$$M_n = 1 / \{C_{COOH} [100 / (100 - W_m)]\} \quad \dots (7)$$

計算結果を表3-1中に示す。たとえばNCH5では $M_n = 10,000$ 、NCH30では $M_n = 1,660$ であった。このように、12-モンモリロナイト量が増えるほど分子量は減少した。

ここで、12-モンモリロナイト中のカルボキシル基のみが活性点となり、副反応を

伴うことなく重合反応が進行すると仮定すると、分子量 M_n は (8) 式のように表される。

$$M_n - 216 = (1 / C_m) \times (1 - f) / f \times p \quad \dots (8)$$

ここで、

C_m : 12-モンモリロナイト中のカルボキシル基量 ($9.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$),

f : 12-モンモリロナイトの仕込み分率, p : カプロラクタムの転化率 (%)

216は12-アミノラウリン酸の分子量。

ここで

$(1 - f) \cdot p / f = R$ (ナイロン6 / 12-モンモリロナイト比) であるので

(8) 式は (9) 式のように表される。

$$M_n = 1.04 \times 10^3 \times R + 216 \quad \dots (9)$$

(9) 式から求めた M_n と実測値を図3-7に示す。実測値は計算値にくらべ、傾きが小さいことがわかった。これはこの重合中に12-モンモリロナイトの末端カルボキシル

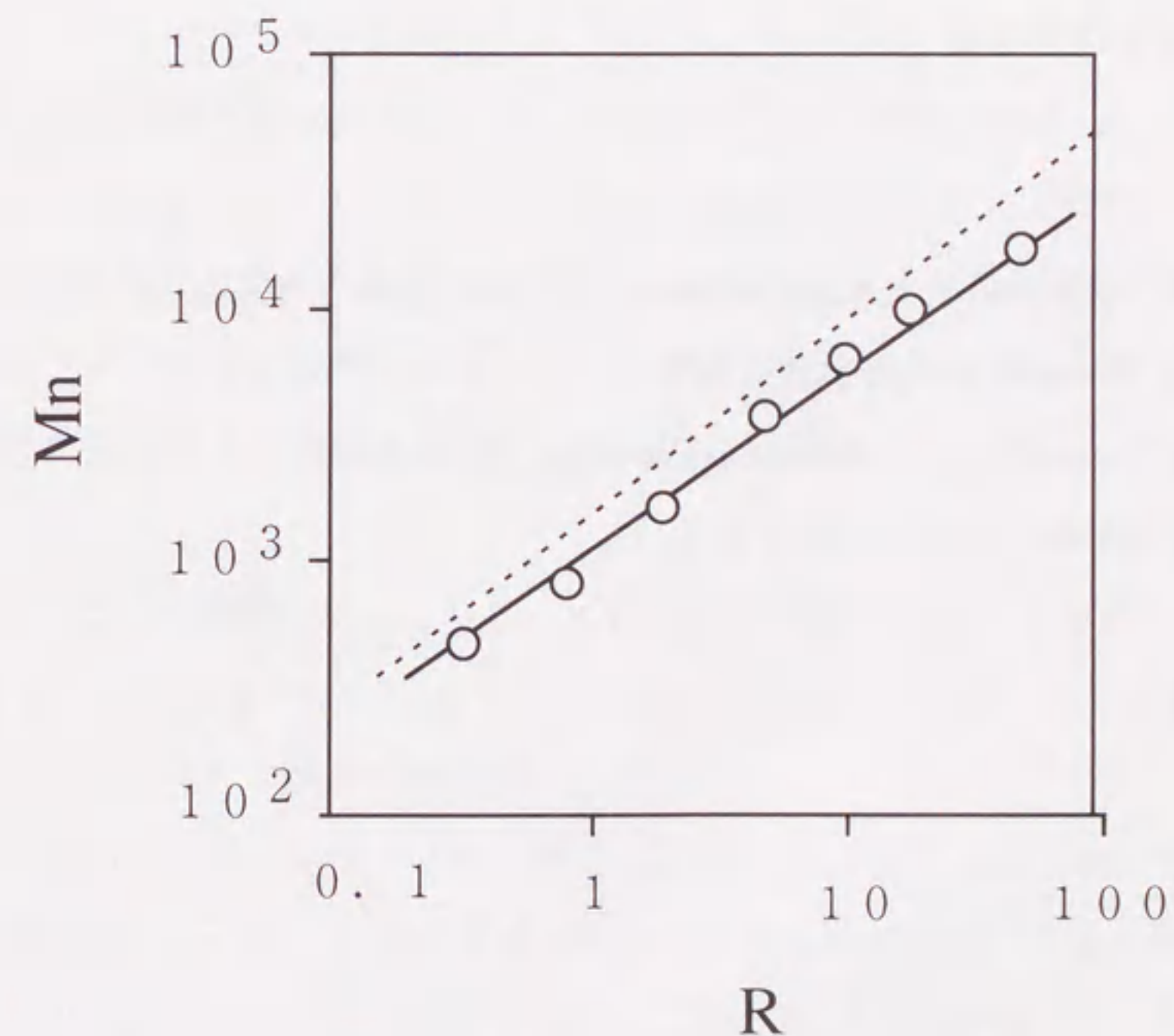


Fig. 3-7 Relationship between ratio R of nylon 6 / 12-montmorillonite and molecular weight (M_n), (—): observed value, and (---): calculated value from Eq.(9)

基の活性点以外に、他の活性点が含まれていることを意味する。図3-7のグラフの傾きの差から、他の活性点の量を推測すると $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であり、これは水の量に換算すると、12-モンモリロナイト中に約0.8 wt%の水が含まれていることに相当し、実際に系中に存在する水の実測値にはほぼ対応した。

3.4 まとめ

この章では、12-モンモリロナイトを ϵ -カプロラクタムの重合の活性点として、NCHを重合した。12-モンモリロナイトの量比が増大するほど、得られたナイロン6の分子量が小さく、またモンモリロナイトの層間距離も小さかった。また、得られたNCHのサンプルのTEM観察をすることにより、ナイロン6中にモンモリロナイトのケイ酸塩層が、分子状に1層1層はく離して分散していることが確認された。このように、層間にモノマを導入して重合させることにより、樹脂のナノオーダーでの新しい複合化の手法が提案できた。

参考文献

- 1) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 8, 1179 (1993).
- 2) M. I. Kohan, "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, p.105 (1973).
- 3) ケイ酸塩層の厚みは1 nmで比重は2.5
12-モンモリロナイトの有機層の厚みは0.72 nmで比重は1.0
全体の比重は $(2.5 \times 1.0 + 1.0 \times 0.72) / 1.72 = 1.9$ となる。

第4章 ナイロン6-粘土ハイブリッドの特性

4.1 力学的性質

4.1.1 緒言

3章において、モンモリロナイトの層間で ϵ -カプロラクタムを重合させ、ナイロン6中にモンモリロナイトのケイ酸塩層が分子状に分散したNCHの合成について述べた。この章では、得られたNCHの力学的特性について明らかにする。

ナイロンに代表されるエンジニアリングプラスチックでは、通常、射出成形により試験片を作製し、引張試験、曲げ試験、衝撃試験などを行う。NCHで、予備検討を行ったところ、12-モンモリロナイトの添加量が8 wt% (NCH8) までのサンプルは、40 tonの射出成形機で試験片の成形が可能であった。そこで、本章では、12-モンモリロナイトの添加量を2, 5, 8 wt%仕込んだNCHの重合を行った。12-モンモリロナイトが8%以上添加されたNCHについては、流動性が著しく不良のため射出成形による試験片の成形ができず、力学的特性は未測定である。

また、3章では12-モンモリロナイトを凍結乾燥して用いていた(ドライプロセス)が、ここでは水分を含んだ状態で使用する方法(ウェットプロセス)で重合を行った。ウェットプロセスは、凍結乾燥工程を省略できるので重合時間を短縮でき、工業的に大量生産可能な方法として有望と考えられる。

4.1.2 実験

① 12-モンモリロナイトの合成

300 gのモンモリロナイトを、80℃の脱イオン水9 lにホモキサーを用いて均一に分散させた。一方、154 gの12-アミノラウリン酸、72 gの濃塩酸を2 lの脱イオン水に加え、80℃で溶解させた。この12-アミノラウリン酸の塩酸塩水溶液に、モンモリロナイトの水分散液を混合し、かくはんした。凝集物をろ過して、さらに80℃の水で2回洗浄した。得られたケーキ状の含水12-モンモリロナイトの1部分

を120℃で真空乾燥し、その重量減少から含水率を求めた。約90%の水を含む12-モンモリロナイトであった。

②NCHの合成 (ウェットプロセス)

含水12-モンモリロナイトとε-カプロラクタムを、12-モンモリロナイトが全仕込量の2, 5, 8wt%になる所定の割合で混合し、重合容器へ仕込んだ。ここでは、重合反応を促進するために、ε-カプロラクタムの10mol%を6-アミノカプロン酸で置換して使用した。

12-モンモリロナイトが5wt%の組成であるNCHの具体的な重合方法を以下に示す。かくはん機付きの3lのセパラブルフラスコに、509gのε-カプロラクタム、29.7gの12-モンモリロナイト(水を約300g含む)と66gの6-アミノカプロン酸をいれ、十分窒素置換した。フラスコをオイルバスに浸せきし、250℃で6時間窒素気流下で加熱かくはんした。途中でフラスコから水が留出した。12-モンモリロナイトが2, 5, 8wt%のいずれの組成においても、かくはん機にかかるトルクの大きさにより、重合の終点を決定した。

冷却後、フラスコから塊状の重合体を取り出し、フィッツミルにて粉碎した。その後、重合体を80℃の水で3回洗浄し、未反応のモノマーやオリゴマーを除き、NCH試料を得た。12-モンモリロナイトの仕込み量により、それぞれNCH2, NCH5およびNCH8と呼ぶ。

モンモリロナイトを添加しない比較試料には、宇部興産製ナイロン6"1013B"(分子量13,000)を使用した。

③NCHの成形

日精樹脂工業(株)製40ton射出成形機PS40E2ASEを使用し、引張試験片、曲げ試験片、衝撃試験片、熱変形温度測定用試験片を作製した。シリンダー温度は250℃、金型温度は60℃で行った。

④NCHの力学的特性の測定

引張試験、曲げ試験は島津製オートグラフDSS-5000型を用い、ASTM D638M, D790Mに基づき行った。アイゾット、シャルピー衝撃試験は上島製作所製U-F衝撃試験機を

用い、ASTM D256, JIS K 7111に基づきそれぞれ実施した。熱変形温度測定は東洋精機製オートマチック熱変形試験機を用い、ASTM D648に基づき荷重 1.8×10^6 Paで行った。

4.1.3 結果と考察

NCHの力学的特性をナイロン6(1013B)と比較して表4-1に示す。NCHはナイロン6にくらべ、強度、弾性率が高いことがわかった。特に、NCH5では、23℃における引張強度はナイロン6の1.5倍、120℃の曲げ強度はナイロン6の

Table 4-1 Properties of NCH and Nylon 6

Properties		Units	NCH2	NCH5	NCH8	Nylon6
Tensile strength	23℃	/MPa	76.4	97.2	93.6	68.6
	120℃					
Elongation	23℃	/%	>100	7.30	2.5	>100
	120℃					
Tensile modulus	23℃	/GPa	1.43	1.87	2.11	1.11
	120℃					
Flexural strength	23℃	/MPa	107	143	122	89.3
	120℃					
Flexural modulus	23℃	/GPa	2.99	4.34	5.32	1.94
	120℃					
Charpy impact strength (without notch)		/kJ/m ²	102	52.5	16.8	>150
Heat distortion temperature		/℃	118	152	153	65

2倍, 120℃の曲げ弾性率はナイロン6の約4倍に向上した. 衝撃強度は, ナイロン6に比べ低下した. また, 熱変形温度は, NCH5で152℃まで上がっており, 耐熱性も向上した. 図4-1に, 熱変形温度を粘土の含有量に対してプロットした. NCH5ではほぼその値は飽和していることがわかる.

従来のガラス繊維系の複合材料では, ガラス繊維のアスペクト比が特性に大きな影響を与える. 無機フィラー系では分散粒子サイズに特性は大きく依存する. たとえば, ポリプロピレンの耐衝撃性に関するフィラー粒子サイズ(フィラー:炭酸カルシウム, タルク, ガラスビーズ, 硫酸バリウム;含有量20%)の影響では, 粒子サイズが小さくなるにつれて衝撃強度は増大する²⁾. また板状タルク充填ポリエチレンフィルム(タルク含有量40%)でも引張破断強度, 弾性率が粒子径の減少(14, 8, 5, 3 μ m)に伴い増大すると報告されている³⁾.

しかしながら, NCHでは, フィラーがナノオーダーで分散しているために, 上述の複合材料のように数10%の添加量は必要なく, わずか数%で十分な効果が得られると考えられる.

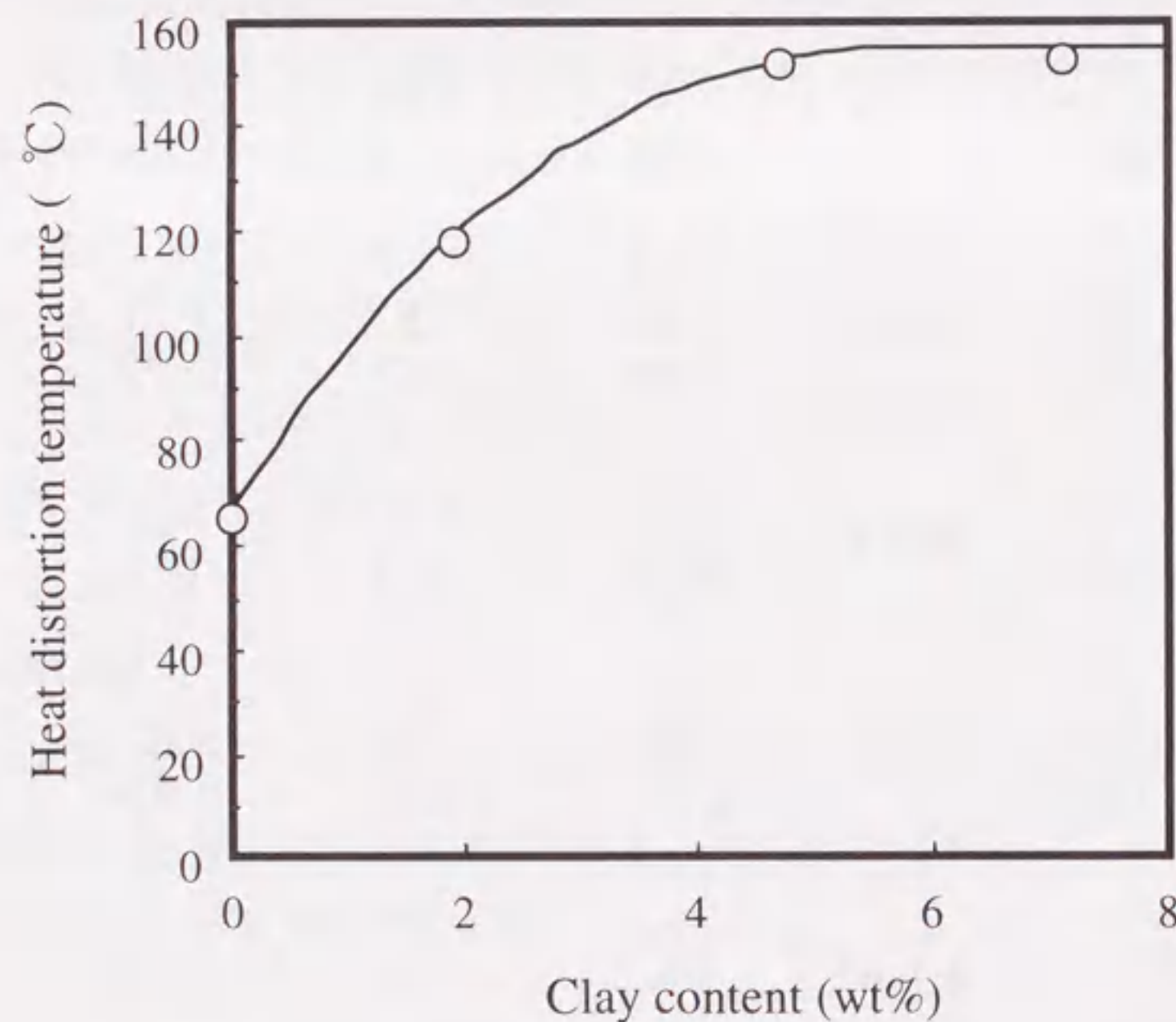


Fig.4-1 Heat distortion temperature dependence on clay content

4. 1. 4 まとめ

NCHが, ナイロン6に比べ, 同様に射出成形でき, かつ優れた力学的特性(強度, 弾性率, 熱変形温度)を持つことを明らかにした.

4. 2 ガス, 水分の透過特性

4. 2. 1 はじめに

NCHは従来のナイロン6に比べ, 強さ, 弾性率, 熱変形温度などの力学的特性に優れている.

ナイロン6フィルムはガスバリア性がよく, 食品包装用フィルムとして広く用いられている⁴⁾. ナイロン6の良好なガスバリア性は気体透過性のない結晶の存在と, ナイロン6中の水素結合が気体の拡散を抑えるためといわれている⁵⁾. NCHの場合は, モンモリロナイトのケイ酸塩層が物質の拡散を抑制し, 従来のナイロン6に比べさらにガスバリア性は向上すると考えられる. ここでは, NCHの水素透過係数, 透湿係数を測定しガスバリア性を検討した.

4. 2. 2 実験

①試料の調製

4. 1. 2と同様にしてNCHを合成した. 今回は, モンモリロナイト量は1.85 wt% (0.74 vol%)のものを合成した. 比較のナイロン6は, 宇部興産製ナイロン6; 1022Bを用いた. これらのNCH, ナイロン6を押出成形機により厚さ60 μ mのフィルムを成形し, 試料とした.

②水素透過率の測定

柳本ガス透過率測定装置Model GTR-10を用い, 25℃における水素透過測定を行った. フィルムの片面に1-2 atmの水素を接触させ, 反対面を真空にし, 低圧側の水素濃度をガスクロマトグラフの検量線法により測定した. 透過係数は透過曲線

の直線部分の傾きから求めた。

③水蒸気透過率の測定

吸湿剤（塩化カルシウム）を入れた金属製カップに試料を取り付け、ワックスで密封、固定した後、40℃、相対湿度90%の恒温恒湿装置内に放置し、定常状態における重量増加から透湿係数を求めた。

4.2.3 結果と考察

NCH（モンモリロナイト：0.74vol%）のガスバリア性を、ナイロン6と比較して表4-2に示す⁶⁾。NCHの水素透過係数、透湿係数はモンモリロナイト量がわずかに0.74vol%含有するだけでナイロン6の70%以下となり、優れたガスバリア性を示した。板状のタルク充填系のポリエチレンフィルムにおいて気体透過性が報告されている。しかし、タルク含有量の増加につれて、気体透過性が低下する傾向を示すが、タルクを40%添加しても、気体透過性は未添加の75%にしかない³⁾。このガスバ

Table 4-2 Permeability of NCH and Nylon6

Permeability	NCH*	Nylon 6
Permeability of hydrogen		
$\times 10^{-11} / \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$	1.79	2.57
Permeability of water vapor		
$\times 10^{-10} / \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$	1.78	2.83

*montmorillonite 0.74vol%

リア効果は、フィラー充填により気体の拡散経路が曲がりくねり、迂回が必要な複雑な経路の形成のため、気体の拡散性が低下すると説明されている。

ここでは、NCH中での気体の透過係数をケイ酸塩層の分散による幾何学モデルにより解析する。NCH中ではケイ酸塩層はフィルム面にほぼ平行に配向している。ニールセンによれば板状粒子が面配向した複合材料中の液体、気体の拡散係数Dは(1)式で与えられる⁷⁾。

$$D = D_0 / \{1 + (L/2d)V\} \quad \dots (1)$$

ここで、

D_0 ：マトリックス中の拡散係数、L：板状粒子の1辺の長さ、d：板状粒子の厚さ

V：粒子の体積分率

Lを100nm、dを1nm、Vを0.0074として計算すると、

$D/D_0 = 0.73$ となる。この値は水素の実験値、0.70と水の実験値、0.63とほぼ一致する。このことから、NCHのガスバリア性は、モンモリロナイトのケイ酸塩層の幾何学的な迂回効果で説明できることがわかった。

4.2.4 まとめ

NCHのフィルムは、ガスの種類に依らず、優れたガスバリア性を示した。また、その特性は、分子状に分散したケイ酸塩層により形成された拡散経路の迂回効果で説明できた。

4.3 光学特性

4.3.1 はじめに

ナイロン6は、結晶性高分子であり、通常の射出成形品の結晶化度は20-40%である⁸⁾。結晶部分は球晶を形成し、そのサイズがミクロンオーダーであるために可視光を散乱して、不透明である。しかしながら、図4-2に示すように、NCHの射出成形品は、ナイロン6と比較すると透明性が高い⁹⁾。

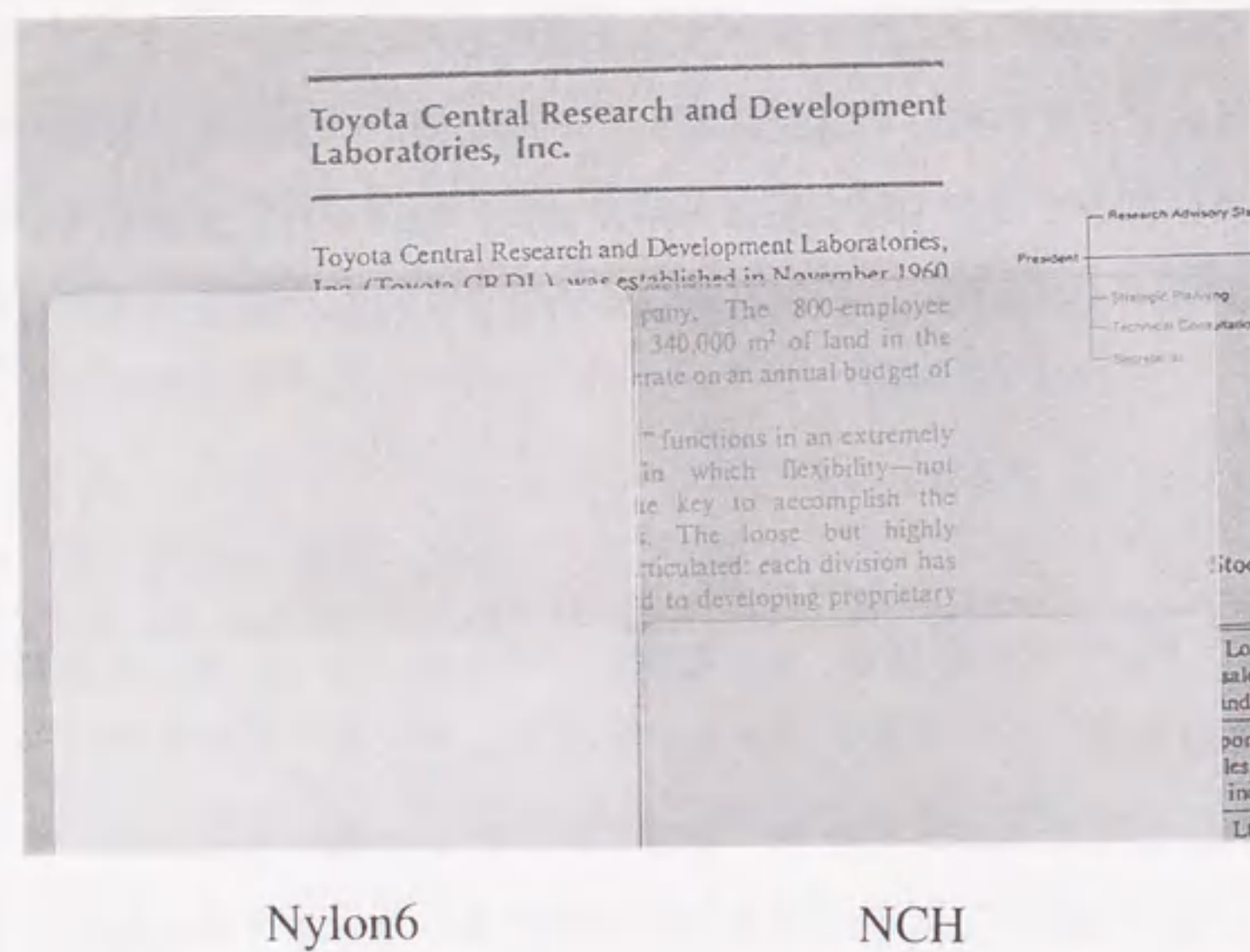


Fig. 4-2 Injection molded sample plate of NCH and Nylon6

Table 4-3 Light transmittance of NCH and Nylon6

	T r a n s m i t t a n c e	
	7 0 0 n m	1 6 8 0 n m
NCH5	4.8%	38.3%
Nylon6	<1.0%	1.5%

4. 3. 2 透過スペクトル測定

試料は4. 1. 2で作製したNCH5の引張試験片(厚さ3. 0 mm)とナイロン6(1013B)の引張試験片を使用した. 透過スペクトルは日立製自記分光光度計323型を使用し, 試料に対して垂直に光を入射し, 直進光のみの透過率を求めた.

4. 3. 3 結果と考察

表4-3に各試料の700 nmおよび1,680 nmの直進光透過率を示す.

1,680 nmは近赤外領域で最も良く透過する波長であったため, この波長を選んだ.

500 nm以下の低波長側では, ナイロン6とNCHの透過率はほとんど変化がなかったため, NCHは赤色系から近赤外の光を良く透過することがわかった.

しかしながら, NCHの結晶化度は7章で述べるようにほとんど低下していないため, この透明性の向上は, 結晶化度の低下では説明できない. 冷却過程における, NCH中のナイロン6の球晶は, NCH中ではナイロン6にくらべサイズが小さいことが観察されている¹⁰⁾. NCHが透明であることは, 可視光の散乱を起こさないためであるから, 可視光の波長サイズ以下に球晶の大きさが制御されていると思われる. これは, 4. 2でケイ酸塩層が, ガスのバリア効果を発現したように, ここではケイ酸塩層が結晶の成長を妨げるバリアになったと考えられる.

4. 3. 4 まとめ

ナイロン6を粘土とハイブリッド化することにより, 力学的特性が向上すること, ガスバリア性が向上すること, さらに透明性が向上することを説明した. ナノオーダーでフィラーを分散させたことにより, 少量の添加量で特性向上という大きな効果があった. また, 透明性の向上等, 予想できないような効果もあり, 今後さらに新しい特性や用途が開発されることが期待できる.

参考文献

- 1) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1185 (1993).
- 2) Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, J. Appl. Polym. Sci., 45, 1281 (1992).
- 3) N. S. Murthy, A. M. Kotliar, W. Sacksa, J. Appl. Polym. Sci., 31, 2569 (1986).
- 4) 福本修編, "ポリアミド樹脂ハンドブック", 日刊工業, p. 283 (1988).
- 5) 福本修編, "ポリアミド樹脂ハンドブック", 日刊工業, p. 420 (1988).
- 6) 小島, 臼杵, 川角, 岡田, 倉内, 上垣外, マテリアルライフ, 5, 13 (1993).
- 7) L. E. Nielsen, J. Macromol. Sci. (Chem.), A1, 929 (1967).
- 8) 高分子学会編, 高分子データハンドブック (応用編), 培風館, p. 186 (1986).
- 9) 臼杵, 岡田, 高分子, 43, 360 (1994).
- 10) 小形, 尾川, 井田, 柳川, 荻原, 山下, 繊維学会誌, 51, 439 (1995).

第5章 ナイロン6-粘土ハイブリッドの合成法の改良

5.1 緒言

今までは, ナトリウム型モンモリロナイトを1,2-アミノラウリン酸の塩酸塩でイオン交換し, ϵ -カプロラクタムを層間にインターカレーションした後, さらに加熱して, 層間で ϵ -カプロラクタムを開環重合させてきた¹⁾. しかしながら, 重合時間が長いために, 4章ではウェットプロセスにより, ナイロン6の重合を行った.

実際, 工業的にナイロン6を生産する場合は, さらに簡便な方法が必要と考え, 本章では, モンモリロナイトのイオン交換, ϵ -カプロラクタムのインターカレーション, ナイロン6の重合を水の存在下, ワンポットで行う方法を検討した.

すなわち, (1) モンモリロナイトの有機化の際に, 1,2-アミノラウリン酸を使用せず, ϵ -カプロラクタムでイオン交換し, NCHを重合すること (ドライプロセス, ウェットプロセス).

(2) ナトリウム型モンモリロナイト, 水, ϵ -カプロラクタムと酸を重合容器に入れ, その中でワンポットでNCHを重合すること (ウェットプロセス).

の2点を検討した.

5.2 実験

5.2.1 NCHの重合方法

(1) ϵ -カプロラクタムでイオン交換し, NCHを重合する方法・・・ドライプロセス, ウェットプロセス

原料は, 前章までに述べたものと同様のものを用いた.

①カプロラクタムによるモンモリロナイトのイオン交換

100gのモンモリロナイトを, 25℃の脱イオン水3lにホモキサーを用いて均一に分散させた. 一方, 26.9gの ϵ -カプロラクタム, 24.1gの濃塩酸を0.5lの脱イオン水に加え, 25℃で溶解させた. この ϵ -カプロラクタムの塩酸塩水溶液

に、モンモリロナイトの水分散液を混合し、かくはんした。凝集物をろ過して、さらに25℃の水で2回洗浄した。その後、凍結乾燥することにより、白色微粉末のε-カプロラクタムで有機化されたモンモリロナイトを得た。これを、CL-モンモリロナイトと略す。また、凍結乾燥前のケーキ状の含水CL-モンモリロナイトは、その1部分を120℃で真空乾燥し、その重量減少から含水率を求めた。96%の含水率であった。

②ドライプロセスNCHの合成

47.6gのCL-モンモリロナイト、814gのε-カプロラクタムと105gの6-アミノカプロン酸をフラスコ内で混合した。CL-モンモリロナイトの割合は、5wt%である。窒素でフラスコ内を置換した後、260℃で6時間、重合を行った。

重合後、内容物を反応容器から取り出し、フィッツミルにて粉碎した。粉碎物を80℃の水にて水洗をした。80℃で12時間、真空乾燥し、NCH(L-NCH; Lはカラムの略)を得た。

③ウェットプロセスNCHの合成

47.7gのCL-モンモリロナイト(1.069gの水を含む)、814gのε-カプロラクタムと105gの6-アミノカプロン酸をフラスコ内で混合した。CL-モンモリロナイトの割合は、固形分全量に対して5wt%である。窒素でフラスコ内を置換した後、260℃で6時間、重合を行った。水は重合中に、フラスコ外へ留出させた。

重合後、内容物を反応容器から取り出し、フィッツミルにて粉碎した。粉碎物を80℃の水にて水洗をした。80℃で12時間、真空乾燥し、NCH(ウェットL-NCH)を得た。

(2) ワンポットによるNCHの重合方法

38.3gのナトリウム型モンモリロナイトを、25℃の脱イオン水1lにホモミキサーを用いて均一に分散させた。その中へ、814gのε-カプロラクタムを混合した。続いて、リン酸を45.6mmol(リン酸で9.0g)、105gの6-アミノカプロン酸を添加し、よくかくはんした。かくはんしながら、窒素気流下で、260℃へ昇温した。重合容器から水を留出させ、かくはんモーターのトルクにより、260℃で6時間で反応を終了させた。

リン酸の効果を確認するために、酸を添加しないで、他の条件はまったく同様にした重合も行った。ナトリウム型モンモリロナイト添加量は、いずれも約4%になるように仕込んだ。

重合後、内容物を反応容器から取り出し、フィッツミルにて粉碎した。粉碎物を80℃の水にて水洗をした。80℃で12時間、真空乾燥し、ワンポットNCHを得た。

5.2.2 成形、評価

日精樹脂工業製射出成形機PS40E2ASEを用い、L-NCH、ウェットL-NCH、ワンポットNCH、ナイロン6(宇部興産製1013B)の各試料から、試験片を作製した。シリンダー温度は250℃、金型温度は60℃で行った。

引張試験、曲げ試験は島津製オートグラフDSS-5000型を用い、ASTM D638M, D790Mに基づき行った。アイゾット、シャルピー衝撃試験は上島製作所製U-F衝撃試験機を用い、ASTMD256, JISK7111に基づきそれぞれ実施した。熱変形温度測定は東洋精機製オートマチック熱変形試験機を用い、ASTM D648に基づき荷重 1.8×10^6 Paで行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 L-NCH、ウェットL-NCHの特性

凍結乾燥したCL-モンモリロナイトとカプロラクタムを混合し、100℃で熔融しても、モンモリロナイトが均一には分散せず、凝集部分が認められた。これは、CL-モンモリロナイトの層間距離が1.5nmであるため、モンモリロナイトが熔融したカプロラクタムにより十分に膨潤しなかったと考えられる。しかしながら、重合触媒である6-アミノカプロン酸を添加しているため、モンモリロナイト層間以外でもナイロン6の重合は進行し、L-NCHを得た。

一方、凍結乾燥を行わないウェットのCL-モンモリロナイトを使用した場合は、室温でもカプロラクタムと均一に混合でき、250℃で重合する時も、均一系で進行した。得られたウェットL-NCH中でも、モンモリロナイトのケイ酸塩層は、完全に均一分散していた。

L-NCHとウェットL-NCHの力学的特性を、12-モンモリロナイトを用いて重合したNCHの力学的性質と比較して表5-1に示す。

L-NCHは、上述したようにモンモリロナイトの凝集部分が存在するため、伸びが減少し、また引張試験における引張強さも大幅に減少した。

ウェットL-NCHは、強さ、弾性率ともに12-モンモリロナイトを用いて重合したNCHよりも向上し、かつ熱変形温度もさらに12°C上昇した²⁾。

今まで、ドライプロセスでNCHを重合する場合は、12-アミノラウリン酸により、モンモリロナイトを有機化して使用する必要があったが、ウェットプロセスであれば、カプロラクタムで有機化することによりNCHの重合ができた。これは、モンモリロナイトとカプロラクタムのみでNCHのワンポット合成が可能であることを示唆するデータである。

5.3.2 ワンポットNCHの特性

酸を添加しないワンポットNCHは、X線回折測定の結果2.36nmにモンモリロナイトの層間距離に基づくピークが観測され、完全にモンモリロナイトのケイ酸塩層が分散していないことがわかった。リン酸を添加したワンポットNCHは、X線回折測定の結果、モンモリロナイトの層間距離に基づくピークはまったく観測されず、透過電子顕微鏡観察でもケイ酸塩層が完全に分散していることを確認した。

リン酸を添加したワンポットNCHと、リン酸の無添加のNCHの力学的特性を表5-2に示す。

リン酸無添加のNCHは強さ、弾性率ともに、12-モンモリロナイトを用いて重合したNCHより大幅に低下していることがわかった。また、熱変形温度もナイロン6に比較すると向上しているものの、前述のNCHよりは低下した。

Table 5-1 Properties of wet L-NCH, L-NCH and Nylon6

Properties		Units	wet L-NCH	L-NCH	Nylon6
Tensile strength	23°C	/MPa	97.3	64.0	68.6
	120°C				
Elongation	23°C	/%	6.1	3.9	>100
	120°C				
Tensile modulus	23°C	/GPa	2.04	1.87	1.11
	120°C				
Flexural strength	23°C	/MPa	152	134	89.3
	120°C				
Flexural modulus	23°C	/GPa	4.75	4.29	1.94
	120°C				
Charpy impact strength (without notch)		/kJ/m ²	62.8	—	>150
Heat distortion temperature		/°C	164	—	65

Table 5-2 Properties of 1pot-NCH, 1pot-NCH(no acid) and Nylon6

Properties		Units	1pot-NCH	1pot-NCH (no acid)	Nylon6
Tensile strength	23°C	/MPa	97.1	76.0	68.6
	120°C		34.8	29.4	26.6
Elongation	23°C	/%	5.7	12	>100
	120°C		>100	>100	>100
Tensile modulus	23°C	/GPa	2.08	1.68	1.11
	120°C		0.65	0.38	0.19
Flexural strength	23°C	/MPa	146	116	89.3
	120°C		38.8	26.5	12.5
Flexural modulus	23°C	/GPa	4.78	3.65	1.94
	120°C		1.35	0.83	0.29
Charpy impact strength (without notch)		/kJ/m ²	51.2	43.1	>150
Heat distortion temperature		/°C	157	125	65

リン酸を添加したワンポットNCHは強さ、弾性率ともに前述のNCHとほぼ同じであることがわかった。以上のことから、工程を短縮してワンポットでNCHが合成できることがわかった³⁾。

5. 4 まとめ

本章では、従来のNCHの合成法を簡略化する目的で、ワンポット合成法を開発した。この方法により、従来の1,2-モンモリロナイトを合成する工程、乾燥する工程やカップロラクタムとの膨潤工程が省略できた。

参考文献

- 1) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 8, 1179 (1993).
- 2) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Polym. Sci., A Polym. Chem., 31, 983 (1993).
- 3) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Polym. Sci., A Polym. Chem., 31, 1755 (1993).

6.1 緒言

ナイロン6中にモンモリロナイトのケイ酸塩層が分子レベルで分散したナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH: Nylon 6-Clay Hybrid)の合成法とその優れた特性を示した。これは、ケイ酸塩層が1層1層、全く均一に分散していることと、ケイ酸塩層とナイロン分子がイオンの相互作用で結合していることに因ると考えられる。ナイロン6分子の片末端がアンモニウムイオンになって存在しているものが多いため、NCH中では末端アミノ基に比べてカルボキシル基の濃度が高くなっており、末端基のバランスが崩れている。末端基の調整のためにジアミンを添加してNCHを合成した結果、ナイロン6中で、モンモリロナイトのケイ酸塩単位層どうしの結合が生成し、ケイ酸塩層の分散状態を制御できることがわかった。また、これらの力学的特性も大幅に向上させることができた。これをジアミン変性NCHと命名した¹⁾。本章ではその合成法と力学的特性について報告する。

6.2 実験

6.2.1 ジアミン変性NCHの合成方法

ナトリウム型モンモリロナイトを12-アミノラウリン酸の塩酸塩水溶液と混合することにより、12-アミノラウリン酸のアンモニウムイオンで有機化した粘土を得た。この有機化粘土を12-モンモリロナイトと略す。47.6gの12-モンモリロナイトを、814gのカプロラクタム、反応の促進剤として105gの6-アミノカプロン酸を仕込み、窒素気流下、100℃で2時間かくはんした。均一に混合した後、260℃に昇温し、その昇温過程でヘキサメチレンジアミン(HMDA)を反応容器内へ添加した。添加量は12-モンモリロナイト中の12-アミノラウリン酸のカルボキシル基に対して1/4, 1/2, 1当量とし²⁾、それぞれの生成物をNCH-1/4h, NCH-1/2h, NCH-1hと呼ぶ。かくはんモータにかかるトルク値が、すべてジアミン未添加と同じになる時点で反応を停止させた。重合はいずれも約5時間で終了した。得

られた重合物を粉碎、80℃の水で水洗後、真空乾燥してジアミン変性NCHを得た。

6.2.2 成形

日精樹脂工業製射出成形機PS40E2ASE、及びFS75型を用い、ナイロン6(宇部興産製1013B)、NCHおよびジアミン変性NCHを成形した。シリンダー温度は250℃、金型温度は60℃に設定した。

6.2.3 特性評価

引張試験、曲げ試験は島津製オートグラフDSS-5000型を用い、ASTM D638M, D790Mに基づき行った。アイゾット、シャルピー衝撃試験は上島製作所製U-F衝撃試験機を用い、ASTMD256, JISK7111に基づきそれぞれ実施した。熱変形温度測定は東洋精機製オートマチック熱変形試験機を用い、ASTMD648に基づき荷重 1.8×10^6 Paで行った。

6.2.4 キャラクターゼーション

ナイロン6の分子量はGPC(Gel Permeation Chromatography)により測定した。装置はWATERS製150-C ALC/GPCを用いた。ナイロン6を無水トリフロロ酢酸でトリフロロアセチル化し、テトラヒドロフランに溶解して行った³⁾。また、モンモリロナイトのケイ酸塩層の分散状態は透過電子顕微鏡(TEM)により確認した。TEM測定には日本電子製JEOL-200CXを用い、射出成形物の断面を観察した。

6.3 結果

6.3.1 ジアミン変性NCHの分子量

図6-1にNCHとジアミン変性NCHの代表的なGPC曲線を示す。また、このGPC曲線から求めたMnとMwを表6-1にまとめる。ナイロン6, NCHとNCH-1hでは分子量および分子量分布に大きな差異は認められなかった。

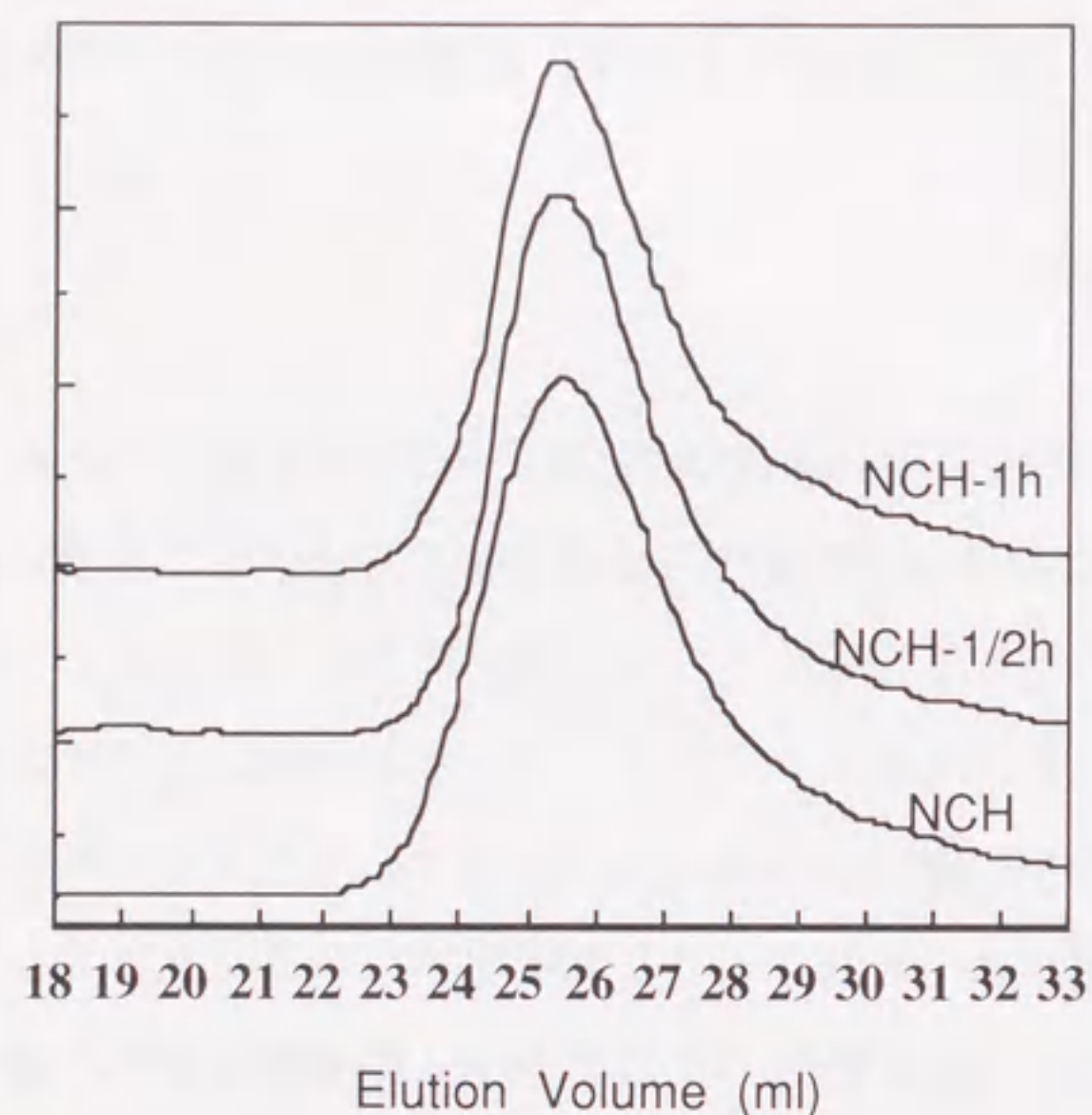


Fig.6-1 GPC profile of NCH and diamine-modified NCH

Table 6-1 Molecular weights of diamine-modified NCH

	NCH	NCH-1/4h	NCH-1/2h	NCH-1h	Nylon6
Mn	6260	4790	9840	7990	8400
Mw	40900	32900	46500	43500	67000

6. 3. 2 ジアミン変性NCHの物性

表6-2にナイロン6, NCH, ジアミン変性NCHの各物性をまとめた。引張試験, 曲げ試験の結果を比較すると引張および曲げ強さ, 弾性率はジアミンの添加量の増大と共にやや減少していることがわかる。図6-2に23℃の曲げ弾性率とジアミン添加量の関係を示す。

また, 顕著な物性の変化としては伸びの向上が挙げられる。そのため衝撃強さが大幅に改良されている。図6-3にシャルピー衝撃強さ(ノッチ無し)とジアミン添加量の関係を示す。ジアミンの添加量と共に顕著に向上していることがわかる。

Table 6-2 Properties of diamine-modified NCH

Properties	Units	NCH	NCH-1/4h	NCH-1/2h	NCH-1h	Nylon6
Tensile strength	23°C	97.2	104	93.6	89.9	68.6
	120°C	32.3	33.0	31.4	31.4	26.6
Elongation	23°C	7.30	9.10	78.8	>100	>100
Tensile modulus	23°C	1.87	1.90	1.80	1.65	1.11
	120°C	0.61	0.57	0.46	0.56	0.19
Flexural strength	23°C	143	147	134	125	89.3
	120°C	32.7	30.9	30.3	27.9	12.5
Flexural modulus	23°C	4.34	4.20	3.96	3.55	1.94
	120°C	1.16	1.37	1.09	0.95	0.29
Charpy impact strength (without notch)	/kJ/m ²	52.5	77.7	87.1	100	>150
Heat distortion temperature	/°C	152	149	143	142	65

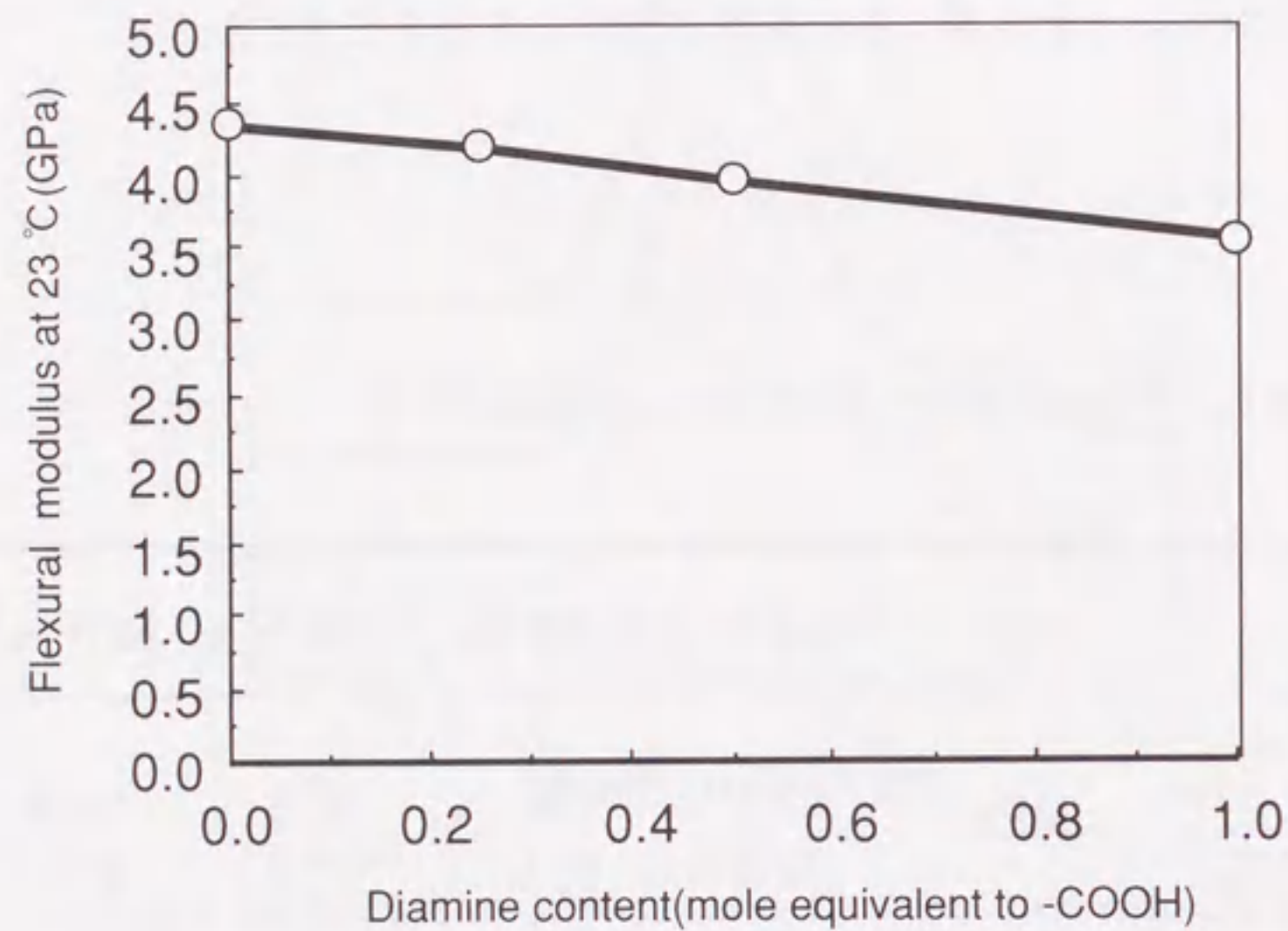


Fig. 6-2 Flexural modulus dependence on the diamine content

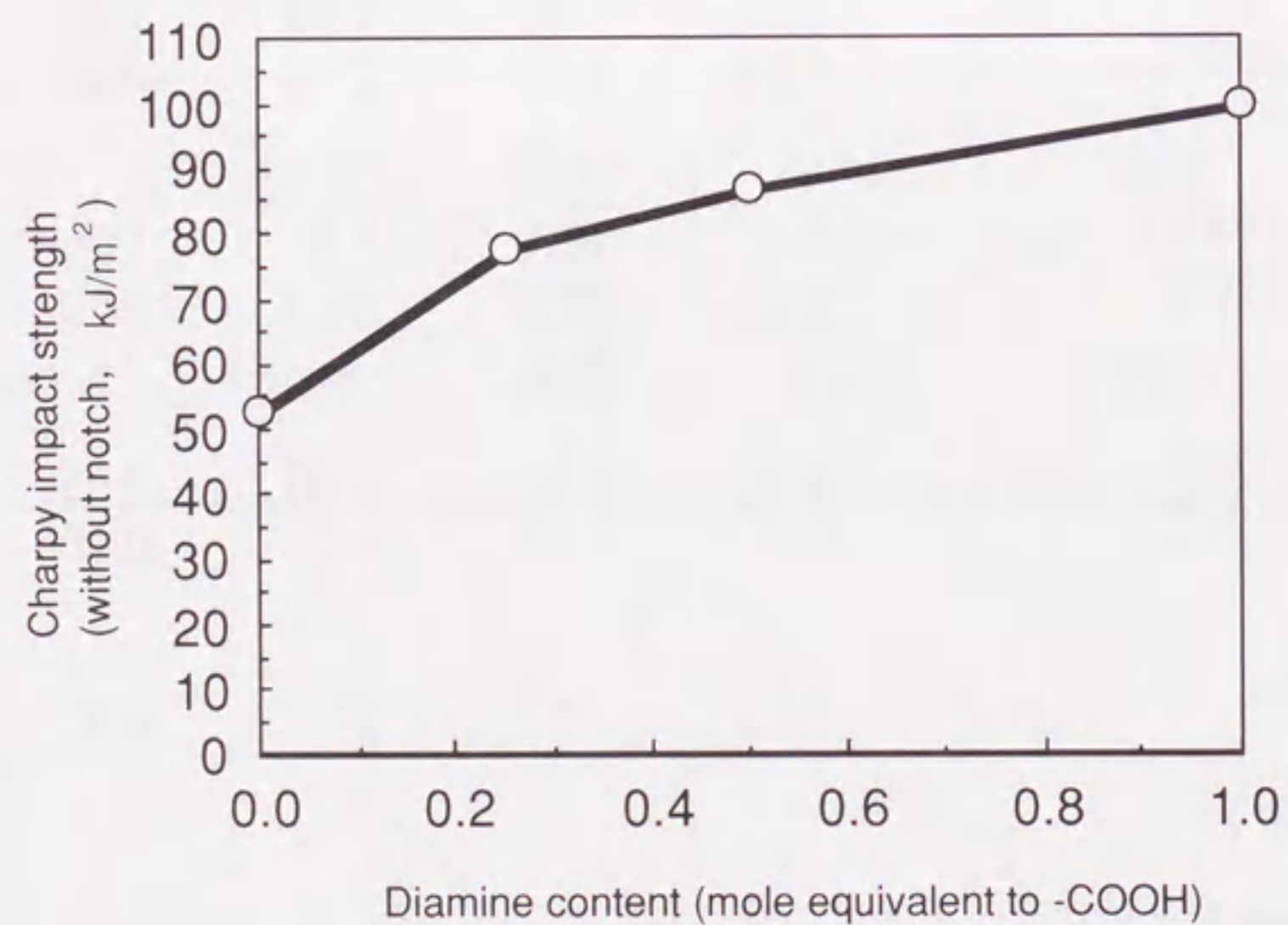


Fig. 6-3 Charpy impact strength dependence on the diamine content

6. 3. 3 ケイ酸塩層の分散状態

図6-4にNCH-1hのTEM写真を示す。NCHではケイ酸塩層はすべて単層で分散していたが⁴⁾、ジアミン変性NCHではケイ酸塩層が数層単位で積層した集合体で、分散しているものも多く見られた⁵⁾。そこで、TEM写真の中から、193個の積層状態を任意に選び出し、その積層数の頻度分布を調べた。その観察結果をまとめたものが図6-5である。単層のものが最も多く、積層数が増すにつれて、頻度は減少する傾向であった。図6-5のデータから式(1)により、平均積層数を求めたところ、1.8層であった。

$$m = \frac{\sum n \cdot N_n}{\sum N_n} \quad \dots (1)$$

ここで、m：ケイ酸塩層の平均積層数

n：ケイ酸塩層の積層数 (1~9)

N_n：積層数nの存在数 (総数193)

また、集合体中のケイ酸塩層の層間距離は1.3nmであった。



Fig. 6-4 TEM photograph of NCH-1h

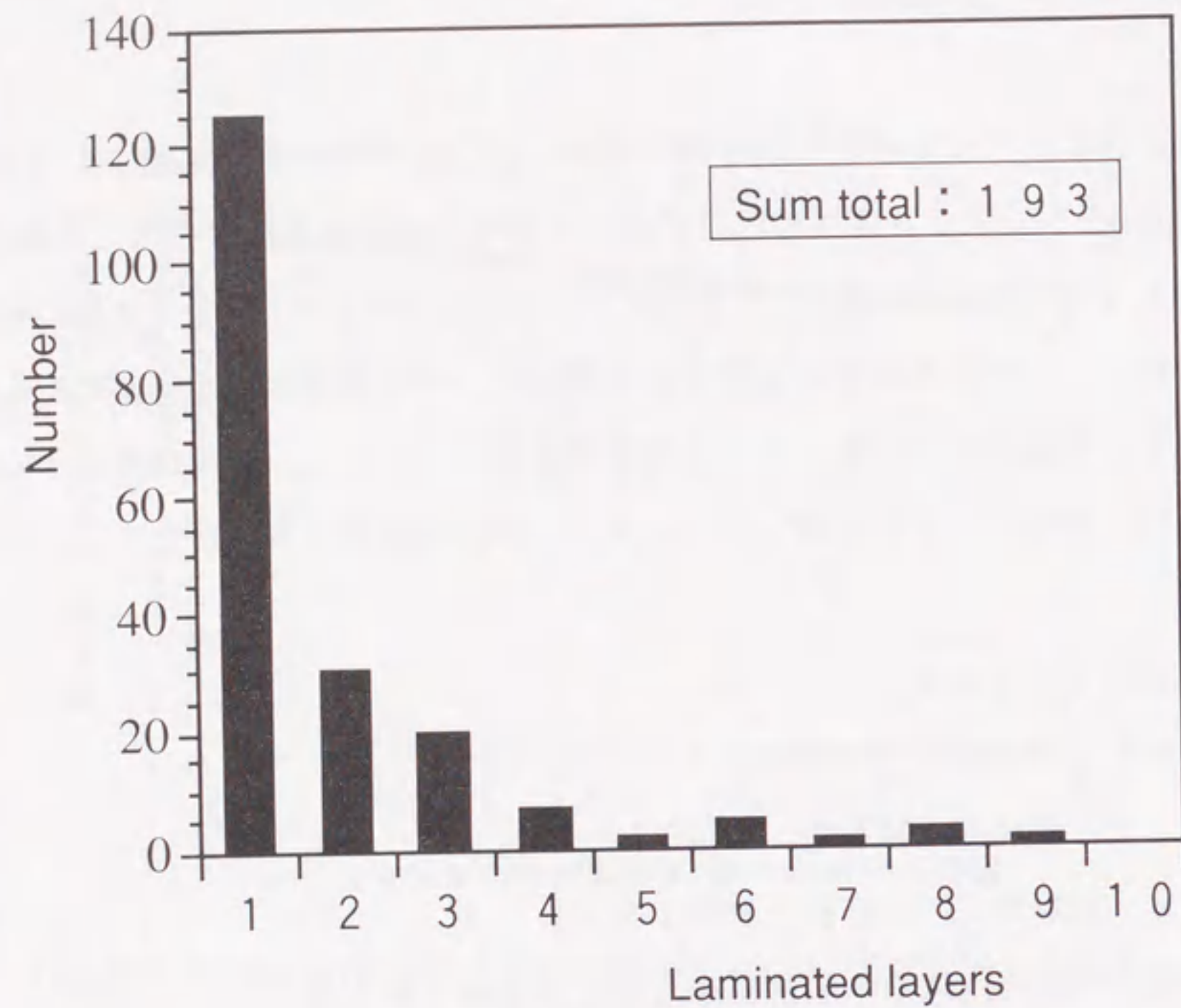


Fig. 6-5 Distribution of the laminated layers

6. 4 考察

6. 4. 1 ケイ酸塩層の集合体形成の機構

ϵ -カプロラクタムは、溶融状態で1,2-モンモリロナイトのケイ酸塩層の層間にインターカレーションされて層間距離を増大させる⁶⁾。一方、1,2-モンモリロナイト中では1,2-アミノラウリン酸とケイ酸塩層のイオン結合力はそれほど大きくなく、カプロラクタムの重合時の260℃ではその結合は切断されていると考えられる⁷⁾。ここにHMDAが存在すると、1,2-モンモリロナイト中の1,2-アミノラウリン酸のアンモニウムイオンとHMDAがプロトン交換をしてHMDAのジアンモニウムイオンが生成する。HMDAのジアンモニウムイオンはケイ酸塩層間を架橋して、層のカプロラクタムに対する膨潤性を失わせる⁸⁾。その結果、ケイ酸塩層間が広がらないままカプロラクタムの重合が進行して、ケイ酸塩層の積層した集合体が生成するものと考えられる。この様子を模式的に図6-6に示した。

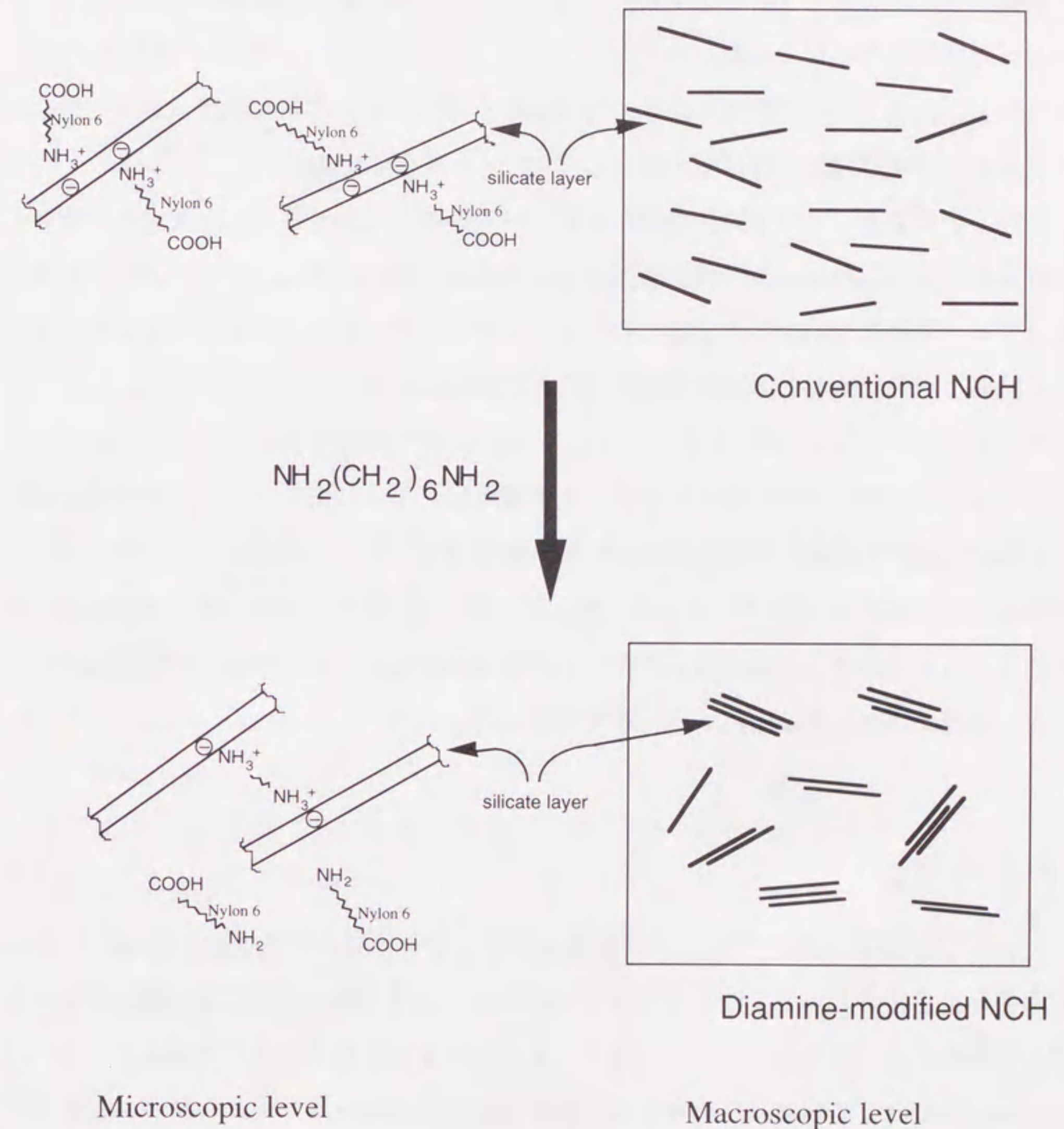


Fig. 6-6 Conceptual figure of diamine-modified NCH

6. 4. 2 集合体の生成と力学的性質

力学的性質に特に大きく影響するナイロン6の分子量、結晶化度はジアミン変性NCHと通常のNCHではほとんど変わらなかった。NCHとナイロン6を比較すると、モンモリロナイトのケイ酸塩層とナイロン6の界面のイオンの相互作用により、NCHの引張および曲げ強さ、弾性率が向上していることを報告した⁹⁾。

今回、合成できたジアミン変性NCHでは、モンモリロナイトのケイ酸塩層が積層して存在しているために、ケイ酸塩層とナイロン6の界面が減少し、ナイロン6へ影響を及ぼすイオン相互作用が低下したことが考えられる。その結果、ジアミン添加NCHでは引張および曲げ強さ、弾性率が低下したと考察できる。

ケイ酸塩層は SiO_2 を主成分とする剛体であるため、伸び全体はナイロン6のみから生じている。ジアミン変性NCHでは、ケイ酸塩層が集合したことによりケイ酸塩層の有効体積が減少し、剛体である充填材の添加量が減少したことにより伸びが増加したと考えることができる¹⁰⁾。つまり、ケイ酸塩層の集合により、ナイロン6の有効体積が通常のNCHよりも増大した結果、ジアミン変性NCHでは、伸びが増加したと思われる。また、伸びが増大したことにより、衝撃強度も向上した。

6. 5 まとめ

NCHを合成する際に、ジアミンを添加することによりケイ酸塩層が凝集したジアミン変性NCHが合成できた。ジアミン成分の添加量を調節して、ケイ酸塩層の集合状態を制御することも可能になった。また、力学的性質も制御でき、構造材料としてバランスのとれたハイブリッド材料を合成できることがわかった。

参考文献

- 1) 臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, 高分子論文集, 52, 440 (1995).
- 2) 12-モンモリロナイト中には12-アミノラウリン酸がアンモニウムイオンの形でインターカレートされている。用いた47.6g中には10g(46.5mmol)の12-アミノラウリン酸が存在するため、ヘキサメチレンジアミンはそれぞれ0.67g(5.81mmol), 1.35g(11.6mmol), 2.70g(23.3mmol)添加した。
- 3) E. Jacobi, H. Schuttenberg, R. C. Schulz, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 397 (1980).
- 4) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1179 (1993).
- 5) 従来のNCHのTEM写真では、ナイロン6マトリックス(灰色)中にモンモリロナイトのケイ酸塩層1層の断面が繊維状(黒線)に分散して観察される。ジアミン変性NCHのTEM写真(図6-4)では、繊維が数本重なって観察される部分が多くあり、これはケイ酸塩層が数層積層していることを示している。
- 6) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1174 (1993).
- 7) 臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, 小川忠男, 荒賀年美, 高分子論文集, 52, 299 (1995).
- 8) 12-アミノラウリン酸でイオン交換したモンモリロナイトはカプロラクタムでよく膨潤するが、ヘキサメチレンジアミンでイオン交換したモンモリロナイトはまったく膨潤しないことを確認している。
- 9) A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Appl. Polym. Sci., 55, 119 (1995).
- 10) L. E. Nielsen 著, 小野木重治訳, "高分子と複合材料の力学的性質", 化学同人, p. 250 (1976).

7.1 緒言

モンモリロナイトはスメクタイト系粘土鉱物の代表的なものであり、精製して純度の高いものが得られることから、インキ、塗料などの粘性制御剤、化粧品添加剤などに良く使用されている¹⁾。これまでの検討では、ナイロン6-粘土ハイブリッドを合成するために、天然のモンモリロナイトを使用してきた。

しかしながら、近年、天然マイカ（雲母）だけでなく、水により膨潤するフッ素マイカが合成できるようになった²⁾。また、天然には純度の高いものが大量に得られないサポナイトやヘクトライトにおいても、水熱合成により工業的に製造されるようになった。本章では、天然のモンモリロナイト以外の、合成フッ素マイカ、合成サポナイト、合成ヘクトライトを使用して、ナイロン6-粘土ハイブリッドを合成した結果について述べる。

7.2 実験

7.2.1 使用した粘土鉱物

粘土鉱物は表7-1に示したものを使用した。各粘土鉱物の化学組成式も示した。基本となるケイ酸塩層の骨格は、いずれの粘土鉱物も同一であるが、構成する金属原子の種類と割合が異なる。モンモリロナイトはAlの層にMgが一部置換しており、サポナイトはモンモリロナイトのAl層がすべてMg置換となっており、さらにSi層が一部Alに置換されている。ヘクトライトはMg層にLiが入っている。合成フッ素マイカは、水に対する膨潤性を発現するために、OHがすべてF（フッ素）で置換された構造をとっている。

モンモリロナイトは天然産ナトリウム型モンモリロナイトを水ひして用い、サポナイトはクニミネ工業製”スメクトンSA”，ヘクトライトは角八工業製”ラポナイトRD”，合成マイカはトピー工業製膨潤性フッ素マイカを使用した。各粘土のイオン交換容量は、それぞれ粘土100gに対して120，100，50と100mmolである。

Table 7-1 Clay minerals and their chemical composition

Clay mineral	Chemical composition
montmorillonite	$(\text{Na,K,Ca})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
saponite	$(\text{Na,K,Ca})_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
hectorite	$(\text{Na,K,Ca})_{0.33}(\text{Li}_{0.34}\text{Mg}_{2.66})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
fluoro-mica	$\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$

7.2.2 粘土の有機化

各粘土を、80℃の脱イオン水にホモミキサーを用いて均一に分散させた。一方、12-アミノラウリン酸、濃塩酸を各粘土のイオン交換容量に合わせて脱イオン水に加え、80℃で溶解させた。この12-アミノラウリン酸の塩酸塩水溶液に、各粘土の水分散液を混合し、かくはんした。凝集物をろ過して、さらに80℃の水で2回洗浄した。得られたケーキ状の含水有機化粘土の1部分を120℃で真空乾燥し、その重量減少から含水率を求めた。約90%の水を含む有機化粘土であった。

7.2.3 各種粘土を用いたNCHの合成

含水有機化粘土とε-カプロラクタムを、有機化粘土が全仕込み量の2，5，8wt%になる所定の割合で混合し、重合容器へ仕込んだ。ここでは、重合反応を促進するために、ε-カプロラクタムの10mol%を6-アミノカプロン酸で置換して使用した。重合容器をオイルバスに浸せきし、250℃で6時間窒素気流下で加熱かくはんした。途中でフラスコから水が留出した。かくはん機にかかるトルクの大きさにより、重合の終点を決定した。

冷却後、フラスコから塊状の重合体を取り出し、粉碎した。その後、重合体を80℃の水で3回洗浄し、未反応のモノマーやオリゴマーを除き、各種のNCH試料を得た。フッ素マイカを用いたものはNCHM、サポナイトはNCHP、ヘクトライトはNCHHと略す。モンモリロナイト系は前章まで使用したNCHと略す。

粘土を添加しない比較試料には、宇部興産製ナイロン6"1013B" (分子量: 13,000) を使用した。

7. 2. 4 各種NCHの成形

日精樹脂工業(株)製40ton射出成形機PS40E2ASEを使用し、引張試験片、曲げ試験片、衝撃試験片、熱変形温度測定用試験片を作製した。シリンダー温度は250℃、金型温度は60℃で試験片の成形を行った。

7. 2. 5 各種NCH中のケイ酸塩層の分散状態

NCH中のケイ酸塩層の分散状態を、透過電子顕微鏡(TEM)観察により行った。引張試験片から、マイクロームで薄片を切り出してTEMの試料とした。TEMは日本電子製JEOLE-200CXを用い、加速電圧は200kVで行った。

7. 2. 6 NCHの力学的特性の測定

引張試験、曲げ試験は島津製オートグラフDSS-5000型を用い、ASTMD638M, D790Mに基づき行った。アイゾット、シャルピー衝撃試験は上島製作所製U-F衝撃試験機を用い、ASTMD256, JISK7111に基づきそれぞれ実施した。熱変形温度測定は東洋精機製オートマチック熱変形試験機を用い、ASTMD648に基づき荷重 1.8×10^6 Paで行った。

また、示差熱分析(DSC)によりナイロン6の融点と融解熱を測定した。装置はパーキンエルマー社製DSC-7を用い、昇温速度は10℃/minで行った。

7. 3 結果と考察

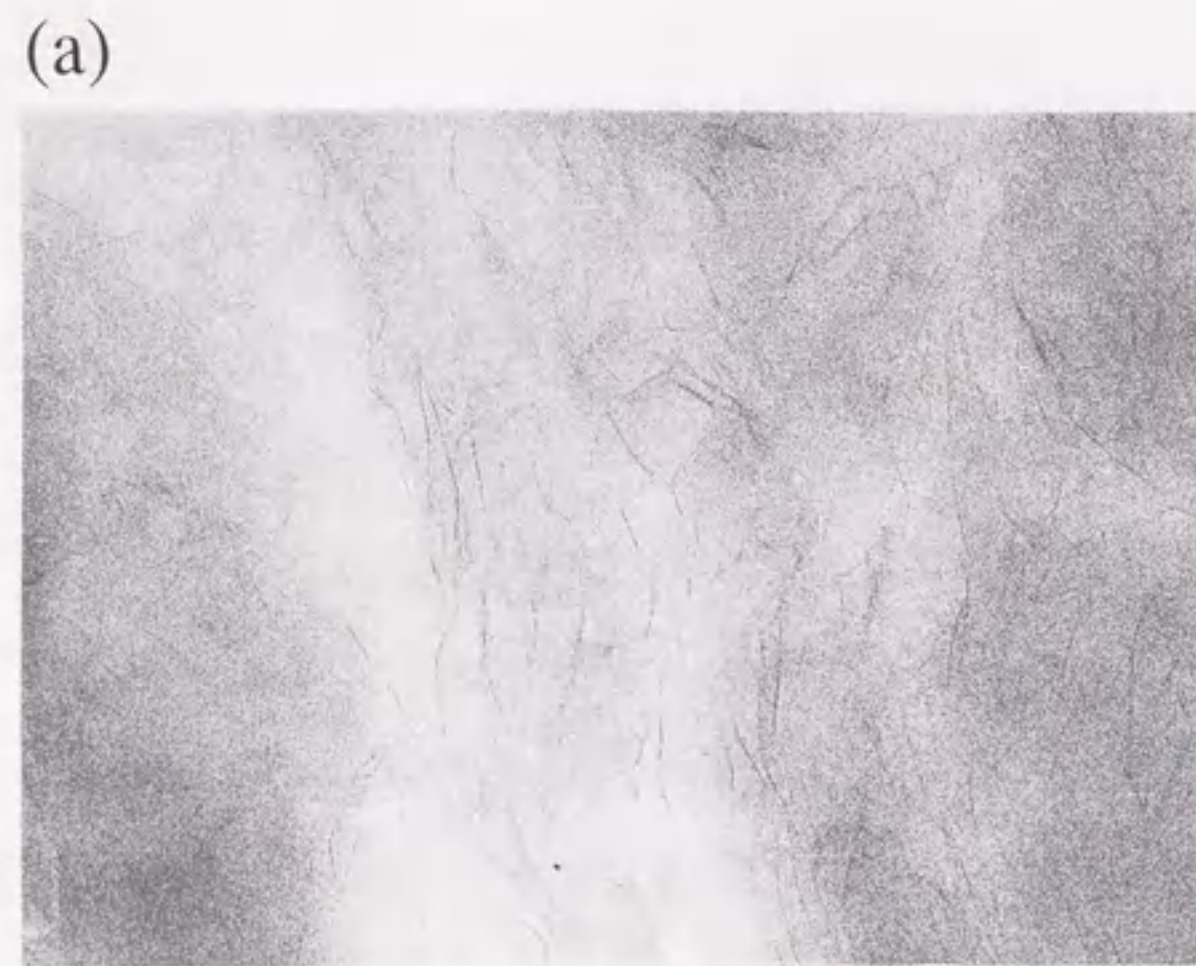
7. 3. 1 各種粘土の異なるNCH中のケイ酸塩層の分散状態

NCH, NCHM, NCHPとNCHHのTEM写真を図7-1に示す。写真中、黒く繊維状に見える物が、ケイ酸塩層の断面を表している。4種類ともナイロン6中にケイ酸塩層が均一に、分子状に分散していることが観察された。ケイ酸塩層の厚みはいずれも1nmであるが、幅は粘土により異なる。写真からモンモリロナイトとフッ素マイカは約100nm、サポナイトとヘクトライトは約50nmであることがわかった。

7. 3. 2 各種粘土の異なるNCHの力学的特性

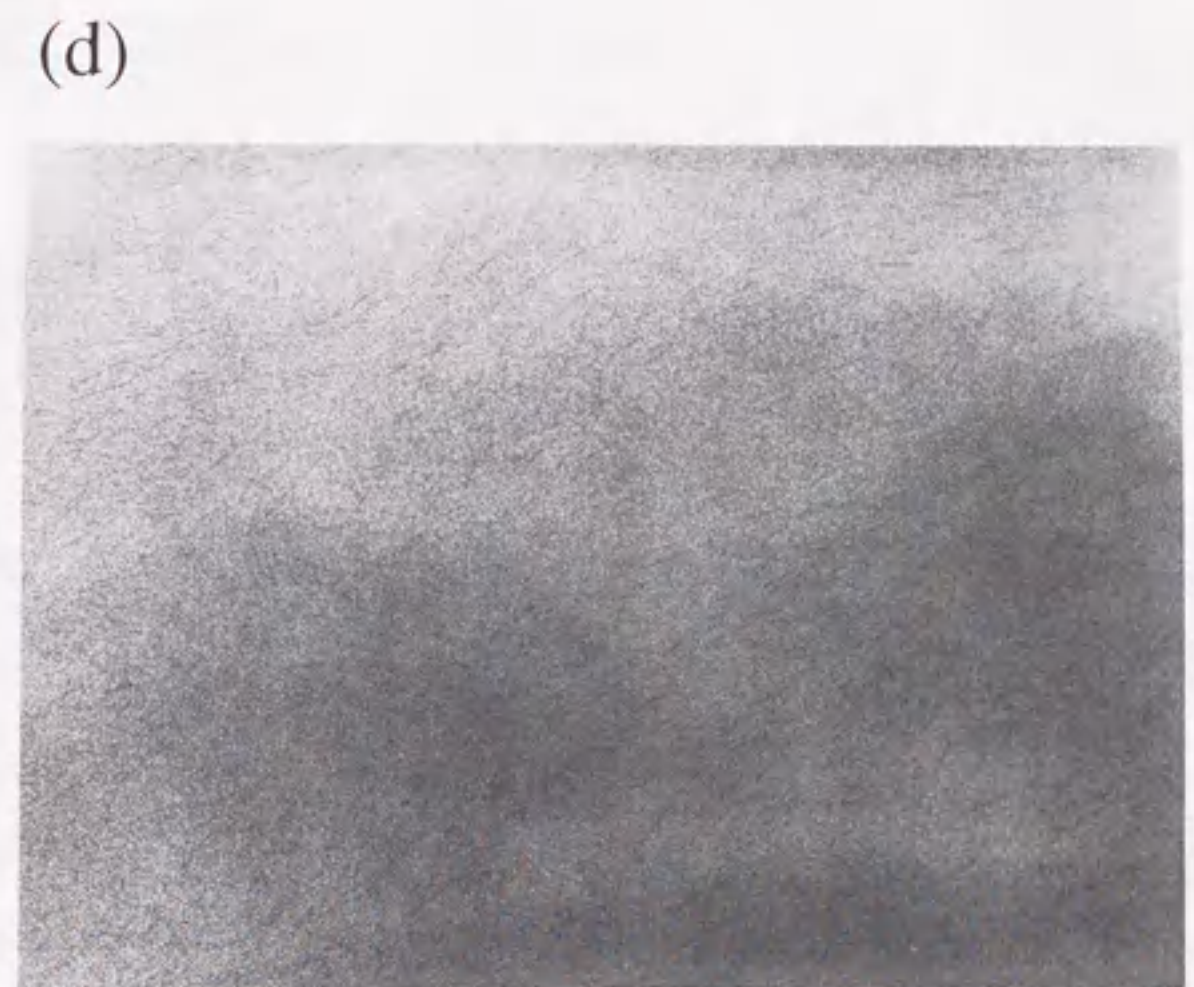
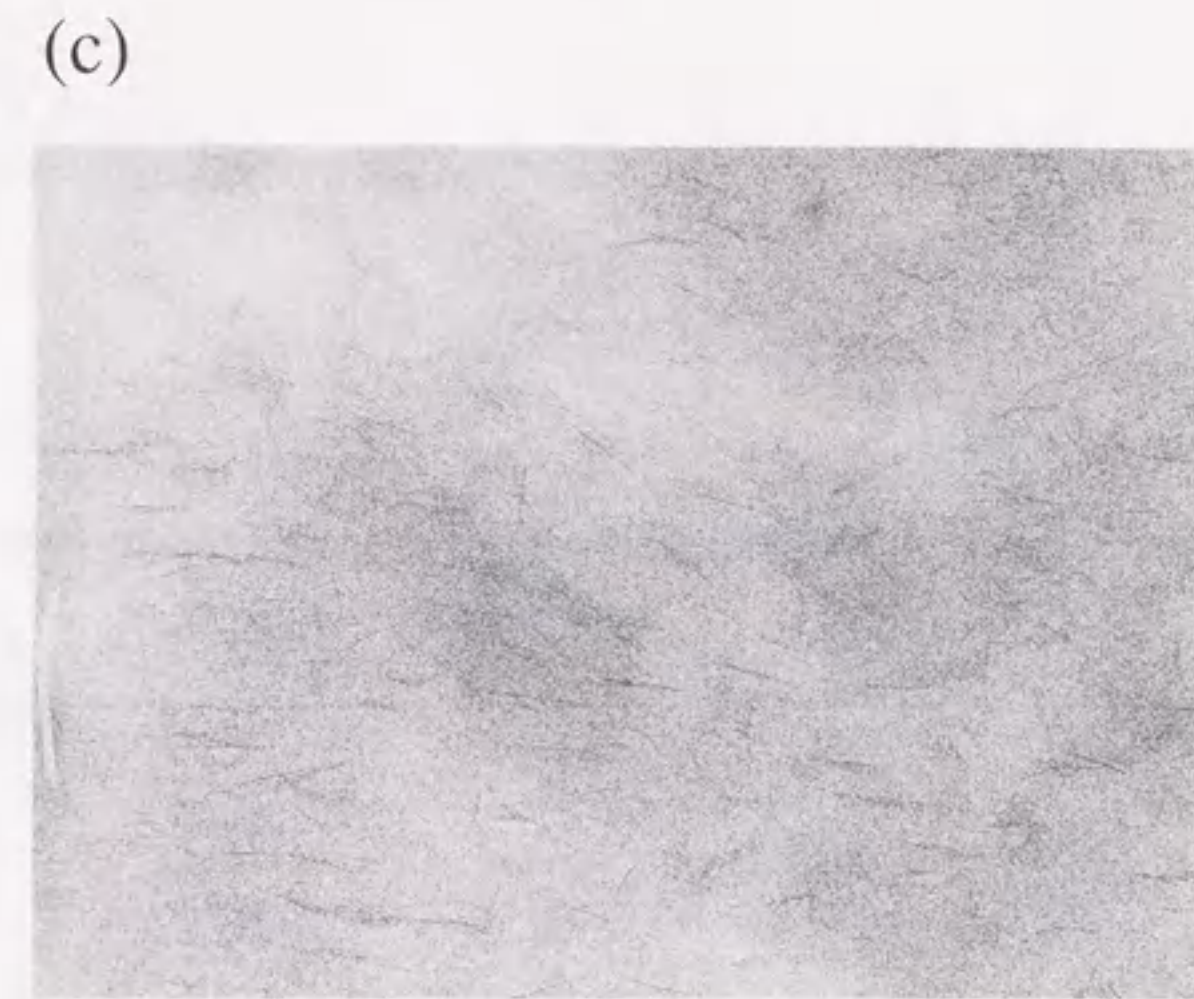
表7-2から表7-4に各力学的特性をまとめた。モンモリロナイトは4章の表4-1にすでにまとめた。各表から粘土添加量約4%含んだNCHの特性を表7-5に示す。23℃および120℃の引張強度、弾性率は、NCH(粘土はモンモリロナイト) > NCHM(フッ素マイカ) > NCHP(サポナイト) \geq NCHH(ヘクトライト)である。NCHとNCHMは、NCHPとNCHHにくらべかなり補強されていることがわかる。この結果が同様に熱変形温度にも反映しており、NCH > NCHM > NCHP > NCHHの順であった。NCHMとNCHPの間で約40℃の違いが認められた。

ナイロン6の結晶化度の目安として、融解熱を表7-5中に示した。融解熱はナイロン6 > NCH > NCHM > NCHP > NCHHであり、粘土を添加したハイブリッド材料はいずれも、やや結晶化度は低下することが分かった³⁾。しかしながら、この結晶化度の違いだけでは、特性値の変化は説明できず、粘土のハイブリッド化の効果を考える必要がある。



100nm

Fig. 7-1 Photograph of transmission electron micrographs of molded NCH, used clay minerals: (a)montmorillonite, (b)fluoro-mica, (c)saponite, (d)hectorite



100nm

Fig. 7-1 (continue)

Table 7-2 Properties of NCHM

Properties	Units	NCHM2	NCHM5	NCHM8	Nylon6	
Tensile strength	23°C 120°C	/MPa	80.2 28.2	93.1 30.2	87.6 31.4	68.6 26.6
Elongation	23°C 120°C	/%	>100 >100	7.2 >100	4.6 >100	>100 >100
Tensile modulus	23°C 120°C	/GPa	1.58 0.35	2.02 0.52	2.39 0.72	1.11 0.19
Charpy impact strength (without notch)		/kJ/m ²	91.9	57.6	39.7	>150
Heat distortion temperature		/°C	108	145	152	65

Table 7-3 Properties of NCHP

Properties	Units	NCHP2	NCHP5	NCHP8	Nylon6	
Tensile strength	23°C 120°C	/MPa	76.3 28.0	84.7 29.0	83.6 28.3	68.6 26.6
Elongation	23°C 120°C	/%	>100 >100	>100 >100	5.0 >100	>100 >100
Tensile modulus	23°C 120°C	/GPa	1.45 0.25	1.59 0.29	1.93 0.48	1.11 0.19
Flexural strength	23°C 120°C	/MPa	100 16.9	122 17.5	150 18.7	89.3 12.5
Flexural modulus	23°C 120°C	/GPa	2.19 0.42	2.73 0.44	3.51 0.68	1.94 0.29
Charpy impact strength (without notch)		/kJ/m ²	>150	126	36.8	>150
Heat distortion temperature		/°C	81	107	107	65

Table 7-4 Properties of NCHH

Properties	Units	NCHH2	NCHH5	NCHH8	Nylon6
Tensile strength	23°C	77.4	89.5	47.7	68.6
	120°C	24.7	26.4	26.4	26.6
Elongation	23°C	>100	>100	2.5	>100
	120°C	>100	>100	>100	>100
Tensile modulus	23°C	1.39	1.65	1.91	1.11
	120°C	0.23	0.29	0.38	0.19
Flexural strength	23°C	105	121	104	89.3
	120°C	13.5	17.6	18.8	12.5
Flexural modulus	23°C	2.92	3.61	4.40	1.94
	120°C	0.41	0.49	0.74	0.29
Charpy impact strength (without notch)	/kJ/m ²	>150	58.8	14.5	>150
Heat distortion temperature	/°C	73	93	98	65

Table 7-5 Properties of NCH synthesized using 5wt% organized clay

Properties	NCH	NCHM	NCHP	NCHH	Nylon6
clay	montmorillonite	mica	saponite	hectorite	none
Tensile strength /MPa	23°C	93.1	84.7	89.5	68.6
	120°C	32.3	29.0	26.4	26.6
Elongation /%	23°C	7.2	>100	>100	>100
Tensile modulus /GPa	23°C	2.02	1.59	1.65	1.11
	120°C	0.52	0.29	0.29	0.19
Heat distortion temperature /°C	152	145	107	93	65
Heat of fusion/ J/g	61.1	57.2	51.5	48.4	70.9
Heat of fusion/ J/nylon6 1g	63.6	59.6	53.4	50.4	70.9

7. 4 まとめ

粘土の種類をいろいろ変更し、ナイロン6/粘土ハイブリッドを合成した。従来用いていたモンモリロナイトが最も補強効果が大きいことがわかった。

参考文献

- 1) 吉本文平, 鋳物工学, p. 434 (1963).
- 2) 大門信利, サイエンス, 8, 9 (1978).
- 3) A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Appl. Polym. Sci., 55, 119 (1995).

第8章 粘土とナイロン6の界面結合性と物性

8. 1 緒言

7章において4種類の粘土鉱物を用いて、ナイロン6-粘土ハイブリッドを合成し、その力学的特性を評価した。その結果、モンモリロナイトが最も補強効果が大きいことがわかった。複合材料の強度特性(引張強度)を支配するのは、繊維強化系を例にすると、複合体を構成している繊維成分と樹脂成分の強度特性の他に、さらに重要な因子は、強化材である繊維のアスペクト比と界面の接着性である¹⁾。

一方、粘土とナイロン6は、粘土表面でイオン結合をしていることが、末端基の定量によりわかっている²⁾。すなわち、図8-1のような模式図で示される構造をしている。本章では、粘土とナイロン6の界面結合性に着目し、NCH中で、粘土のナイロン6の補強効果に及ぼす要因を検討した。

しかしながら、粘土とナイロン6の界面結合性を直接測定する方法はない。そこで、粘土にイオン結合すると考えられるナイロン6の末端窒素のNMR測定により解析を試みた。また、ナイロン6中の末端窒素は、濃度が非常に低いため、モデル化合物としてグリシン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)、ヘキサメチレンジアミン($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$)を使用した。

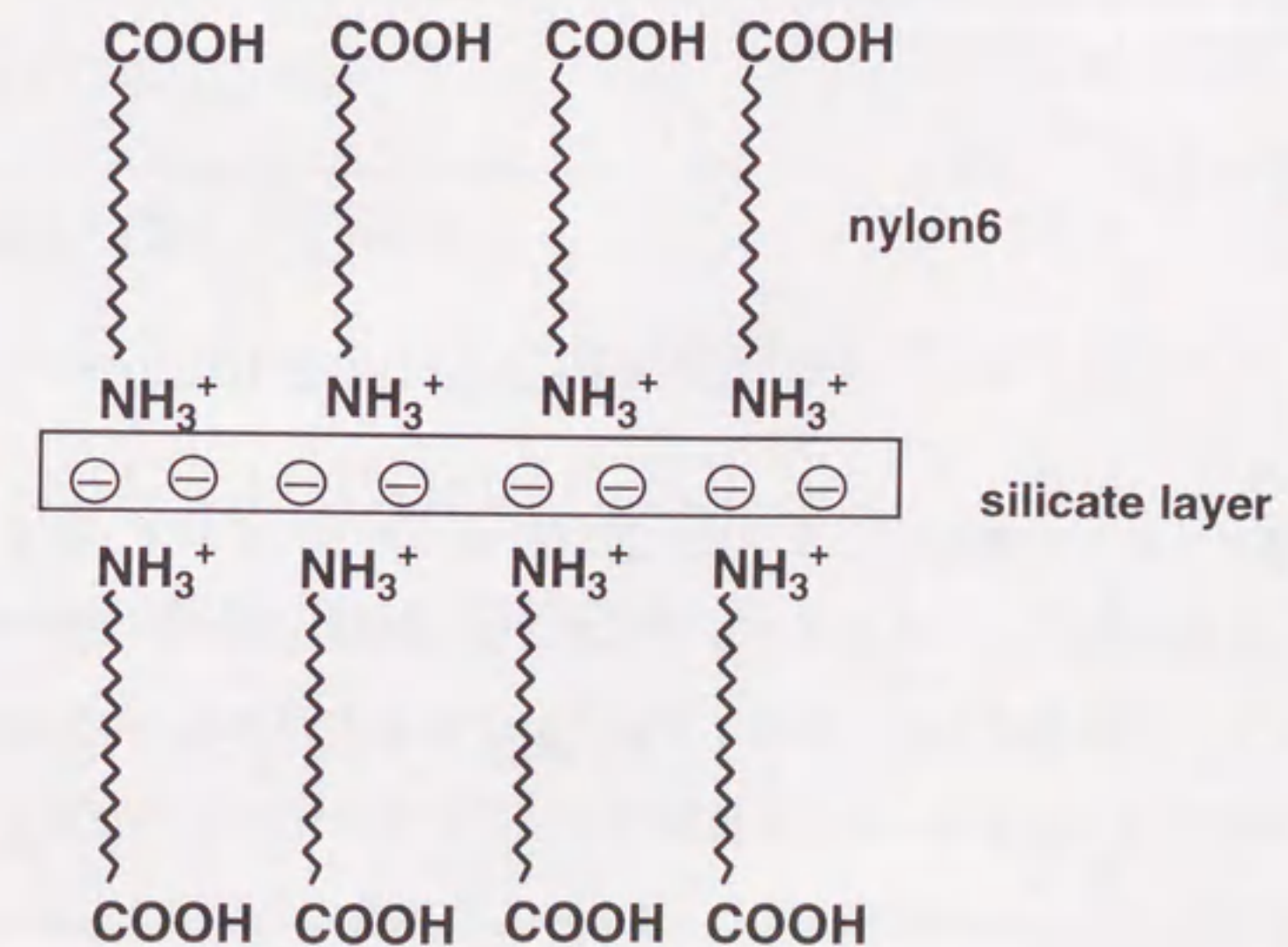


Fig. 8-1 Conceptual figure of nylon 6-clay interface

8.2 実験

8.2.1 グリシンの塩酸塩による粘土の有機化

グリシンは同位体である ^{15}N でラベル化された $\text{H}_2^{15}\text{NCH}_2\text{COOH}$ (アルドリッチ製)を用いた。50gの水中に ^{15}N でラベル化されたグリシン0.1gと1Nの塩酸1.3mlを溶解した。また、50gの水に1.0gのモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、フッ素マイカの4種類の粘土を分散させ、グリシン塩酸塩の水溶液中に添加し、はげしく10分間かはんした。白色に濁った液体をろ過して、残渣を凍結乾燥した。こうして、グリシンのアンモニウムイオンでイオン交換した4種類の有機化粘土を得た。

また、水中で等モルのグリシン(^{15}N でラベル化していない物)と塩酸から、グリシンの塩酸塩も作製し測定用試料とした。

8.2.2 ^{15}N -NMR測定

^{15}N -CP/MAS-NMRはBrucker製MSL-300を用いた。磁場強度は7.0T、 ^{15}N の共鳴周波数は30.41MHzである。基準試料は硝酸アンモニウム($^{15}\text{NH}_4$; 0ppm)を外部標準として使用した。

8.3 結果と考察

8.3.1 ナイロン6と粘土の界面結合性

図8-2に各グリシン有機化粘土の ^{15}N -NMRスペクトルを示す。表8-1にグリシン、グリシン有機化粘土とヘキサメチレンジアミン(HMDA)の ^{15}N ケミカルシフトを示す。グリシンは中性状態で、両性イオンとして存在するため、中性の ^{15}N のケミカルシフトはHMDAの値を用いた。4種類のグリシン有機化粘土の ^{15}N ケミカルシフトは、最も分極したグリシン塩酸塩(15.6ppm)と中性のHMDA(7.0ppm)の中間に位置することがわかった。

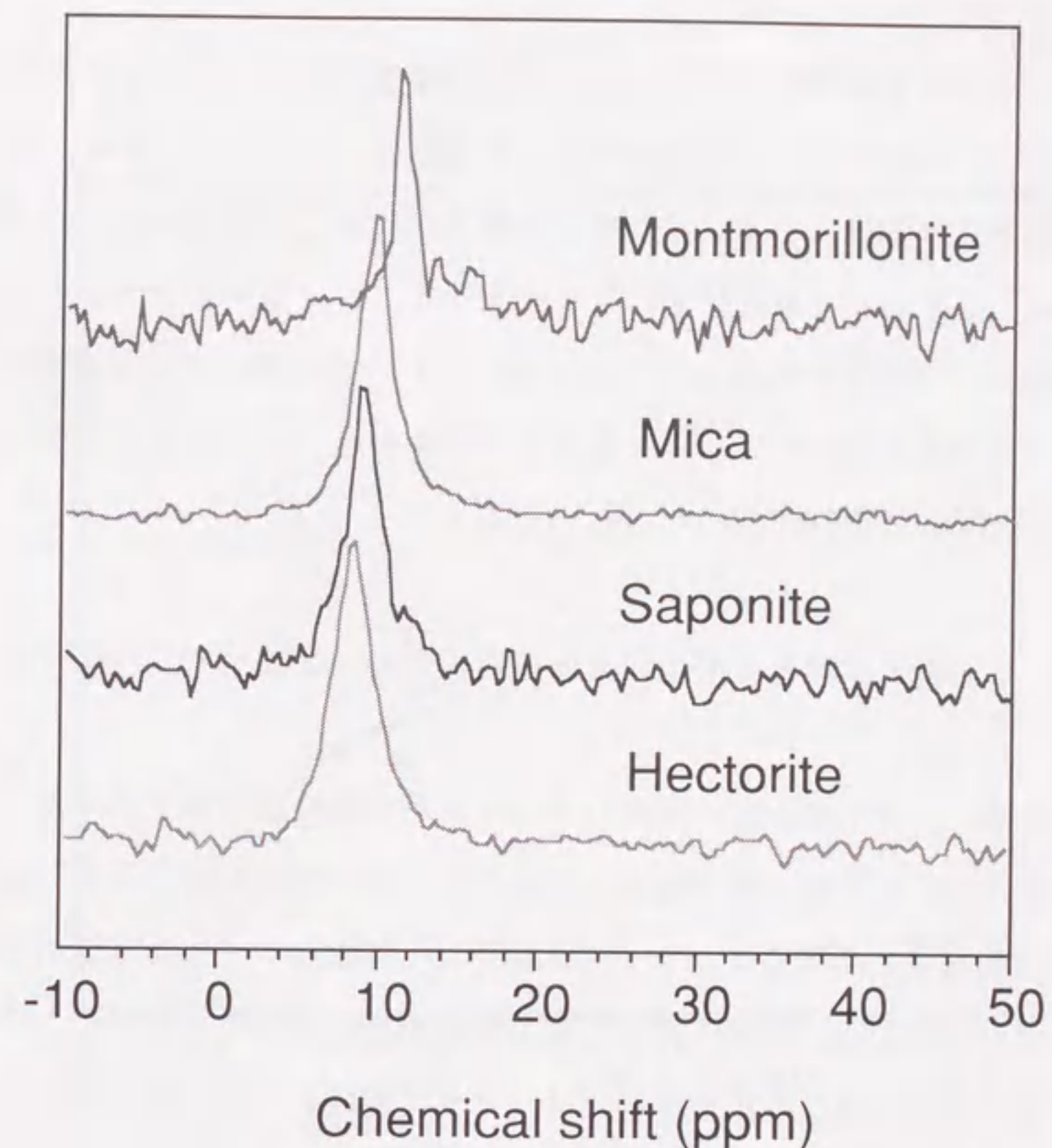


Fig. 8-2 ^{15}N -NMR spectra of intercalated model compounds

Table 8-1 ^{15}N -NMR chemical shift of model compounds

Compounds	Chemical shift * (ppm)	
$\text{Cl}^- \text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	15.6	ionized
Montmorillonite- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	11.2	} partially ionized
Mica- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	9.4	
Saponite- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	8.4	
Hectorite- $\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COOH}$	8.3	} neutral
HMDA	7.0	

*ppm relative to $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$

ケミカルシフトは低磁場シフトするほど、電子密度が小さい。つまり、窒素上のプラスの分極 ($\delta+$) が大きいことを意味する。窒素上の $\delta+$ が大きければ、粘土のケイ酸塩層の負電荷とより強固にイオン結合すると考えられる。4種類の粘土ではモンモリロナイトが11.2 ppmで最も窒素の $\delta+$ が大きく、フッ素マイカ>サポナイト \geq ヘクトライトの順に $\delta+$ が小さくなった。以上の結果から、今回用いた粘土鉱物の中では、モンモリロナイトが最も強固にナイロン6とイオン結合し、フッ素マイカ>サポナイト \geq ヘクトライトの順に結合性が弱くなるといえる³⁾。

8. 3. 2 ナイロン6と粘土の界面結合性とハイブリッドの特性

各種粘土を用いたナイロン6-粘土ハイブリッドの特性は7章で述べた。この特性と8. 3. 1で示したナイロン6と粘土の界面の結合性の関係を考察する。結合性の指標として¹⁵N-NMRのケミカルシフトを、特性の代表値として120℃の引張弾性率を図8-3にプロットした。非常に良好な相関関係が認められた。

ナイロン6-ガラス繊維系複合材料では、ガラス繊維をシランカップリング剤により処理をして、ナイロン6とガラス繊維のぬれ性を改良している。その処理により、界面のせん断強度が増大し、強度の向上がみられている⁴⁾。

NCH中では、ナイロン6分子の末端がケイ酸塩層の負電荷とイオン結合をしている。その界面のイオン結合性が、ナイロン6分子の運動性に影響し、特に高温時での特性に反映したと考えられる。

8. 4 まとめ

各種異なる粘土を用いて作製したナイロン6-粘土ハイブリッドの力学的特性が、¹⁵N-NMRから推測したナイロン6と粘土の界面の結合性の大きさと良い相関があることがわかった。これはナイロン6と粘土の界面のイオン結合性の大きさにより、特性をコントロールできることを示す。

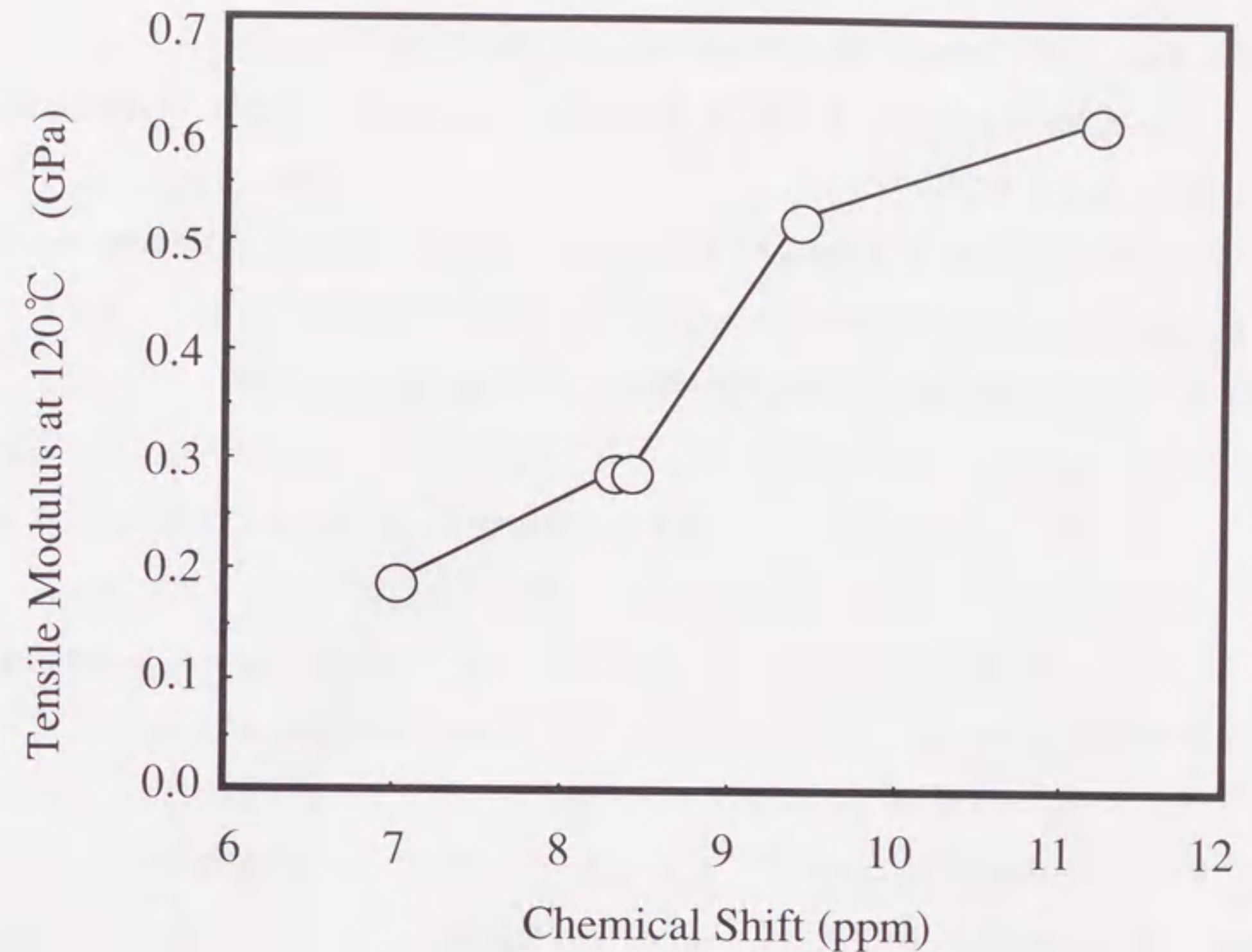


Fig. 8-3 Relation between ¹⁵N-NMR chemical shift of model compounds and tensile modulus at 120 °C of nylon6 hybrids

参考文献

- 1) A. Kelly, W. R. Tyson, J. Mech. Phys. Solid, 13, 329 (1965).
- 2) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res., 8, 1179 (1993).
- 3) A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Appl. Polym. Sci., 55, 119 (1995).
- 4) 井手文雄著, "界面制御と複合材料の設計", シグマ出版, p. 83 (1995).

第9章 NCHの分子構造と結晶構造

9.1 NCHの分子構造

9.1.1 緒言

ナイロン6中に層状粘土鉱物のケイ酸塩層が均一に分散したナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH: Nylon 6-Clay Hybrid)の合成とその特性について述べてきた。ケイ酸塩層の分散状態やナイロン6の分子量は、特性に大きく影響するために詳しく検討したが、それ以外の詳細な構造に関しては不明の点が多い。

ナイロン6の分子構造解析に関しては、熱分解生成物についてのEIMS¹⁻³⁾(Electron Impact Mass Spectrometry), GC-MS⁴⁾(Gas Chromatography-MS), CIMS⁵⁾(Chemical Ionization MS)等が報告されているが、熱分解物から元の分子構造を推定することには限界があった。またSIMS⁶⁻⁸⁾(Secondary Ion MS)によって分子イオンスペクトルの測定が試みられているが、分子イオンの検出は困難であるとされており、質量が3,500以上のイオンは検出されていない。この章では、高質量物質の分子量を正確に決定することが可能な電界脱離質量分析法(FDMS: Field Desorption Mass Spectrometry)を用い、ナイロン6の構造解析を行い⁹⁾、その結果をもとにNCHの分子構造解析を行った¹⁰⁾。

9.1.2 実験

①NCHの合成法

高純度ナトリウム型モンモリロナイトを水に分散させ、12-アミノラウリン酸の塩酸塩水溶液と混合する。ここで層間のナトリウムイオンが12-アミノラウリン酸のアミノ基を介してイオン交換される。次にろ過後、凍結乾燥することにより12-アミノラウリン酸のアミノ基を介して有機化した粘土を得た。この有機化粘土を12-モンモリロナイトと略す。この12-モンモリロナイト中には20.0wt%の12-アミノラウリン酸が含まれている。この12-モンモリロナイトを47.6g, カプロラクタムを814g, 反応の促進剤として6-アミノカプロン酸105gを仕込み、窒素気流

下, 260℃で5時間重合を行った. 得られた重合物を粉碎, 80℃の水で水洗してオリゴマー成分を除去した後, 真空乾燥してNCHを得た.

②NCHの分子量

得られたNCHのナイロン6成分の分子量をGPC (Gel Permeation Chromatography)により測定した. 装置は, WATERS製150-C ALC/GPCを用いた. ナイロンを無水トリフルオロ酢酸でトリフルオロアセチル化し, テトラヒドロフランに溶解して行った¹¹⁾.

得られたGPCチャートを図9-1に示す. またNCHとナイロン6 (宇部興産製1013B)の重量平均分子量と数平均分子量を表9-1に示す. 今回得られたNCH中にはオリゴマー成分は存在せず, ナイロン6成分に関しては, 1013Bと分子量分布, 分子量ともにほぼ同様であった.

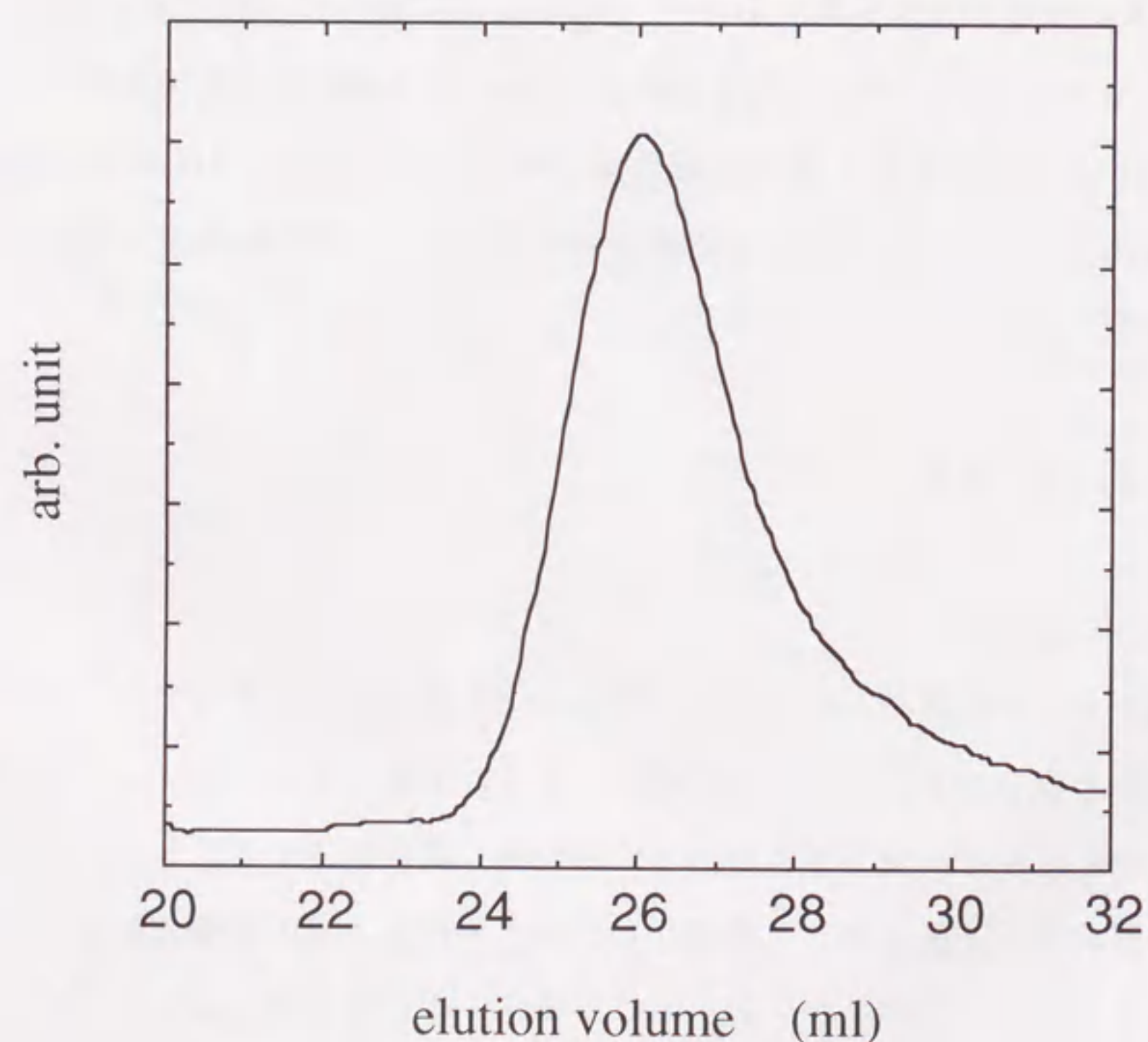


Fig. 9-1 GPC profile of NCH

Table 9-1 Molecular weight of NCH and Nylon 6

	Mn	Mw
NCH	6.26×10^3	4.09×10^4
Nylon6	8.40×10^3	6.70×10^4

③電界脱離質量分析法による分子構造解析

FDMSの測定にはVG-Analytical製逆配置2重収束質量分析計ZAB-SEを用いた. イオン化法は電界脱離法であり, イオン引き出し電位は-3kV, イオン加速電位は8kVである. NCHをm-クレゾールに20mg/mlの濃度で溶解し, 24時間静置した溶液にFDエミッタを3回浸せきした後, MSイオン源に導入した. その後, エミッタに電流を流し, 連続的に250℃まで昇温してMCA (Multi Channel Analysis) モードで $m/z: 3,000-300$ のマスレンジを8回測定した. m は質量数, z は電荷数を表す.

9. 1. 3 結果と考察

(1) NCH中のナイロン6の分子構造

①スペクトルデータの解析

NCHのFDMSスペクトルを図9-2, 図9-3に示す. 図9-2はマスレンジ $m/z: 300-2,500$, 図9-3は $m/z: 850-1,200$ である. マスレンジ約2,500までにナイロンのフラグメントイオンのピークが観測される. 各ピークは113間隔からなる6種類のイオン群に分類できた. 各イオン群をA, B, C, D, E, F群と名付け, 各群に属する読み取り可能なピークの質量数を表9-2にまとめた. 質

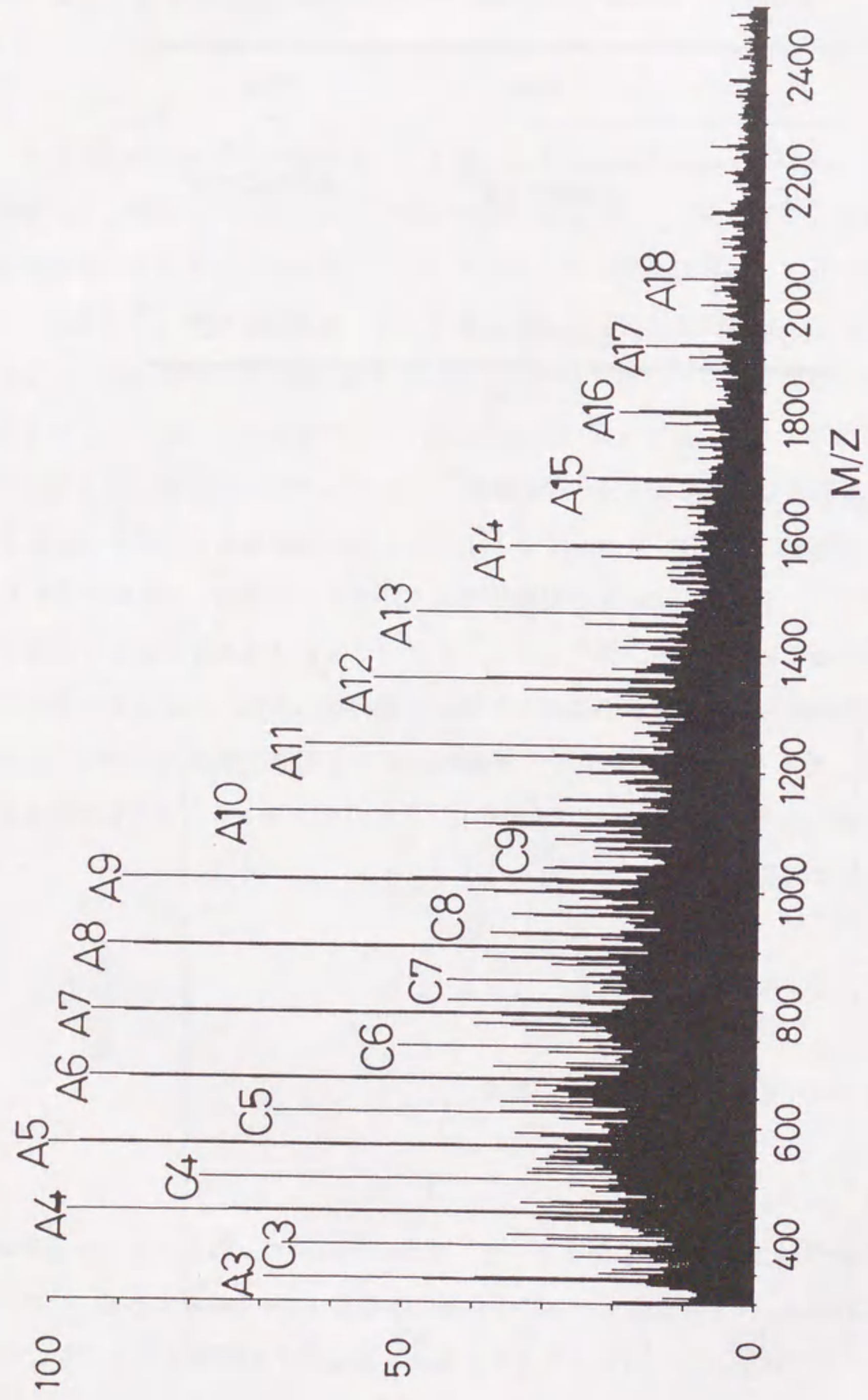


Fig. 9-2 Mass spectrum of NCH (mass number: 300-2500).
Maximum peak strength corresponds to 100 (Y axis).

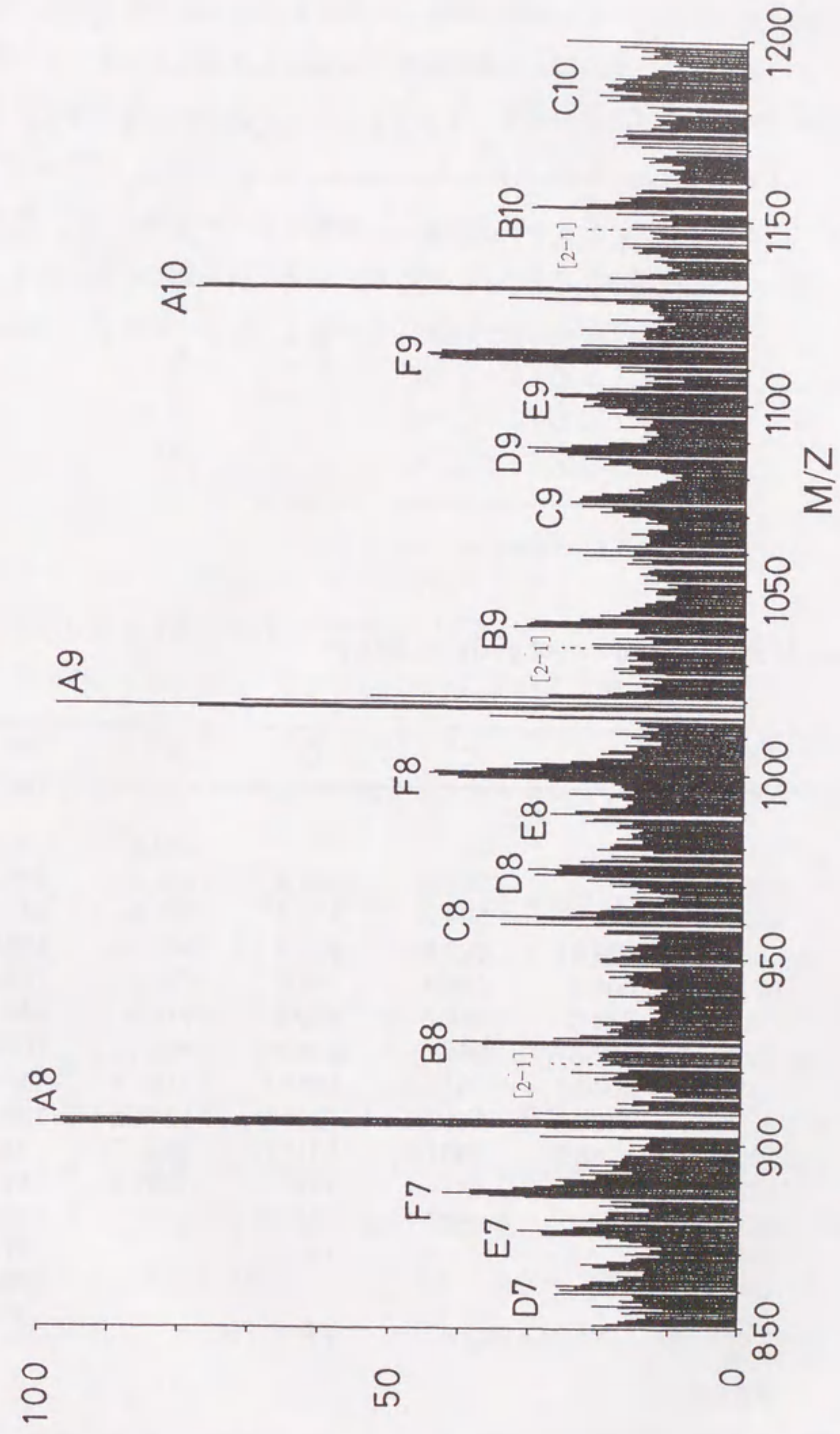


Fig. 9-3 Mass spectrum of NCH (mass number: 850-1200).

量数113はナイロン6の繰り返し単位であるε-カプロラクタムの分子量に一致している。表9-2の各イオン群中のピークの質量数から最小2乗法により各イオン群の質量数の漸化式を求めた。その結果を表9-3に示す。ここで各イオン群の漸化式でnの値により各ピークをA3 (n=3), A4...A18, B5-B11, C3-C13, D3-D14, E2-E12, F3-F16とし、明確なピークを図9-2, 図9-3中に示した。図9-2ではA群とC群のピークが特に顕著に現われている。図9-3では850-1,200を拡大しているため、A群からF群までのすべてのピークが読み取れる。

Table 9-2 Mass numbers of each ion groups

n	A	B	C	D	E	F
1						
2					309.5	
3	339.6		396.0	407.4	424.2	434.7
4	452.9		509.7	520.2	536.9	547.8
5	565.8	588.0	622.5	633.4	649.8	659.9
6	679.0	701.6	735.4	747.7	762.6	774.0
7	792.0	814.0	848.8	859.3	876.4	886.7
8	905.0	927.8	961.5	974.4	989.1	1000.3
9	1018.2	1040.0	1073.4	1088.1	1102.8	1113.5
10	1130.9	1153.3	1187.9	1200.3	1215.2	1225.9
11	1244.3	1266.5	1301.0	1313.5	1329.9	1339.0
12	1357.4		1414.1	1425.2	1440.9	1452.0
13	1470.3		1527.1	1538.2		1565.9
14	1583.2			1652.1		1677.6
15	1697.4					1789.4
16	1809.1					1904.1
17	1922.8					
18	2035.8					

Table 9-3 Recurrence formula corresponding to each ion group

ion group	m/z recurrence formula
A	0.5+113.1 n
B	23.1+113.0 n
C	57.0+113.1 n
D	68.2+113.2 n
E	84.0+113.2 n
F	95.8+113.0 n

m: molecular weight, z: charge number
n: integral number

②NCH中のナイロン成分の分子構造の推定

NCH中のナイロン成分の分子構造は用いた原料から考えるとナイロン6ユニット(カプロラクタム)とナイロン12ユニット(12-アミノラウリン酸)をあわせ持つ共重合体であり、その比は仕込み比から考えるとナイロン12ユニットが約1%であると推定される。

ナイロン12ユニットの存在位置は、12-モンモリロナイト中での12-アミノラウリン酸とモンモリロナイトとの結合の安定性により大きく異なると予想される。12-アミノラウリン酸と粘土の結合が十分安定でナイロン6の重合中に解離しないとする、粘土と結合した12-アミノラウリン酸の-COOH基から重合が優先的に進行することが予想されるので、12-アミノラウリン酸残基がナイロン6のN末端に配置されることとなり、図9-4の構造1のように表すことができる。一方、粘土と化学結合している12-アミノラウリン酸のアミノ基が他のアミノ基を有するものと自由に交換することが可能であるとすると、12-アミノラウリン酸残基は必ずしも末端に配置されるとは限らず、ナイロン6中にランダムに組み込まれ、図9-5の構造2の様に表されることになる。

次に、各構造のフラグメンテーションをナイロン6に基づき類推し、各構造に固有のフラグメントイオンを抽出することを行った。そして最後に、そのフラグメントイオンの質量数と実際に得られたNCHのフラグメントイオンを比較するという解析手順で、分

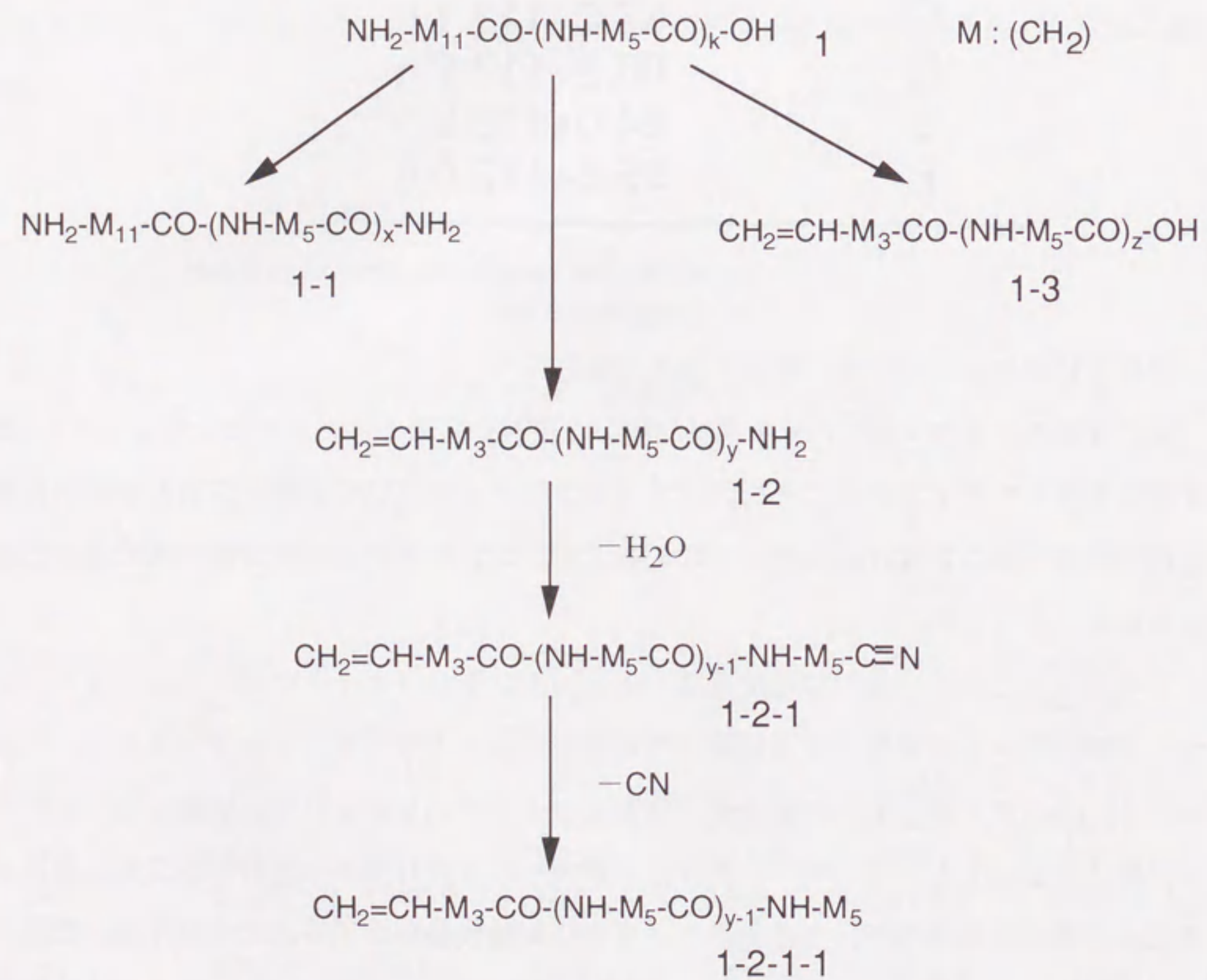


Fig. 9-4 Fragmentation of structure 1

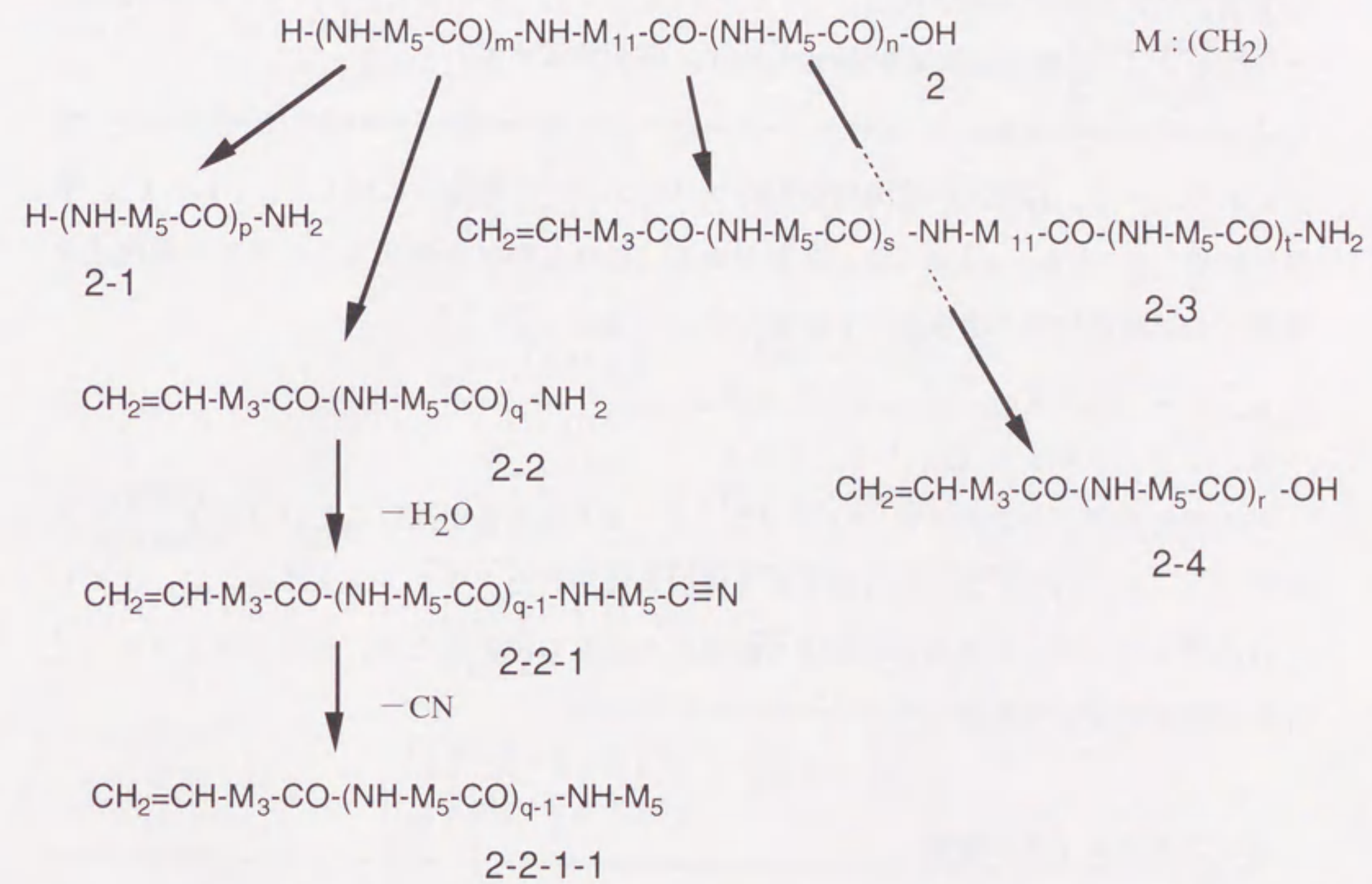


Fig. 9-5 Fragmentation of structure 2

子構造を推定した。

③NCHのフラグメンテーションモデル

ナイロン6のフラグメンテーションを基に構造1と構造2に対して推定されるフラグメンテーションを図9-4, 図9-5に示す。構造1は2ヶ所で切断するとし, [1-2], [1-3]はアミド結合がcis-脱離する¹²⁾ことにより得られたものである。同様に構造2は3ヶ所で切断される¹³⁾として, [2-2], [2-3], [2-4]がcis脱離により発生する。各構造に共通するフラグメントは, [1-2]と[2-2], [1-2-1]と[2-2-1], [1-2-1-1]と[2-2-1-1], [1-3]と[2-4]などである。一方, 各構造に特徴的な固有フラグメントは構造1に対して, [1-1], 構造2に対して, [2-1]と[2-3]である。これらのフラグメントイオンの漸化式を各原子の質量数に次の値を用いて計算した。

C: 12.000, H: 1.008

N: 14.003, O: 15.995

その結果を表9-4に示す。[1-2], [2-2]にNaが配位したフラグメントイオンと[1-2], [2-2]から電子が2個引き抜かれたフラグメントイオンは, ナイロン6のマスペクトルにおいてはよく検出されるものであるため, 推定フラグメントイオンに加えて質量を計算した。

④マスペクトルの帰属

表9-3と表9-4の各漸化式を比較して, スペクトルの帰属を行った。共通フラグメントの[1-2], [2-2]は強度の最も大きいA群に対応し, [1-2], [2-2]にNaが配位したイオン種はB群に対応した。[1-2], [2-2]の2価イオンはC群であり, 他のイオン群と比べ高分子量側で強度が低下している。また[1-2-1], [2-2-1]はF群, [1-2-1-1], [2-2-1-1]はD群に対応している。

つぎに固有フラグメントであるが構造1に由来する[1-1]はその質量数を表わす漸化式に対応するピークはスペクトル上に存在しなかった。一方, 構造2の固有フラグメント[2-3]の質量数はE群にほぼ一致し, [2-1]は明確なイオン群としては認められなかったがスペクトル上にはピークの存在が確認できた。以上の帰属結果を表9-5にまとめて示す。Δmは推定したイオン種の質量数(計算値)と実験値の差をあら

Table 9-4 Relation between ion species of molecular structure and ion groups

molecular structure	ion species	recurrence formula	corresponding ion groups
common fragments 1 and 2	[1-2] ⁺ [2-2] ⁺	0.0+113.1n	A
	[1-2+Na] ⁺ [2-2+Na] ⁺	23.0+113.1n	B
	[1-2] ⁺⁺ [2-2] ⁺⁺	113.1n'/2=56.5+113.1n	C
	[1-2-1] ⁺ [2-2-1] ⁺	95.1+113.1n	F
	[1-2-1-1] ⁺ [2-2-1-1] ⁺	69.1+113.1n	D
	characteristic fragments	1 [1-1] ⁺	101.1+113.1n
2 [2-1] ⁺ [2-3] ⁺		17.0+113.1n	shown in Fig. 9-3
		84.1+113.1n	E

Table 9-5 Assignment of ion species

ion groups	molecular structure	ion structure	$\Delta m/z$
A	2	$[2-2]^+$ $[2-2]^{++}$	+0.5
B	〃	$[2-2+Na]^+$	+0.1
C	〃	$[2-2]^{++}$	+0.5
D	〃	$[2-2-1-1]^+$	-0.9
E	〃	$[2-3]^+$	-0.1
F	〃	$[2-2-1]^+$	+0.7

わしている。

この固有フラグメントの帰属結果からNCH中のナイロンの1次構造はナイロン12ユニットがポリマー中にランダムに配置した構造2と推定できた。すなわち、粘土と化学結合した12-アミノラウリン酸のアミノ基は、260℃という高温の重合時には他のアミノ基を有する化学種と自由に交換し、ポリマーの内部にランダムに組み込まれることが明らかになった。

(2) 物性と分子構造との関連

ナイロン6の主鎖中にナイロン12ユニットが挿入されていることにより、機械的性質や熱的性質に与える影響をしらべた。今回、用いたNCHと、カプロラクタムで有機化したモンモリロナイトを用いて重合したNCH¹⁴⁾(ナイロン12ユニットがなくすべ

Table 9-6 Properties of NCH, wet L-NCH, and nylon 6

Properties	Methods	wet L-NCH	NCH	Nylon 6
Tensile Strength /MPa	ASTM D638M	97.3	97.2	68.6
	JIS K7113	33.9	32.3	26.6
Tensile Modulus /GPa	ASTM D638M	2.04	1.87	1.11
	JIS K7113	0.74	0.61	0.19
HDT, °C	ASTM D648	164	152	65

てナイロン6ユニットから構成されている;5章でウェットL-NCHと呼んだもの)で物性を比較すると表9-6のようになる。ウェットL-NCHはNCHに比べ弾性率が向上し、耐熱性の指標となる熱変形温度も12℃向上した。このようにナイロン6中に少量ではあるがナイロン12ユニットが共重合で組み込まれることにより、熱的物性が低下することがわかった。

9. 1. 4 まとめ

NCH中のナイロン6の質量分析により、詳細な1次構造が特定できた。有機化に用いた12-アミノラウリン酸は、重合時に粘土鉱物から離脱し、ナイロン6分子の主鎖中に取り込まれた形で存在することが明らかとなった。

9. 2 NCHの結晶構造

9. 2. 1 緒言

ナイロン6の結晶は分子鎖のアミド基間の水素結合の作り方でその構造が決まっている。図9-7に示すように、逆平行鎖の α 型結晶と平行鎖の γ 型結晶が存在する¹⁵⁾。

そのX線回折図を図9-6に、またX線回折パターンは図9-8に示すように、 $2\theta = 23^\circ$ および 27° (Cu-K α) の回折ピークが α 型結晶に、 $2\theta = 24^\circ$ の回折ピー

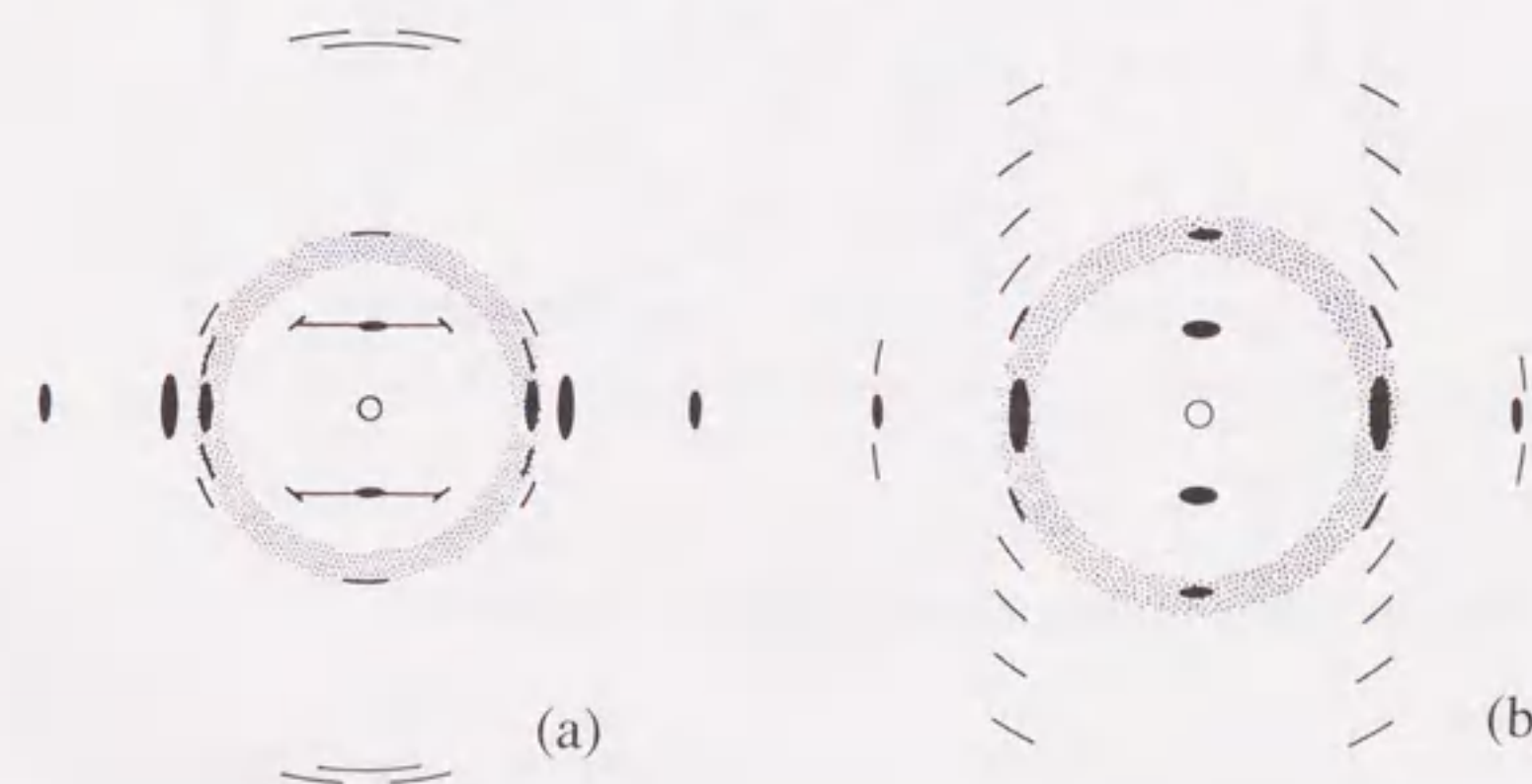


Fig. 9-6 Schematic x-ray fiber diagrams of nylon 6: (a) α - and (b) γ -crystal forms. The fiber axis is vertical

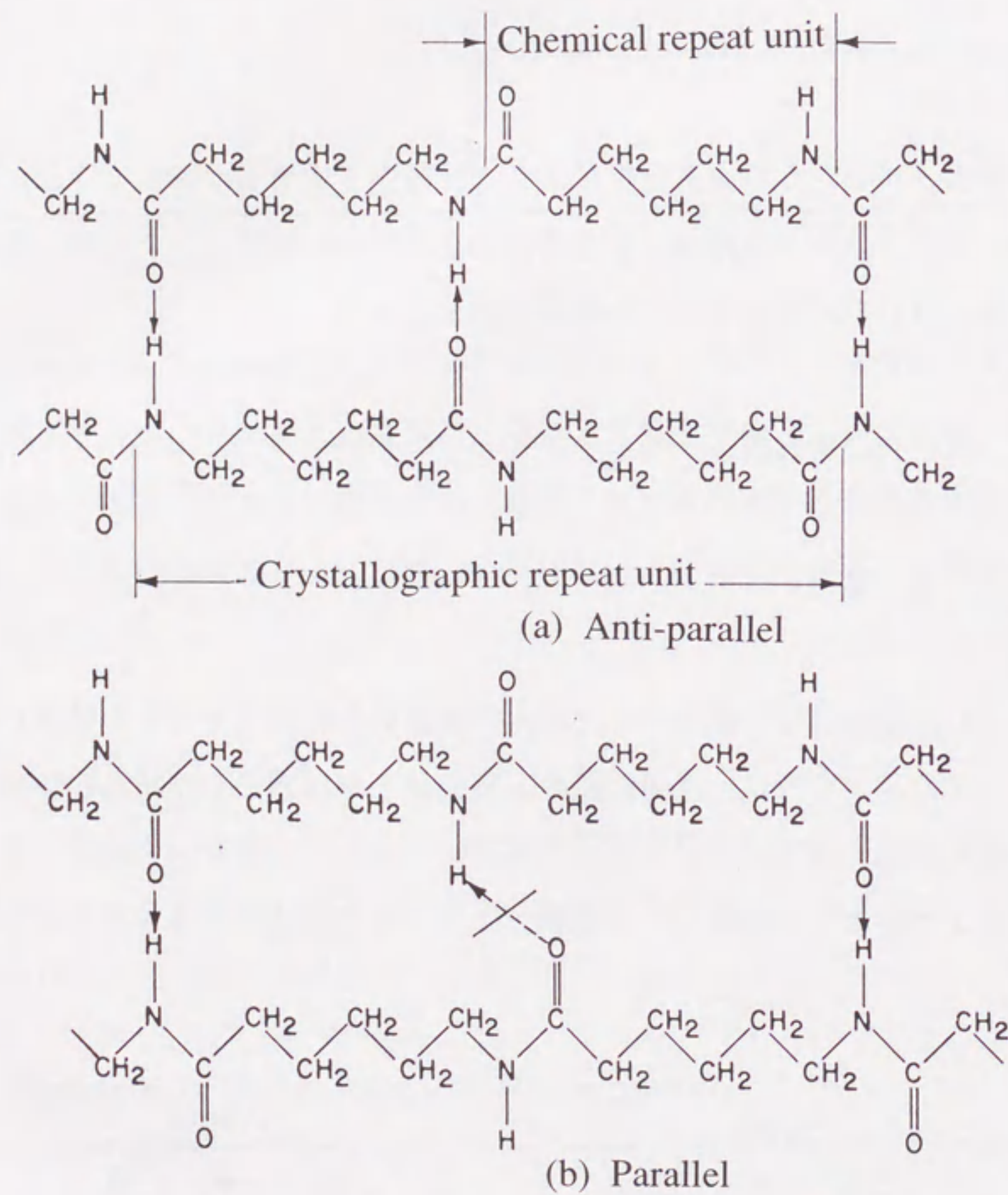
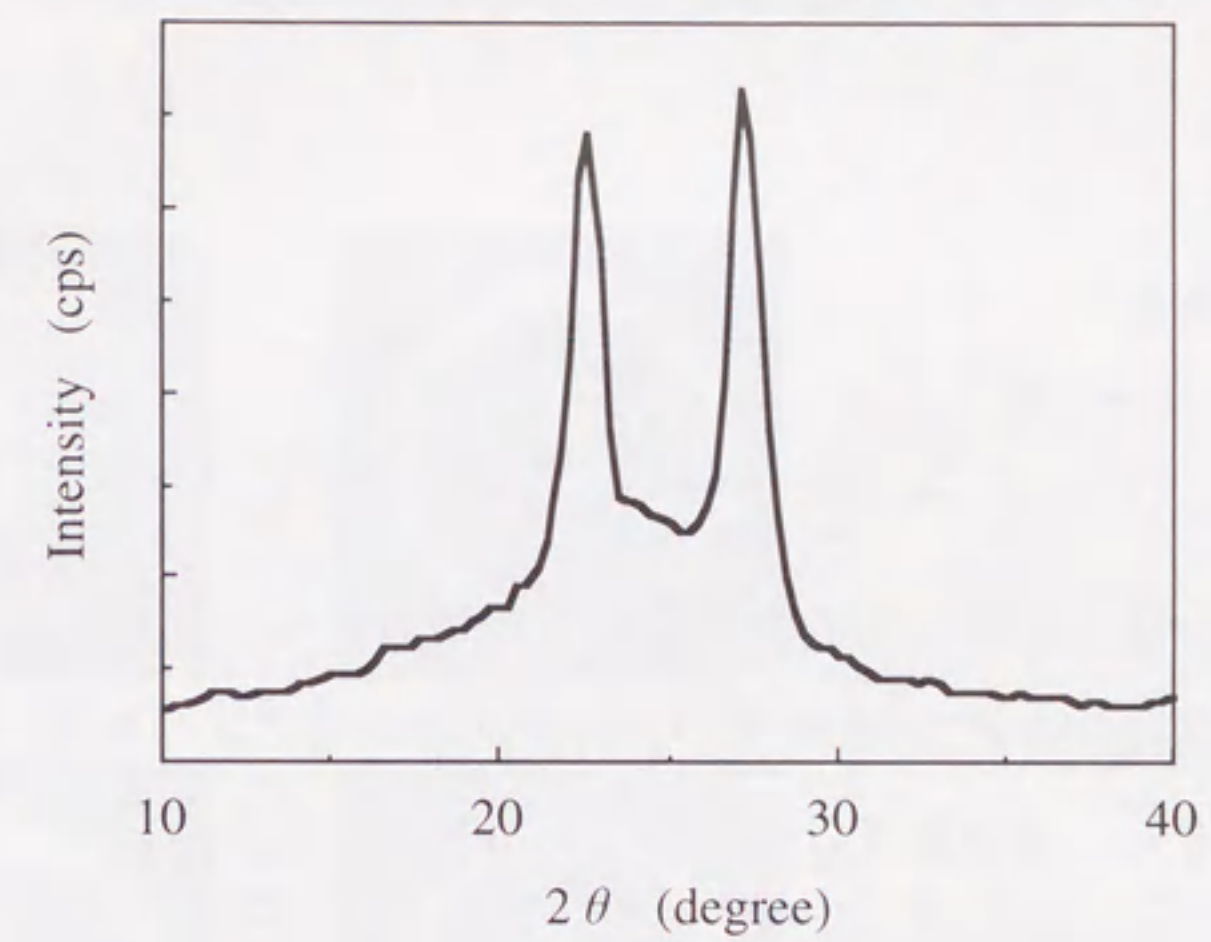
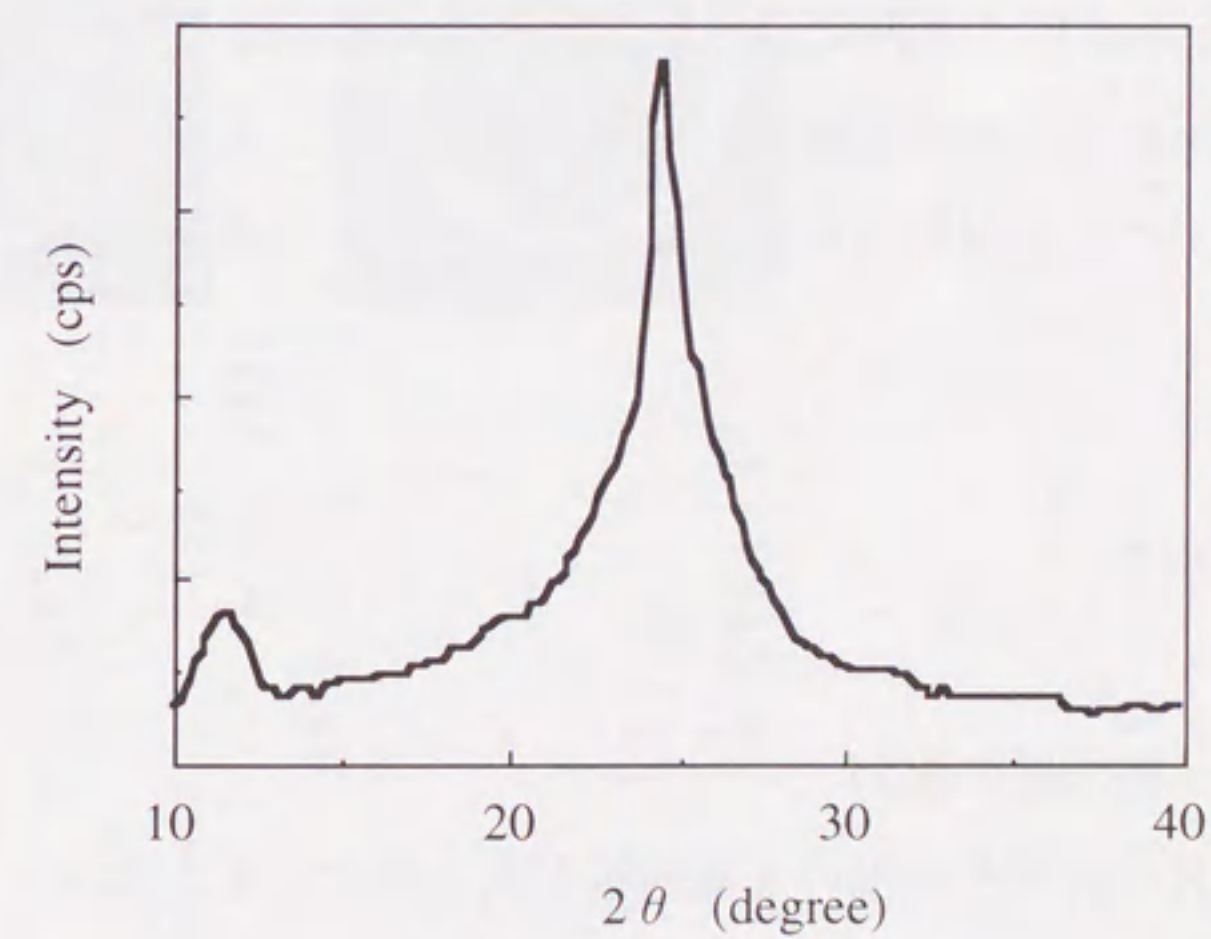


Fig. 9-7 Schematic representation of nylon 6



(a)



(b)

Fig. 9-8 X-ray diffraction patterns of nylon 6: (a) α - and (b) γ -crystal forms

クが γ 型結晶に対応する^{16) 17)}.

ここではナイロン6とNCHを比較しながら、NCH中でのモンモリロナイトのケイ酸塩層の配向状態、NCH中での特異なナイロン6の結晶構造と配向状態について考察する¹⁸⁾.

9. 2. 2 実験

①試料の作製

9. 1と同様に合成したNCHの試料と宇部興産製ナイロン6"1013B"を日精樹脂工業製射出成型機PS40E2ASEを用い、引張試験片(ダンベル状)に成形した。シリンダー温度は250℃、金型温度は60℃である。

②X線回折測定

NCHおよびナイロン6試験片の中央部の表面(表面から0.5mm)と内部(3mm厚さの試験片から表面を削った残り、2mm)を切り出した。各部においてラウエカメラを用い、NCHおよびナイロン6のX線回折写真を撮影した。表面および内部についてthrough, edge, endの3方向から回折写真を撮影し結晶の配向性を調べた。

また、試験片を反射法によりX線回折強度も測定した。表面から徐々に試験片を削り取り、各部の厚みでのX線回折スペクトルを測定した。X線源にはCu-K α 線を使用した。

9. 2. 3 結果

①NCH中のケイ酸塩層の配向

図9-9にNCHの表面と内部のX線回折写真を示す。また図9-10にはナイロン6の写真を示す。throughはX線を成形面に対し垂直に入射したときの回折写真であり、edgeはX線を成形面と平行でかつ流れ方向に対し垂直に入射したときの写真、endはX線を成形面の流れ方向に入射したときの回折写真である。図中に方向を定義した。図中でxとyは試験片の表面に対して垂直と平行方向、yとzは樹脂の流れ方向に対して垂直と平行方向である。

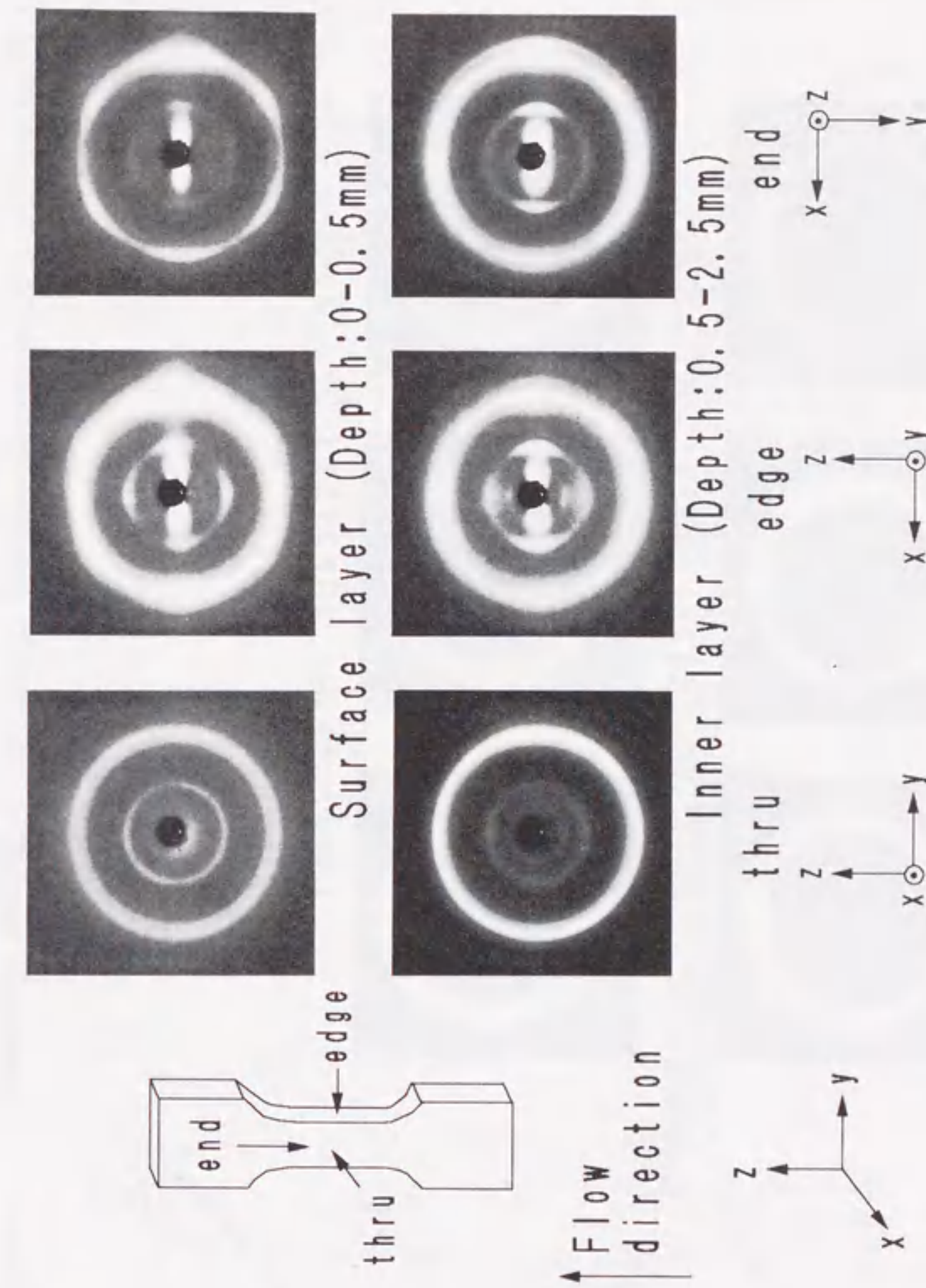


Fig. 9-9 X-ray diffraction photographs for the surface and inner of injection-molded NCH bar 3mm thick. Surface and inner layers correspond to the regions of 0-0.5 and 0.5-2.5 mm in depth from the bar surface, respectively. The diffraction photographs are termed thru-, edge, and end-view patterns when the X-ray beam was incident on the NCH bar along the x-, y-, and z-axes, respectively, which are also defined in the figure.

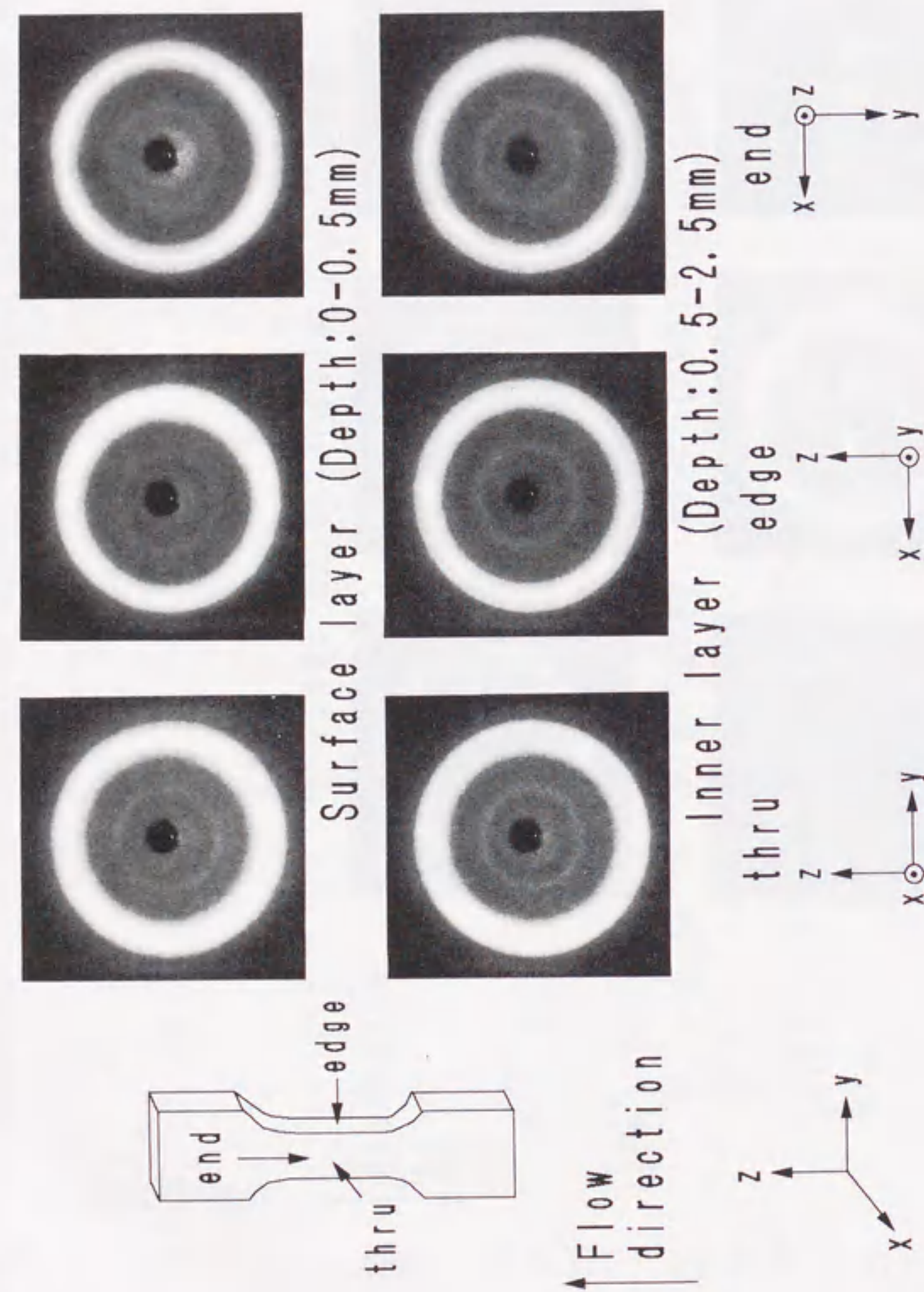


Fig. 9-10 X-ray diffraction photographs for the surface and inner of injection-molded Nylon 6 bar 3mm thick. For photographing condition see the legend of Figure 9-9.

NCHの表面と内部のend, edgeパターンの中央から水平方向(x方向)に、1対の強いすじ状の回折が観察される。これはケイ酸塩層が成形片表面(y-z面)に対して平行に配向していることを示している。さらに成形片の表面と内部では、内部のendパターンのすじが、方位角に対してわずかに広い。これは表面に比べて内部ではケイ酸塩層の配向度合が低いことを意味している。そこで表面層のedgeパターンのx方向にそったX線散乱測定を行った。その回折スペクトルを図9-11に示す。強い散乱ピーク($2\theta = 24^\circ$)が観察され、これはナイロン6の γ 型の(020), (110)面が重なったものに帰属される。一方、 $2\theta = 4^\circ$ と 10° の間に現われるショルダーはモンモリロナイトのケイ酸塩層からの回折で、図9-9の強いすじ状の回折に対応している。このすじ状の回折強度は $2\theta = 10^\circ$ でバックグラウンドとほぼ同じレベルになっている。この $2\theta = 10^\circ$ という角度は1nmのケイ酸塩層が成形片表面(y-z面)に対し平行な配向を持つという仮説に基づいて説明できる。

厚さdの薄い層の散乱強度関数I(q)はその断面の形状に比例する¹⁹⁾。

$$I(q) = N n_e^2 [\sin(qd/2) / (qd/2)] \dots (1)$$

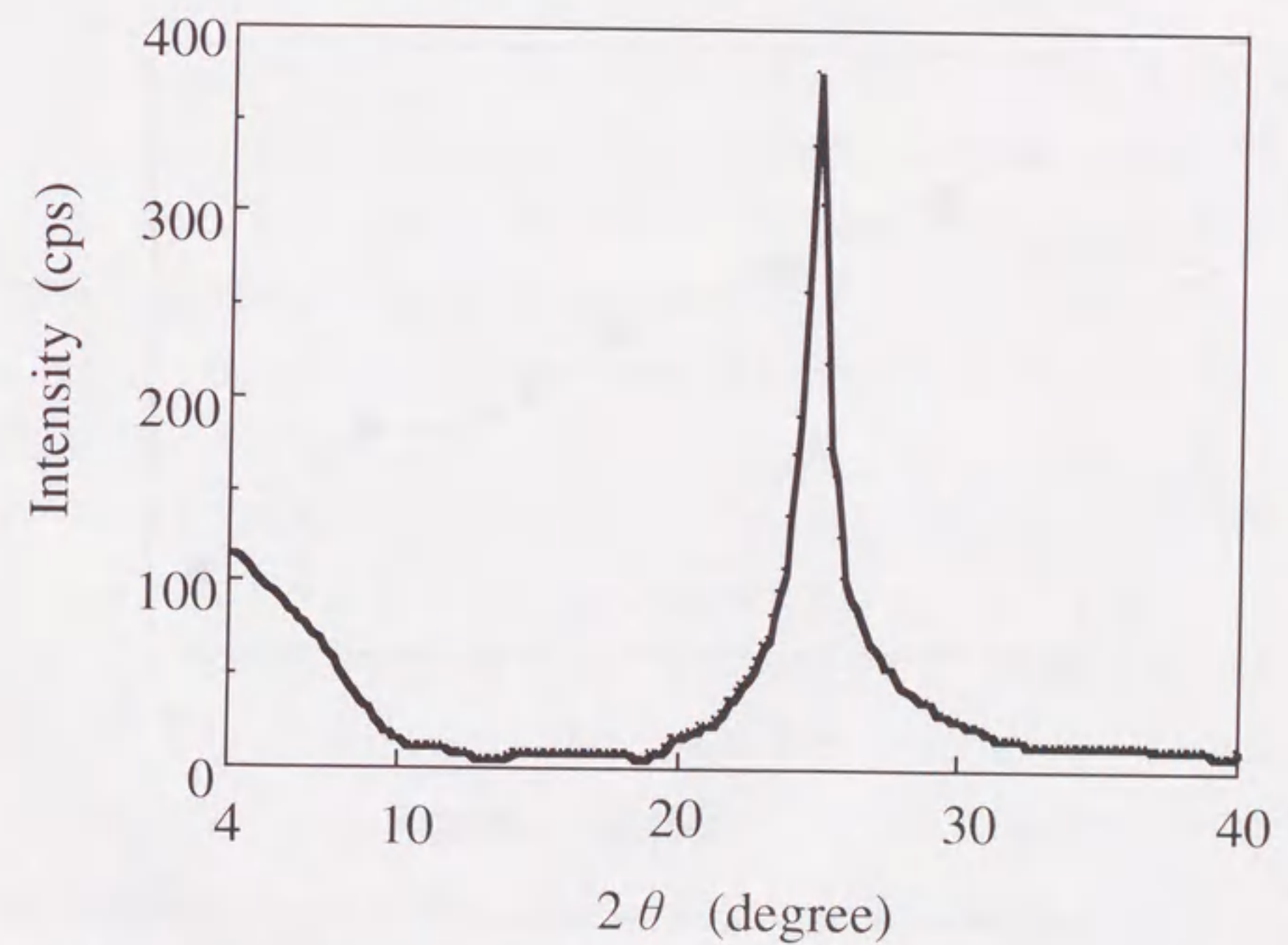


Fig.9-11 X-ray diffraction intensity curve along the x-direction for the edge-view pattern of the surface layer in Figure 9-9.

ここで q は $4\pi \sin \theta / \lambda$, λ は X 線の波長, N は X 線照射された体積中にある成形片表面 ($y-z$ 面) に平行なケイ酸塩層の数, n_e はケイ酸塩層の電子の数である. 式 (1) の散乱強度は $q = 2\pi/d$ で 0 になる. これが臨界の 2θ に対応するとすると,

$$\theta = \arcsin(\lambda/2d) \quad \dots (2)$$

式 (2) に $\lambda = 0.1790 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ nm}$ を代入すると, $2\theta = 10.3^\circ$ になり, 今回の実験結果とほぼ対応する. これはケイ酸塩層が 1 nm (単一層) の厚みで分散し, かつ成形片表面 ($y-z$ 面) に平行に配向していることを示している.

式 (1) からすじ状の回折強度は成形片表面に平行に存在するケイ酸塩層の量に比例すると考えられる. 図 9-12 は $2\theta = 4^\circ$ での強度 $I(4^\circ)$ の NCH の成形片表面からの深さととの関係を示したものである. 強度 $I(4^\circ)$ は深くなるほど直線的に減少する. そして 0.8 mm と 1.2 mm の間ではほぼ一定となり, その後また減少する. これは成形片表面 ($y-z$ 面) に平行であるケイ酸塩層が深さ方向に連続的に減少することを意味している. つまり樹脂の流れ方向にそったケイ酸塩層のゆらぎが深さとともに増大するということである. そのゆらぎは図 9-9 の内部の end パターンから最大 $\pm 15^\circ$

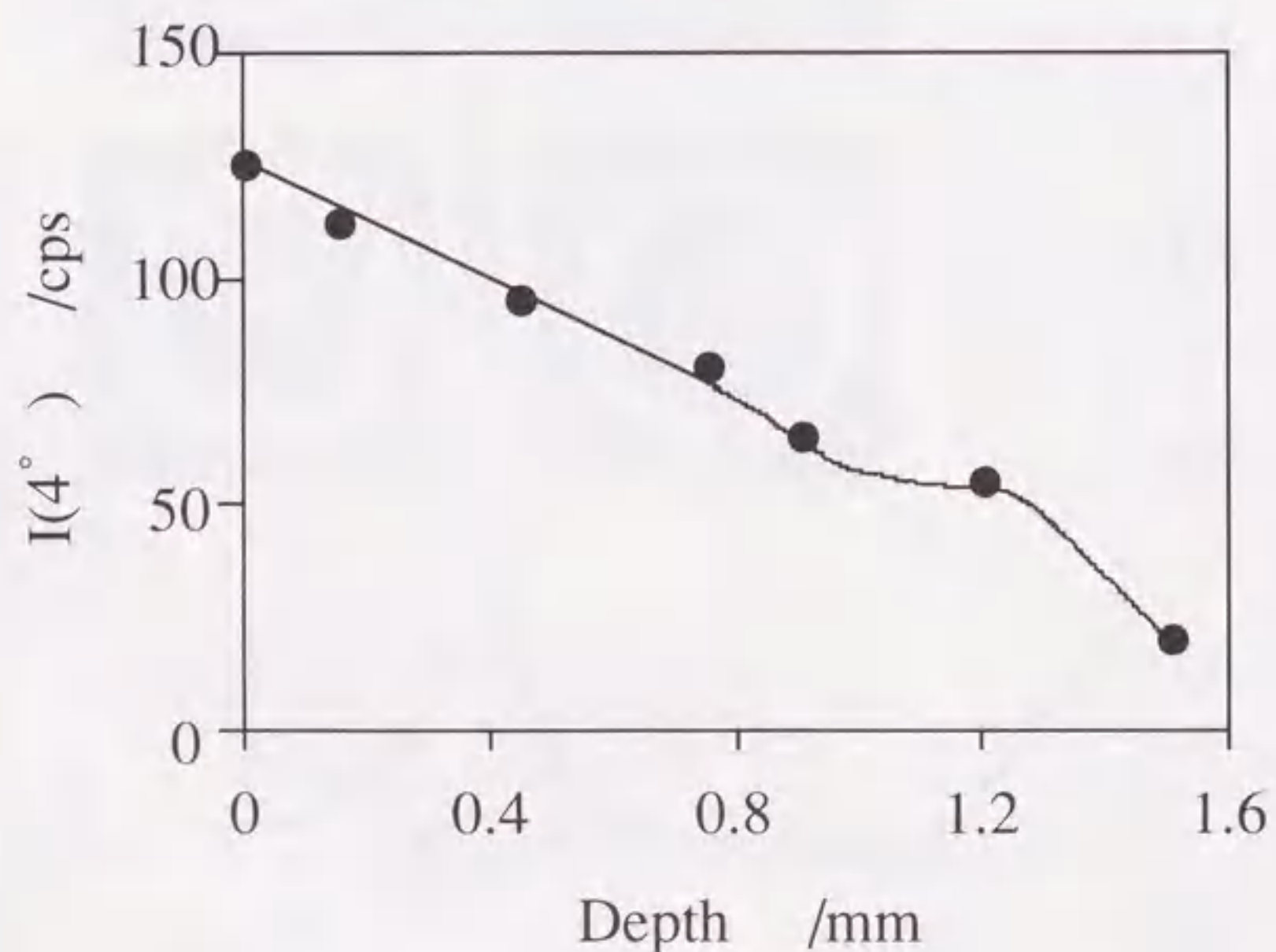


Fig. 9-12 Scattering intensity, $I(4^\circ)$, of the streak due to the silicate monolayers parallel to the bar surface at a scattering angle of 4° as a function of depth from the bar surface. The streak is in the x -direction of the edge-view pattern in Figure 9-9.

と見積もることができる.

成形片中央付近での散乱強度の減少は, 流れ方向のまわりにケイ酸塩層が配向することによるものと考えられる.

② ナイロン 6 結晶の配向

図 9-9 の回折写真中のケイ酸塩層からの反射を除いた他の反射パターンはナイロン 6 の γ 型結晶に帰属される. ナイロン 6 の γ 型結晶構造に関する報告はいくつかある. その中で Bradburry らの求めた格子定数^[20] は単位格子が正確に決められ, 信頼度が最も高い. ナイロン 6 の γ 型結晶は基本的には単斜晶形であるが斜方晶近似でき, 格子定数は $a = 0.482 \text{ nm}$, $b = 0.782 \text{ nm}$, $c = 1.67 \text{ nm}$ (分子鎖軸は c 軸) の値である. 図 9-9 の edge, end パターンでは弓状の反射が見られ, through パターンには Debye-Scherrer 環が見られることから, ナイロン 6 結晶は NCH 成形片の表面層と内部層で配向が異なっていることがわかる. 表面層の回折パターンよりナイロン 6 結晶の c 軸は平面配向し, 水素結合面 (020) あるいは炭素骨格のジグザク平面 (110) が成形片表面 ($y-z$ 面) と平行に存在することがわかる. 他方, 内部層の回折パターンは edge, end で異なる. このパターンはナイロン 6 の分子鎖 (c 軸) が成形片表面 ($y-z$ 面) あるいはケイ酸塩層に垂直に配向しているとして説明できる. そのような配向は $2\theta = 12.3^\circ$ の (002) 反射が x 方向に見られ, $2\theta = 24^\circ$ の (020) と (110) が重なった反射が edge と end 両方で z 方向に見られること, さらに through パターンで (020) と (110) の重なった Debye-Scherrer 環と強い (002) 反射が見られないという観察結果から決定した.

ナイロン 6 の結晶配向の, 成形片表面 ($y-z$ 面) からの深さによる変化を調べた. 図 9-13 は深さに対する (002) 反射の強度変化を示す. ここで X 線ビームは y 方向に入射し, x 方向の散乱強度を測定した. 深さが増加すると, 強度は表面より劇的に増大する. 0.5 mm で増大はとまり, 1.2 mm まで一定である. 1.2 mm 以上での成形片の中央付近で, 急に減少する. 1.2 mm までの強度変化は図 9-9 の X 線回折写真に良く対応している. 成形片表面近くの結晶の分子鎖軸は表面 ($y-z$ 面) に平行である. また平面内ではランダムに配向しているが, 深くなるにつれ表面からは垂直方向に向いてくる. 0.5 mm 付近では表面に対し, ほとんど垂直に配向している. 中央面近くでの (002) 反射の急な減少は, 樹脂の流れ軸回りでケイ酸塩層の一軸配向で

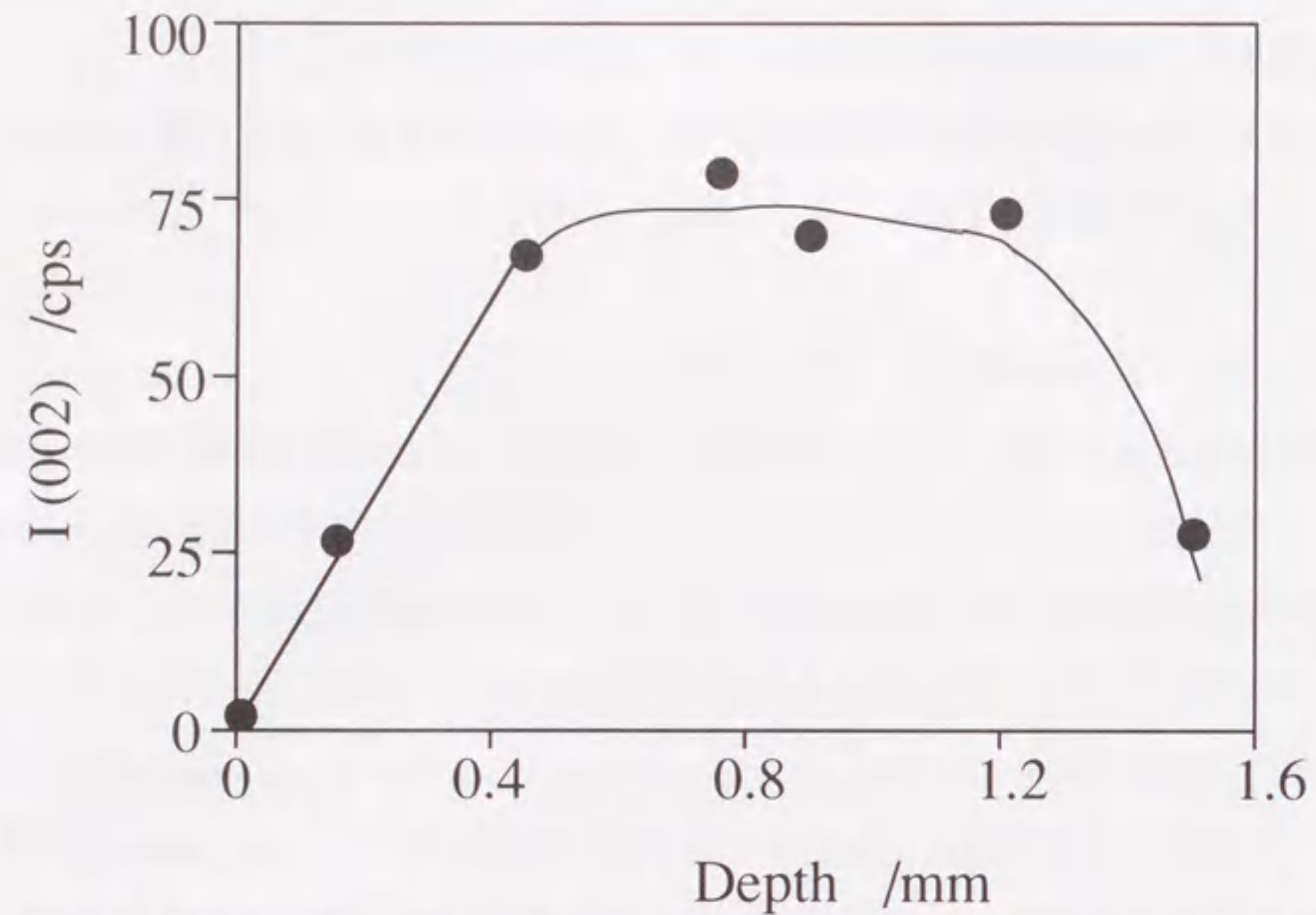


Fig. 9-13 Peak intensity, $I(002)$, of the 002 reflection of γ -Nylon 6 as a function of depth from the NCH bar surface when the X-ray beam was incident in the y-direction and the scattering intensity in the x-direction was scanned.

あることを前述した。サンプルの中央面近くではケイ酸塩層が流れ軸に対し平行である。それでケイ酸塩層に垂直に配向しているナイロン6結晶の分子鎖軸は流れ軸の回りにランダムに配向している。これが(002)反射の強度を減少させている。

以上の結果はNCHが表面、中間層と中央層の3層から成り立っていることを示している。この3層構造モデルを模式的に図9-14に示す。

深さ0(表面)から0.5mmの表面層ではケイ酸塩層が成形片表面(y-z面)に平行に配向し、そしてナイロン6結晶もy-z面に対して平行に配向している。さらに(020)または(110)格子平面がy-z面に平行である。

深さ0.5mmから1.2mmの中間層では、ケイ酸塩層は表面と平行な位置から揺らいでくる。ゆらぎは成形片表面(y-z面)に対して $\pm 15^\circ$ 以内である。一方、ナイロン6結晶のc軸はy-z面に対して 90° 回転し、ケイ酸塩層に対してほとんど垂直になる。そして、(020)または(110)格子平面はc軸の回りにランダムな位置をとる。

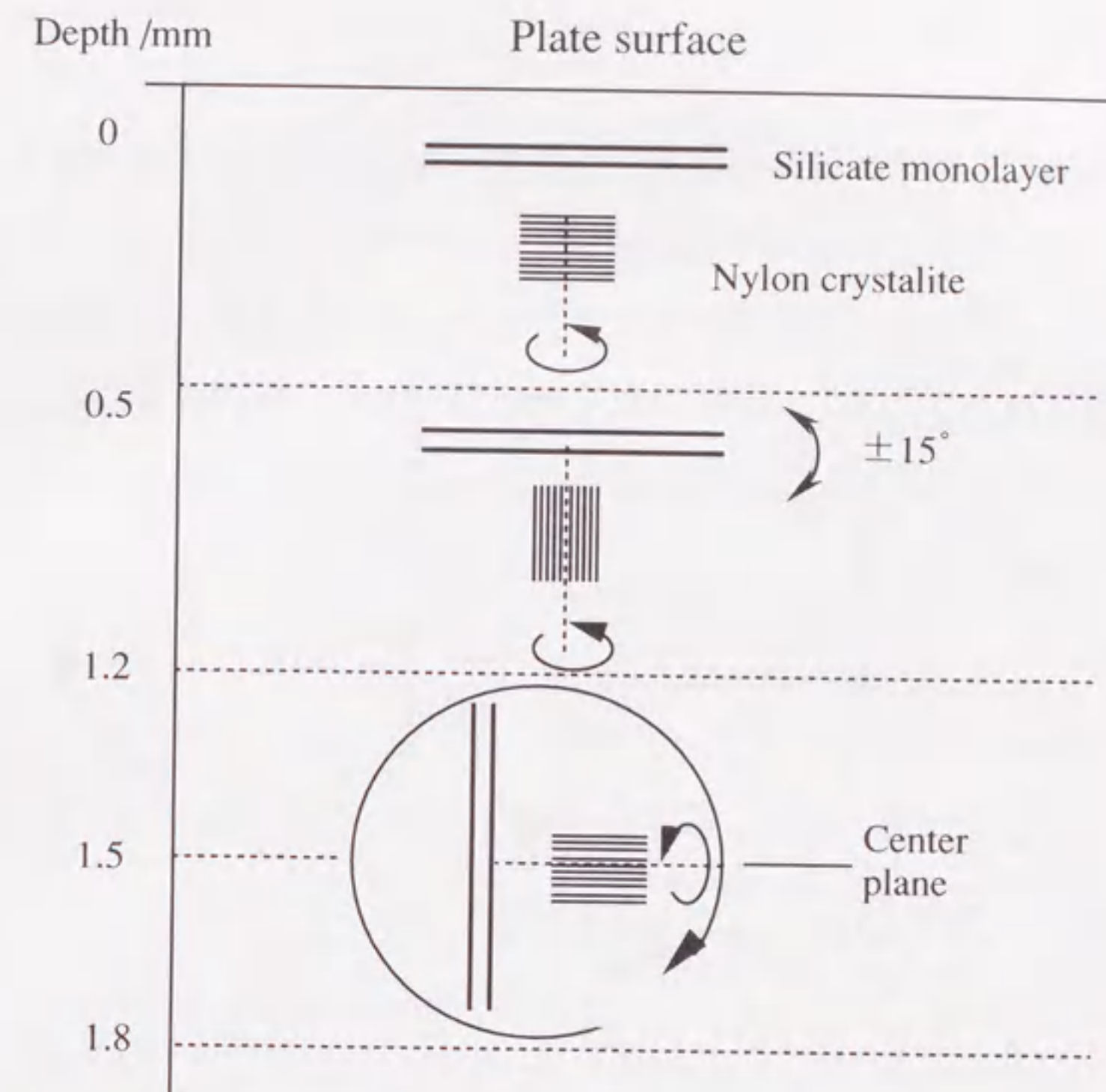


Fig. 9-14 End-view diagram of the triple-layer structure model for the injection-molded NCH bar 3mm thick. The flow direction caused by injection-molding is normal to the paper plane. Curved arrows with one head mean random orientation round the axis normal to the plane containing the curve. Arrows with two heads indicate fluctuation.

深さ1.2mmから1.8mmの中央層ではケイ酸塩層は樹脂の流れ軸に対して平行に存在する。しかしながらその軸の回りにランダムに配向する。そして、ナイロン6結晶は流れ軸の回りにランダムに配向するが、各結晶の分子鎖軸はケイ酸塩層に対して垂直に存在する。

この構造モデルによるケイ酸塩層とナイロン6結晶の配向を図9-15に立体的に示す。

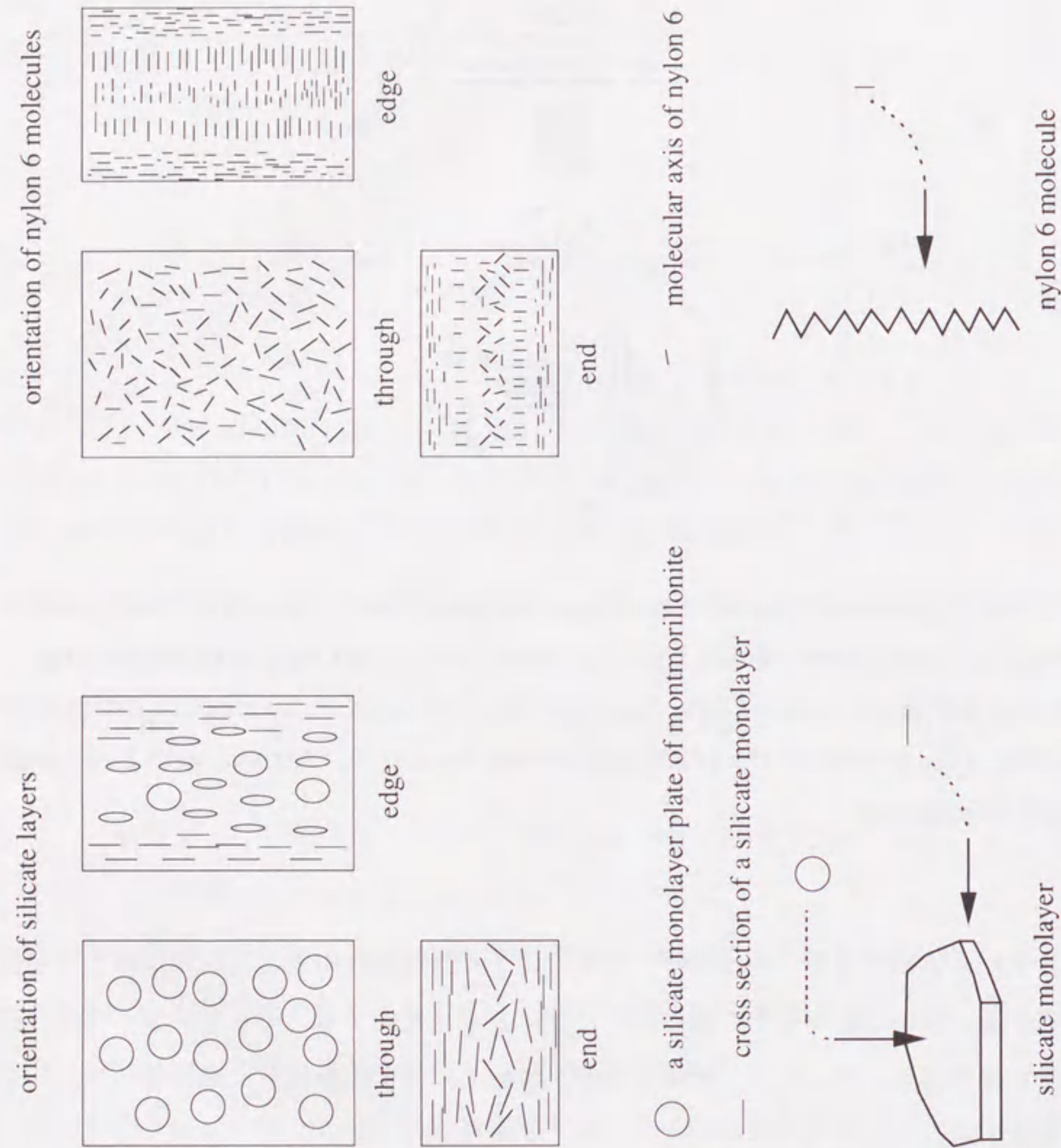


Fig. 9-15 Conceptual figure of orientation of silicate layer and nylon 6 crystal

9. 2. 4 まとめ

NCHのX線回折測定により、成形体中のケイ酸塩層およびナイロン6結晶の詳細な配向が特定できた。NCHの表面では、ケイ酸塩層が成形面と平行に配向し、かつナイロン6の水素結合面、あるいは分子のジグザグ面が成形面と平行になっていることがわかった。またNCHの内部ではケイ酸塩層が成形面とはほとんど垂直に配向し、ナイロン6の分子鎖がケイ酸塩層に垂直に存在することがわかった。

参考文献

- 1) I. Luderwald, F. Merg, M. Rothe, *Angew. Makromol. Chem.*, 67, 178 (1978).
- 2) I. Luderwald, F. Merg, *ibid*, 74, 165 (1978).
- 3) I. Luderwald, H. R. Kricheidorf, *ibid*, 56, 173 (1976).
- 4) H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 4, 117 (1982).
- 5) R. E. Adams, *Anal. Chem.*, 55, 414 (1983).
- 6) I. V. Bletsos, D. M. Hercules, D. Greifendorf, A. Bennighoven, *Anal. Chem.*, 57, 2384 (1985).
- 7) D. Briggs, *Surface and Interface Analysis*, 4, 151 (1982).
- 8) D. M. Hercules, *Mikrochimica Acta (Wien) Vol. 2, Suppl. 11.1-28* (1985).
- 9) 川角昌弥, 臼杵有光, 岡田茜, 倉内紀雄, 荒賀年美, 小川忠男, 第37回高分子学会年次大会予稿集 37巻 p. 1202 (1988年5月, 名古屋).
- 10) 臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, 上垣外修己, 小川忠男, 荒賀年美, *高分子論文集*, 52, 299 (1995).

- 1 1) E. Jacobi, H. Schuttenberg, R. C. Schulz, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 397 (1980).
- 1 2) U. Bahr, I. Luderwald, R. Muller, H. R. Schulten, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 120, 163 (1984).
- 1 3) ナイロン12ユニットが,末端ではなく主鎖中に存在するので,図9-5構造2においてナイロン12ユニットの左側(末端がアミノ基側)と右側(末端がカルボキシル基側)双方で切断するフラグメントを考える必要がある。
- 1 4) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. 31, 983 (1993).
- 1 5) D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polym. Sci., 17, 159 (1955).
- 1 6) M. I. Kohan, "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, p. 280 (1973).
- 1 7) G. Gurato, A. Fichera, F. Z. Grandi, R. Zannetti, P. Canal, Makro. Chem., 175, 953 (1973).
- 1 8) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, J. Polym. Sci., B Polym. Phys., 33, 1039 (1995).
- 1 9) R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct analysis of Diffraction by Matter, North-Holland, Amsterdam, (1962).
- 2 0) E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliot, D. A. D. Parry, Polymer, 6, 465 (1965).

第10章 NCHの工業的応用と新しい展開

10.1 緒言

従来のナイロン6に比べ,強度,弾性率,耐熱性に優れるNCHは,通常のナイロン6プラントで製造できる。NCHは宇部興産株式会社において生産され,1989年から上市されている。その生産量は,約100トン/年である。この優れた特性を生かして,自動車部品用への検討を行い,エンジンルーム内部品として適用することができた。また,ガスバリア性に優れる特徴を生かし,近年では食品包装用フィルムとしての用途が増大している。

10.2 NCHの実用例

図10-1はNCHを用いて製造した自動車用タイミングベルトカバーの写真である¹⁾。従来は要求される強度,耐熱性を満足するため,ガラス繊維を30wt%添加していた。NCHでは,粘土の添加量が1.6wt%のもので特性を満足し,部品重量を210gから160gまで約25%軽量化することが可能になった。

NCHは商品化されたはじめての有機-無機ナノコンポジットであり²⁾,それ以後も新しい展開が行われている。

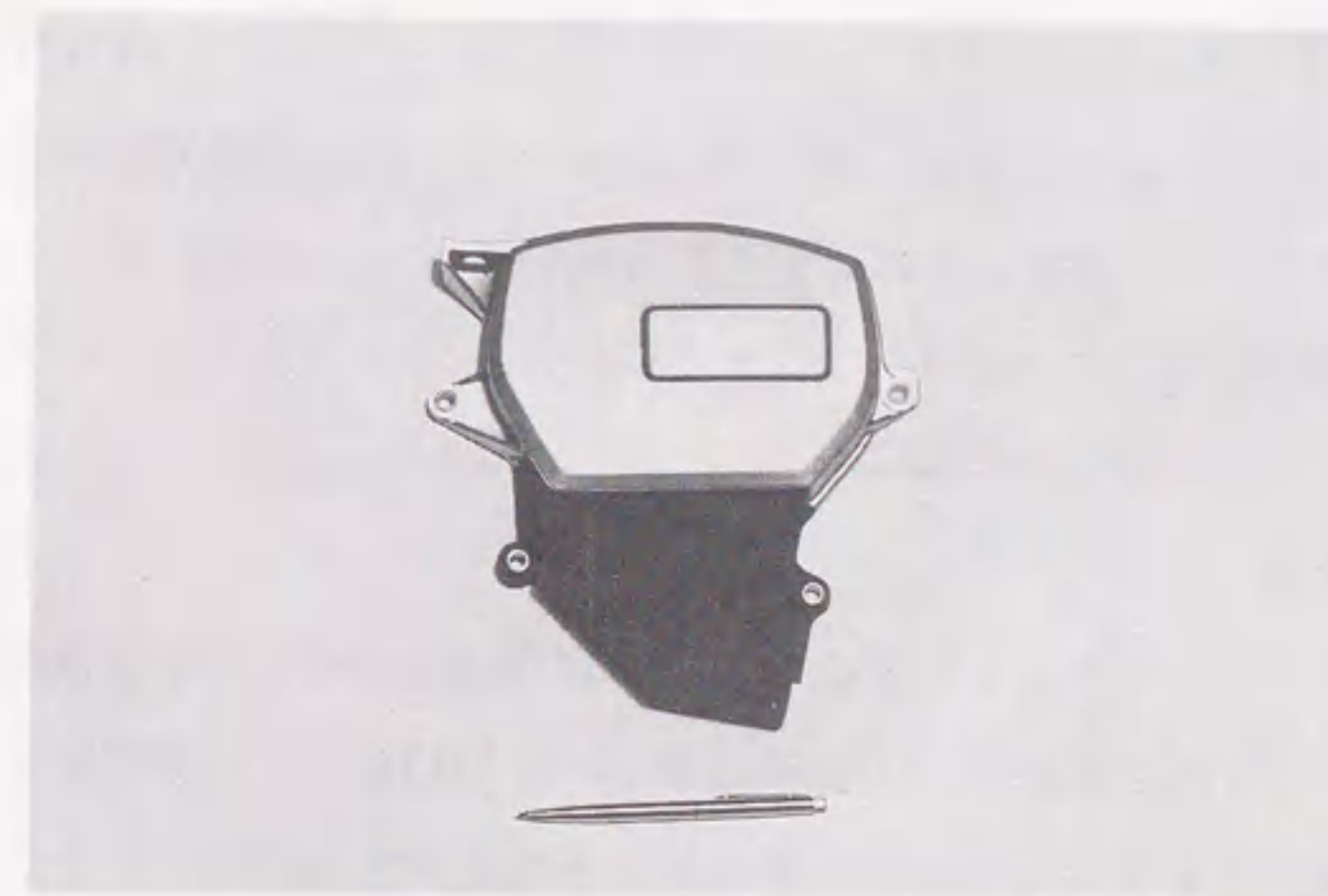


Fig.10-1 Automotive timing belt cover using NCH

10.3 新しい展開

ナイロン6以外の樹脂への展開として、ナイロン66³⁾、ナイロン12³⁾、エポキシ樹脂⁴⁾、ポリイミド⁵⁾、NBR⁶⁾、アクリル樹脂⁷⁾、ポリプロピレン (PP)⁸⁾ 等が検討されている。この中で自動車用としてはアクリル樹脂は塗料用樹脂として多く使用されており、粘土とのハイブリッド化によりアクリル樹脂塗料の力学的性質、ガスバリア性が改善できることが期待される。また、PPは自動車用外装部品 (バンパ等) に使用されており、今後の需要が最も増大すると考えられ重要な樹脂である。

本章では、エチルアクリレートとアクリル酸との共重合体を基本組成としたアクリル樹脂中に、粘土を分子状に分散させたハイブリッド分散液を調整し、粘性挙動を検討した。またこの分散液をメラミンで架橋して得た新規なアクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルム⁹⁾の力学的性質、ガスバリア性についても検討した。

さらに、PP樹脂中に粘土のケイ酸塩層を均一に分散させるために、PP樹脂と粘土とのブレンド法によるPP-粘土ハイブリッドの合成法を検討した。

10.3.1 アクリル樹脂の実験

①用いた材料

アクリル樹脂のモノマーとしてはアクリル酸(Aa)、エチルアクリレート(EA)(いずれも和光純薬製)を用いた。また分子内に陽イオンを持つアクリルモノマーとして、ジメチルアミノ¹⁰⁾エチルアクリルアミド¹¹⁾の塩化メチル4級塩(Q)(7.5 wt%水溶液、興人製)を用いた。粘土は高純度ナトリウム型モンモリロナイト (クニミネ工業、クニピアF)を用いた。モンモリロナイトのカチオン交換容量は119mmol/100gである。

②アクリル樹脂の合成

表10-1に示すようにEAとAaの組成を10:1 (mol比)にし、Q量の異なる4種類のアクリル樹脂a-dを合成した。アクリル樹脂a-dのQ量はそれぞれハイブリッドの合成時に後から混合するモンモリロナイトのカチオン交換容量に等しくした。合成溶媒はブチルセロソルブを用いた。開始剤は2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を用い、モ

Table 10-1 Compositions of acrylic resins a-d

Acrylic resin	Ethyl acrylate (EA)	Acrylic acid (Aa)	Dimethylamino acrylamide (Q)	Butyl cellosolve	N.V. (calculated) %
a	144.7g [90.8]	10.4g [9.08]	0.51g [0.12]	157.7g	46.0
b	〃 [90.6]	〃 [9.04]	1.60 [0.36]	〃	46.1
c	〃 [90.4]	〃 [9.04]	2.54 [0.56]	〃	46.2
d	〃 [90.1]	〃 [9.01]	4.13 [0.89]	〃	45.0

[] : mole ratio N.V. : non-volatile concentration

Table 10-2 Compositions of hybrids A-D

Acrylic resin - clay hybrid	Acrylic resin	N.V concentration (measured)	Deionized water	Montmorillonite -water suspension (4wt%)	Montmorillonite content in N.V.
A	a 14.0g	44.9%	16.6g	1.6g	1.0%
B	b 14.0g	45.2%	11.6g	4.9g	3.1%
C	c 13.4g	45.3%	10.5g	7.5g	4.9%
D	d 14.5g	43.9%	6.4g	12.7g	8.0%

ノマー全モル数の1 mol%を添加した。

500 mlのセパラブルフラスコにブチルセロソルブを入れ、窒素ガスでパージしながら72℃まで加熱する。温度が一定になったところで、25gのブチルセロソルブにモノマーと開始剤を含む溶液を90分かけて滴下する。30分後に未反応モノマーを消失させるために、開始剤のブチルセロソルブ溶液(1 wt%)を滴下してさらに2時間かく

はんすることによりアクリル樹脂を得た。

③アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液の調整

表10-2に示すように、上記のアクリル樹脂a-dと、4 wt%の濃度で作製したモンモリロナイト分散液を用いて、4種類のアクリル樹脂-粘土ハイブリッドA-Dを調整した。A-Dのモンモリロナイト濃度はそれぞれ樹脂固形分に対して1.0, 3.1, 4.9および8.0wt%である。

50 mlのサンプルビンに、得られたアクリル樹脂a-dをそれぞれ入れ、かくはんしながら脱イオン水を滴下する。次に、ジメチルエタノールアミンを滴下して中和する。最後に、4 wt%のモンモリロナイト分散液を滴下して、固形分濃度が20 wt%のハイブリッド溶液を得た。このときの溶媒組成は水/ブチルセロソルブが約2/1である。

④アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液のキャラクタリゼーション

(イ) 分子量測定

アクリル樹脂の分子量はGPCにより測定した。装置は島津製作所製高速液体クロマトグラフ, LC-6ADシステム, カラムはShodex製A800P+KF80M×2+KF802を用いた。溶媒はTHFを用い、試料は0.03%の濃度で溶解したものを150 μ l注入した。検出器は示差屈折計を使用した。

(ロ) 固形分濃度の測定

合成したアクリル樹脂を約1 g計り取り、140 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥させた後の重量より固形分濃度を算出した。

(ハ) 粘度測定

東機産業製R型粘度計を用いて10 $^{-2}$ から10 3 sec $^{-1}$ のせん断速度における粘度を25 $^{\circ}$ Cで測定した。低せん断速度(10 $^{-2}$ から100sec $^{-1}$)における粘度はバネ緩和モードで、高せん断速度(100から10 3 sec $^{-1}$)における粘度は回転モードによって測定した。

⑤アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムの作製

アクリル樹脂a, アクリル樹脂-粘土ハイブリッドA-Dに硬化剤としてメラミン樹脂を添加した。アクリル樹脂とメラミン樹脂の混合比は7:3にした。メラミン樹脂は三和ケミカル製ニカラックN-8201を用いた。

50 mlのサンプルビンにアクリル樹脂を入れ、かくはんしながら脱イオン水を滴下する。次に、ジメチルエタノールアミンを滴下して中和した後、4 wt%のモンモリロナイト水分散液とメラミン樹脂を添加して溶液を得た。アクリル樹脂aはモンモリロナイトを添加せずメラミン樹脂のみを添加したのもも作製した。この溶液をガラス板上にバーコーターで塗布し、室温で一晩乾燥させた後、140 $^{\circ}$ Cで30分間加熱することによりハイブリッドフィルムを作製した。これを温水に浸漬してガラス板からはく離させ、室温で真空乾燥して各評価用の試料とした。

⑥アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムのキャラクタリゼーション

(イ) ガスバリア性の評価

ハイブリッドフィルムのガスバリア性は窒素および酸素の透過率を測定して評価した。装置は柳本製作所製ガス透過率測定装置GTR-10を用いた。試験ガス圧は760mmHg, 透過面積は7.07cm 2 , 試料膜厚は30-70 μ m(各サンプルの膜厚は5点で測定しその平均を求めた。その誤差は $\pm 2\mu$ m)であり、いずれも25 $^{\circ}$ Cで測定した。なお透過率Tを求めるために、異なるサンプリング時間で透過するガス量を定量し、サンプリング時間-透過ガス量のグラフを作製した。このグラフの傾きa, フィルムの膜厚t(cm), 定数k(1/ μ l:酸素は2145.6;窒素は8193.2)を式(1)に代入することによりTを求めた。

$$T = a \cdot t / k \times 0.001 \times 1/7.07 \times 1/76 \times 3.3/2 \quad \dots (1)$$

(1) 式中の7.07は試験ガスの透過面積であり、3.3/2はガスクロ装置の補正值である。

(ロ) 動的粘弾性測定

動的粘弾性装置はDuPont製DMA983を用い、室温から100 $^{\circ}$ Cまで測定し、貯蔵弾性率を求めた。昇温速度は2 $^{\circ}$ C/min, 周波数は1Hz, チャック間距離は1.3mm, 試料サイズは12mm×30mm, 膜厚は80-200 μ mで行った。

(ハ) 分散性の評価

ハイブリッドフィルム中のモンモリロナイトの分散性は透過電子顕微鏡(TEM)観察により行った。装置は日本電子製JEM2000EXを用い、加速電圧は200kVで行った。

Table 10-3 Molecular weight of acrylic resins a-d

Acrylic resin	Mw($\times 10^4$)	Mn($\times 10^4$)	Mw/Mn
a	1.47	0.47	3.16
b	1.09	0.35	3.09
c	1.20	0.36	3.35
d	0.70	0.22	3.20

10.3.2 アクリル樹脂の結果と考察

①アクリル樹脂の分子量

表10-3にGPCより求めたアクリル樹脂a-dの分子量を示す。Mwは7000-15000, Mnは2000-5000, Mw/Mnは3.1-3.4であった。シメルアミノポロリアクリルアミドの塩化メチル4級塩(Q)の増加により分子量は減少する傾向が認められた。

また、a-d中の実測固形分濃度を表10-2中に示す。計算値とほぼ一致し、重合が良好に進行していることがわかった。

②アクリル樹脂-粘土ハイブリッド分散液の粘性挙動

(イ) 低せん断速度での粘性挙動

図10-2にアクリル樹脂aとそれを用いたハイブリッドAの低せん断速度での粘度を示す。いずれも固形分濃度は20%であり、ハイブリッドAでは固形分の1wt%がモンモリロナイトである。aでは粘度がせん断速度の増加に伴い、やや減少する弱い擬塑性流動を示す。またAでは、粘度はいずれのせん断速度でもaよりわずかに高くなるが、粘度のせん断速度依存性はほぼ同じである。これはモンモリロナイト含有量が1.0wt%では粘性挙動がほとんど変化しないことを示す。

図10-3はアクリル樹脂bとそれを用いたハイブリッドBの粘度を示す。Bでは固形分の3.1wt%がモンモリロナイトである。bはaと同様に弱い擬塑性流動を示す。一方、

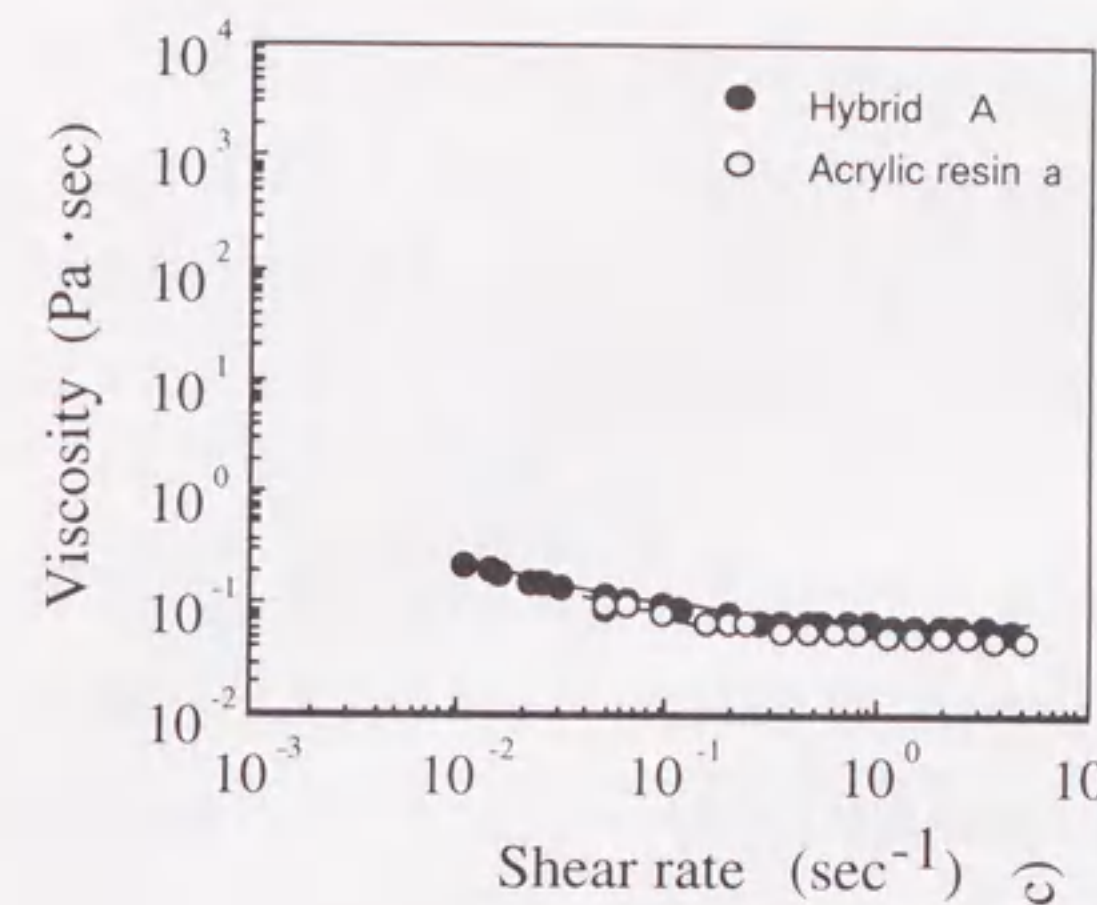


Fig. 10-2 Viscosity of hybrid A and acrylic resin a at low shear rate

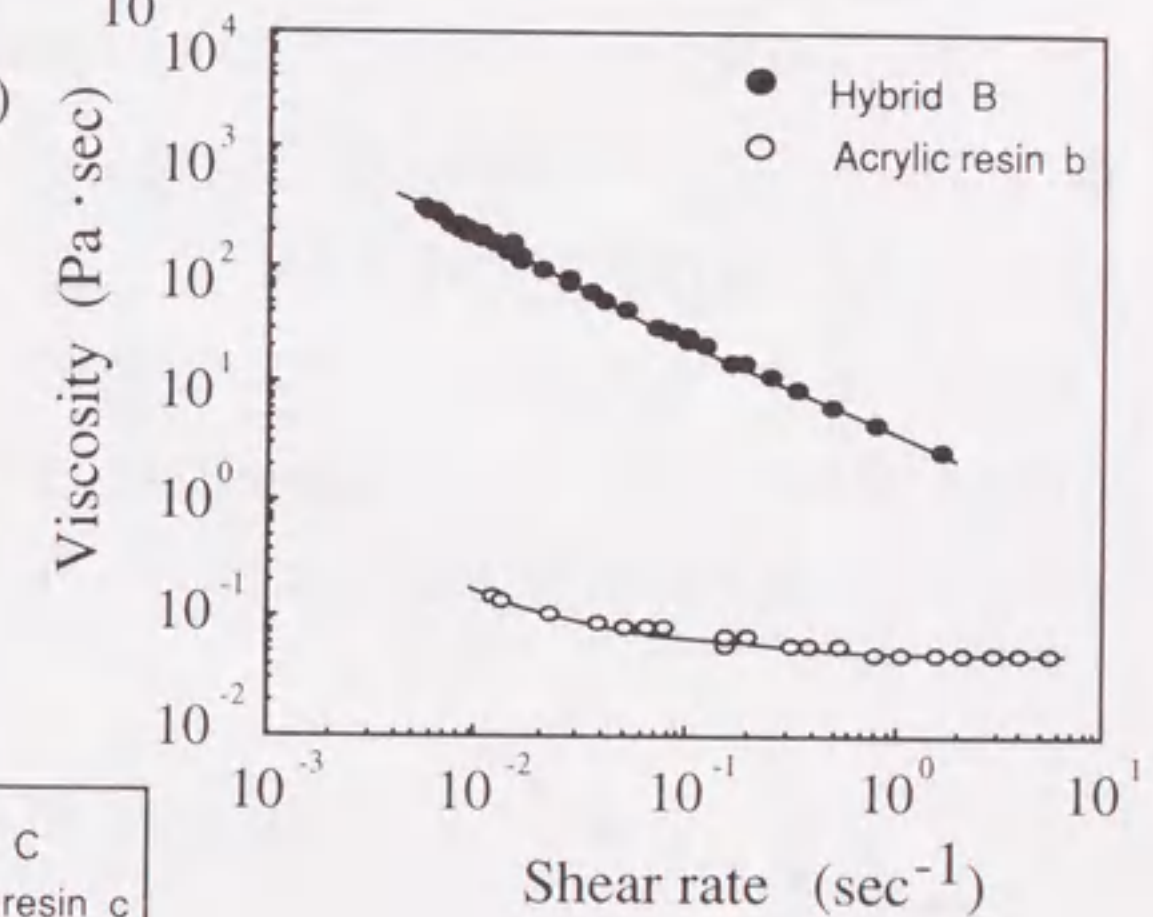


Fig. 10-3 Viscosity of hybrid B and acrylic resin b at low shear rate

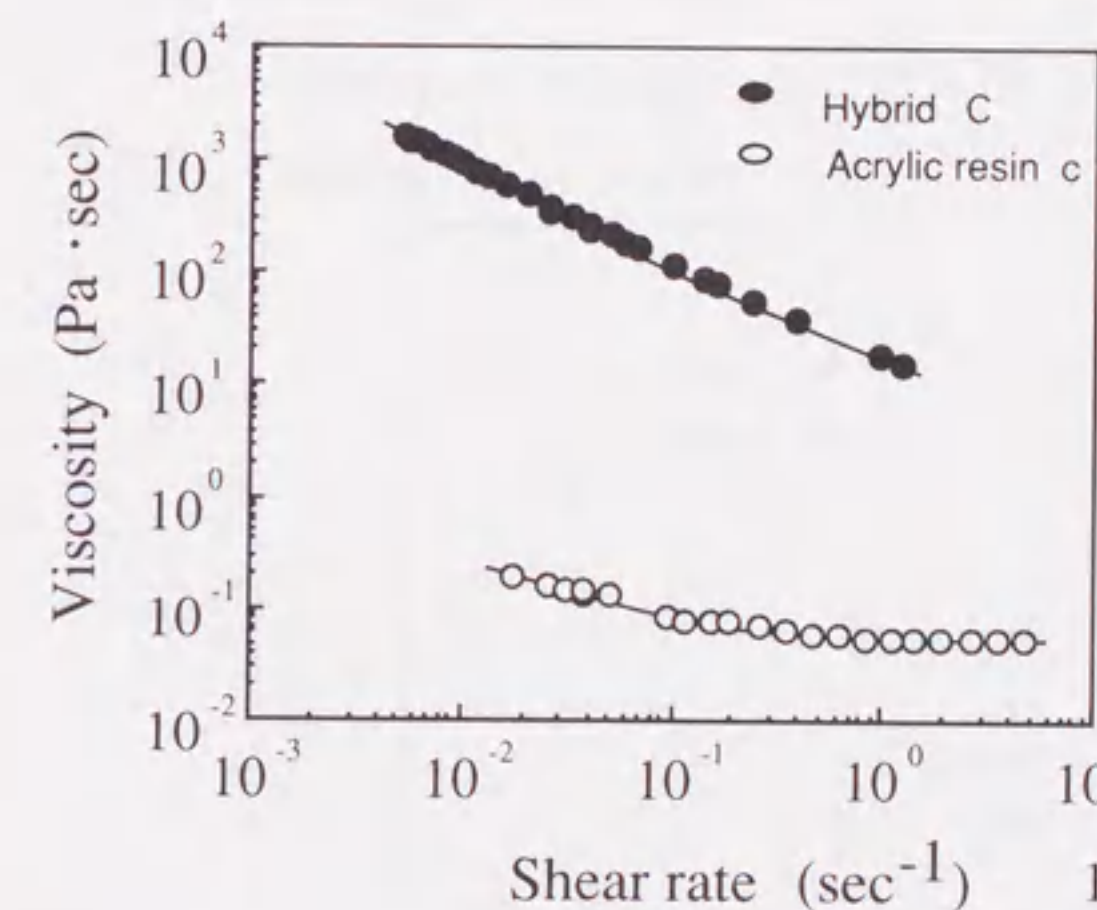


Fig. 10-4 Viscosity of hybrid C and acrylic resin c at low shear rate

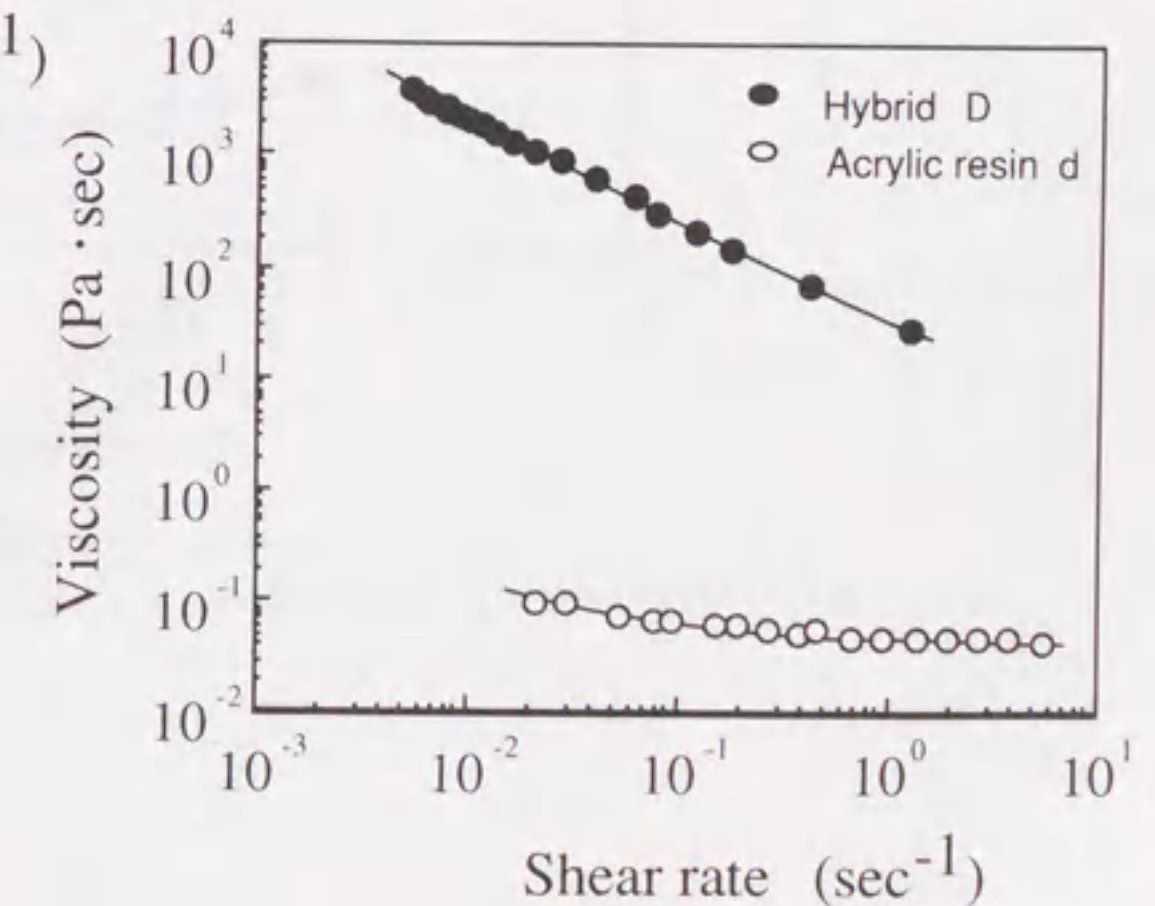


Fig. 10-5 Viscosity of hybrid D and acrylic resin d at low shear rate

Bでは、粘度はいずれのせん断速度においてもbに比べて顕著に高くなるとともに、せん断速度依存性はbに比べて大きい。つまりモンモリロナイトの含有によりBはbよりも強い擬塑性流動を示すようになる。これはモンモリロナイトにより比較的弱い構造が形成され、この構造がせん断速度の増加に伴って、一部破壊されることによると考えられる。

図10-4にアクリル樹脂cとそれを用いたハイブリッドCについて、図10-5にアクリル樹脂dとそれを用いたハイブリッドDについて同様のグラフを示す。いずれのハイブリッドの場合も、粘度およびそのせん断速度依存性はハイブリッドBの場合と同様に、対応するアクリル樹脂に比べて大きい。

(ロ) 高せん断速度での粘性挙動

図10-6にアクリル樹脂aとそれを用いたハイブリッドAについて高せん断速度での粘度を示す。aはニュートン流動を示す。またAは粘度がいずれのせん断速度でもaよりわずかに高くなるが、同様にほぼニュートン流動を示す。これは高せん断速度での

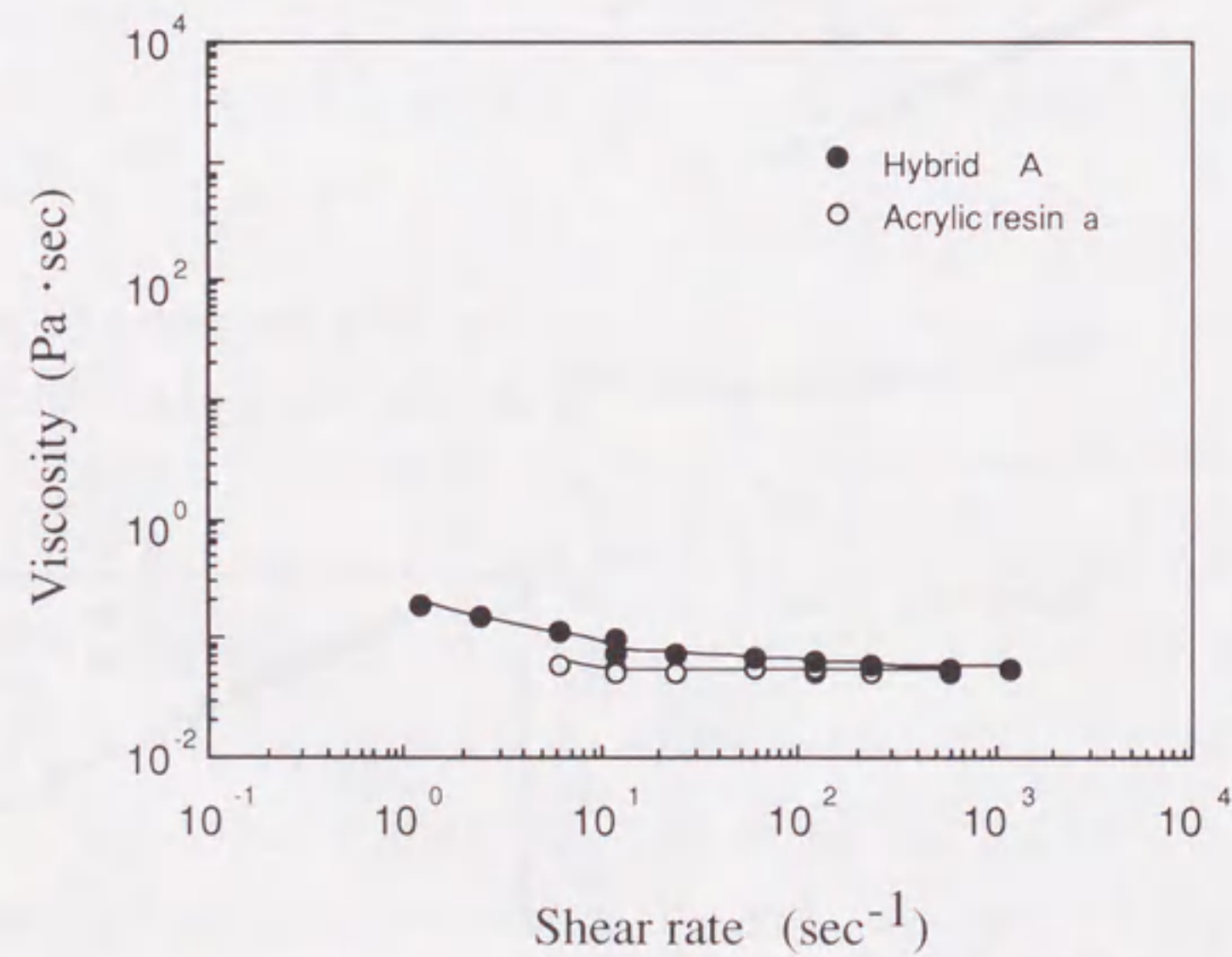


Fig. 10-6 Viscosity of hybrid A and acrylic resin a at high shear rate

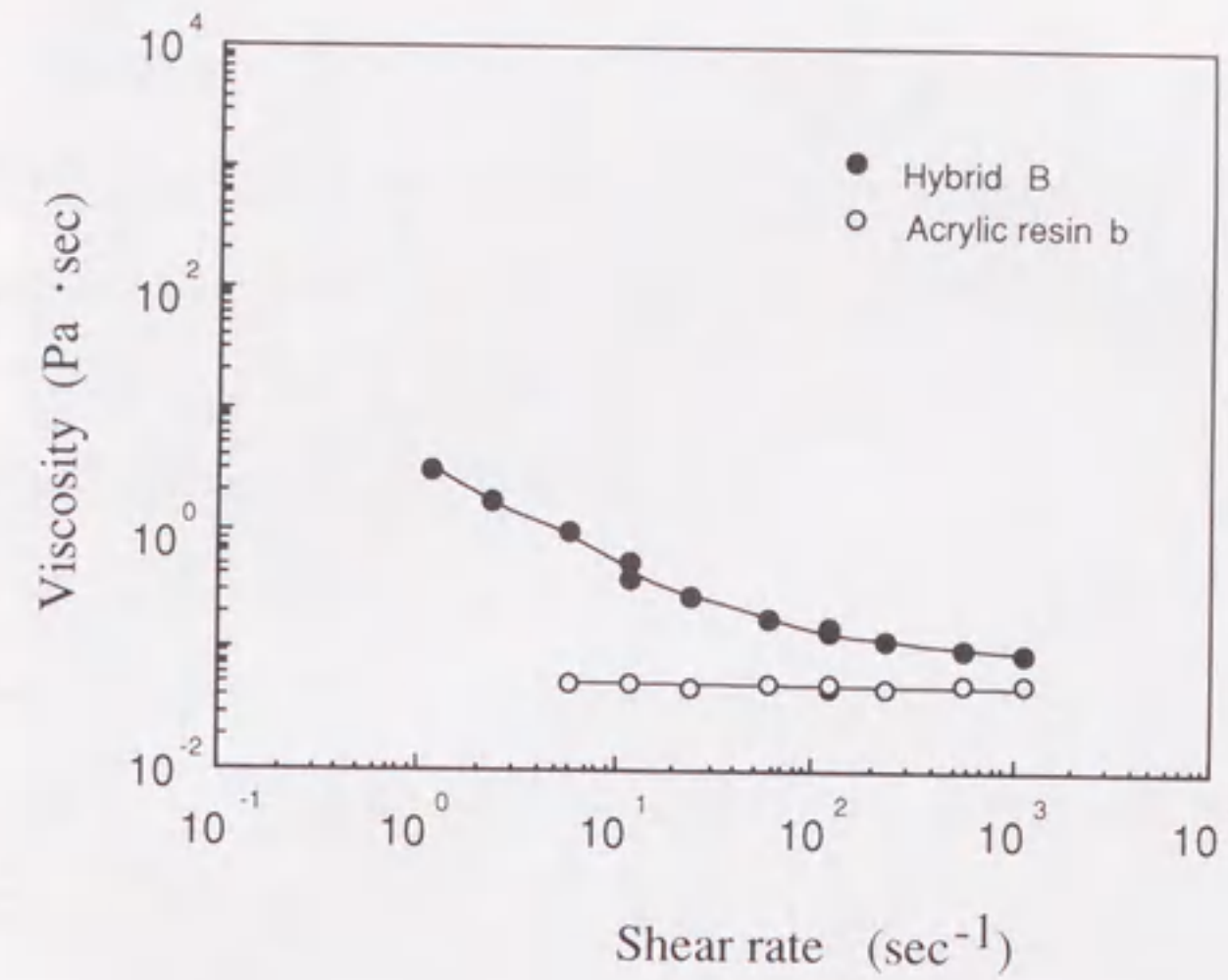


Fig. 10-7 Viscosity of hybrid B and acrylic resin b at high shear rate

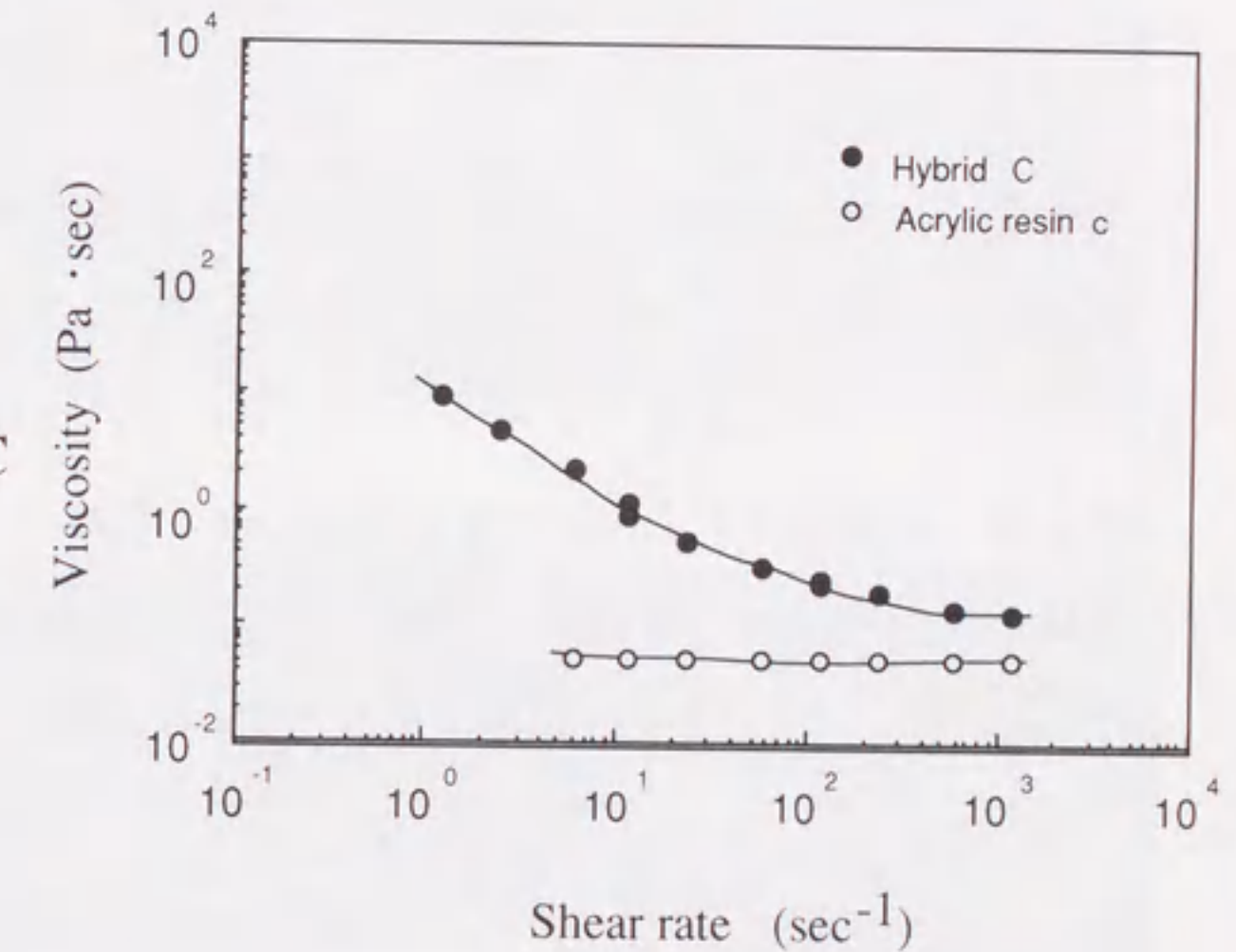


Fig. 10-8 Viscosity of hybrid C and acrylic resin c at high shear rate

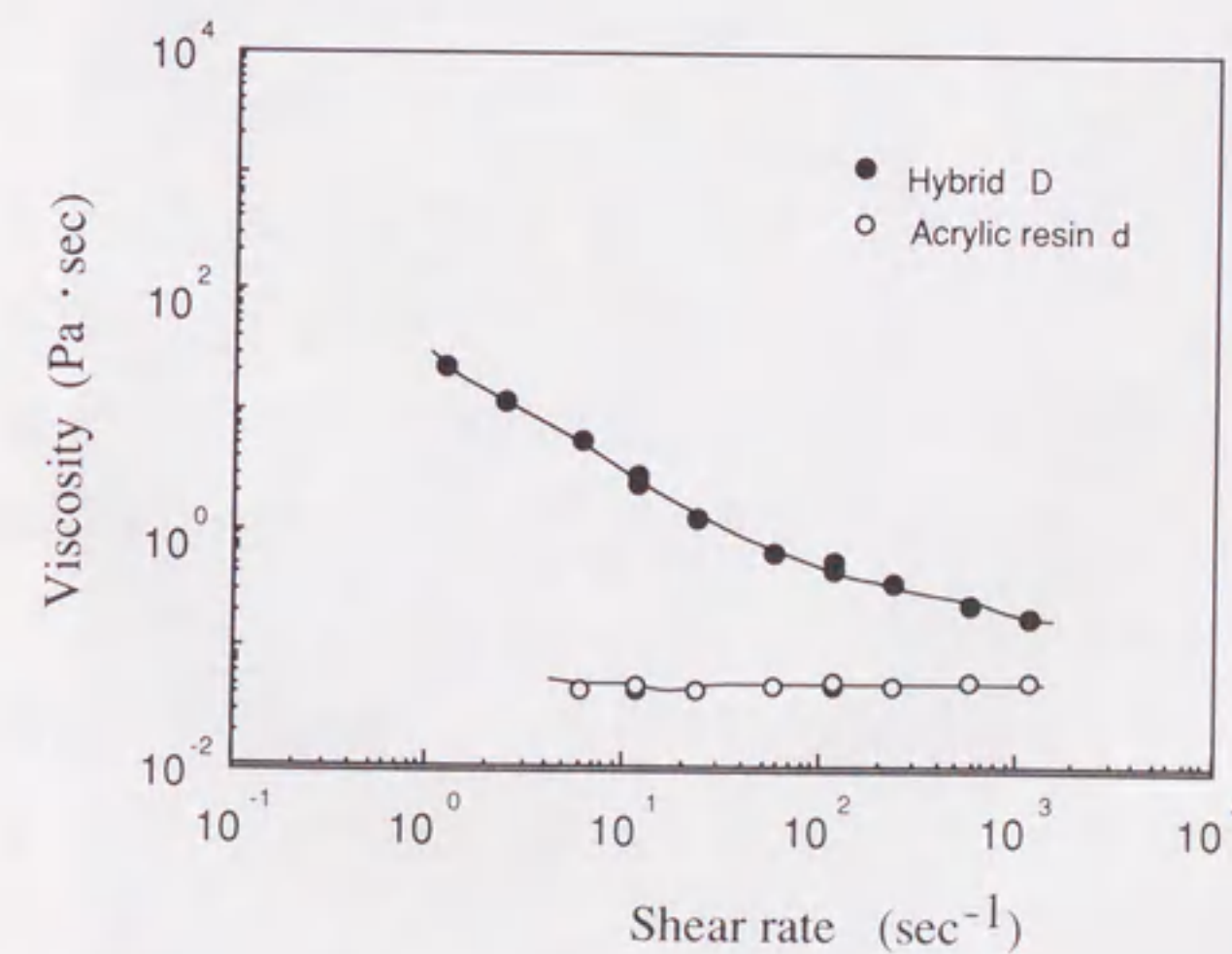


Fig. 10-9 Viscosity of hybrid D and acrylic resin d at high shear rate

粘性挙動もまたモンモリロナイト含有量が1.0wt%では大きく変化しないことを意味する。

図10-7にアクリル樹脂bとそれを用いたハイブリッドBの高せん断速度での粘度を示す。bはaと同様にニュートン流動を示す。一方、Bでは粘度がいずれのせん断速度においてもbより顕著に高くなるとともに、粘度のせん断速度依存性はbより大きくなり、強い擬塑性流動を示す。このことは、モンモリロナイトによって形成される比較的弱い構造が高せん断速度範囲でも存在していることを意味する。図10-8にアクリル樹脂cとそれを用いたハイブリッドCについて、図10-9にアクリル樹脂dとそれを用いたハイブリッドDについて高せん断速度での粘度を示す。いずれのハイブリッドも、粘度およびそのせん断速度依存性はBと同様に対応するアクリル樹脂に比べて大きい。

③アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルム中の粘土の分散状態

図10-10にハイブリッドA-DのフィルムのTEM写真をそれぞれ示す。いずれのハイブリッドフィルムでもモンモリロナイトは一様に分布しているが、全く存在しない部分も一部観察された。この部分は仕込みの組成からメラミン樹脂と推定されるが、それ以外の部分では均一に分散していることがわかった。またモンモリロナイトの含有量が多いものは、ケイ酸塩層同志が重なるように存在している部分も観察された。

④アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムのガスバリア性

図10-11にハイブリッドA-Dのフィルム中のモンモリロナイト量と酸素の透過率の関係を示す。酸素の透過率はモンモリロナイト量の増大にともない減少した。また3 wt%含有量で透過率は半減することがわかった。図10-12に窒素の透過率を示すが、傾向は酸素の場合とほぼ同様であった。このようにガスバリア性の向上が透過ガスの種類に依存しないことは、アクリル樹脂内に分散したモンモリロナイトのケイ酸塩層が単に物理的な障害物として働いていることによると考えられる。そこで今回の実験結果を4章と同様な行路長モデルで考察する。

このモデルは、長さL、厚さWのケイ酸塩層がフィルム中に平行に配向し、均一分散していると仮定する。この時、ポリマーフィルムだけの透過率 P_p とハイブリッドフィルムの透過率 P_c との比は式(2)で与えられる。

$$P_c / P_p = 1 / [1 + (L / 2W) V_f] \quad \dots (2)$$

hybrid A



hybrid B

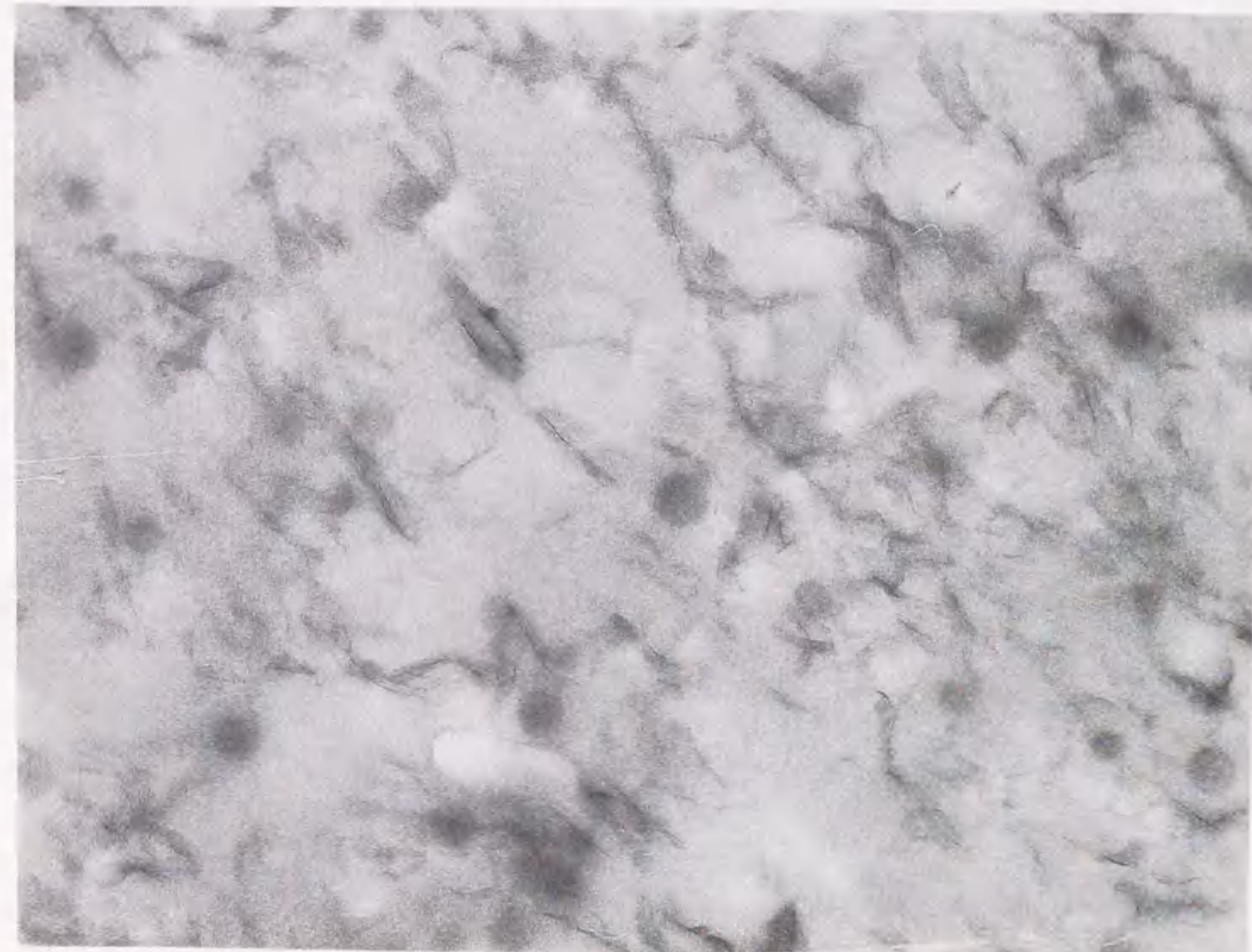
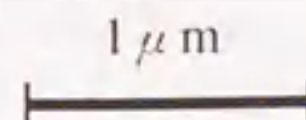
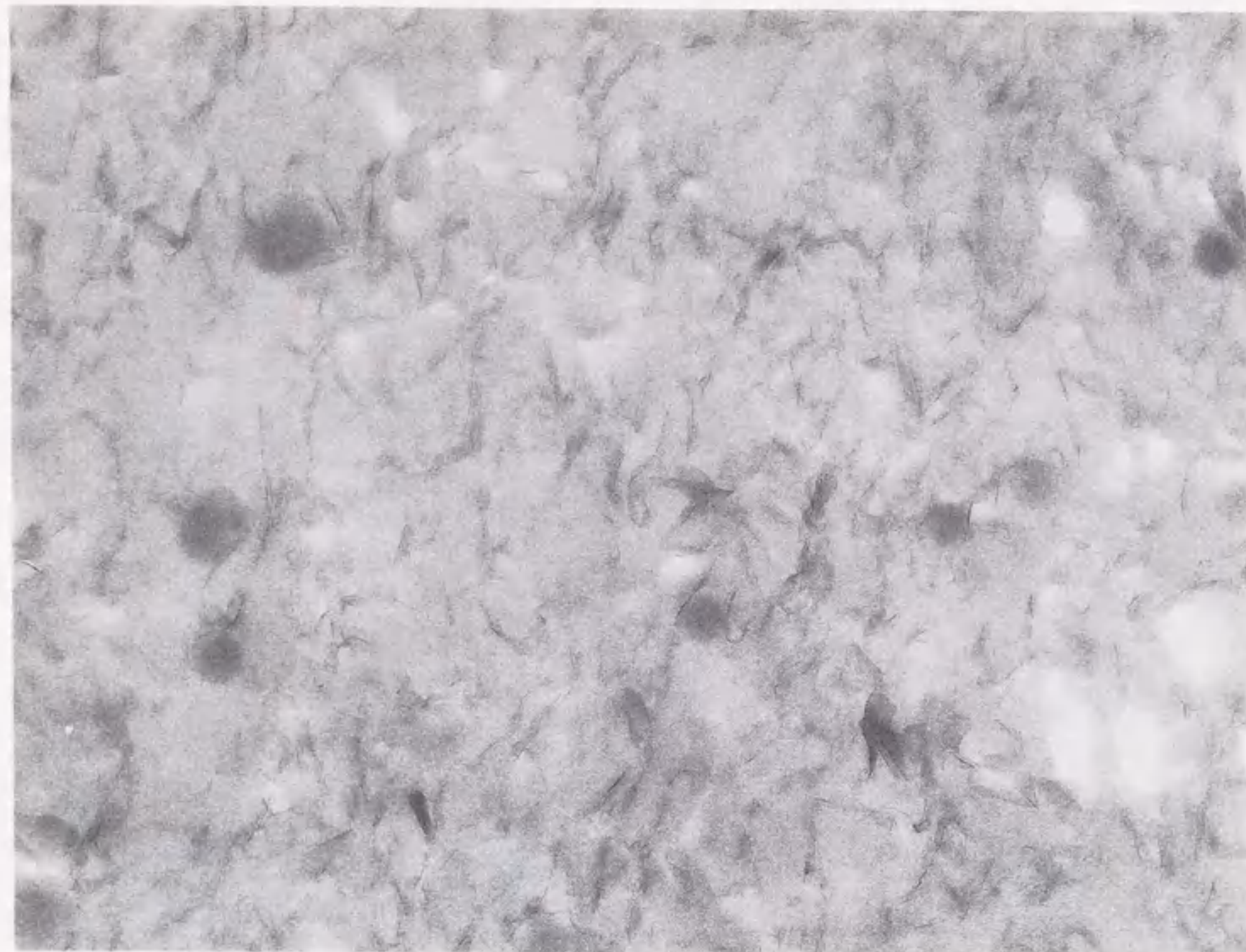


Fig. 10-10 TEM photographs of hybrid films



hybrid C



hybrid D



Fig. 10-10 (continue)

1 μ m

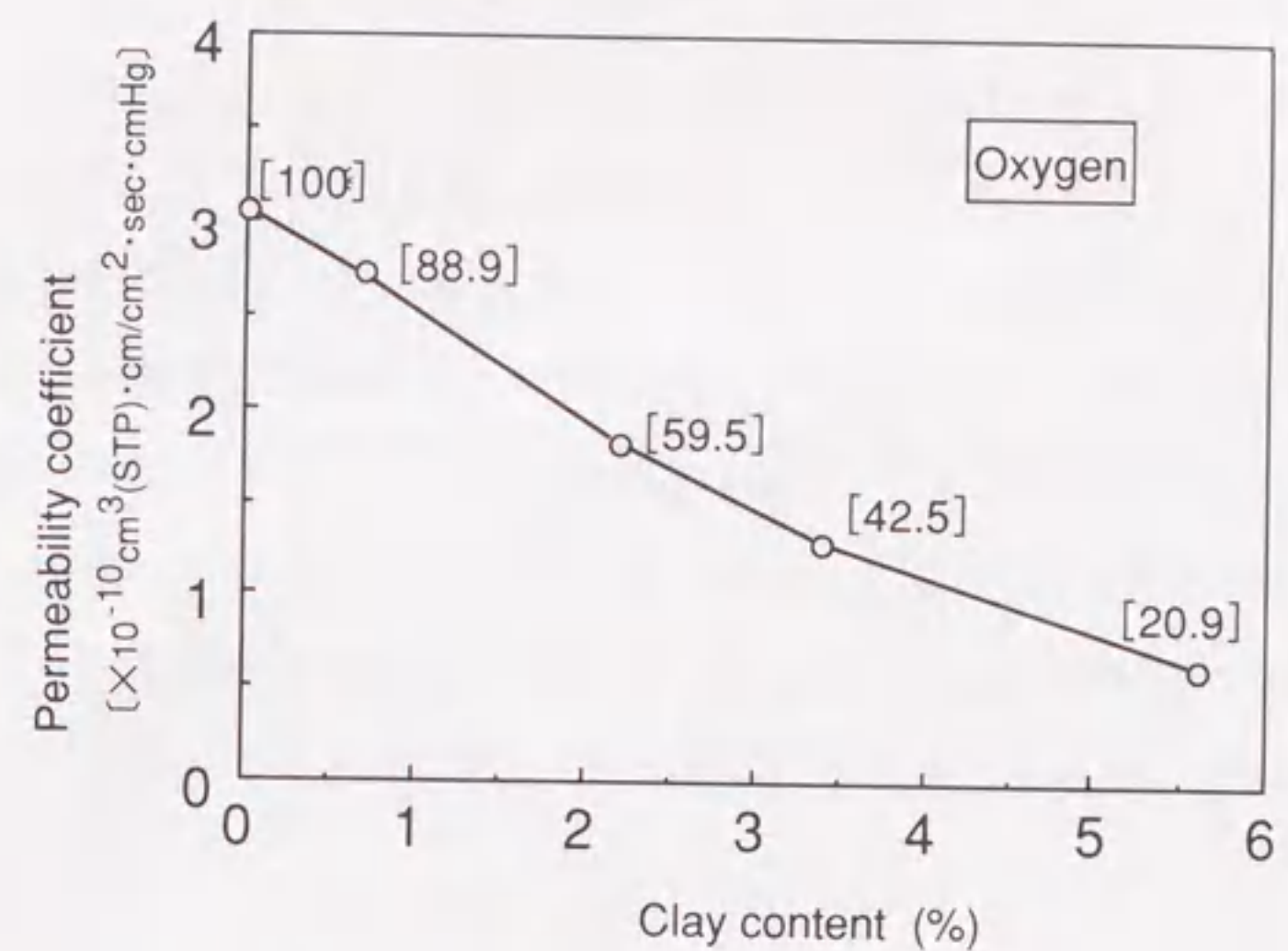


Fig. 10-11 Oxygen permeability of a hybrid film

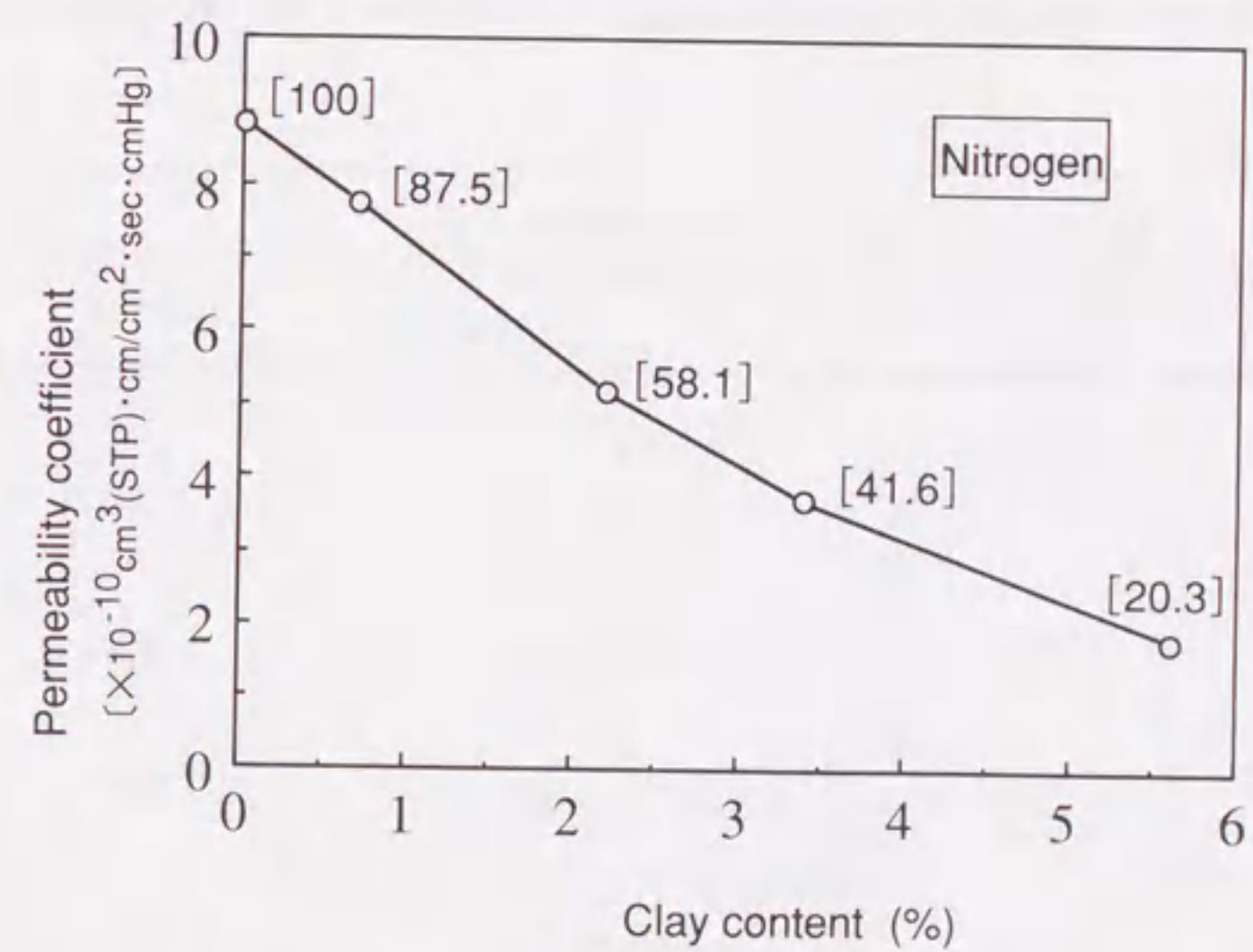


Fig. 10-12 Nitrogen permeability of a hybrid film

ここで、 V_f は粘土の体積分率である。ポリマーの比重 ρ_p を1.1, 粘土の比重 ρ_c を2.5, 粘土の重量分率を W_f とすると、 V_f は式(3)で表せる。

$$V_f = (\rho_p / \rho_c) W_f = (1.1 / 2.5) W_f = 0.44 W_f \quad \dots (3)$$

今回用いたモンモリロナイトの長さ L はTEM観察によれば200nm, 厚さ W は1nmとして計算した結果を実測値とともに表10-4に示す。モンモリロナイト含有量が3.4%の時は両者は良く一致した。0.7, 2.2%の含有量では実測値が計算値より大きな値であった。これはモンモリロナイトのケイ酸塩層がフィルム中で完全に均一分散していないこととフィルム面に平行に配向していないことによると考えられる。また、5.6%では逆に計算値の方が大きな値になった。これはTEM写真から明らかなように、ケイ酸塩層が長さ方向に配列して見かけの長さ L が大きくなったためと思われる。

Table 10-4 Comparison of measured gas permeability with calculated one

Film sample	Montmorillonite content (wt%)	Measured value (oxygen, nitrogen)	Calculated value
Acrylic resin a	0	1, 1	1
Acrylic resin - clay hybrid A	0.7	0.889, 0.875	0.765
B	2.2	0.595, 0.581	0.508
C	3.4	0.425, 0.416	0.401
D	5.6	0.209, 0.203	0.289

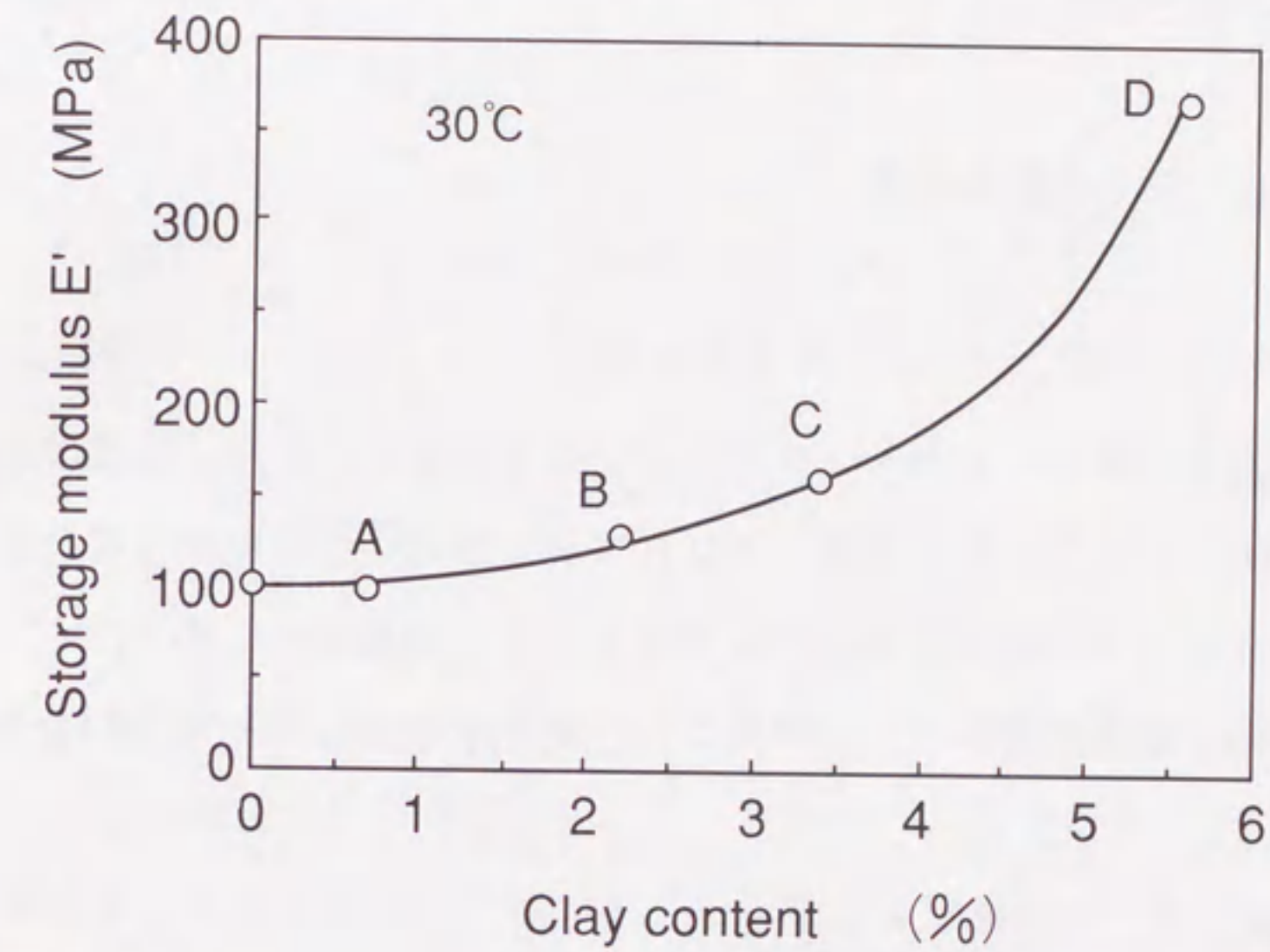


Fig.10-13 Storage modulus of a hybrid film

⑤アクリル樹脂-粘土ハイブリッドフィルムの貯蔵弾性率

どのハイブリッドフィルムの貯蔵弾性率 E' もアクリル樹脂aよりは大きく、粘土含有量が多いほど E' は大きかった。30℃での E' とモンモリロナイト量の関係を図10-13に示すが、含有量が3 wt%以上で急激に E' が増大することがわかった。これも3 wt%以上の含有量でケイ酸塩層が横方向に重なって配列し、見かけの長さが増大しているためと考えられる。

10.3.3 PP樹脂の実験

①用いた材料

PP樹脂は三菱化学製のホモポリプロピレンMA2を用いた。粘土は高純度ナトリウム型モンモリロナイト(クニミネ工業, クニピアF)を用いた。粘土を有機化する塩として、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドを使用した。また、ポリオレフィンオリゴマーは両末端水酸基ポリオレフィン(三菱化学製ポリテールH)を使用した。

②粘土の有機化

モンモリロナイト30gを、80℃の脱イオン水1.0lにホモミキサーを用いて均一に分散させた。一方、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド25.7gを2.0lの脱イオン水に加え、80℃で溶解させた。このジステアリルジメチルアンモニウムクロライドの水溶液に、モンモリロナイトの水分散液を混合し、5分間かくはんした。凝集物をろ過して、さらに80℃の水で2回洗浄した。その後、凍結乾燥することにより、白色微粉末状のジステアリルジメチルアンモニウムイオンで有機化したモンモリロナイト(DSDM-モンモリロナイトと略す)を得た。

ポリテールH10gをトルエン100mlに溶解し、そこへDSDM-モンモリロナイト10gを添加して強力にかくはんし、分散させた。10分間かくはん後、80℃の水浴を用い、エバポレーターでトルエンを留出した。得られた有機化モンモリロナイトをPTDA-モンモリロナイトと略す。

ポリテールHとDSDM-モンモリロナイトの比をいろいろ変え、ポリテールHによるモンモリロナイトの膨潤挙動も調べた。膨潤は各種サンプルのX線回折測定を行い、層

間距離を求めることにより行った。

③PP-粘土ハイブリッドの合成

ナトリウム型モンモリロナイト、DSDM-モンモリロナイト、PTDA-モンモリロナイトとホモPPを東洋精機製ラボプラストミルを用いて、200℃で混練した。粘土の含有量は無機量として5.0%になるようにした。約5分間でかくはんのトルクが一定になり、その時点で混練を終了した。

④PP-粘土ハイブリッドのキャラクタリゼーション

得られた試料をプレス成形し、透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

10.3.4 PP樹脂の結果

①DSDM-モンモリロナイトのポリテールHによる膨潤挙動

図10-14に各種の割合で混合したDSDM-モンモリロナイト/ポリテールH組成物のX線回折パターンを示す。ポリテールHをDSDM-モンモリロナイトの3倍以上添加すれば、ピークは全く消滅した。このことからポリテールHはDSDM-モンモリロナイトの層間にインターカレートすることがわかった。

②PP中のケイ酸塩層の分散

図10-15には、それぞれナトリウム型モンモリロナイト、DSDM-モンモリロナイト、PTDA-モンモリロナイト(DSDM-モンモリロナイト/ポリテールH1:1組成物)とホモPPの混練物の成形品のTEM写真を示す。有機化していないものは、ミクロンオーダーの分散であり、DSDM-モンモリロナイトではサブミクロンオーダーまで分散性は向上した。しかしながら、まだ不十分であったが、さらに疎水性の高いオリゴマーで処理をすることにより、非極性材料であるPPにも、ケイ酸塩層が分散してハイブリッド材料を創製することができた。

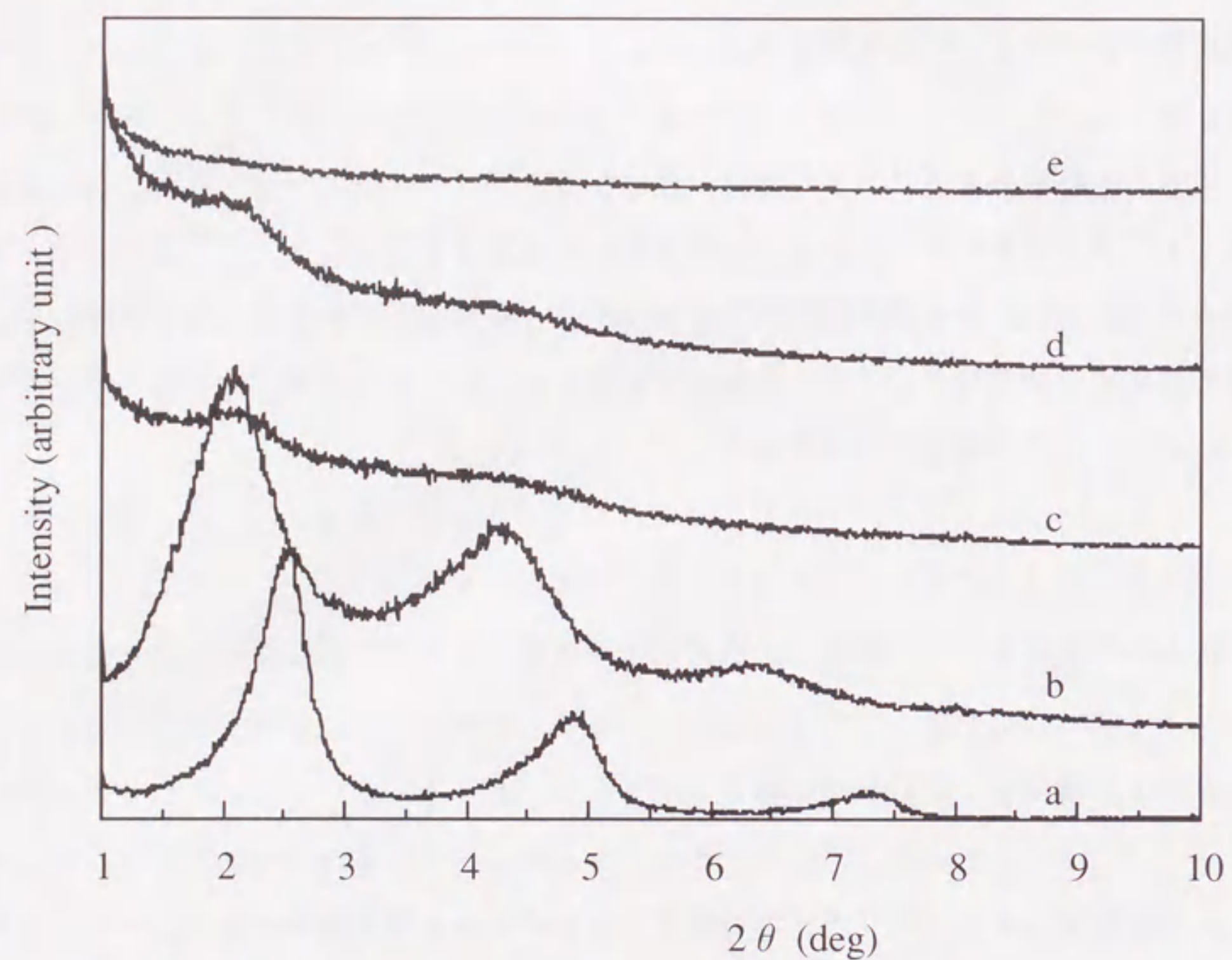


Fig. 10-14 X-ray diffraction patterns of mixture of DSDM-montmorillonite (DSDM-Mt) and polyolefine diol (polytel H)
 a: DSDM-Mt, b:polytel H/DSDM-Mt=1(PTDT-Mt)
 c:polytel H/DSDM-Mt=3, d:polytel H/DSDM-Mt=5,
 e:polytel H/DSDM-Mt=10

10.4 まとめ

NCHは、工業化された初めてのナノコンポジットであり、現在宇部興産で生産されている。実用化部品として、自動車のタイミングベルトカバーの例を説明した。従来のガラス繊維強化に比べ、軽量化にも寄与している。ナイロン6以外への展開も、アクリル樹脂やポリプロピレンなどにこの技術が応用されており、今後ますます発展していくことが期待される。



Fig.10-15 TEM photographs of (a): Na-montmorillonite/polypropylene
 (b) DSDM-montmorillonite/polypropylene
 (c) PTDA-montmorillonite/polypropylene

(c)



1 μm

Fig. 10-15 (continue)

参考文献

- 1) T. Kurauchi, A. Okada, T. Nomura, T. Nishio, S. Saegusa, R. Deguchi, SAE Technical Paper 910584 (1991).
- 2) 中條澄, プラスチックス, 46, 20 (1995).
- 3) 赤川佳史, 化学工業, p. 713, 1995年9月号.
- 4) a) A. Usuki, T. Mizutani, Y. Fukushima, M. Fujimoto, K. Fukumori, Y. Kojima, N. Sato, T. Kurauchi, O. Kamigaito, USP 4,889,885 (Dec.26, 1989).
b) M. S. Wang, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 6, 468 (1994).
c) A. Akelah, P. Kelly, S. Qutubuddin, A. Moet, Clay Minerals, 29, 169 (1994).
- 5) K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 31, 2493 (1993).
- 6) K. Fukumori, A. Usuki, N. Sato, A. Okada, T. Kurauchi, Proc. 2nd Jpn. Internat. SAMPE Symp., 89 (1991).
- 7) a) L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, Polymer, 35, 3296 (1994).
b) 臼杵有光, 岡本一夫, 岡田茜, 倉内紀雄, 高分子論文集, 52, 728 (1995).
- 8) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, J. Appl. Polym. Sci., accepted.

第11章 結論

1章では、ナイロン6が自動車用エンブレとして、物性とコストの面でバランスのとれた樹脂であることと、エンジン周辺部品用としてはさらに高剛性、耐熱性が要求されており、そのため通常は、ガラス繊維などで補強して使用されていることを説明した。それらの背景の中で、無機フィラーをナノメートルレベルで分散させれば、耐熱性や機械的性質、あるいは予期できない物性の改善がある可能性を示唆し、粘土鉱物に着目したことを述べた。ナイロン6などの高分子中に、いかに粘土鉱物を1層ずつバラバラにしてナノメートルレベルの分散ができるかといった本研究の目的、意義、手法について述べた。

2章では、炭素数の異なる各種アミノ酸のアンモニウム塩でイオン交換したモンモリロナイトの ϵ -カプロラクタムによる膨潤挙動を検討した。炭素数が8以下ではモンモリロナイトの層間距離は約1.3 nmであり、炭素数が11と12では約1.7 nm、炭素数18では約2.8 nmであった。これらをナイロン6のモノマーである溶融状態の ϵ -カプロラクタムと混合したところ、 ϵ -カプロラクタムが層間にインターカレートされ、層間距離は拡大した。しかしながら、炭素数が8以下では、アミノ酸の分子長以上には層間は拡大しなかったが、炭素数が11以上では、分子長以上に拡大することが観測された。このことから、モンモリロナイトの層間でナイロン6を重合させるためには、12-アミノラウリン酸でイオン交換することが適切であると結論づけた。

3章では、2章で最適化した12-アミノラウリン酸で有機化したモンモリロナイトと ϵ -カプロラクタムをさまざまな割合で混合し、よく膨潤させた後、250℃で ϵ -カプロラクタムの開環重合を行った。得られた試料の、ナイロン6の末端基(アミノ基、カルボキシル基)の定量、X線回折、透過電子顕微鏡観察を行った結果、いずれからもモンモリロナイトの層間でナイロン6が重合し、ナイロン6マトリックス中にモンモリロナイトの1層1層が分子状に分散していることが確認できた。これを、ナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH)と命名した。

4章の4.1ではNCHの力学的性質を調べた。3章で得られたNCHのうち、モンモリロナイトが2%、5%と8%のもので射出成形が可能であった。それらを射出成形により試験片を作製し、引張試験、曲げ試験と熱変形温度の測定を行った。モンモリロナイトを5%含有したNCHでは、引張強度がナイロン6の約1.5倍、曲げ弾性率が

約2倍、熱変形温度はナイロン6の65℃に比べ、152℃と高くなった。

4.2ではガス、水分の透過特性を調べた。モンモリロナイトを1.6 wt%含有するNCHのフィルムで、水素ガスの透過特性を調べたところ、約30%低下していることがわかった。また透湿度も同様にモンモリロナイト1.6%含有で約50%低下した。これらの特性は、モンモリロナイトのケイ酸塩層による迂回効果により説明できた。

5章ではナイロン6-粘土ハイブリッドの合成の改良法を検討した。今までは、モンモリロナイトをイオン交換して、有機化モンモリロナイトを一旦作製した後、カプロラクタムと混合して、ナイロン6を重合していた。ここでは、ワンポットで重合させるため、モンモリロナイトとカプロラクタムと酸を同時に添加し、ナイロン6を重合した。無機酸を用いればNCHがワンポットで重合できることを見いだした。また、この方法で作製したNCHは、従来品より力学的性質に優れることもわかった。

6章ではジアミン変性NCHの合成法を検討した。NCHを重合するときに、ヘキサメチレンジアミンを添加すると、ヘキサメチレンジアミンがジアンモニウムイオンになって、モンモリロナイトの層間を架橋することがわかった。ヘキサメチレンジアミンの添加量により、モンモリロナイトの架橋割合が変化し、モンモリロナイトのイオン交換容量と同量添加すると、モンモリロナイトが平均2層積層した状態でナイロン6中に分散できた。このようにして作製したNCHは、やや強度、弾性率が低下するが、衝撃強度が大幅に改善できた。

7章では粘土の種類の違いによるNCHの合成法を検討した。粘土鉱物として、モンモリロナイト以外に、合成フッ素マイカ、サポナイトとヘクトライトの計4種類で同様にNCHを合成した。いずれの粘土でもモンモリロナイトと同じ分散状態が実現でき、ハイブリッド化ができた。4種類のNCHの力学的性質は、モンモリロナイト>フッ素マイカ>サポナイト>ヘクトライトの順になった。

8章では7章で得られた各種NCHを、粘土とナイロン6の界面結合性の点で解析した。NCHの物性は、粘土鉱物とナイロン6の末端とのイオン結合性に由来すると考えた。ナイロン6のモデル化合物として、グリシンを選び、グリシンのアンモニウムイオンを各種粘土へイオン交換し、 ^{15}N -NMRを測定してそのケミカルシフトからイオン結合性を比較した。その結果、モンモリロナイトが最も低磁場シフトしており次に、フッ素マイカ、サポナイト、ヘクトライトの順であった。このことから、モンモリロナイトが最も窒素の δ^+ 性が大きい、つまりイオン結合性が大きいと判断された。求めたイオ

ン結合性と、特性とは良い相関関係が認められた。このイオン結合によりナイロン6分子が拘束されて、優れた特性に反映されたものと考察した。

9章ではNCHの分子構造と結晶構造を検討した。NCHの合成時に、モンモリロナイトを12-アミノラウリン酸で有機化して、その後カプロラクタムと混合してナイロン6を重合している。つまり、ナイロン6中に12-アミノラウリン酸(ナイロン12ユニット)が存在している。12-アミノラウリン酸とモンモリロナイトの結合力が強固であれば、ナイロン6の重合時でも離れずに、ナイロン6の末端にナイロン12ユニットが存在するはずである。また、12-アミノラウリン酸とモンモリロナイトの結合力が弱く、ナイロン6の重合時に離れば、ナイロン6中にランダムにナイロン12ユニットが存在するはずである。この違いを、NCHの電界脱離質量分析法により分析した。その結果、12-アミノラウリン酸は、ナイロン6の末端ではなく、ナイロン6中にランダムに結合していることが明らかとなった。

また、NCHとナイロン6の成形片のX線回折を詳細に検討し、結晶構造解析を行った。NCHの表面はナイロン6の分子鎖が面配向した γ 型結晶であり、またモンモリロナイトのケイ酸塩層は成形面に平行に存在していた。内部ではモンモリロナイトのケイ酸塩層は成形面から傾いて存在しており、ナイロン6結晶の分子鎖軸がケイ酸塩層と垂直に配向した γ 型結晶であった。このような結晶の配向は、ナイロン6単独では観察されなかったので、モンモリロナイトの添加の効果であると考えられる。

10章ではNCHの工業的応用とナイロン以外への展開についてまとめた。これらの基礎研究をもとに開発されたNCHは、現在宇部興産で生産されている。工業化された初めてのナノコンポジットであり、実用化例は自動車のタイミングベルトカバーである。従来のガラス繊維強化ポリプロピレンに比べ、軽量化にも寄与した。ナイロン6以外への展開も、アクリル樹脂やポリプロピレンなどにこの技術が応用されており、ますます発展していくことが期待される。

最後に11章において2章から10章までに得られた結果を整理してまとめた。

謝辞

この論文の作成に当たって、御親切な御指導を賜った名古屋大学工学部江口昇次教授、そして、有益なる御討議と御教示をいただいた名古屋大学工学部泉有亮教授、岡本佳男教授、大野正富助教授ならびに高木克彦助教授に深く感謝の意を表します。

本研究は主として(株)豊田中央研究所において行った研究をまとめたものである。また、このなかの工業化に関する研究は当研究所とトヨタ自動車(株)および(株)宇部興産において行った共同研究をまとめたものである。これらの研究結果の公表を快く御許可いただいた当研究所および共同研究各社に感謝申し上げます。

本研究を進めるに際して、終始御指導と御鞭撻をいただいた理学博士上垣外修己代表取締役所長と工学博士倉内紀雄取締役、工学博士高橋秀郎材料3部部长、理学博士岡田茜材料3部次長に篤く御礼申し上げます。

また、本研究を実施するに際し、熱心な御協力をいただいた工学博士福嶋喜章、工学博士小島由継、PhD川角昌弥の各氏をはじめ豊田中央研究所の多くの方々に深く感謝いたします。

論文リスト

主要論文

1. Structure of Montmorillonite/Polyamide Intercalated Compounds
Y. Fukushima, A. Usuki
粉体および粉末冶金, 39,1045 (1992).
2. Swelling behavior of Montmorillonite cation-exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam
A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Mater. Res., 8, 1174 (1993).
3. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid
A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Mater. Res., 8, 1179 (1993).
4. Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Mater. Res., 8, 1185 (1993).
5. Sorption of Water in Nylon 6-Clay Hybrid
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Appl. Polym. Sci., 49, 1259 (1993).
6. ナイロン6-粘土ハイブリッドのガスバリア性
小島由継, 臼杵有光, 川角昌弥, 岡田茜, 倉内紀雄, 上垣外修己
マテリアルライフ, 5, 13 (1993).
7. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with ϵ -caprolactam
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Polym. Sci., A Polym. Chem., 31, 983 (1993).

8. One-Pot Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Polym. Sci., A Polym. Chem., 31, 1755 (1993).
9. ジアミン変性ナイロン6-粘土ハイブリッドの合成と物性
臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄
高分子論文集, 52, 440 (1995).
10. Interaction on Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid
A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito
J. Appl. Polym. Sci., 55, 119 (1995).
11. ナイロン6-粘土ハイブリッドの分子構造
臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, 上垣外修己, 小川忠夫, 荒賀年美
高分子論文集, 52, 299 (1995).
12. Fine Structure of Nylon 6-Clay Hybrid
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji
J. Polym. Sci., B Polym. Phys., 32, 625 (1994).
13. Novel Preferred Orientation in Injection -Molded Nylon 6-Clay Hybrid
Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji
J. Polym. Sci., B Polym. Phys., 33, 1039 (1995).
14. アクリル樹脂-粘土ハイブリッドの合成と特性
臼杵有光, 岡本一夫, 岡田茜, 倉内紀雄
高分子論文集, 52, 728 (1995).
15. Synthesis of Polypropylene-Clay Hybrid
A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi
J. Appl. Polym. Sci., accepted.

その他の関連論文

1. 新規星型ナイロン6の合成と特性

白杵有光, 長谷川直樹, 岡田茜, 倉内紀雄

高分子論文集, 52, 576 (1995).

総説

1. アロイ-複合化からのアプローチ —複合化による高性能化—

白杵有光, 岡田茜

高分子, 43(5), 360 (1994).

2. ナイロン6/クレイハイブリッド材料

白杵有光, 岡田茜

表面, 32(9), 579 (1994).

3. ナイロン/粘土鉱物系ナノコンポジット

白杵有光, 岡田茜

プラスチック, 46(9), 31 (1995).

4. ナイロン6-粘土ハイブリッド

白杵有光

豊田中央研究所 R&D レビュー, 30(4), 47 (1995).

5. インターケーションを利用した複合化による高機能化

白杵有光, 岡田茜

汎用樹脂の高機能化とコストダウン, CMC, p. 211-220 (1994).

6. Polymer-Clay Hybrids

A. Okada, A. Usuki, T. Kurauchi, O. Kamigaito,

ACS Symp. Series, 585 Hybrid Organic-Inorganic Composites, 55-65 (1995).

