

セリサイト／ポリアミド6ナノコンポジット の調製とその性質

宇野, 光 / UNO, Hikaru

(発行年 / Year)

2007-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2007-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 18 年度修士論文

指導教授 守吉佑介教授

セリサイト/ポリアミド 6 ナノコンポジットの
調製とその性質

PREPARATION and CHARACTERIZATION of a
NANOCOMPOSITE of SERICITE with POLYAMIDE-6

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

守吉研究室 宇野 光

目次

ページ

第1章 序論

1-1	ポリマー系ナノコンポジットの位置づけ	2
1-2	ポリマー/層状ケイ酸塩 ナノコンポジット	3
1-2-1	層状ケイ酸塩	3
1-2-2	従来の層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジット	7
1-3	セリサイト/ポリマー系ナノコンポジット	8
1-4	参考文献	10

第2章 セリサイト層間化合物の合成

2-1	はじめに	19
2-2	実験方法	20
2-2-1	試料	20
2-2-2	層状ケイ酸塩の有機変性	21
2-2-3	評価	21
2-3	結果	23

2-4 考察	27
2-4-1 C12 濃度の影響	21
2-4-2 スメクタイトとの比較	29
2-5 まとめ	30
2-6 参考文献	31
第3章 ポリアミド 6/セリサイト ナノコンポジットの調製とその性質	
3-1 はじめに	49
3-2 理論	50
3-2-1 複合材料の弾性率	50
3-2-2 複合材料のガス透過性	51
3-3 実験方法	52
3-3-1 ナノコンポジットの調製	52
3-3-2 分散状態の評価	53
3-3-3 アスペクト比測定方法	54
3-3-4 機械的性質の測定	55
3-3-5 透過性試験	55
3-4 結果	56

3-4-1	XRD 測定	56
3-4-2	TEM 観察	57
3-4-3	機械的性質	58
3-4-4	ガス透過性	59
3-5	考察	60
3-5-1	層状ケイ酸塩の分散状態	60
3-5-2	機械的性質とアスペクト比の関係	61
3-5-3	ガス透過性とアスペクト比の関係	63
3-6	まとめ	64
3-7	参考文献	66
第 4 章	総論	95
謝辞		98

第 1 章

序論

1-1 ポリマー系ナノコンポジットの位置づけ

ナノテクノロジーは 21 世紀の社会を主導する技術の 1 つとされる。このナノテクノロジーには様々な分野があるが、ポリマー系ナノコンポジット(NC)はマトリックスがポリマーで、分散相がナノ次元の大きさのナノ粒子である超微細分散系のことを指す。分散相のナノ粒子については厳密な定義があるわけではなく 1 から 100nm 程度大きさの粒子をナノ粒子として取り扱っているのが現状である。このナノ粒子自体が特殊な性質を示すことはもちろんだが、ナノ粒子が分散している系、つまり NC も優れた性能・機能を示す。これら性能・機能の改善には分散相の大きさ、分散状態が大きく影響を与える¹⁾。

ポリマーNC はポリマー中に異種材料を分散させた系という点で複合材料の一種である。表 1-1 にポリマー複合系の分類を示す²⁾。ポリマー複合系は、低分子物/ポリマー、ポリマー/ポリマー、フィラー/ポリマーなどに分類されている。

低分子物/ポリマー系としては分散相が 0.5~1nm 程度のサイズであることを特徴としており、一例として 2 エチルヘキシルフタレート/ポリ塩化ビニル(PVC)系(いわゆる軟質塩化ビニル)が挙げられる。

ポリマー/ポリマー系には分散ポリマー相のサイズが 100~1000nm 程度のものをミクロ相分離型ポリマーアロイと呼んでおり、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS 樹脂)などが良く知られている。また異種ポリマー同士が非常によく混ざり合い分子分散する場合があります、これは完全相溶型ポリマーアロイといわれ、分散ポリマー分子の大きさは通常 1nm~数十 nm 程度である。代表例としてはポリフェニレンエーテル(PPE)樹脂とポリスチレン(PS)を完全相溶させた変成 PPE 樹脂が挙げられる。ミクロ相分離型ポリマーアロイと完全相溶型ポリマーアロイの中間にポリマー/ポリマー系 NC が位置し、その場合分散ポリマーの大きさは 1~100nm 程度となる。こ

れはモレキュラーコンポジットと言われることもある。

フィラー/ポリマー系では、フィラーは有機ポリマーを除く金属、セラミックス、ガラス、炭素繊維などを充填剤とするものが主流である。フィラーは種類(組成)、形状などによって様々であり、そしてその効果も多様である。実用化されている複合系の分散相サイズは 100~1000nm あるいは 1000nm 以上のものが多い。ここではフィラーのサイズが 1~100nm 程度のものをポリマー系 NC として分類している。

フィラーの充填効果としてはフィラーの容積(体積充填率)、フィラーの形状、フィラー表面状態及び粒度(粒子サイズや粒度分布)の 4 つの要因による効果が挙げられる。本研究で取り上げる層状ケイ酸塩は板状結晶であるため、形状の異方性を表すアスペクト比(長さ/直径、あるいは長さ/厚さ)が他のフィラーよりも大きく変化するため、その影響が顕著に現れる。分散相のアスペクト比が大きくなるとマトリックス分子の自由運動が抑制され(エントロピー ΔS の減少)、その結果、系の弾性率の増加や融点(軟化点)の上昇により力学的或いは熱的性質が向上するとされている⁴⁾。また、板状フィラーの場合、系のガス透過性を板状フィラーのアスペクト比と体積充填率の増加に伴って著しく減少させる効果(障害物効果)なども明らかになっている^{5,6)}。

1-2 層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジット

1-2-1 層状ケイ酸塩

層状ケイ酸は、その構成元素や層電荷によって細かく分類されている⁷⁾。層状ケイ酸塩の層の基本構造は、主にケイ素やアルミニウムの金属に 4 つの O^{2-} が配位した四面体が六角網状につながってシートを作る四面体シートとアルミニウムやマグネシウムなどの金属に 6 つの OH^- 又は O^{2-} が配位した八面体が稜を共有してつながった八面体シートからなる。この四面体シートと八面体シートが頂点酸素を共有してつながり、四

面体シート 1 枚に八面体シート 1 枚が結合したものを 1:1 層といい、八面体シート 1 枚の両側に四面体シートが結合したものを 2:1 層と呼んでいる(図 1-1)。

2:1 層を有する層状ケイ酸塩は、層電荷の大きさによって分類され、さらに八面体シートに Mg^{2+} などの 2 価の陽イオンが全て入るものを 3-八面体型、 Al^{3+} のように 3 価の陽イオンが 2 箇所入り、1 箇所が空所となるものを 2-八面体型として分けることができる。それぞれ、八面体シート又は四面体シートで価数の異なる金属との置換によって正電荷が不足すると層全体の電荷は負となる。この 2:1 層の負電荷を層電荷(layer charge)と呼び、単位組成当たりの電荷の絶対値で表される。このため発生した層電荷と電荷バランスをとるために層間に陽イオンが必要になる。

層電荷が 0.2~0.6 の範囲の 2:1 層を有する層状ケイ酸塩はスメクタイトと呼ばれ、2-八面体型スメクタイトと 3-八面体型スメクタイトに分類される。2-八面体型スメクタイトには、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイトなどが知られており、3-八面体型スメクタイトとしてはサポナイト、ヘクトライト、スチブンサイトなどが知られている。スメクタイトは微粒の粘土鉱物であり電荷より発現するイオン交換能、膨潤性、分散性、インターカレーション機能など特異な性質を有してことから NC に用いられる代表的な層状ケイ酸塩である。

層電荷が 0.6~1.0 の範囲の 2:1 層を有する層状ケイ酸塩は、バーミキュライト類、イライト、セリサイト、海緑石、セラドナイトなどに代表される雲母粘土鉱物類、フログパイト、バイオタイト、マスコバイト、パラゴナイトなどに代表される雲母鉱物類などがあり、スメクタイト結晶に比べて、結晶粒子の a、b 軸方向が発達し(結晶性が高く)、一枚のシート面積が大きい。しかし層間には非交換性のカリウムイオンを持つものが多く、スメクタイトの様に水などに対して膨潤性を示すことがないため、これまで NC には使用されていない。

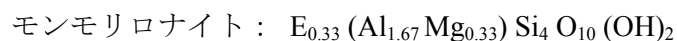
一方、構造的に層電荷を発現しない 2:1 層を有する層状ケイ酸塩としては、3-八面体型のタルクと 2-八面体型のパイロフィライトがある。これらは陽イオン交換能が認められず、スメクタイトのように水中で膨潤、分散することはないため NC には使用されていないが、タルクは工業的には従来からある代表的なフィラー剤である。

1:1 層を有する層状ケイ酸塩には、2-八面体型にカオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイトのカオリン鉱物が挙げられ、3-八面体型にクリソタイル、リザルダイトなどの蛇紋石鉱物を挙げるができる。

本研究での NC の調製にはモンモリロナイト(MMT)、膨潤性フッ素雲母(FM)、そしてセリサイトを使用した。各試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 1-2 に示す。

モンモリロナイト(MMT)

一般には 2 μ m 以下の微小粒子とされており、一般式



で表される。SEM 像には約 100nm 程度の微小粒子の凝集体が認められる(図 1-2.a)。E は交換性陽イオン(1 価で表示)であり Na である場合が多く、層間でその交換性陽イオンは水分子を配位している。層間水分子の構造は湿度、交換性陽イオンの種類によって変化する。MMT は四面体シートに同形置換がなく、層電荷はシリケートシート内部の八面体シートでの同形置換のみによって生じるため、MMT は正負の過剰電荷間の距離が大きく、電荷の相互作用の力が非常に弱い。このため MMT は層間陽イオンを他の無機及び有機カチオンなどと容易にイオン交換し、層間に挿入したカチオン種の大きさなどに応じて底面間隔を変化させる。

膨潤性フッ素雲母(FM)

FM は MMT と結晶学的性質や膨潤特性が類似しているが、四面体シートと八面体シート間の OH が F に置換されており、構造水の脱水挙動がみられないという特徴がある^{8,9)}。FM は固相法や溶融法などの方法で合成され、原料組成によって層電荷を制御することができる。代表的な FM としては四珪素雲母やテニオライトなどがあげられ、その粒子サイズは約 3 μm 程度である(図 1-2.b)。

セリサイト

層電荷の主な発生要因は四面体層中の Si^{4+} の一部が Al^{3+} に同形置換されたためであり、一般式



で表されるが、通常は層電荷が 1 より小さく 0.6~0.9 程度のものをいう。セリサイトはシリケートシートの負電荷を補うために、主に層間陽イオンとしてカリウムイオンを有している。このカリウムイオンはシート層間で水分子を配位せず、その底面間隔は約 1nm で固定されている。この層間カリウムイオンは向かい合った 2 枚の四面体シートの底面酸素が構成する六角形の中央の空間にはめ込まれる形で 12 個の O^{2-} を配位し、シリケートシートを結び付けている。さらに四面体シートの同形置換が層電荷の発生源となっているため、正負の過剰電荷間の距離が短く、静電的相互作用が非常に強い。このため層間カリウムイオンは、MMT などと比較して強固にシリケートシートと結合しており、他の陽イオンとのイオン交換が困難である。図 1-2.c には機械的に粉碎、分級したセリサイトの SEM 像を示した。その粒子サイズは数ミクロンから十数ミクロンのレベルであるが、天然産出のものはこれより 1 桁以上大きなサイズの結晶粒子が得られる。

このように層状ケイ酸塩は種類によって粒径・結晶性が異なっており、これらをポ

リマーマトリックス中で剥離分散させることができれば広い範囲でアスペクト比を制御することが可能になる。

1-2-2 従来の層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジット

層状ケイ酸塩の一種である粘土鉱物(スメクタイト)を使った、粘土/ポリマーNCの研究は1980年代後半より盛んに進められてきた。古くは熱硬化性樹脂のエポキシ系NCの成功が知られているが^{10,11)}、生産量の大きな熱可塑性樹脂においてはポリアミド系NC^{12,13)}が自動車、包装材料分野で実用化されている。さらに、対象のポリマーもポリプロピレン系^{14,15)}やポリエステル系¹⁶⁻¹⁸⁾などの他、様々なポリマー系に広がってきている。

粘土/ポリマーNCは、一般に2つのタイプに分類されている。即ち、ポリマー鎖が粘土の層間に挿入(インターカレート)して粘土層が数ナノメートルの間隔で繰り返しユニットを形成している挿入型ナノコンポジットと、粘土層が単層剥離してマトリックスポリマー中に均一に分散した剥離型ナノコンポジットである¹⁹⁾。実用化されているナノコンポジットは、ケイ酸塩層が単層でポリマーマトリックス中に均一分散した剥離型ナノコンポジットであり、高剛性、高耐熱性及び優れたガスバリア性を発現する。

ナノコンポジットの製造方法としては、膨潤した層状ケイ酸塩の層間でモノマーを重合する層間重合法と、ポリマーを直接層間に挿入するインターカレーション法が代表的である(図1-3)。層間重合法は重合系が制限されること、及び層状ケイ酸塩の分散性への影響から添加量が比較的低い濃度に限定されるため汎用性に乏しい。一方、インターカレーション法は、汎用的な製造装置である押出機などを用いることができるので、低コスト化、豊富な材料バリエーションという点で有利であり最近広く検討されている¹⁹⁾。

粘土/ポリマーNCの優れた性能を引き出す重要な要因として分散粒子の高いアスペクト比が挙げられる。スメクタイトの一つであるMMTの場合は、極性の高いポリマ

一系で比較的容易に NC を得ることができる。図 1-4 に混練法で調製した MMT/ポリアミド 6(PA6) NC の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。写真は PA6 マトリックス中に MMT 層が剥離分散している様子を層の断面方向から見たものである。層剥離した MMT のナノシートのアスペクト比は、Fornes らと同様の方法で見積もると約 70 となり、その報告とほぼ同等のアスペクト比が得られている²⁰⁾。従来の複合材料であるタルク充填系の複合材料と比較すると、厚さは約 1/250、長さは約 1/50 に微細化していて、アスペクト比はタルク分散系のおよそ 5 倍、ガラス短繊維強化系の 10 倍と非常に大きな値を示している^{21,22)}。この大きなアスペクト比は、ナノコンポジットの剛性、耐熱性そしてガスバリア性向上のキーファクターになっている。しかし、更なる物性向上を狙って分散粒子のアスペクト比を大きくするには、MMT などの膨潤性層状ケイ酸塩に代わる新たな層状物質を探索しなければならない。

1-3 セリサイト/ポリマー系ナノコンポジット

これまで層状ケイ酸塩/ポリマーNCには、膨潤性を示す層状ケイ酸塩、主にスメクタイトや膨潤性フッ素雲母などが使用されてきた²³⁻²⁶⁾。前述したように層状ケイ酸塩にはスメクタイト以外に非常に多くの類似鉱物がある。例えば、雲母粘土鉱物のセリサイト(絹雲母)はスメクタイトと類似の結晶構造であるが、一般的にスメクタイトに比べ、一次粒子サイズが大きいことが知られている。膨潤性合成フッ素雲母と比較しても一次粒子サイズが一桁以上大きく、高い結晶性を持つ層状物質である。セリサイトは水に対しての膨潤性がみられず、他の陽イオンとのイオン交換能も殆どないと見なされていた^{27,28)}。この『非膨潤性・難イオン交換性』という固定観念から、これまでセリサイトがNCに利用されることは殆どなかった。もし、このように一次粒子サイズの大きな『非膨潤系』が『膨潤系』のように一層レベルまで剥離してポリマーとハイブリッド化できれば、こ

れまでにない高アスペクト比ナノシート分散系が得られ、材料物性、特に剛性、耐熱性、バリア性の大幅な向上に寄与するはずである。新しい複合系の出現によって層状ケイ酸塩系ポリマーNCの分野に新たな技術展開が訪れるかもしれない。

本研究では、従来検討されてこなかったセリサイトを用いた新しい層状ケイ酸塩/ポリマーNCの創製を目的としている。第2章には有機修飾セリサイト(層間化合物)の合成に関する研究、第3章にはセリサイト/ポリマーNCの調製とその諸特性に関する研究を報告する。

1-4 参考文献

- 1) 中條 澄, ポリマー系ナノコンポジット -基礎から最新展開まで-, p13-p14, 2003, 工業調査会発行
- 2) 中條 澄, プラスチックス, 46, No.9, 20, 1995
- 3) 中條 澄, ポリマー系ナノコンポジット -基礎から最新展開まで-, p17, 2003, 工業調査会発行
- 4) Giannelis E. P., "A New Strategy for Synthesizing Polymer-Ceramic Nanocomposites", Journal of the Minerals&Materials Society, 44 (3), p28-p30, 1992
- 5) Manson, J.A., Sperling, L.H., "Polymer Blends and Composites", 1976, 410, Plenum Press, New York
- 6) Barrer, R.M., "Diffusion in Polymers", Ed. Crrank, J. and Park, G.S., 1968, 165, Academic Press, London.
- 7) 須藤談話会編, 粘土科学への招待ー粘土の素顔と魅力ー, p6-p32, 三共出版発行
- 8) Tateyama H, Nishimura S, Tsunematsu K, Jinnai K, Adachi Y, Kimura M, "Synthesis of Expandable Fluorine Mica from Talc", Clays and Clay Minerals 40 (2), p180-p185, 1992
- 9) 古賀 慎, 粘土とともに(粘土鉱物と材料開発), p65-p66, 1997, 三共出版発行
- 10) Muh S. Wang, Thomas J. Pinnavaia, "Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin", Chemistry of Materials, 6 (4), p468-p474 1994
- 11) T., Lan, Padmananda D. Kaviratna, Thomas J. Pinnavaia, "Epoxy Self-Polymerization in Smectite Clays", Journal of Physics and Chemistry of Solids 57 (6-8), p1005-p1010 1996
- 12) Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, "Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for Omega-Amino Acids By Epsilon-Caprolactam", Journal of Materials Research, 8 (5) , p1174-p1178 1993
- 13) Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O,

- "Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid", Journal of Materials Research, 8 (5), p1179-p1184, 1993
- 14) Jin W. L., Yong T. L., O O. P., "Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites", Polymer Bulletin 45, p191-p198, 2000
 - 15) N. Hasegawa, H. Okamoto, M., Kato, A., Usuki, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Based on Modified Polypropylene and Organophilic Clay", Journal of Applied Polymer Science, 78, 1918–1922, 2000
 - 16) Yang C. K., Zhi B. Y., Chuan F. Z., "Investigation of Properties, Nanostructure, and Distribution in Controlled Polyester Polymerization with Layered Silicate", Journal of Applied Polymer Science, 85, p2677–p2691 2002
 - 17) A. SÁNCHEZ-SOLÍS, I. Romero-Ibarra, M. R. Estrada, F. Calderas, O. Manero, "Mechanical and Rheological Studies on Polyethylene Terephthalate-Montmorillonite Nanocomposites", Polymer Engineering and Science, 44 (6), p1094-p1102, 2004
 - 18) Won J. C., Hee J. K., Kwan H. Y., Oh H. K., Chang I. H., "Preparation and Barrier Property of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposite Using Clay-Supported Catalyst", Journal of Applied Polymer Science, 100, p4875–p4879, 2006
 - 19) 田村 堅志、中村 純一、"押出機混練法によるナノコンポジットの製造技術"、プラスチックエージ、p106-p113、1999
 - 20) Fones, T.D., Paul, D.R., "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories", Polymer, 44 p4993-p5013, 2003
 - 21) 中條 澄, ポリマー系ナノコンポジット -基礎から最新展開まで-, p19, 2003, 工業調査会発行
 - 22) 臼杵 有光, (財)科学技術戦略推進機構交流連携推進委員会, 第6回セミナー資料
 - 23) T.D. Fones, D.L. Hunter, D.R. Paul, Effect of sodium montmorillonite source on nylon

- 6/clay nanocomposites, Polymer 45, p2321–p2331, 2004
- 24) Costas S. Triantafillidis, Peter C. LeBaron, Thomas J. Pinnavaia, “*Homostructured Mixed Inorganic-Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer-Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content*”, Chemistry of materials, 14, p4088-p4095 2002
- 25) C.Saujanya, Y.Imai, H.Tateyama, “*Structure development and isothermal crystallization behaviour of compatibilized PET/expandable fluorine mica hybrid nanocomposites*”, Polymer Bulletin 51, p85-p92, 2003
- 26) Peter R., Hansjörg N., Stefan K., Rainer B., Ralf T., Rolf M., “*Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification*”, Macromolecular Materials and Engineering, 275, p8–p17, 2000
- 27) 白水 晴雄、粘土鉱物学—粘土科学の基礎—、p40-p41、1988、朝倉書店発行
- 28) 中條 澄 編集、ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用、p39-p49、2001
株式会社シーエムシー発行

表 1-1 ポリマー複合体の分類

系の組み合わせ	分散相の大きさ(nm)			
	>1000	100～1000	1～100	0.5～10
ポリマー/低分子物				外部可塑化ポリマー
ポリマー/ポリマー	マクロ相分離型 ポリマーブレンド	ミクロ相分離型 ポリマーアロイ	モレキュラーコンポジット	ポリマー系 ナノコンポジット
ポリマー/フィラー	ポリマー/フィラー 複合体①	ポリマー/フィラー 複合体②	ポリマー/ナノ粒子 フィラー複合体	

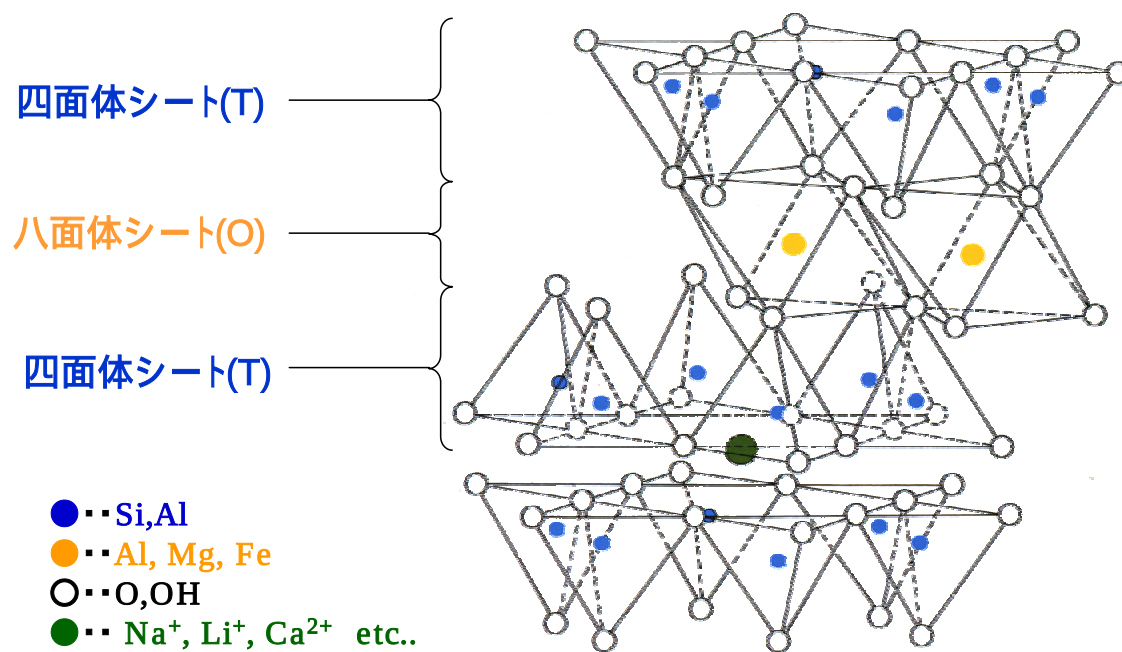


図 1-1 層状ケイ酸塩の基本構造 (2:1 層)

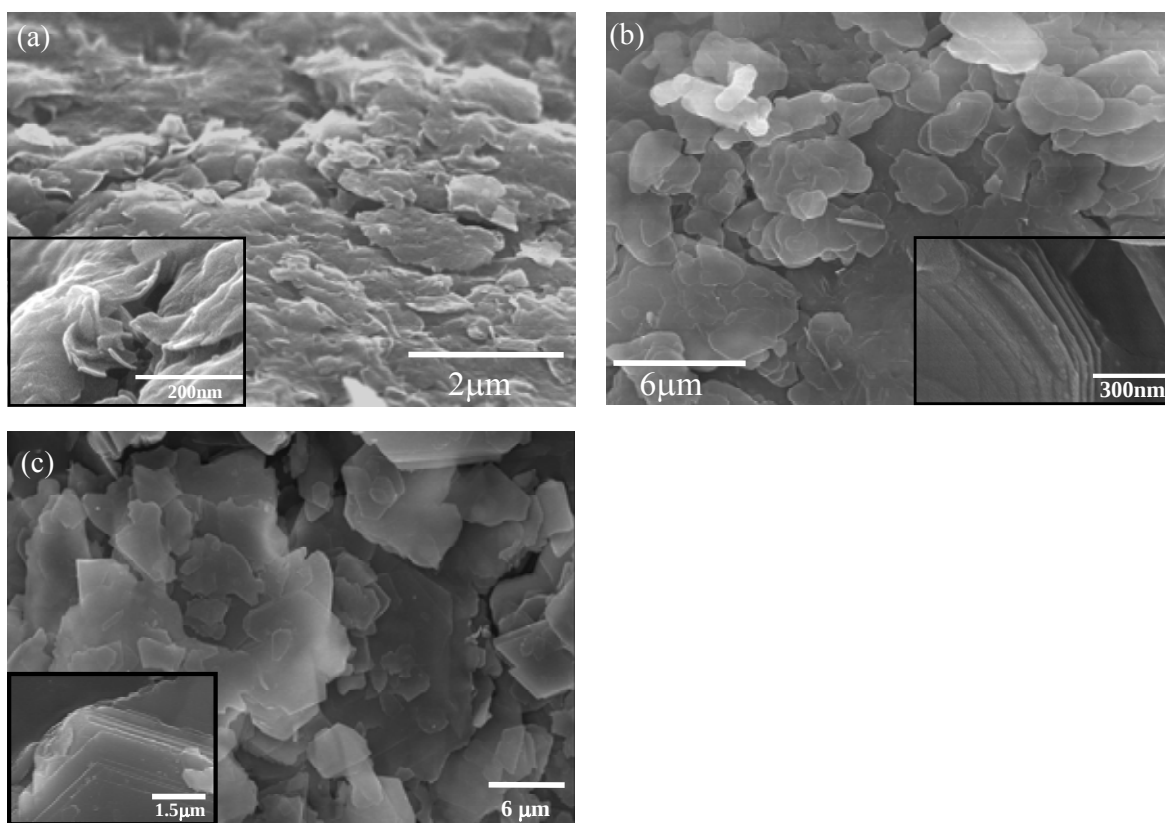


図 1-2 各種層状ケイ酸塩粒子の SEM 像
(a)モンモリロナイト(MMT), (b)膨潤性フッ素雲母(FM), (c)セリサイト

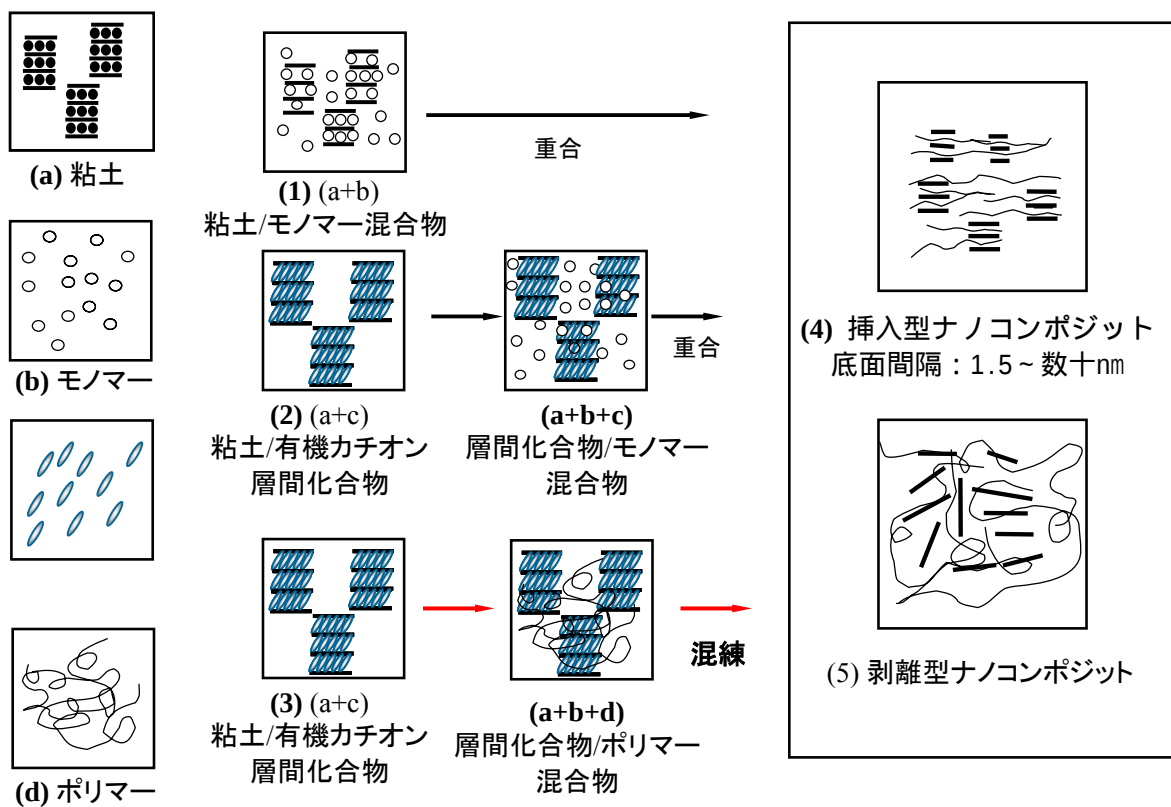


図 1-3 様々なナノコンポジットの調製方法

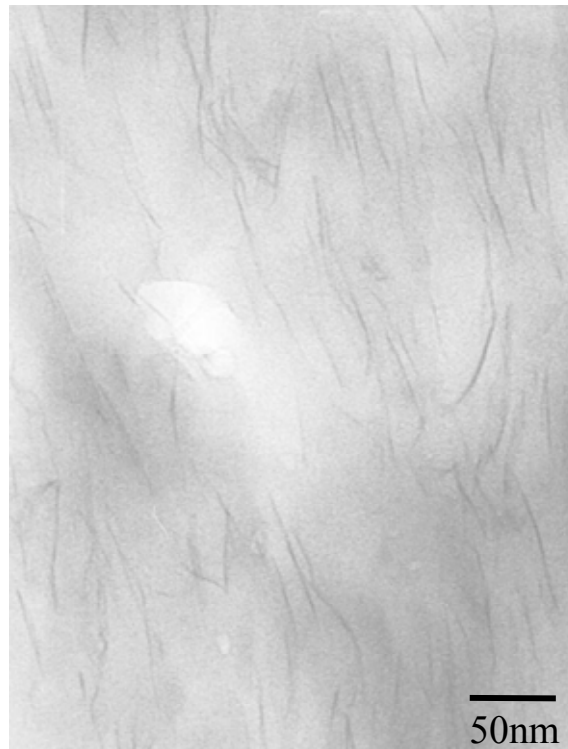


図 1-4 MMT/PA6 NC の TEM 像

第 2 章

セリサイト層間化合物の合成

2-1 はじめに

無機物あるいは有機物単独では得られない物性への期待から有機無機複合物質の構築が盛んに行われている¹⁻³⁾。なかでも無機層状物質をホストとし、有機物をゲストとして得られる層間化合物が、無機層状物質と有機物の相互作用を利用したインターカレーションによる典型的な有機無機ナノ複合物質として挙げられる。ホストとして用いられる代表的な無機層状物質として層状ケイ酸塩のスメクタイトがあげられる。スメクタイトは層が負電荷を帯び、これを補うために層間に陽イオンが存在しており、この陽イオンのイオン交換や、極性分子の吸着によって有機修飾層状ケイ酸塩(層間化合物)が形成される。この層間化合物は、触媒⁴⁾、吸着剤⁵⁾、メソポア材料の合成原料⁶⁾、レオロジー制御材料⁷⁾、化学センサー⁸⁾、そしてプラスチック強化材料⁹⁾など幅広い分野で使用されている。

層間化合物の物性は、有機修飾剤の性質ばかりでなく層状ケイ酸塩の物理化学的な性質にも大きく影響される。従来、層間化合物には膨潤性層状ケイ酸塩、即ちスメクタイトや膨潤性フッ素マイカに限定されて使用されてきた。層状ケイ酸塩とは多種類のケイ酸塩鉱物を含んだ総称であり、スメクタイトに近い結晶構造を持っていても物理化学的な性質が全く異なるものも数多くある。例えば、雲母鉱物や雲母粘土鉱物は、スメクタイトと同じ 2:1 型構造で層間に陽イオンを有する物質である。その一次粒子サイズは、スメクタイトと比較すると際立って大きく、層間には主として多量のカリウムイオンを含んでいる。雲母鉱物や雲母粘土鉱物は層同士の強い相互作用によって、イオン交換性が乏しく、水に対してはまったく膨潤性を示さないことから、有機無機ナノ複合物質としての研究は殆ど検討されてきていない。もし、粒子サイズの大きな層状物質をホストとしてナノメートルレベルのハイブリッド物質を得ることができれば、耐熱性や耐久性に優れた新しい機能性材料の創製が期待できる。

雲母鉱物や雲母粘土鉱物のインターカレーションについてはいくつかの報告がある¹⁰⁻¹²⁾。Mackintosh らは高濃度のドデシルアンモニウムイオンと雲母鉱物のマスコバイトやバイオタイトがイオン交換反応によって層間化合物を形成することを報告している。また横山らは雲母粘土鉱物のセリサイトを用いて Mackintosh らと同様の方法でアルキルアンモニウムとの層間化合物を調製し、さらに層間のアルキルアンモニウムを Na^+ や Ca^{2+} とイオン交換することにより膨潤性セリサイトの調製に成功している。しかし、そのインターカレーション挙動については未だ十分に明らかになっていない。本研究では、雲母粘土鉱物の一種、セリサイトを使って、ドデシルアンモニウムイオンのインターカレーション挙動について有機カチオン濃度と反応時間の影響を調べた。層間化合物は、粉末 X 線回折測定、赤外分光分析、熱分析、化学組成分析、蛍光 X 線分析によって評価した。

2-2 実験方法

2-2-1 試料

本研究では無機層状物質として島根県斐川産の天然セリサイト(HS, 斐川礦業(株))を用いた。プラズマ発光分析(ICP)により見積もった化学組成は $(\text{K}_{0.77}\text{Na}_{0.03})(\text{Al}_{1.67}\text{Fe}^{2+}_{0.18}\text{Mg}_{0.10})(\text{Si}_{3.24}\text{Al}_{0.76})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、層電荷は0.8である。組成式からHS 100g当たりの層間の全カチオン量は195 meq/100gと算出される。この層電荷に釣り合う層間カチオン量のおよそ95%がカリウムイオンである。このHSを空気分級装置(100AFG/50ATPシステム、ホソカワミクロン)により分級して実験に用いた。分級した粉末はイソプロピルアルコールに分散してレーザー回折散乱法による粒度分布測定装置(マイクロトラックMT、日揮装)にて粒度分布を測定した。その結果、平均粒径 $6\mu\text{m}$ (10%: $3.5\mu\text{m}$ 、90%: $9.5\mu\text{m}$)の粉末試料を得ることができた(図2-1)。また比較試料として山形産天然モンモリロナイトMMT(クニピア-F, クニミネ工業(株))と合成膨潤性フッ素

マイカ FM(ME-100, コープケミカル(株))を用いた。化学組成はそれぞれMMT ; $\text{Na}_{0.43}(\text{Al}_{1.56}\text{Mg}_{0.31}\text{Fe}^{2+}_{0.09})(\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (層電荷0.43)、およびFM ; $\text{Na}_{0.66}\text{Mg}_{2.68}(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_{10}\text{F}_2$ (層電荷0.66)で表され、酢酸アンモニウム法により見積もった陽イオン交換容量(CEC)はMMT=115meq/100g、FM=120meq/100gであった^{13,14)}。有機修飾剤にはドデシルアミン塩酸塩(C12, 東京化成工業(株))を精製せずにそのまま用いた。

2-2-2 層状ケイ酸塩の有機変性

セリサイトの有機変性過程を調べるために異なる濃度の C12 水溶液に HS を浸漬させてサンプルを調製した。C12 濃度は HS の層間陽イオン量に対し 1 倍(モル比)(1t:HS 0.1g に対して濃度 2.1 mM の C12 水溶液 100ml)、3 倍(3t : HS 0.1g に対して濃度 6.2 mM の C12 水溶液 100ml)、及び 8 倍(8t : HS 0.1g に対して濃度 16.2 mM の C12 水溶液 100ml) の 3 水準の濃度で調製し、70°C の雰囲気下で最長で 3 週間まで有機化処理を行った。リファレンスの MMT, FM についてはそれぞれの CEC に対して 2 倍(モル比)の C12 溶液で有機化処理を行った。すなわち MMT の場合 2.4mM、FM の場合 3.2mM の C12 水溶液 100 ml に対しそれぞれ MMT、FM を 0.1mg 加え、40°C で 6 時間攪拌し調製した。

反応後遠心分離機により試料を回収し、その後蒸留水とエタノールの 1:1 溶液で 3 回洗浄し、さらにエタノール 100%溶液で 2 回洗浄することで試料表面に付着した過剰な C12、及び試料から溶出した層間カチオンを除去した。これらを乾燥して得られた層間化合物をそれぞれ C12-HS、C12-MMT、C12-FM と表記する。

2-2-3 評価

X 線回折(XRD)測定

XRD 測定は、RINT 2100S (リガク)を用いて、Fe-K α ($\lambda=1.9360\text{\AA}$)線、40kV、30mA、ス

キャン速度:2°/min、発散スリット:1/2°、散乱スリット:1/2°、受光スリット幅:0.15mm
の条件で行った。

フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)

粉末試料の FT-IR 測定は、FREEEXACT-II FT-720(堀場製作所)を使用し、粉末試料数
mg をダイヤモンド ATR(DuraScope, Smith Delection)上に取り、スキャン回数:10、操作速
度:2.5、測定範囲:400~4000cm⁻¹ の条件で行った。

熱分析

層間化合物中の C12 含有量を見積もるために示差熱重量分析(TG-DTA)を RIGAKU
TG8120(リガク)を使用し、空気雰囲気下で 30°C から 1000°C の温度範囲を昇温速度 10
°C/min で測定した。

蛍光 X 線分析

粉末試料をポリ塩化ビニル管に詰めて錠剤成形圧縮機(前川試験機製作所)にて 10t、1
分間加圧して錠剤を成形した。各試料の金属元素について微小部分分析装置(SX-MAU1)
を具備するエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF, ターゲット Rh, 30kV,
0.3mA)(JSX-3220 エレメントアナライザー, 日本電子)にて定量分析を行った。

化学分析

層状珪酸塩については、対象元素 Na, K, Fe, Mn, Si, Al, Mg, Ti, Ca を分析誘導結合型プ
ラズマ発光分析装置(ICP, IRIS Advantage 日本ジャーレル・アッシュ(株))を用いて定量
分析した。分析試料は以下のように行った。

〔対象元素 : Na, K, Fe, Mn〕

Na, K, Fe, Mn を定量するため、酸処理により粉末試料を溶解した。約 20mg の試料粉末を Pt 坩堝に計量した後、Pt 坩堝ごとガスバーナーで試料が白くなるまで予備加熱して有機成分を熱分解させた。次に硫酸：純水=1:1 溶液 1ml と HF 1ml を加え加熱し、試料を溶解させた。さらに硫酸水溶液(硫酸：水=1：1)0.5 ml を加え、ホットプレート上で加熱を続け溶液を蒸発させた。冷却後、HCl(1ml)を加え、さらに蒸留水を加えて 10 分間超音波洗浄機にかけて試料を溶解させた。その後、坩堝内の溶液を 100ml メスフラスコに移して、水を加えて 100ml に秤量し分析用サンプルとした。

〔対象元素：Si, Al, Mg, Ti, Ca〕

Si, Al, Mg, Ti, Ca を定量するため、アルカリ分解により分析試料を調製した。試料を Pt 坩堝中に約 20mg 計量し、炭酸ナトリウム 0.5g とホウ酸 0.2g を加え、軽く攪拌した。これをガスバーナーで加熱して試料を融解させ、更に 1000°C に加熱した電気炉に約 5 分間入れ、完全に試料を溶かした。取り出した坩堝が冷却したら HCl 1ml と任意の量の蒸留水を加えて超音波洗浄器に約 10 分程度かけて均一な溶液を調製した。その坩堝内の水溶液を 100ml メスフラスコに加え、標線まで蒸留水を加え、これを分析試料とした。

2-3 結果

図 2-2 に未処理 HS の XRD パターンを示す。2 θ =11°, 22°, 33°近傍に観測される反射は、*d* 値がそれぞれ 1.0, 0.5, 0.32nm であり、HS 底面の(001)、(002)、(003)反射に対応する。また、2 θ =16°付近と 2 θ =30°, 37°近傍(図 2-2 拡大図)には、HS に僅かに含まれるカオリンおよびカルサイトの回折線が検出された。

図 2-3(a)–2-3(e)に代表的な XRD パターンとして未処理 HS 及び C12 濃度 1t で 6 時間(6h)、12 時間(12h)、2 日間(2d)、4 日間(4d)処理した試料(C12(1t)-HS)の XRD パターンを

示す。C12 処理 6h の試料では HS の非膨潤層に対応する 1.0nm のピークに加え、低角度側にブロードなショルダーが現れている(図 2-3(b))。時間経過に伴って、そのショルダーは強度が増加し、 $2\theta=4.8^\circ$ と 10° 付近に 2 つのピークが観測されるようになる。これらの d 値はそれぞれ 2.2nm と 1.1nm であり、C12 分子が層間にインターカレートした層の(001)及び(002)反射に対応している。この変化に伴って未膨潤層 1.0nm の底面反射は強度低下する。しかし、処理時間 12h 以降は、XRD パターンに大きな変化は見られなかった(図 2-3(d), 2-3 (e))。

図 2-4(a)–2-4(e)に未処理 HS 及び C12 濃度 3t の溶液で処理した試料(C12(3t)-HS)の XRD パターンを示した。処理時間の経過に伴って、2.2nm($2\theta=4.8^\circ$ 近傍)の反射は、徐々に鋭く、強度を増し、それと同時に 1.0 nm($2\theta=11^\circ$ 近傍)の反射強度は徐々に低下した。この 2.2nm のピークは、C12 濃度 1t の場合と比較すると、非常に鋭く、時間経過に伴って強い反射に変化した。しかし、3 週間処理後の試料においても僅かながら非膨潤層のピークが残った。

C12 濃度 8t 溶液で処理した試料(C12(8t)-HS)の XRD パターンを図 2-5(b)–2-5(e)に示した。6h 処理した試料から鋭い 2.2nm の(001)及び(002)反射を確認することができ、2 日後の試料で 1.0nm の未膨潤層のピークは殆ど消失している。また、処理時間に伴って(001)反射の半価幅は減少する。処理濃度 3t との比較では 4 日後の試料の(001)反射の半価幅は、3t 処理のとき 0.42° であり、8t 処理では 0.21° に減少した。この半価幅の減少は、C12 分子の濃度増加に伴い更にインターカレートが進むことによって層間化合物の積み重なりがより規則的になったことを示唆している。

図 2-6(a)に未処理 HS の FT-IR スペクトルを示した。3600 cm^{-1} 付近に見られるピークはケイ酸塩中の O-H 伸縮振動に由来するものである。また、400~1200 cm^{-1} までに見られるピークは主にシリケート骨格に由来するもので、460 と 520 cm^{-1} は Si-O 変角振動、

996 cm^{-1} は Si-O 伸縮振動、750、805 及び 877 cm^{-1} は Al-O 伸縮振動、831 cm^{-1} は Al-O 変角振動、912 cm^{-1} は O-H 変角振動に対応している¹⁵⁾。また、1400 cm^{-1} に現れるピークは XRD パターンの結果にも観測されているカルサイト由来のピークであると考えられる¹⁶⁾。

図 2-6(b)-2-6 (d)には各濃度で合成した C12-HS の FT-IR スペクトルを示した。反応後の試料には未処理 HS で観測されたピークに加え、1450, 1550, 1650, 2800 及び 2900 cm^{-1} 近傍に新たなピークが現れた。これらのピークは 1450、1550 cm^{-1} が C12 分子の C-H 変角振動、1650 cm^{-1} が N-H₂ 変角振動、2800 と 2900 cm^{-1} は C-H の対称及び非対称伸縮振動に帰属される¹⁷⁾。また 1000 cm^{-1} 付近の Si-O 伸縮振動を基準に各試料の 2900 cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動ピークの相対強度を比較すると、C12 処理濃度の増加に伴って強度が増加しており、インターカレートした C12 量の増加を示している。一方、1400 cm^{-1} 付近のカルサイト由来の吸収は未処理 HS にのみに観測された。カルサイトは酸で塩化カルシウム、水、二酸化炭素に分解することから^{18,19)}、アルキルアンモニウム塩酸塩に含まれる塩酸により分解したものと考えられる。

図 2-7 に未処理 HS(a)、C12(b)および C12 濃度 8t で 3 週間処理した C12-HS(c)の TG と DTA 曲線を示す。HS の TG 曲線にみられる 500~900°C での重量減少および DTA 曲線の吸熱ピークはケイ酸塩に含まれる構造水(OH 基)の脱離によるものである²⁰⁾。HS は層間水を殆ど含んでいないため、100°C 近傍での脱水は殆ど観測されない。C12 塩酸塩は 220~300°C、300~450°C の温度領域で急激な重量減少を示す。DTA 曲線では 40°C 付近で融点に対応する吸熱ピークと 280°C 付近に C12 分子の分解、蒸発と推定される吸熱ピークが観測される。続いて 450°C 付近を頂点とする発熱反応はエチレン鎖の酸化、燃焼によるものと考えられる。一方、C12-HS については C12 の融解に対応する吸熱ピークは観測されず吸着水の脱離、層間の水分子の脱離の吸熱が低温側に現れる。そ

して 200～400℃ にかけて C12 分子の酸化、燃焼による発熱反応が観測され、それに伴う急激な減量が観測された。また、DTG 曲線から見積もった層間化合物中の C12 の脱離温度は、C12 単独の場合の約 280℃ から約 350℃ へと高温側にシフトした²¹⁾。

図 2-8 には 1t, 3t, 8t の C12 濃度で 3 週間反応させた C12-HS の TG と DTA 曲線を示した。TG 曲線は C12 濃度が高いほど、重量減少率が高いことを示しており、DTA 曲線は C12 処理濃度の増加に伴って 200～400℃ の発熱シングルピークが高くなる。これは層間の C12 量が C12 水溶液の濃度に依存して増加していることを示している。また、平衡状態に達したときの C12 含有量は 1t のときは、 $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、3t の場合は、 $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、8t で $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ となった。

図 2-9 に C12-HS 試料の TG 分析の結果より見積もった層間 C12 含有量と、EDXRF 測定により見積もった層間カリウム量の時間変化を示す。層間カチオン量は未処理 HS の全層間カチオン量に対するパーセンテージで示した。C12-HS 中の C12 含有量と層間の金属カチオン量は、反応時間 2 日以降でほぼ一定になることから、イオン交換がほぼ平衡状態に達していると考えられる。イオン平衡に達したときの層間 C12 含有量は、1t 処理で HS 全層間陽イオン容量の約 15%、3t のときに約 30%、8t のときに約 50%であった。同時に層間カリウムの残量は、1t のときに層間陽イオン容量の約 75%、3t のときに約 55%、8t のときに約 20%まで減少していた。また図 2-9 における反応初期段階の直線勾配は、C12 イオンの吸着と K イオンの溶出の速度を表す指標となる。C12 の吸着曲線の勾配は、1t のときに 1.0、3t のときに 1.8、8t のときに 3.5 となり、また、K イオンの溶出曲線の勾配は、1t のときに -1.5、3t のときに -2.6、8t のときに -4.2 となった。その絶対値を比較すると、K イオンの溶出の速度が速いことを示唆している。

表 2-1 に ICP 分析から得られた未処理 HS、各濃度で 3 週間反応させた C12-HS 層間化合物の組成分析結果(wt%)、及び Si を基準としたときの各元素のモル比を示した。HS

シリケートシート骨格を形成する Si, Al, Mg, Fe, Ti の分析値に若干の差が生じているが比率に大きな差はなかった。また層間金属カチオン(主にカリウムイオン)は未処理 HS と比較して C12 濃度 1t で約 85%、3t で約 80%、8t で約 20%まで減少し、EDXRF による分析結果とほぼ一致している。表 2-2 には ICP による分析結果と熱分析による C12 含有量の測定結果から各濃度で 3 週間処理した C12-HS 層間化合物の組成式を示した。各組成式には未処理 HS の層電荷 0.8 を基準にして、イオン交換処理後に生じた層間カチオンの不足分を□で表記した。C12 処理濃度の増加に伴い層間 C12 量が増加しているものの、不足分も増加する傾向が認められた。

2-4 考察

2-4-1 C12 濃度の影響

C12-HS 層間化合物の形成には高い濃度の C12 溶液が必要である。C12 濃度 1t 及び 3t において、XRD パターンは 4d の処理でどちらも $d_{001}^{C12-HS}=2.2\text{nm}$ 相と $d_{001}^{HS}=1.0\text{nm}$ 相の 2 相共存状態を示しており(図 2-3, 2-4)、この状態は 3 週間処理後にもほぼ維持されている。1t 或いは 3t の反応初期の C12-HS 相としては、高次反射を伴わないブロードな(00l)反射が観測されている。これは Mackintosh らも報告しているように比較的イオン交換しやすい HS シリケートシートの端部に存在する層間カチオンが先に C12 と置換され、1 つの粒子中に膨張層と非膨張層とが共存した状態になっていると考えられる¹⁰⁾。C12 濃度 8t、2d の処理で $d_{001}^{HS}=1.0\text{nm}$ 相はほぼ消失し、C12-HS 相の鋭い(001)反射及び(002)反射が観測されるようになる。ここで C12-HS の単独相を得ることができた。熱分析の結果から C12 濃度 1t で 3 週間処理した試料では、複合体中の C12 吸着量が $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ であり、3t で $6.9 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 、8t で $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ に増加する。一方、ICP 分析の結果、

各 C12 濃度で 3 週間処理した複合体中の K イオン含有量は、未処理 HS の含有量に対して 1t で 85%、3t で 80%、そして 8t で 20%まで減少した（表 2-2）。セリサイトはスメクタイトや膨潤性フッ素雲母と類似の構造を持っているが、層電荷が大きくその発生位置が四面体シートにあるために電荷は同形置換のあるところに局在している。層間の K イオンは内圏錯体としてケイ酸塩層と強く結合して、一般的なイオン交換反応では脱着されにくい形態で存在している。そのため、層間内部に位置する K イオンほど C12 イオンと交換されにくくなる。従って、観測されたイオン交換の進み方は、結晶粒子が大きく、層間に K イオンをもつ非膨潤性層状ケイ酸塩に特有な挙動であり、スメクタイトなどの膨潤性層状珪酸塩とは大きく異なる。

図 2-9 に示した C12 の層間への吸着量及び K の溶出量の時間変化を見ると C12 処理溶液の濃度の増加、即ち、処理溶液のイオン強度の増加に伴って、イオン交換速度と交換量は増加している。しかし、C12 溶液濃度が層間の金属イオン量の 3 倍(3t)の場合でも、イオン交換が完全に達成されることなく、層間にカリウムイオンを残存した状態でこの反応は見かけ上平衡状態に達している。層の端部から離れて内側に位置している K イオンほどシリケートシートに強く保持されているので、最後に溶出してくる。つまり、このイオン平衡をずらすためには、溶質の活動度を増加させる必要があり、C12 溶液のイオン強度を高くしなければならない。

また、C12 の層間への吸着量と K の溶出量を比較すると、処理濃度が増加するに伴って K の溶出量が C12 の吸着量よりもすべての測定範囲で上回っている。熱分析と組成分析の結果から見積もった各試料の組成式をみると(表 2-2)、処理濃度の増加に伴って層間のカチオンの比率に変化がみられる。層電荷分に釣り合う層間陽イオン量の不足が C12 濃度の増加にともなって増加している。このことは、K イオンと C12 イオンが 1 対 1 で瞬時には交換せず、イオン強度の強い C12 溶液が層間 K イオンの溶出を促して、

溶出した後に C12 分子がインターカレートするものと考えられる。

2-4-2 スメクタイトとの比較

膨潤性層状ケイ酸塩の MMT, FM は C12 処理濃度が CEC に対して 2 倍で未変性相が消失し、底面間隔 1.7nm の単一相が得られた(図 2-10)。この(001)反射は、MMT よりも FM の方がシャープであった。これは FM の結晶性が MMT よりも高いことに起因している。表 2-3 に C12-MMT、C12-FM、および C12 濃度 8t、3 週間の条件で反応させた C12-HS 三種類の層間化合物の熱分析から得られた C12 含有量を示した。C12 含有量は HS>FM>MMT の順に多くなるものの、最終的な初期の層間イオンとのイオン交換比率は、MMT : 約 80%、FM : 約 75%、HS : 60%であり、MMT>FM>HS の順に高かった。MMT と FM の高い交換比率は、膨潤性層状ケイ酸塩の結晶度と層電荷が HS より低いこと、及び層間の陽イオンが交換しやすい水和したナトリウムイオンであることに起因している。

C12-MMT と C12-FM の底面間隔 1.7nm と C12-HS 間の底面間隔 2.2nm の違いには、主に各層状ケイ酸塩の層電荷が影響している²²⁾。アルキルアンモニウムイオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$)を層状ケイ酸塩にインターカレートする場合、アルキルアンモニウムイオンは、分子鎖長とシリケートシートの層電荷に依存して、図 2-11 に示すように一分子層、二分子層、擬似三分子層、アルキル鎖がシートに対して斜めに立ち上がる(NH_3^+ を吸着端として)パラフィン型層構造を形成することが知られている^{1,22)}。実験で用いた三種類の層状ケイ酸塩の層電荷はそれぞれ MMT 0.43、FM 0.66、HS 0.8 であり、その場合、1 電荷あたりのシリケートシート表面積 S (表面積/電荷)は、 $S_{\text{MMT}}=1.10\text{nm}^2$ 、 $S_{\text{FM}}=0.99\text{nm}^2$ 、 $S_{\text{HS}}=0.59\text{nm}^2$ となって S_{HS} が最も小さな値となる^{23,24)}。S の減少に伴って挿入した C12 分子の占有できる空間が狭くなるため、C12 分子は NH_3^+ を吸着端とし

てシリケート表面に対して立ち上がらなければならない。MMT の場合、層間に C12(n=11)を挿入させたときに図 2-14 (c)に示した擬似三分子層をとることが知られている³⁾。この結果は、XRD 測定から得られた底面間隔 1.7nm と一致している。同様の構造が FM にも当てはまる。C12-HS の底面間隔は 2.2nm であり、Mackintosh らの報告した雲母に分類されるマスコバイトやバイオタイトの場合とほぼ一致しており、C12 分子はパラフィン型層構造で層間化合物を形成していると考えられる¹⁰⁾。従って、HS 層間化合物は雲母鉱物型に、MMT と FM 層間化合物はスメクタイト型に分類される。

2-5 まとめ

難イオン交換性層状ケイ酸塩のセリサイト(HS)とドデシルアンモニウム塩酸塩(C12)の層間化合物の合成を行った。異なる濃度の C12 溶液に HS を浸漬して処理時間ごとに得た生成物を XRD、熱分析、そして組成分析により調べた結果、層間のカリウムと C12 のイオン交換は、C12 溶液のイオン強度に依存しており、イオン強度の増加に伴って交換比率と交換速度を増加することが明らかになった。また、有機修飾セリサイトの組成分析から見積もられた層間陽イオンの欠損は、K と C12 のイオン交換が、短い時間の 1:1 の交換反応ではなく、先に層間の K イオンが溶液中に溶出してから、C12 カチオンが挿入する緩慢なイオン交換反応であることが示唆された。最終的な生成物は HS 層間に C12 が挿入して底面間隔が 2.2nm に拡大したパラフィン型の層間化合物であり、雲母鉱物型の層間化合物を形成した。

2-5 参考文献

- 1) V. G. Lagaly, A. Weiss, “Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silicatoberflächen Teil I: Darstellung der *n*-Alkylammoniumderivate von glimmerartigen Schichtsilicaten” Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, p266-p270, 1969
- 2) K. Tamura, H. Nakazawa, “Intercalation of *n*-alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica”, Clays and Clay Minerals, 44 (4), p501-p505, 1996
- 3) Xiaoyan W., Hongping H., Jianxi Z., Yang J., Chaohui Y., Feng D., “Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy”, Journal of Colloid and Interface Science, 299, p754–p760, (2006)
- 4) Meier LP, Nueesch R, Madsen FT, “Organic pillared clays”, Journal of Colloid and Interface Science 238 (1), p24-p32, 2001
- 5) M. R. Stockmeyer “Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites”, Applied Clay Science 6 (1), p39-p57, 1991
- 6) Dai JC, Xiao ZJ, Ye L, Huang JT, “Interlayered cross-linking and formation conditions of porous clay”, Journal of Inorganic Materials 14 (1), p90-p94 1999
- 7) Magauran E. D., Kieke M. D., Reichert W. W., Chiavoni A., “Effective utilization of organoclay dispersants”, National Lubricating Grease Institute spokesman, 50 (12), p453-p460, 1987
- 8) Yan YG, Bein T, “Molecular Recognition Through Intercalation Chemistry – Immobilization of Organoclays on Piezoelectric Devices”, Chemistry of Materials, 5 (7), p905-p907 1993
- 9) Fukushima Y, Inagaki S, “Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide”, Journal of Inclusion Phenomena, 5 (4), p473-p482 1987
- 10) Mackintosh, E.E., Lewis. D.G., Greenland. D.J., “Dodecylammonium-mica complex-1.

- Factors affecting the exchange reaction.*”, Clays and Clay minerals, 19, p209-p218, 1971
- 11) Mackintosh. E.E, Lewis D.G, Greenlan.D.J., “*Dodecylammonium-Mica Complexes .2. Characterization of reaction products.*”, Clays and Clay Minerals, 20, p125-p134, 1972
 - 12) Yokoyama, S., Sato, T., Watanabe, T. “*Expandability and layer charge characteristics of mica clay minerals.*”, Journal of the Clay Science Society of Japan, 43 (2), p64-p70, 2003
 - 13) S. Suzuki, H. Sato, T. Ishidera, N. Fujii, “*Study on anisotropy of effective diffusion coefficient and activation energy for deuterated water in compacted sodium bentonite*”, Journal of Contaminant Hydrology, 68, p23–p37, 2004
 - 14) Jae H. Y., Yang S. H., Jin H. C., Tateyama H., “*Intercalation of alkylammonium cations into expandable fluorine mica and its application for the evaluation of heterogeneous charge distribution*”, Journal of Materials Chemistry, 11, p1305–p1312, 2001
 - 15) Anton B., “*Infrared Spectroscopy of Micas*”, Ed. Annibale M., Francesco P. S., James B. T., Guggenheim S. Micas: Crystal Chemistry & Metamorphic Petrology, Washington, DC: The Mineralogical Society of America; 2002, p351-p370
 - 16) Zorica V., Aleksandra M., Ljiljana R., Aleksandra R., Zoran N., “*The influence of acid treatment on the composition of bentonite.*” Clays and Clay Minerals, 54 (6), p697-p702, 2006
 - 17) 錦田 晃一、岩本 令吉、赤外法による材料分析、p49-p55、1986、講談社発行
 - 18) Komadel P., Bujdak J., Madejova J., Sucha V., Elsass F., “*Effect of non-swelling layers on the dissolution of reduced-charge montmorillonite in hydrochloric acid*” Clay Minerals, 31 (3), p333-p345 1996
 - 19) Temuujin J., Jadambaa T., Burmaa G., Erdenechimeg S., Amarsanaa J., MacKenzie KJD., “*Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia).*” Ceramics International 30 (2), p251-p255, 2004
 - 20) 白水 晴雄、粘土鉱物学－粘土科学の基礎－、p93-p98、1988、朝倉書店発行
 - 21) Gulten A., M. K. Yurdakoc, “*Nonyl-and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite*

From Turkey”, Turk J Chem 23, p105-p113, 1999

- 22) Osman MA, Ploetze M, Suter UW, “*Surface treatment of clay minerals - thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage*”, Journal of Materials Chemistry, 13 (9), p2359-p2366, 2003
- 23) 白水 晴雄、粘土鉱物学－粘土科学の基礎－、p44-p47、1988、朝倉書店発行
- 24) Maged A. O., Matthias E., Beat H. M., Ulrich W. S., “*Structure and Molecular Dynamics of Alkane Monolayers Self-Assembled on Mica Platelets.*”, The Journal of physical chemistry. B, 106, p653-p662, 2002

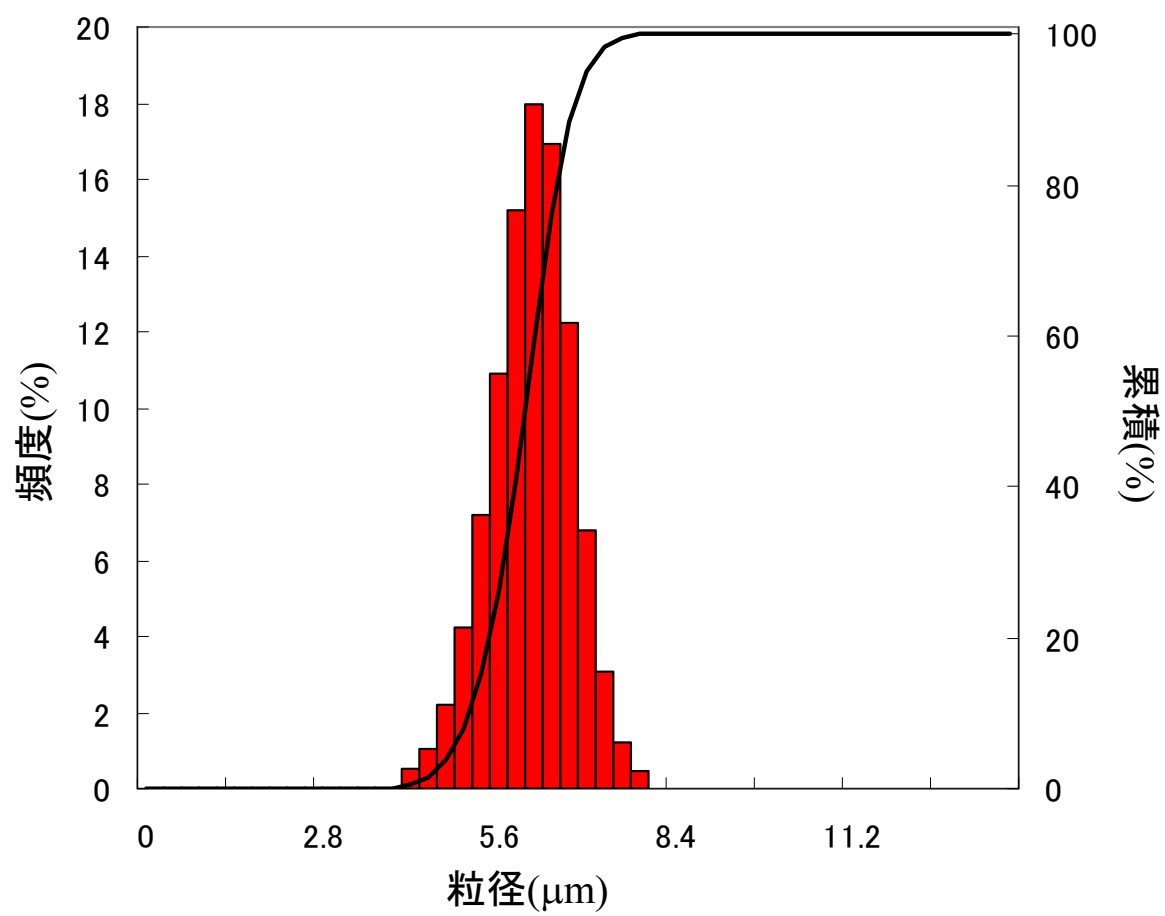


図 2-1 HS 空氣分級結果

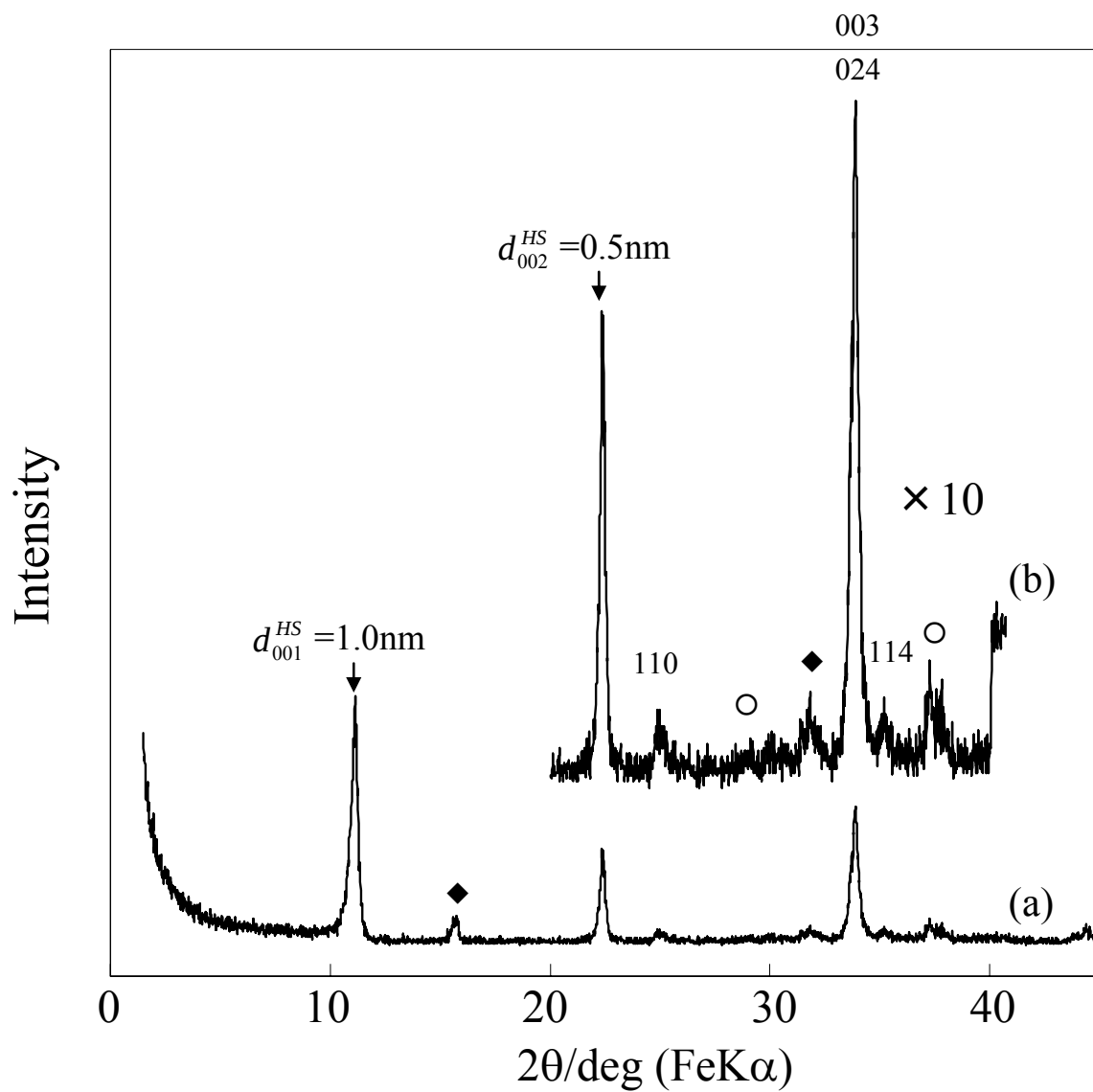


図 2-2 未処理 HS の XRD 回折パターン
 (a) 未処理 HS, (b) $2\theta=20\sim40^\circ$ 拡大図, ◆ カオリナイト, ○カルサイト

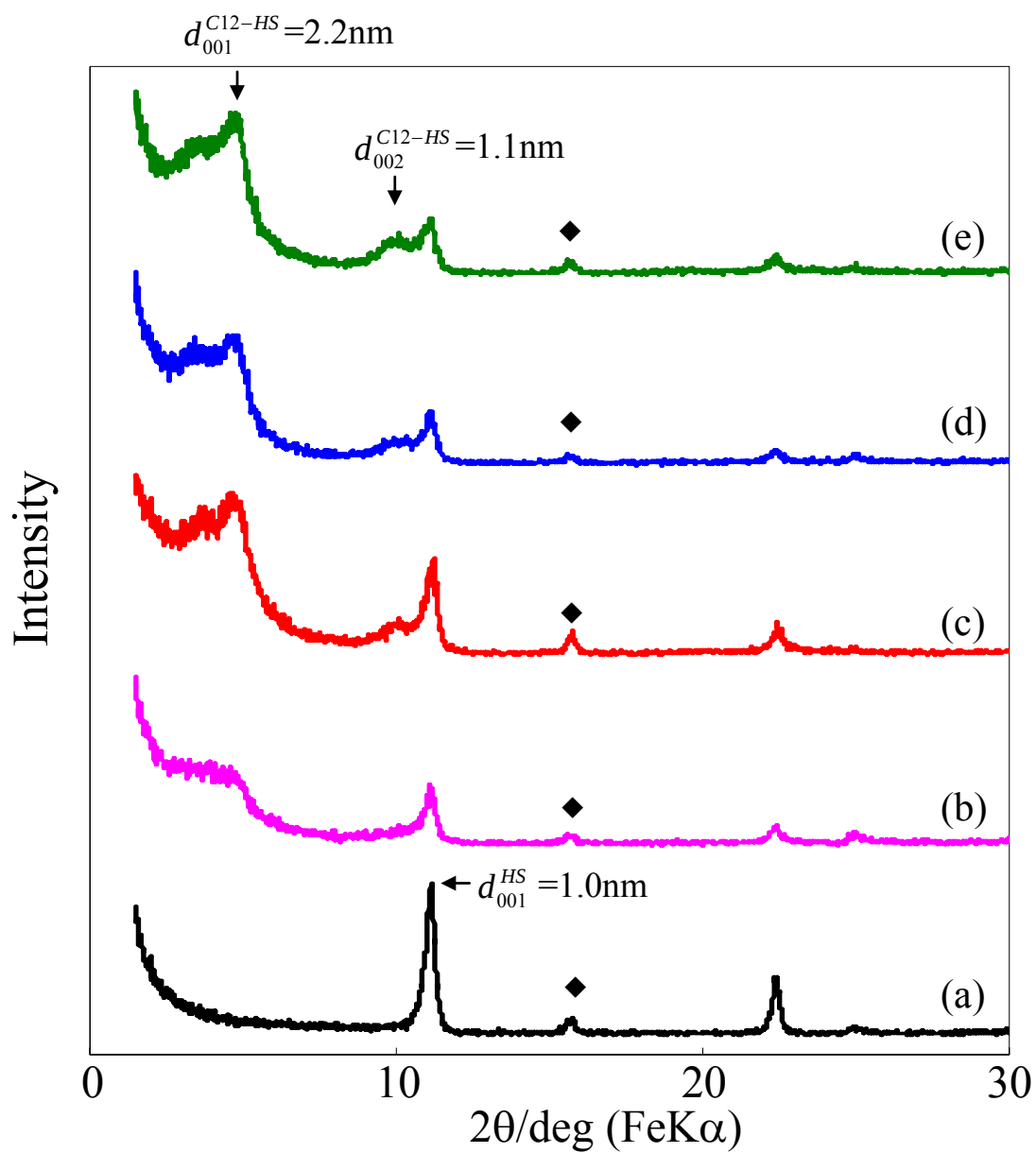


図 2-3 C12(1t)-HS の時間変化を示す XRD 回折パターン
 (a)未処理 HS, (b)6h, (c)12h, (d)2d, (e)4d, ◆ カオリナイト

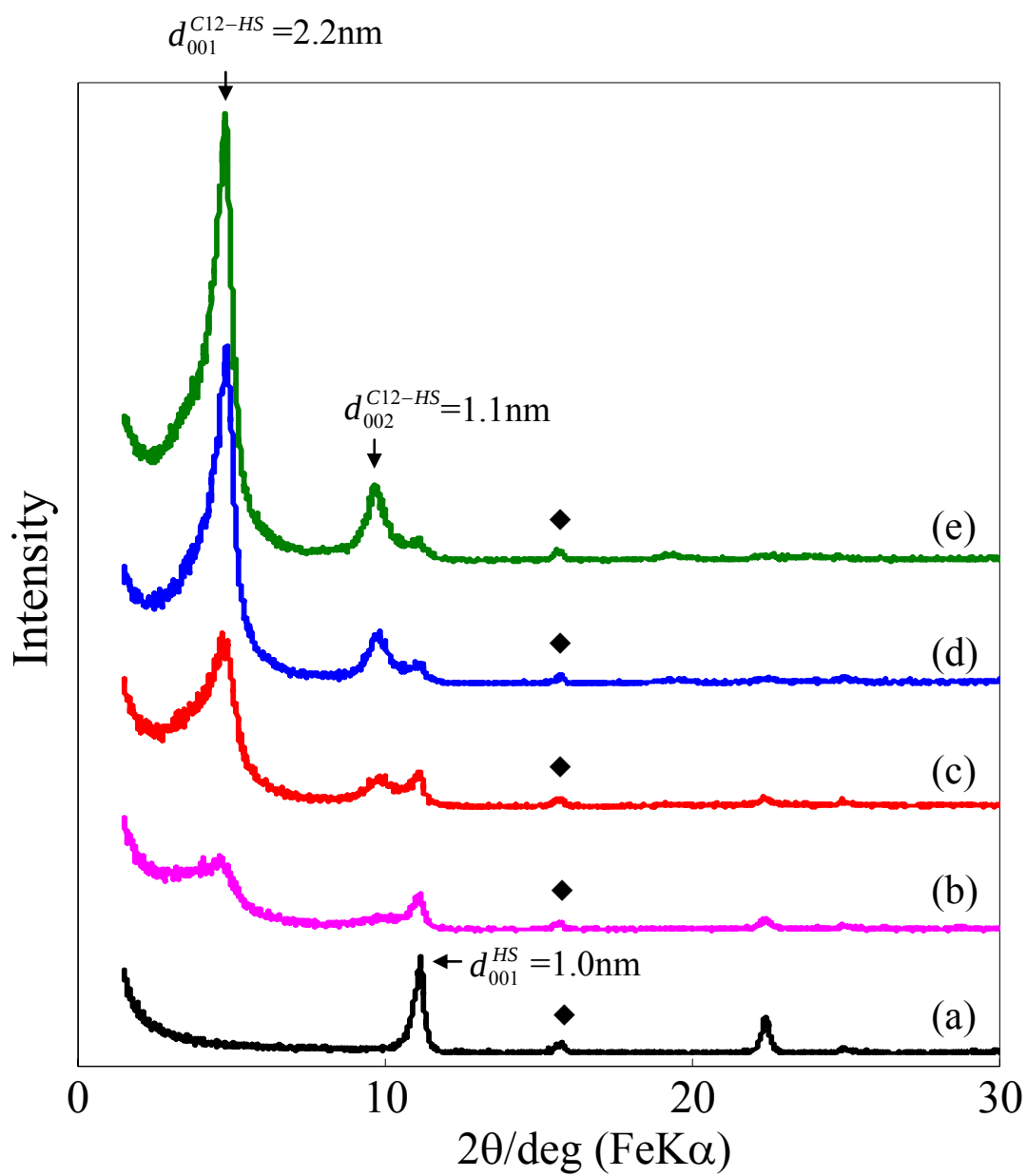


図 2-4 C12(3t)-HS の時間変化を示す XRD 回折パターン
 (a)未処理 HS, (b)6h, (c)12h, (d)2d, (e)4d, ◆ カオリナイト

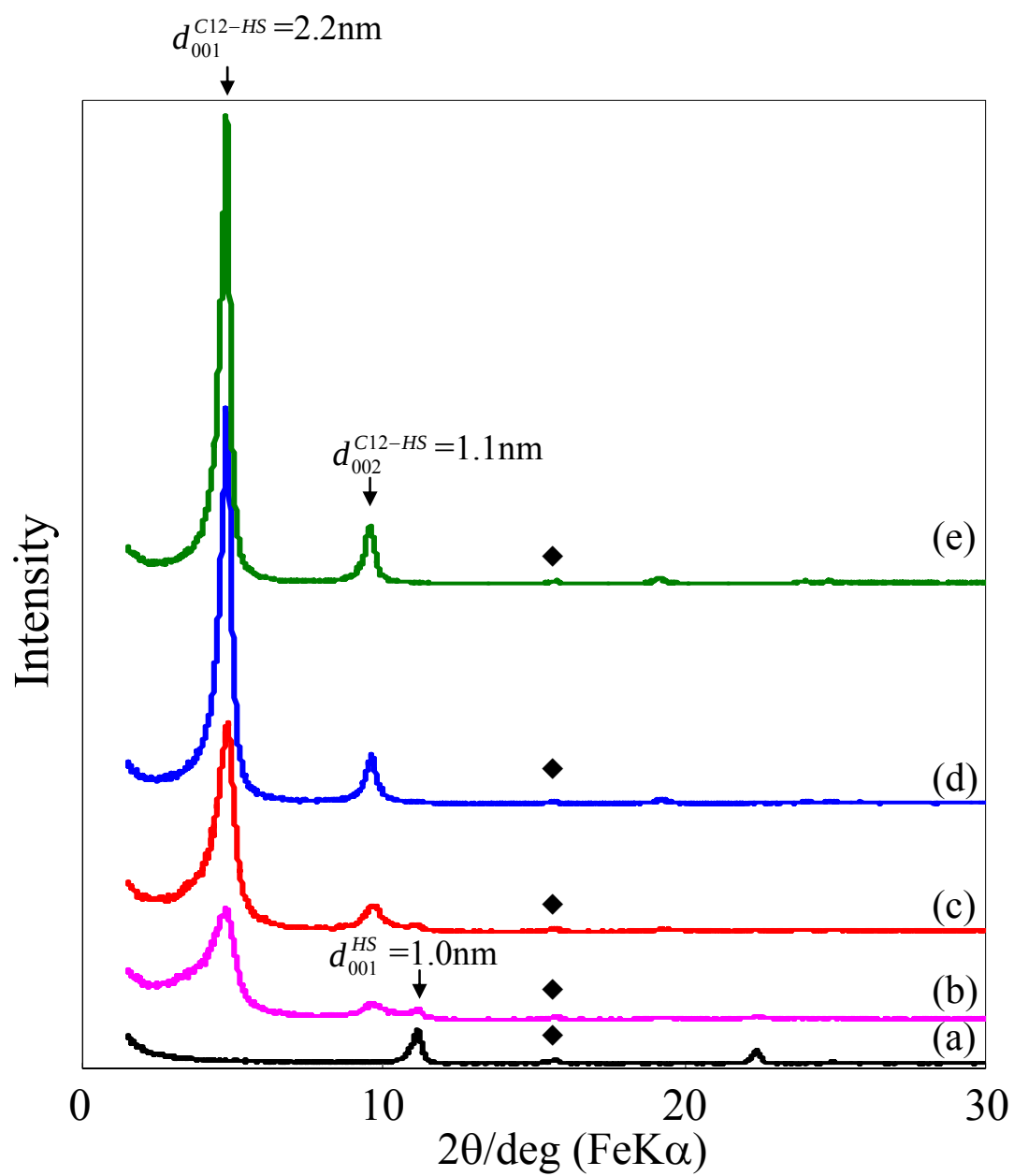


図 2-5 C12(8t)-HS の時間変化を示す XRD 回折パターン
 (a) 未処理 HS, (b)6h, (c)12h, (d)2d, (e)4d, ◆ カオリナイト

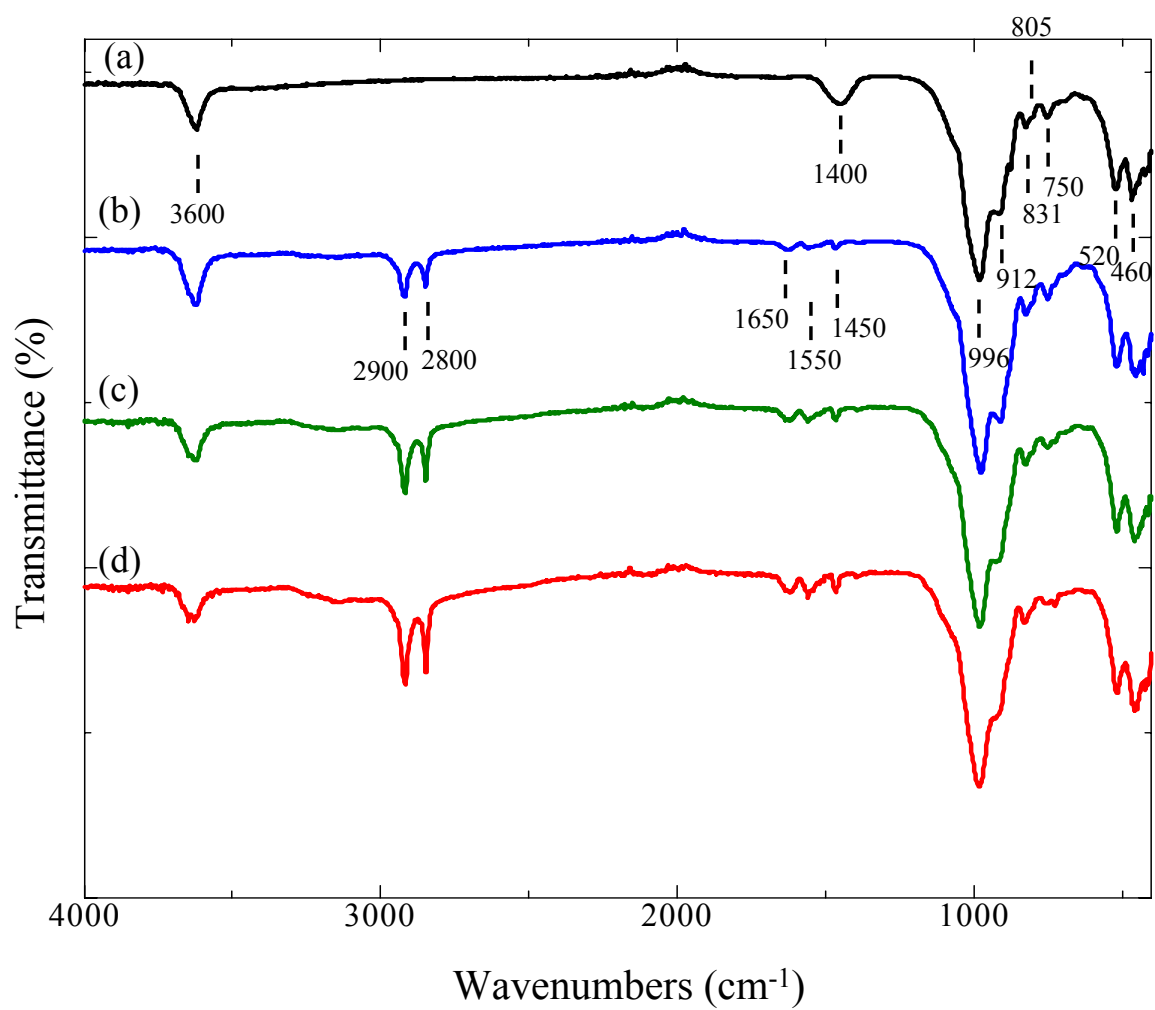


図 2-6 各濃度 3 週間処理後 C12-HS の FT-IR 測定結果
 (a)未処理 HS, (b)C12(1t)-HS, (c)C12(3t)-HS, (d)C12(8t)-HS

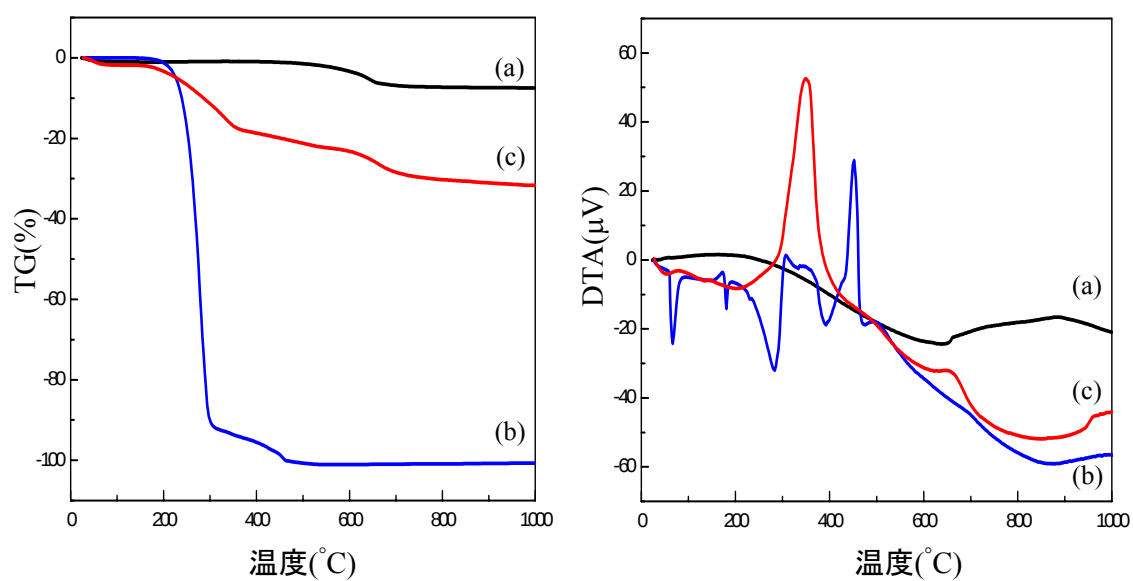


図 2-7 HS、C12、C12-HS の TG-DTA 曲線
(a)未処理 HS, (b)C12, (c)C12-HS

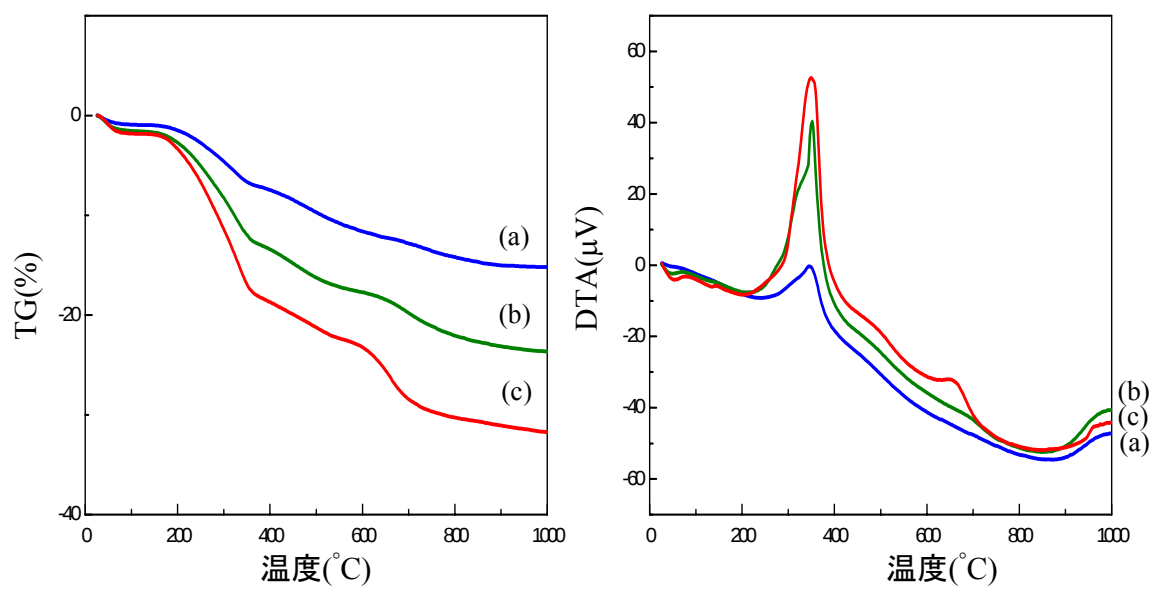


図 2-8 各濃度 3 週間処理後 C12-HS の TG-DTA 曲線
(a)C12(1t)-HS, (b)C12(3t)-HS, (c)C12(8t)-HS

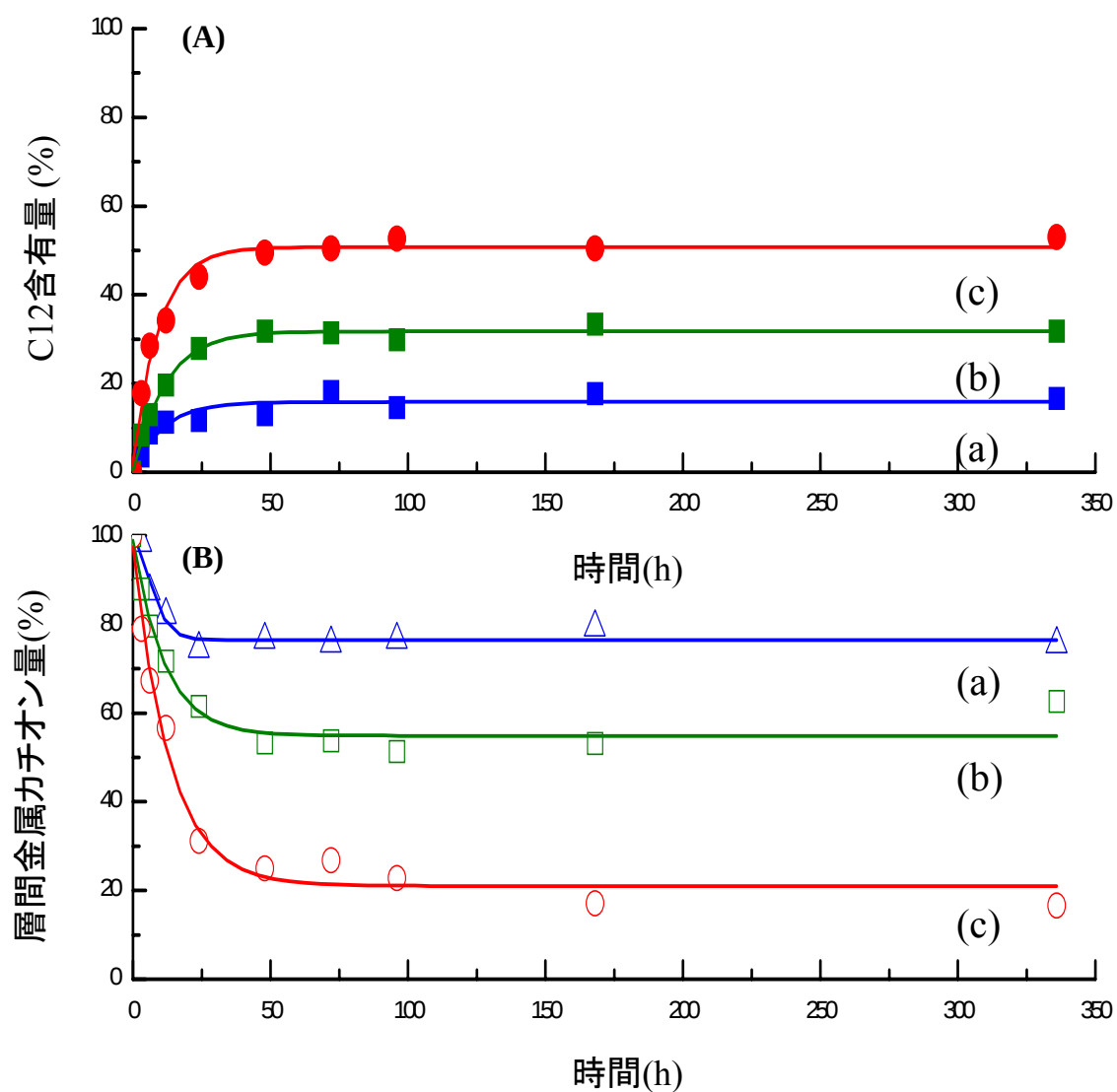


図 2-9 有機変性過程における C12-HS の層間陽イオン量の時間変化
 (A)層間陽イオン容量に対する C12 含有量(%)
 (B)層間陽イオン容量に対する金属陽イオン含有量(%)
 (a) C12(1t)-HS, (b) C12(3t)-HS, (c) C12(8t)-HS

表 2-1 HS 及び各濃度で合成した C12-HS 層間化合物の
ICP による組成分析結果(wt%)と Si を基準にしたときのモル比

		Si	Al	Mg	Fe	Mn	Ti	K	Na	Ca
HS	(wt%)	21.40	15.40	0.57	2.41	0.05	0.11	7.11	0.15	1.62
	(mol ratio)	1.00	0.75	0.03	0.06	0.00	0.00	0.24	0.01	0.05
C12(1t)-HS	(wt%)	20.30	15.20	0.5	2.23	0.02	0.11	5.50	0.11	0.07
	(mol ratio)	1.00	0.78	0.03	0.06	0.00	0.00	0.19	0.01	0.00
C12(3t)-HS	(wt%)	18.50	13.50	0.49	2.10	0.01	0.10	3.39	0.07	0.09
	(mol ratio)	1.00	0.76	0.03	0.06	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
C12(8t)-HS	(wt%)	17.30	13.00	0.44	1.94	0.01	0.10	0.97	0.01	0.06
	(mol ratio)	1.00	0.78	0.03	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00

表 2-2 HS 及び各濃度で合成した C12-HS 層間化合物の組成式

試料	組成式
HS	$(\text{K}_{0.77} \text{Na}_{0.03})(\text{Al}_{1.67} \text{Mg}_{0.10} \text{Fe}_{0.18} \text{Ti}_{0.01})(\text{Al}_{0.76} \text{Si}_{3.24}) \cdot \text{O}_{10} \text{OH}_2$
C12(1t)-HS	$(\text{C12}_{0.13} \square_{0.01} \text{K}_{0.64} \text{Na}_{0.02})(\text{Al}_{1.82} \text{Mg}_{0.18} \text{Fe}_{0.18} \text{Ti}_{0.01})(\text{Al}_{0.73} \text{Si}_{3.27}) \cdot \text{O}_{10} \text{OH}_2$
C12(3t)-HS	$(\text{C12}_{0.25} \square_{0.11} \text{K}_{0.44} \text{Na}_{0.01})(\text{Al}_{1.86} \text{Mg}_{0.10} \text{Fe}_{0.19} \text{Ti}_{0.01})(\text{Al}_{0.67} \text{Si}_{3.33}) \cdot \text{O}_{10} \text{OH}_2$
C12(8t)-HS	$(\text{C12}_{0.45} \square_{0.22} \text{K}_{0.13} \text{Na}_{0.00})(\text{Al}_{1.96} \text{Mg}_{0.10} \text{Fe}_{0.19} \text{Ti}_{0.01})(\text{Al}_{0.66} \text{Si}_{3.34}) \cdot \text{O}_{10} \text{OH}_2$

□…欠陥

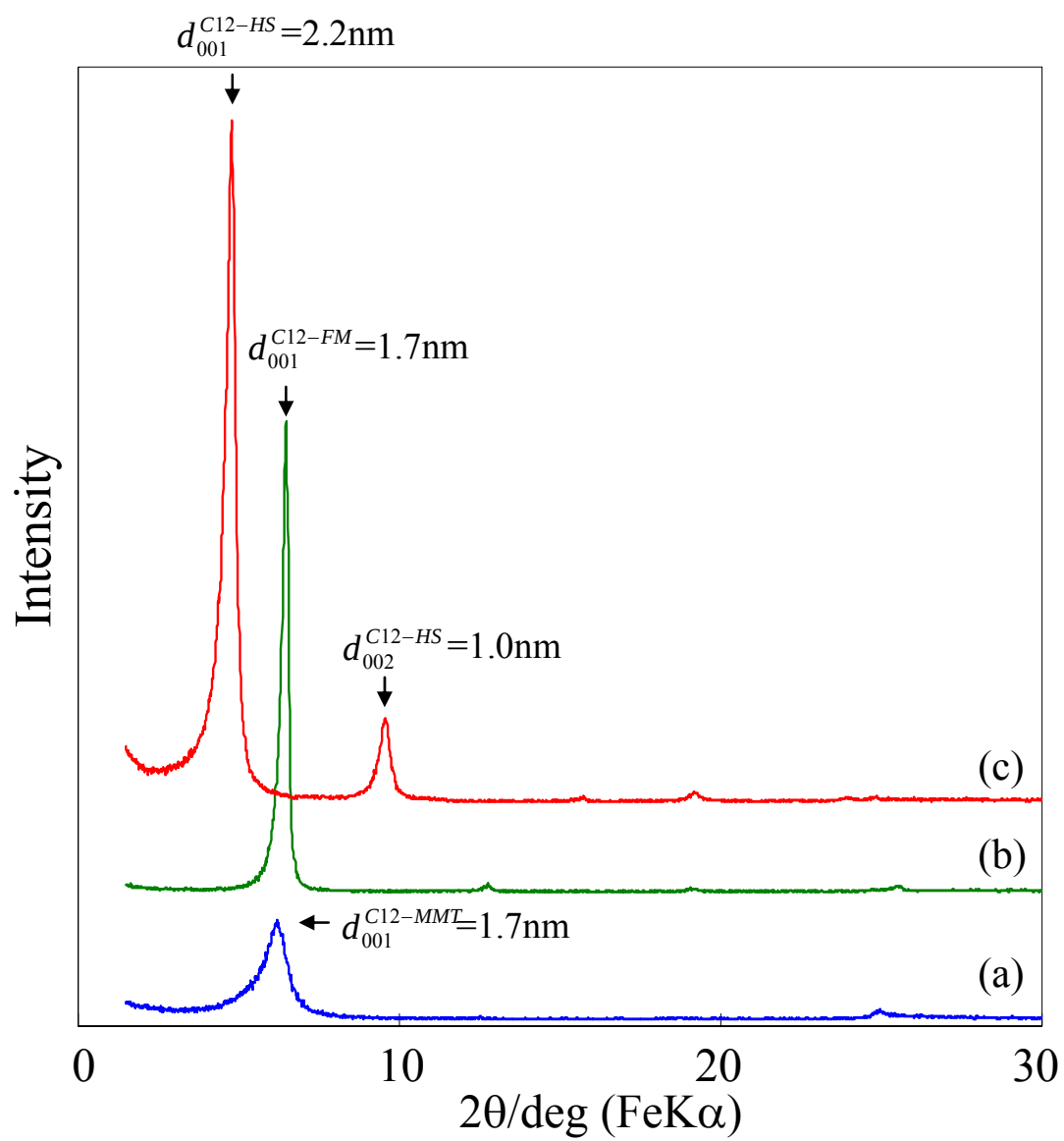
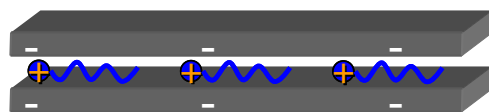


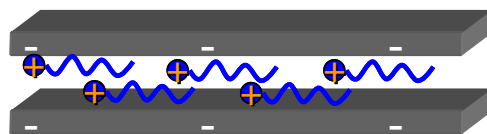
図 2-10 各層間化合物の XRD パターン
(a) C12-MMT, (b) C12-FM, (c) C12-HS

表 2-3 各層状ケイ酸塩の層間 C12 含有量

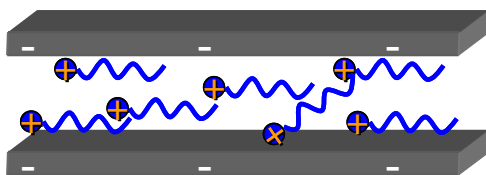
試料	C12含有量(mol/g)
C12-MMT	0.005
C12-FM	0.005
C12-HS	0.011



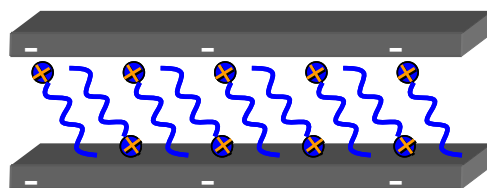
(a) 一分子層



(b) 二分子層



(c) 擬似三分子層



(d) パラフィンタイプ

図 2-11 アルキルアンモニウムイオンが層間で取り得る構造

第 3 章

セリサイト/ポリアミド 6 ナノコンポジットの 調製とその性質

3-1 はじめに

熱可塑性ポリマーをベースにした層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジットはモンモリロナイト(MMT)とポリアミド 6(PA6)を用いた系で豊田中央研究所のグループにより 1980 年代後半に発表された。PA6 はいわゆるナイロン 6 であり、基本ユニット $\text{H}-(\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{CO})_n-\text{OH}$ で表される結晶性のエンジニアリングプラスチックである。Usuki らはナイロン 6 の原料である ϵ -カプロラクタムを MMT の層間で開環重合させて 1nm の厚みまでケイ酸塩ナノシートを剥離分散したナノコンポジット、Nylon Clay Hybrid(NCH)の合成に成功している^{1,2)}。このナイロン 6 系のナノコンポジットは、従来の複合材料と比較して低いフィラー添加量(低比重)でかつ剛性、強度、耐熱性およびガスバリア性を飛躍的に改善することができる。このような特徴によって自動車部品や食品包装材料などへの実用化が実現している。

層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジットは、そのユニークな特徴からポリアミド系以外に、ポリプロピレン³⁾、エポキシ⁴⁾、アクリル⁵⁾、ポリスチレン⁶⁾、ポリ乳酸⁷⁾、ポリイミド⁸⁾、ポリ塩化ビニル⁹⁾など様々なポリマー系での研究開発が盛んである。その実用化をさらに拡大していくためには、マトリックスポリマーの多様化と共にこれまで以上の物性向上が要求される。ポリマー系複合材料の弾性率や耐熱性及びバリア性は、フィラーの形状因子、特にアスペクト比に大きく影響を受ける。ナノコンポジット中の層状ケイ酸塩(ケイ酸塩単層)のアスペクト比は従来の複合材料のアスペクト比よりもはるかに大きいことはすでに第一章で述べた。さらに物性向上を狙うためには従来のナノコンポジットに使われているモンモリロナイト(MMT)、膨潤性フッ素マイカ(FM)に代わる無機層状物質を探索しなければならない。そこで本研究では結晶性が高く、粒子サイズが FM よりも 1 桁以上大きなセリサイト(絹雲母)に着目した。

セリサイトは難イオン交換性で水による層間膨潤を示さないために有機修飾化の検

討も少なく、ナノコンポジットへ利用しようとする試みはほとんどなかった。本論文では第二章でセリサイトの有機修飾化についてすでに述べている。そこで有機修飾セリサイトを用いた高アスペクト比ポリマーナノコンポジットへの足がかりを得た。一方、アスペクト比とナノコンポジットの物性、特に弾性率やガス透過度の関係についてはすでに幾つかの複合材料の経験則とその妥当性について検証されている^{10, 11)}。しかし、それらは産地の異なる MMT 同士の比較なのでアスペクト比の違いも僅かであり、広い範囲でアスペクト比の影響について調べたものではない。本研究では剥離型セリサイト/PA6 ナノコンポジットの調製を第一の目的としている。同時に異なる層状ケイ酸塩を原料としたナノコンポジットを調製し、ケイ酸塩粒子のアスペクト比が材料物性、すなわち弾性率とガス透過性に及ぼす影響について調べた。弾性率については Halpin-Tsai の式、そしてガス透過性については Nielsen の式もとづいて比較、検証を行った。

3-2 理論

3-2-1 複合材料の弾性率

板状フィラーを充填した複合材料の弾性率に関する補強理論については、はじめ等方性の球状粒子について多くの研究が行われた¹³⁾。続いて形状因子の大きなフィラーについてもいつかの経験式が提案されてきた。例えば、Wu(棒状)、Halpin-Tsai(板状)、Powder-Beecher(板状)らの式が知られている。Halpin-Tsai 式では板状フィラーをディスク状粒子として取り扱い(図 3-1)、その形状因子としてアスペクト比を導入している¹²⁾。その複合材料のフィラー充填方向の弾性率は、次式 (1), (2)

$$E' = \frac{E_c}{E_m} = \frac{(1 + 2(l/t)\eta\phi_f)}{1 - \eta\phi_f} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2(l/t)} \quad (2)$$

E' : 相対弾性率, E_c : 複合体弾性率, E_m : ポリマー弾性率, E_f : フィラー弾性率,

ϕ_f : フィラー体積分率, l : フィラー長さ, t : フィラー厚さ, l/t : アスペクト比

で表される。上記関係式では、次の3つの条件：1) 分散粒子は形態、サイズ共に均一な状態で等方的にポリマー中に分散している。2) ポリマーマトリックス中の粒子-粒子間相互作用がない。3) 複合後のポリマー、フィラーそれぞれの性質は単体時と等しい。が考慮されなければならない。そのとき複合系の弾性率は、フィラーのアスペクト比および添加量の増加に伴って増加する。板状フィラー充填系の弾性率については、多くの経験式が報告されているなかで Halpin-Tsai の式がフィラー充填方向の弾性率を示すのに最も優れているとされ、一般的に多く適用されている^{10, 12, 13)}。

3-2-2 複合材料のガス透過性

高分子のガス透過性は、気体が高分子内に溶解し、拡散、透過することに関係している。板状フィラーを充填した複合材料の場合は、分散した粒子の障害物効果に基づくモデルが提案されており、層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジットにおいては障害物効果を示すガスの透過モデルが示されている(図 3-2)。このモデルではガスの溶解は考えずに拡散のみによる気体の透過を考えている。マトリックス中に粒子が存在することにより拡散経路が長くなり、拡散に有効な断面積が小さくなるため、マクロな透過性が低下する。このようなガスバリア性の向上を Nielsen らは式(3)に記す近似式で示した¹⁴⁾。

$$P' = \frac{P_c}{P_p} = \frac{\phi_p}{1 + (l/2t)\phi_f} \quad (3)$$

P' : 相対ガス透過度 P_c : 複合体のガス透過度

P_p : ポリマーのガス透過度 ϕ_p : ポリマー体積分率

式(3)から添加したフィラーのアスペクト比が大きいほど、また体積分率が多いほど複合系のガス透過度は減少する。一方、Barrer は板状粒子分散系のガスバリア性の向上を式(4)に記す近似式で示した¹⁵⁾。

$$P' = \frac{P_c}{P_p} = \frac{2hb(2l+b)}{\{(l+b)^2(2h+l)\}} \quad (4)$$

b: 拡散に対して直行方向の粒子間隔 ($l > b$)、 h: 拡散方向への粒子間隔

Barrer は板状粒子分散系複合材料のガスバリア性が粒子の寸法や配向だけでなく、粒子の並び方、粒子間隔にも依存することを示している。しかし、板状粒子分散系複合材料において、Barrer の式は気体の拡散による流路幅を過少に見積もりすぎているために、フィラー体積分率の低いときは実験値と一致しない¹¹⁾。本研究では層状ケイ酸塩/ポリマーナノコンポジットのガス透過性の実験結果について Nielsen の式に基づいた計算結果との比較、考察を行った。

3-3 実験方法

3-3-1 ナノコンポジットの調製

有機修飾層状ケイ酸塩(層間化合物)としては、第2章で合成した C12-HS、比較試料

として C12-MMT、C12-FM および未処理の HS を使用した。PA6 には、低分子量ポリアミド 6 LMWPA6 (NOVAMID 1010C2, 三菱エンジニアリングプラスチックス)と中分子量ポリアミド 6 MMWPA6 (アミラン CM1021FS, 東レ)を使用した。溶離液にヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を使用し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により求めた分子量はそれぞれ LMWPA6 が $M_n=12200$ 、 $M_w=33200$ であり、MMWPA6 が $M_n=18000$ 、 $M_w=52100$ であった。LMWPA6 系については PA6 ペレットと層間化合物を層状ケイ酸塩含有量で 2.5 wt%、5.0 wt%で混合し、同方向回転 30mmφ 二軸押出機(PCM-30, 池貝)を使用してシリンダ温度 260℃ で熔融混練して複合化ペレットを作製した。熔融混練後のペレットは 80℃ で 12 時間真空乾燥した後、型締圧 80 ton 出成形機(IS80G, 東芝機械)に投入して、シリンダ温度 250℃、金型温度 40℃ にて ISO 標準試験片を射出成形した。また、MMWPA6 系については、PA6 ペレットと層間化合物を層状ケイ酸塩含有量で 3.0 wt%、5.0 wt%で混合し、同方向回転二軸ニーダ(S1KRC, 栗本鐵工所)を使用してシリンダ温度 260℃ で熔融混練して複合化ペレットを作製した。上記条件で乾燥したペレットを 270℃ に加熱した熱プレス機(SA-303, テスター産業)を用いて、融解 5 分、脱気 1 分、加圧(10MPa)3 分の条件で厚さ 200μm のフィルムを作製し、ガス透過性試験に供した。

3-3-2 分散状態の評価

層状ケイ酸塩の分散状態の評価には、前述の条件でプレス成形した厚さ 200μm のフィルムを使用した。層状ケイ酸塩の膨潤、剥離挙動は、X 線回折測定(XRD:リガク RINT 2100S)により評価した。測定は Fe-Kα($\lambda=1.9360\text{Å}$)線を用い、40kV、30mA、スキャン速度：2°/min、発散スリット：1/2°、散乱スリット：1/2°、受光スリット幅：0.15mmで行った。また、モルフォロジー観察のため、クライオシステムを持つウルトラミク

ロトーム(MT-XL, Boeckeler Instruments)にて試料温度を約-70°C に冷却し、フィルム断面から厚み約 70nm の超薄切片を切削した。その超薄切片を透過電子顕微鏡(TEM：日本電子 JEOL 1010)にて加速電圧 100kV で観察した。

3-3-3 アスペクト比の測定方法

Fornes らの報告に従って、得られた TEM 画像を 2 値処理し、分散粒子の長さ(l)、厚さ(t)及びアスペクト比(A)を求めた¹⁰⁾。PA6 中の層状ケイ酸塩が 1 層に剥離分散した場合と数枚積層している場合に分け(図 3-3)、それぞれのシートの長さ($l_{platelet}$)と厚さ($t_{platelet}$)を測定し、次式からアスペクト比を算出した。

$$A = l_{platelet} / t_{platelet} \quad (5)$$

ケイ酸塩シート 1 層は、四面体シートエッジ部分に含まれる酸素原子のファンデルワールス半径を考慮して、 $t_{platelet}=0.94\text{nm}$ とした¹⁰⁾。一方、積層したシートについてはそれを 1 つの粒子と見なし測定を行った。その場合、未膨潤層(u)と膨潤層(i)の 2 つの相が存在すると仮定して TEM 像から各相の長さと積層枚数 n を測定し、粒子の厚さ($t_{particle}$)については式(6)、(7)から算出した。

$$t_{particle}^{(u)} = d_{001}^{(u)}(n-1) + t_{platelet} \quad (6)$$

$t_{particle}^{(u)}$ は未剥離相の厚さ、 $d_{001}^{(u)}$ は未剥離相層間距離、 n は未剥離相積層枚数、 $t_{platelet}$ はシリケートシート 1 枚の厚み(=0.94nm)である。

$$t_{particle}^{(i)} = d_{001}^{(i)} (n - 1) + t_{platelet} \quad (7)$$

$t_{particle}^{(i)}$ は膨潤相の厚さ、 $d_{001}^{(i)}$ は膨潤相層間距離、 n は膨潤相積層枚数、 $t_{platelet}$ はシリケートシート 1 枚の厚み(=0.94nm)である。分散した粒子の長さ、厚さを求めアスペクト比を算出した後、式(8), (9), (10)からそれぞれについて平均値を算出した。

$$\bar{t} = \frac{\sum t_{platelet} + \sum t_{particle}}{N_{total}} \quad (8),$$

$$\bar{l} = \frac{\sum l_{platelet} + \sum l_{particle}}{N_{total}} \quad (9),$$

$$\bar{A} = \frac{\sum A}{N_{total}} \quad (10)$$

N_{total} : カウント総数

3-3-4 機械的性質の測定

射出成形後の試験片は 23℃、乾燥状態で機械的性質の測定を行った。引張特性は引張試験機(STROGRAPH VE20D, 東洋精機製作所)を使用して 23℃ の雰囲気下で ISO527-1 に準拠して引張速度 25mm/min で測定した。曲げ特性は引張試験機(STROGRAPH VE20D, 東洋精機製作所)を使用して ISO 178 に準拠して試験速度 2.5mm/min で三点曲げ試験を行った。荷重たわみ温は ISO 75-1 規格に準拠し、HDT 試験装置(HDT tester 3M-2, 東洋精機製作所)を用いて、荷重 1.82MPa、昇温速度 120℃/hr で評価した。また、シャルピー衝撃強さは ISO 179-1 規格に準拠して 23℃ の雰囲気下にて DIGITAL IMPACT TESTER(東洋精機製作所)を使用して評価した。

3-3-5 透過性試験

ガス透過特性は、水蒸気透過度とメタノール透過度の測定を JIS Z 0208 規格(カップ法)に準拠して測定した。評価試料は、上述の条件でホットプレス機を使用して厚さ 200 μ m のフィルムとした。図 3-4 に透過試験に用いた浸透カップの模式図を示す。サンプルを試験カップ(容量 10ml のガラス容器)の開口部に取り付け、周縁部にシリコンゴム O-リングを置いて、中心に直径 9mm の開口部をもつアルミ蓋で密封する。容器内に水またはメタノールを 5ml 入れて、各フィルム試料で容器を密閉し、水蒸気は 60 $^{\circ}$ C、メタノールは 40 $^{\circ}$ C 雰囲気中で促進試験を行った。

3-4 結果

3-4-1 XRD 測定

図 3-5 に C12-HS と C12HS(2.5%)/LMWPA6 と C12HS(5%)/LMWPA6 の XRD パターンを示した。図 3-5(a)に示した C12-HS の XRD パターンは $2\theta=5^{\circ}$, 9° 付近に $d=2.2\text{nm}$ の(001) 反射および 1.1nm の(002)反射が観測された。 $2\theta=11^{\circ}$, 16° 付近に観測されている弱い反射はそれぞれ未膨潤の HS と不純物のカオリンに起因する反射である。

C12-HS(2.5%)/LMWPA6 の XRD パターンは C12-HS の 2.2nm の(001)反射は消失し、 $2\theta=27^{\circ}$ 付近に PA-6 に起因するブロードな回折ピークが観測された(図 3-5(b))。また、 22° , 31° , 33° 付近の弱い回折ピークは HS の(110)、(114)、(024)反射である。一方、C12-HS(5.0wt%)/PA6 の場合、低角度領域にブロードな反射($d=3.4\text{nm}$)とその二次反射が現れており、C12-HS 層が膨潤した成分が含まれていることを示している(図 3-5 (c))。

図 3-6 に C12HS/MMWPA6(2.5wt%)(b)と C12HS/MMWPA6(5.0wt%)(c)の XRD パターンを示す。MMWPA6 をマトリックスにした場合、C12-HS を 2.5 および 5wt%含有する試料双方において C12-HS の底面反射は観測されず、C12-HS 層の剥離が示唆される。

図 3-7 に HS および HS/LMWPA6 の XRD パターンを示す。未処理の HS は LMWPA6 マトリックス中で膨潤もしないので、鋭い底面反射 $d=1.0\text{nm}(001)$ 、 $0.5\text{nm}(002)$ 、 $0.33\text{nm}(003)$ が観測された。図 3-8、図 3-9 に C12-MMT/LMWPA6 と C12-FM/LMWPA6 の XRD パターンを示した。C12-MMT と C12-FM 層間化合物の底面反射は共に $d=1.7\text{nm}$ である。C12-MMT および C12-FM の場合、高充填試料(5wt%)においても、層間化合物の底面反射は消えて、低角度側に非晶質成分の増加を示唆するようなハローが現れた。ケイ酸塩量の増加に伴ってこの散乱強度は増加した。これは電子分布密度の低いポリマー中で高い電子分布密度を有するケイ酸塩ナノシートが増量していったことに起因している¹⁶⁾。

3-4-2 TEM 観察

図 3-10 に各層状ケイ酸塩を 2.5% 添加したときの PA6 コンポジットの TEM 観察像を示す。TEM 像は全て、分散させた層状ケイ酸塩のシート断面方向から観察したものである。C12-HS/PA6 は PA6 マトリックス中に厚みが 1 層から数層レベルまで剥離した HS ナノシートが分散している(図 3-10 (a))。そのナノシートの長さは、数十ナノメートルから数百ナノメートルまで幅広いサイズのものが存在している。従来型コンポジットである HS/LMWPA6 では、断面長さおよそ $2\mu\text{m}$ 、断面厚さ $0.4\mu\text{m}$ の剛直な未剥離 HS 粒子がポリマーマトリックス中に分散しており、剥離した層は確認されていない(図 3-10 (b))。一方、C12-MMT/PA6 では PA6 中で C12-MMT 粒子が、厚みほぼ 1nm まで薄片化して分散している(図 3-10 (c))。同様に C12-FM/PA6 においても、C12-FM 粒子がほぼ 1 層レベルに均一に分散したナノコンポジットが得られている(図 3-10 (d))。

PA6 中に分散しているケイ酸塩粒子のアスペクト比を見積もるために、異なる倍率、視野の TEM 像から分散粒子の統計的なデータ解析を行った。代表的な例として

C12-HS(2.5wt%)/LMWPA6 の TEM 像とその 2 値化処理画像を図 3-11 に示す。2 値化画像データから分散粒子の形状パラメーターとして長さ(l)、厚み(t)、アスペクト比(A)の計測を行った。それらの数平均値を表 3-1 にまとめた。また、C12-HS/LMWPA6、C12-MMT/LMWPA6、C12-FM/LMWPA6 のナノコンポジット試料について、計測値の厚さ、長さ、アスペクト比それぞれのヒストグラムを図 3-12, 3-13, 3-14 に示す。未処理のセイサイトを分散した HS/PA6 については、分散粒子の平均厚さ 125 nm、平均長さ 1023 nm であり、アスペクト比はおよそ 8 であった。また、C12-MMT/PA6 と C12-FM/PA6 では、平均厚さが共に約 1.1nm、平均長さが 76nm 及び 85nm、平均アスペクト比は 76 及び 85 であった。これは、従来型粒子分散系(HS/LMWPA6)のアスペクト比の約 10 倍のアスペクト比が達成されている。C12-HS/LMWPA6 では、平均長さ 168nm、平均厚さ 1.4nm、および平均アスペクト比がおよそ 150 であった。HS の剥離に伴い粒子の平均厚さが、HS/LMWPA6 と比較しておよそ 100 分の 1 に減少する一方で、同時に平均長さも約 10 分の 1 まで減少した。この結果、従来型コンポジットの HS/PA6 のアスペクト比よりも 20 倍、従来のナノコンポジットのおよそ 2 倍高いアスペクト比分散系を得ることができた。

C12-MMT/LMWPA6 と C12-FM/LMWPA6 の分散粒子の形態パラメーターは、各形状パラメーターの分布が狭く、ほぼ均一の粒子分散系が得られている。しかしながら、C12-HS/PA6 については、分散粒子に数層積層した状態の粒子が含まれており、また粒子長さのばらつきも大きかった。C12-HS/LMWPA6 ナノコンポジットにはアスペクト比が 300 以上になるような大きなシートが存在する一方で MMT と同程度のサイズのシートも数多く存在している(図 3-14 (a))。

3-4-3 機械的性質

表 3-2 に LMWPA6 ニートポリマー、HS/LMWPA6、C12-MMT/LMWPA6、C12-FM/LMWPA6、そして C12-HS/LMWPA6 のケイ酸塩含有量と機械的性質の測定結果をまとめた。また顕著な改善を示した曲げ弾性率および HDT のアスペクト比との関係を図 3-15、図 3-16 にそれぞれ示した。

本実験の測定条件下での C12-HS/PA6 の弾性率は、2.5%フィラー配合の場合、PA6 単体と比較して約 45%、従来型コンポジットの HS/PA6 と比較して 16%、従来のナノコンポジット C12-MMT/LMWPA6 と比較して約 10%程度それぞれ増加しているが、C12-FM/LMWPA6 と比較すると 15%低い値である。5%フィラー配合の場合、PA6 単体と比較して約 60%、HS/PA6 と比較して 15%まで増加したが、その一方で C12-MMT/LMWPA6 に比べ約 4%、C12-FM/LMWPA6 と比べると約 10%低下した。HDT の結果は、2.5%配合系の場合 PA6 単体と比較して約 55%、HS/PA6 と比較して 40%、C12-MMT/PA6 と比較して約 25%高い値を示しているが、C12-FM/PA6 とはほぼどうレベルの耐熱性を示している。5%フィラー配合系の HDT は、その差はさらに顕著に表れ、PA6 単体との比較では約 65%、HS/PA6 とは 35%まで増加したが、C12-MMT/PA6 と C12-FM/PA6 との比較では、それぞれ約 25%、そして約 27%低い値を示した。一方、表 3-2 から引張伸び、Charpy 衝撃強度など靱性・耐衝撃性はフィラーを添加することで全体的に PA6 単体よりも低下したが、分散させた層状ケイ酸塩の違いによる影響は認められなかった。

3-4-4 ガス透過性

表 3-3 に MMWPA6 コンポジット中のケイ酸塩含有量と水蒸気、メタノールに対するガス透過係数をまとめた。図 3-17、図 3-18 には 2.5wt%フィラー配合試料に対する水蒸気、メタノールそれぞれの透過性試験結果を、図 3-19、図 3-20 には 5wt%フィラ

一配合試料に対する水蒸気、メタノールそれぞれの透過性試験結果を示した。グラフは横軸に測定時間、縦軸にガスの減少量を示している。C12-HS/PA6 の透過係数は、2.5% フィラー配合の場合、水蒸気透過性は MMWPA6 単体と比較して約 45%、従来型コンポジットの HS/MMWPA6 と比較して 20%、従来のナノコンポジットである C12-MMT/MMWPA6 と比較して約 10%減少した。しかし、C12-FM/MMWPA6 比較すると約 10%高い値を示した。メタノールの場合は、PA6 単体と比較して約 70%、HS/PA6 と比較して 45%、C12-MMT/MMWPA6 と比較して約 30%までそれぞれ減少し、C12-FM/MMWPA6 とは同レベルであった。フィラー添加量を 5wt%に増加するとコンポジットフィルムのガス透過性は相対的に凡そ 1/2 に減少した。C12-HS/MMWPA6 系を除くと水蒸気およびメタノールの透過度は MMWPA6 > HS/MMWPA6 > C12MMT/MMWPA6 > C12FM/MMWPA6 の順に小さくなり、分散粒子のアスペクト比の大きさの順に対応している。

3-5 考察

3-5-1 層状ケイ酸塩の分散状態

XRD、TEM の結果から、セリサイトを C12 で有機修飾したことで、新規なセリサイト/PA6 ナノコンポジットを調製することができた。XRD パターンおよび TEM 像にわずかに観察された未膨潤層は、セリサイト層間に完全に C12 分子をインターカレートできなかったためである。これは HS が MMT などと比較すると高結晶性であることに起因している。また、低粘度の PA6(LMWPA6)中で C12-HS(5wt%)は完全剥離が達成されずに層間を膨潤させるにとどまった。この現象について Fornes らは層状ケイ酸塩/PA6 ポリマーナノコンポジットの調製段階において、ポリマーの粘度が増加するとケイ酸塩層の剥離させるための応力、或いはエネルギーの伝達も増加するために層状ケ

イ酸塩の剥離が進むと報告している¹⁷⁾。本研究でも中粘度 PA6(MMWPA6)を用いた場合、C12-HS の添加量を 5wt%にしても完全な剥離分散が達成されており、Fornes らの解釈と一致する結果が得られた。

PA6 中のケイ酸塩シートのアスペクト比は、画像解析処理の結果より C12-HS > C12-FM > C12-MMT の順に高い値が得られた。これは原料に使用した層状ケイ酸塩の一次粒子サイズを反映している。しかし、表 3-1 に示した各複合材料の分散粒子の形状パラメーターを見ると、C12-HS/PA6 のアスペクト比の標準偏差が C12-MMT/PA6 や C12-FM/PA6 と比較すると極めて大きな値を示している。これは、混練装置中で、C12-HS 層が薄片化していくときに機械的な剪断応力により不均一に切断されてしまったと考えるのが妥当である。

ポリマー中でケイ酸塩シートに剪断応力が加えられた場合、シートにかかる応力はその両末端でゼロ近傍にあり、中心に向かって徐々に増加していく。そして、その分散シートの横方向のサイズが大きくなると両末端近傍に加わる応力はさらに増大する^{10, 18)}。従って、一次粒子サイズの大きな HS は MMT, FM よりも過剰に応力が加わり、薄片化が進むに従ってその応力分布も不均一となる。このため、ポリマー中の分散シートサイズのバラツキが大きくなったものと考えられる。複合材料の分散相の均一性と材料物性との間には密接な関係があることから、C12-HS/PA6 の曲げ弾性率やガスバリア性が、C12-MMT/PA6 や C12-FM/PA6 のアスペクト比との相関性から乖離した原因の一つであると考えられる。

3-5-2 機械的性質とアスペクト比の関係

PA6/層状ケイ酸塩ナノコンポジットは特に曲げ弾性率および荷重たわみ温度(HDT)への改善効果が大きい(図 3-15、図 3-16)。これらの性質はともにフィラー添加量とア

スペクト比に伴って増加する傾向を示し、特にアスペクト比が 76 の MMT, 85 の FM の曲げ弾性率については正の相関が認められた。図 3-21 にフィラーの体積分率(vol%) とニートポリマーとの相対弾性率(E')の関係をアスペクト比($A=7.6, 75, 85, 150$)別にプロットし、Halpin-Tsai 理論に基づく計算値と比較した。シミュレーションは層状ケイ酸塩のヤング率を 178GPa、密度 2.83、LMWPA6 のヤング率を 2.3GPa、密度 1.14 として行った。Fornes らの報告と同様に、HS/PA6($A=7.5$)、C12MMT/PA6($A=75$)、C12FM/PA6($A=85$)については計算値と実験値がよい一致を示している。一方、C12-HS/PA6($A=150$)では、実験値が理論値を大幅に下回った。Fornes らはポリマーマトリックス中でシリケートシートが一枚に単層剥離した場合と、2 枚以上の積層が残る場合で、その複合材料の弾性率に大きな差が生じると報告している^{10,19}。C12-HS/LMWPA6 の XRD データをみると、わずかであるが HS の未有機修飾層の存在や 5%配合の場合には完全に層剥離できていない膨潤層が残っている(図 3-5)。そして C12-HS/LMWPA6 の分散シートの長さは C12-MMT や C12-FM と比べて幅広い分布を有しており、それに反映してアスペクト比の値もブロードな分布を示した(図 3-13, 3-14)。TEM 写真を画像解析処理したイメージで比較してみると、剥離した C12-HS 粒子の分散状態は、C12-MMT や C12-FM シートに比べて不均一であることがあきらかである(図 3-23)。このような分散の不均一性は、複合材料に応力をかけたときに大きな粒子への応力集中が発生し、弾性率ばかりでなく強度、耐衝撃強度など他の物性低下を引き起こす要因になる。C12-HS/PA6 の弾性率が、Halpin-Tsai 理論から乖離して、C12-FM/PA6 の曲げ弾性率よりも低い値となった原因は、分散粒子のアスペクト比の不均一性が原因していると考えられる。

図 3-22 には層状ケイ酸塩/PA6 複合系(2.5wt%, 5.0wt%)の相対弾性率とアスペクト比の関係を示した。Halpin-Tsai 理論において弾性率はアスペクト比 30~200 あたりで最

も影響が大きく現れ、1000 を超えると弾性率の変化も緩やかな変化(プラトー領域)に移行する。アスペクト比とフィラーの充填量は材料の剛性に正の相関をもち、C12-MMT 及び C12-FM に関しては理論曲線と非常に近い挙動を示した。従って、C12-HS においても同様に均質な剥離型ナノコンポジットを調製することができれば、MMT と FM 系のナノコンポジットよりも優れた高剛性のナノコンポジットを得ることができると考えられる。

3-5-3 ガス透過性とアスペクト比の関係

図 3-17, 3-18, 3-19, 2-20 に示した複合材料の水蒸気及びメタノールガス透過試験の結果は、ガスバリア性にアスペクト比とフィラー充填量の関係を示している。図 3-24, 3-25 に水蒸気とメタノールに対する相対透過係数とフィラーの体積分率の関係を示した。実線は Nielsen の式から求めたアスペクト比ごとの透過係数の曲線である。実験値は実験条件の影響が大きいため計算値との絶対値の比較は難しい。しかし、シミュレーションのガス透過係数とアスペクト比の関係をみると、 $A=150$ の粒子分散系は $A=85$ の分散系よりも体積分率 2.09%(5wt%)で凡そ 30~40%の透過係数の減少が見込まれる。実験で C12-HS/MMWPA6 ($A=150$)はそれに対応する変化がみられず、C12FM/MMWPA6 ($A=85$)のガス透過係数より高い値になった。これは弾性率の場合と同様にケイ酸塩シートの不均一な分散状態に起因するものと考えられる。

層状ケイ酸塩の分散状態とガス透過性との関係については有限要素法を用いたシミュレーションによる報告がある。一般にナノコンポジットは分散粒子をナノメートルオーダーでポリマー中に分散させるため、従来の複合材料と比較すると分散粒子間の距離は極めて小さくなる。松岡らは有限要素法を用いた数値解析から、ケイ酸塩添加量が多いほど、またそのアスペクト比が大きいほど粒子間距離が密になり、粒子が存

在していないポリマーマトリックス中にもガス透過に寄与しない部分が生じ、系全体のガスバリア性を向上させると結論付けている¹¹⁾。同時に層状ケイ酸塩の配向や配列もガスバリア性に影響し、例えば分散粒子に不規則配列の要因が加わると、気体の拡散が拡散方向に対して乱れを生じ、バリア性低下の原因になると報告している。図 3-24 に示した C12-MMT/PA6、C12-FM/PA6、C12-HS/PA6 の各層状ケイ酸塩粒子の分散状態をみると C12-HS/PA6 中の HS シートの分散は不均一であり、その配向も MMT や FM と比較して若干の乱れが観測される。さらに C12-HS/PA6 はわずかではあるが未剥離の HS が残っている点もガスバリア性低下の要因になってと考えられる。

図 3-26 に Nielsen の式による水蒸気相対透過係数とフィラーの体積分率の関係を示した。メタノールの場合もほぼ同様の曲線が描ける。ガス透過係数はアスペクト比とその体積分率の増加に伴って減少し、特にアスペクト比が 10~1000 に範囲で急激に減少する。分散粒子のアスペクト比は、原料の層状ケイ酸塩の粒子サイズに反映し、モンモリロナイト<膨潤性フッ素マイカ<セリサイトの順に大きくなっている。一般に、PA6 との複合化プロセスでは、ナノコンポジット中のケイ酸塩の粒子幅は減少していくと考えられている。Fornes らは混練などのポリマープロセスによる粒子幅の減少は、粒子サイズの大きなものほど影響が大きく、粒子の中心にかかる応力によって微細化が進行すると報告している。平均粒子径が凡そ 6 μ m の HS は、それよりも小さい MMT や FM よりも極度な微小化がより進行したと考えられる。従って、原料の粒子幅を維持したまま薄くする技術がセリサイト/PA6 ナノコンポジットの次の課題となる。

3-6 まとめ

これまでナノコンポジットには使われなかった高結晶性のセリサイトを用いてナノコンポジットの調製を行った。PA6 中に分散したシリケートシートについて、統計的

にアスペクト比の測定を行った結果、セリサイトを用いたナノコンポジットはモンモリロナイトや膨潤性合成フッ素マイカを用いた従来のナノコンポジットよりもさらに約 2 倍大きなアスペクト比分散系になることが明らかとなった。しかし、そのアスペクト比は従来のナノコンポジットのそれと比較すると不均一であり、広いサイズ分布を示した。ナノコンポジットの曲げ弾性率やガス透過係数は、従来のナノコンポジットの場合、アスペクト比と正の相関関係があり、理論的な予測とも一致していた。しかし C12-HS/PA6 は、分散粒子の形状パラメーターの不均一性によってその相関関係から乖離していた。本実験で明らかになったモルフォロジー制御という課題をさらに改善していくことでより優れた物性のナノコンポジットを創ることが可能になるだろう。

参考文献

- 1) Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, ‘*Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for Omega-Amino Acids BY epsilon-Caprolactam*’, Journal of Materials Research, 8 (5) p1174-p1178 1993
- 2) Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O, ‘*Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid*’, Journal of Materials Research, 8 (5), p1179-p1184, 1993
- 3) Xiaohui L., Qiuju W., “*PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*”, Polymer, 42 (25), p10013-p10019, 2001
- 4) Wang K., Wang L., Wu J., Chen L., He C., “*Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by "slurry compounding": process and mechanisms.*” Langmuir, 21 (8), p3613-p3618, 2005
- 5) Jui-Ming Y., Shir-Joe L., Ya-Wen C., “*Polyacrylamide-clay nanocomposite materials prepared by photopolymerization with acrylamide as an intercalating agent*”, Journal of Applied Polymer Science, 91 (6), p3489-p3496, 2004
- 6) Myoung W. N., Dong C. L., “*Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization*”, Polymer Bulletin, 42 (5), p619-p626, 1999
- 7) Pralay M., Kazunobu Y., Masami O., Kazue U., Kazuaki O., “*New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays*”, Chemistry of Materials, 14, p 4654-p4661, 2002
- 8) Orasa K., Rathanawan M., Johannes W. S., “*Adhesion and permeability of polyimide-clay nanocomposite films for protective coatings*”, Journal of Applied Polymer Science, 89 (11), p2875-p2881, 2003
- 9) Mingwang P., Xudong S., Xiucuo L., Haiyan H., Liucheng Z., “*Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization*”, Journal of Applied Polymer Science, 94 (1), p277-p286, 2004

- 10) T.D. Fornes, D.R. Paul, “*Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*”, Polymer, 44, p4993-p5013, 2003
- 11) 松岡孝明, “板状粒子分散材料の透水性シミュレーション”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 29, p49-p57, 1994
- 12) J. C. Halpin, J. L. Kardos, “*The Halpin-Thai Equations: A Review*”, Polymer Engineering and Science, 16 (5), p344-p352, 1976
- 13) 著: Lawrence E. Nielsen, 訳: 小野木 重治、高分子と複合材料の力学的性質、p277-p285、1982、化学同人
- 14) Manson, J.A., Sperling, L.H., “*Polymer Blends and Composites*”, 410, 1976, Plenum Press, New York.
- 15) Barrer, R.M., “*Diffusion in Polymers*”, Ed. Crrank, J. and Park, G.S., 165, 1968 Academic Press, London.
- 16) “Polymer-Clay Nanocomposites”, Ed. by T.J.Pinnavaia and G.W. Beall, Wiley Series in Polymer Science, Wiley, New York (2000).
- 17) T.D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, “*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*”, Polymer, 42, p9929-p9940, 2001
- 18) 著: Lawrence E. Nielsen, 訳: 小野木 重治、高分子と複合材料の力学的性質、p285-p290、1982、化学同人
- 19) T.D. Fornes, D.L. Hunter, D.R. Paul, “*Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites*”, Polymer 45, p2321-p2331, 2004

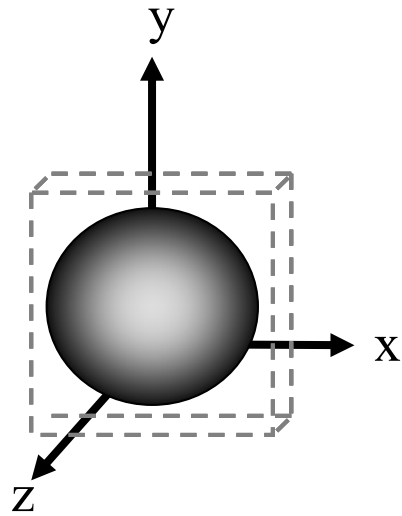


図 3-1 Halpin-Tsai の複合則における板状フィラーの取り扱い(ディスク状)

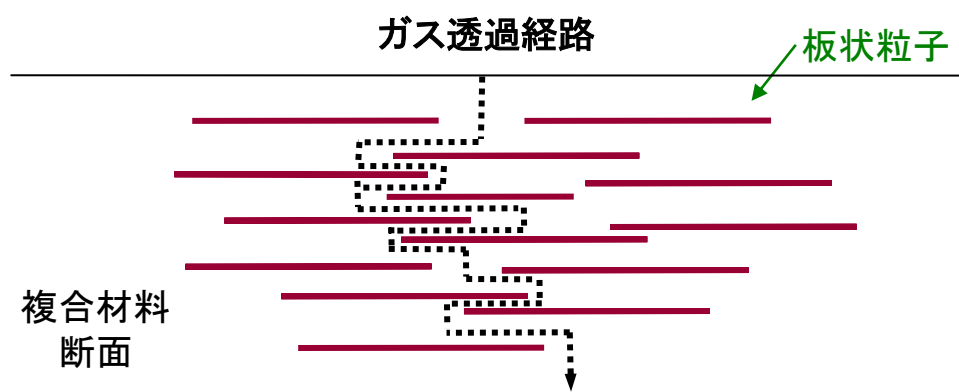


図 3-2 分散板状粒子による障害物効果

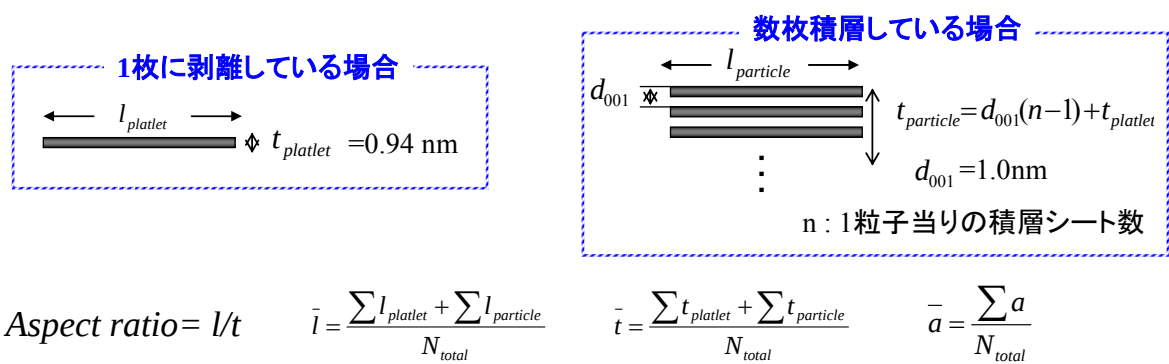


図 3-3 アスペクト比測定方法

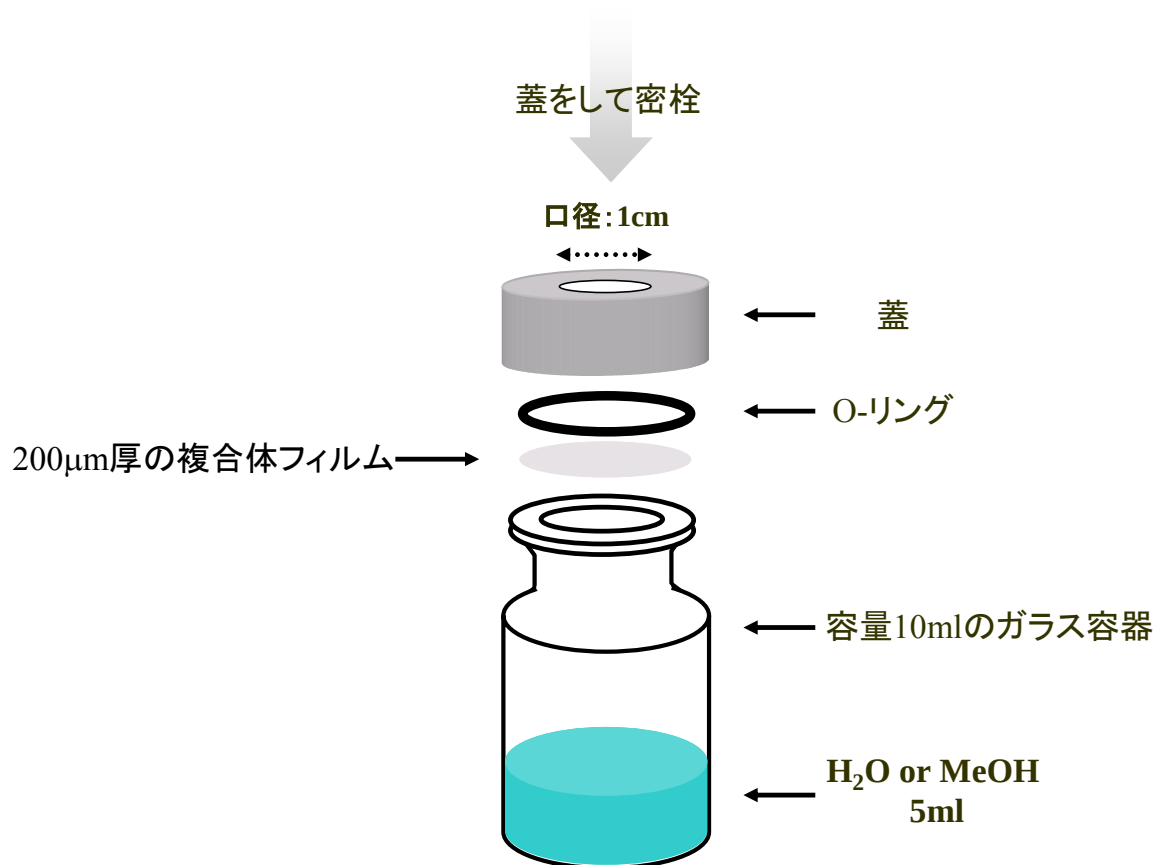


図 3-4 ガスバリア性測定に用いた容器

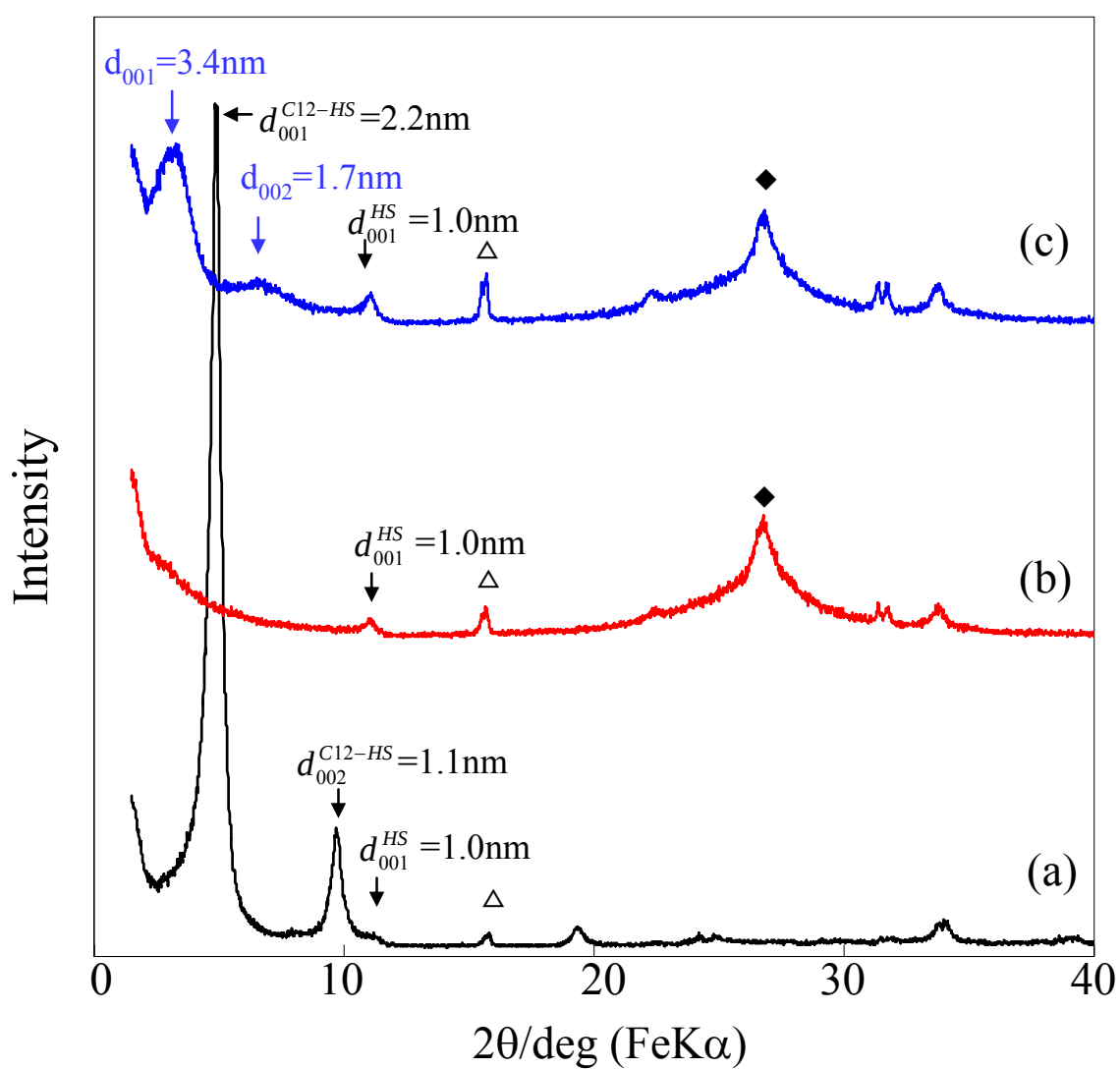


図 3-5 C12-HS 及び C12HS/LMWPA6 の XRD パターン
 (a)C12-HS, (b)C12HS(2.5%)/LMWPA6, (c) C12HS(5%)/LMWPA6

◆ LMWPA6, △ カオリン

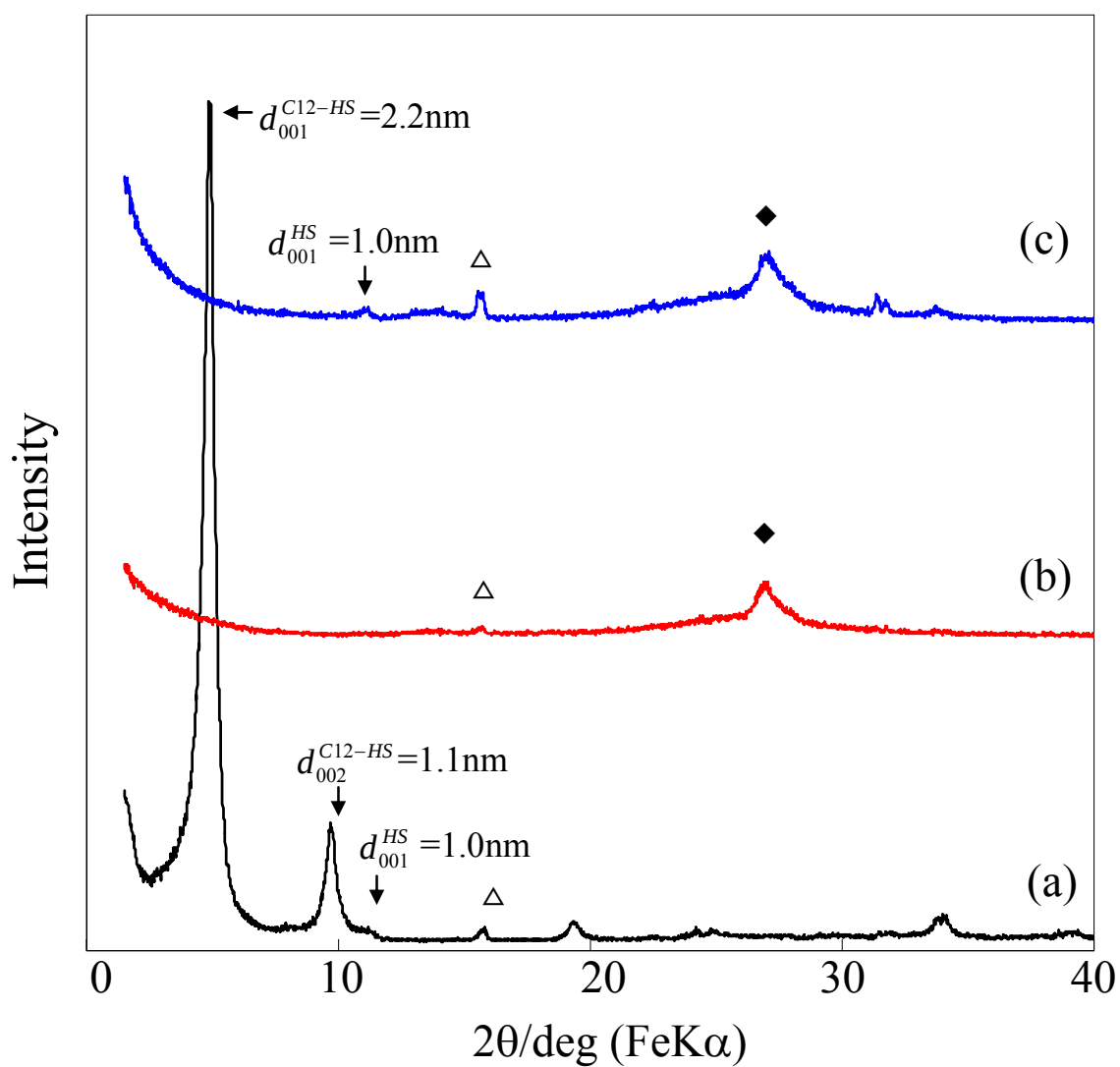


図 3-6 C12-HS 及び C12HS/MMWPA6 の XRD パターン
 (a)C12-HS, (b)C12-HS(2.5%)/MMWPA6, (c)C12HS(5%)/MMWPA6
 ◆ MMWPA6, △カオリナイト

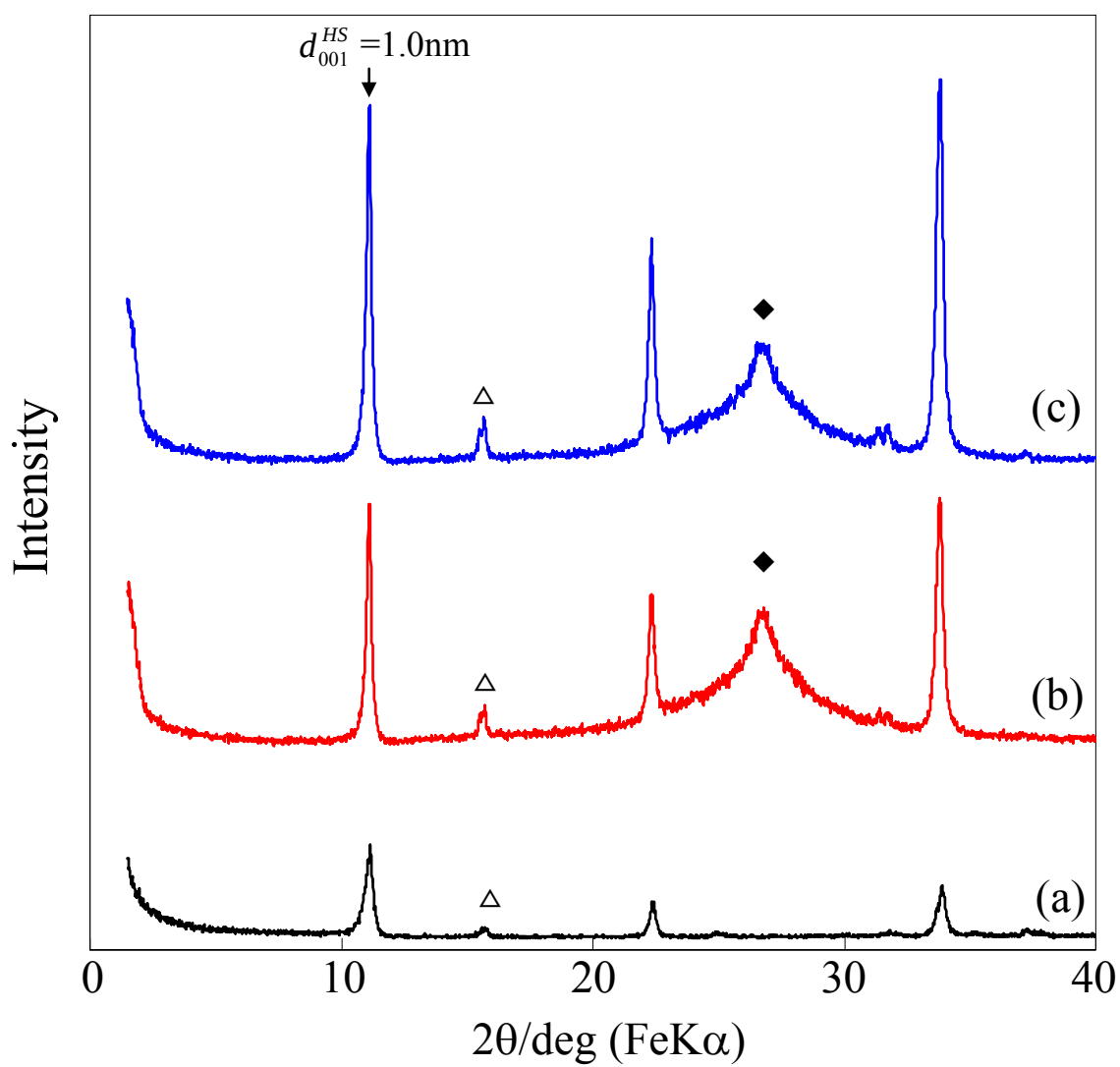


図 3-7 HS/LMWPA6 の XRD パターン
 (a)HS, (b)HS(2.5%)/PA6, (c)HS(5%)/PA6, ◆ PA6, △ カオリナイト

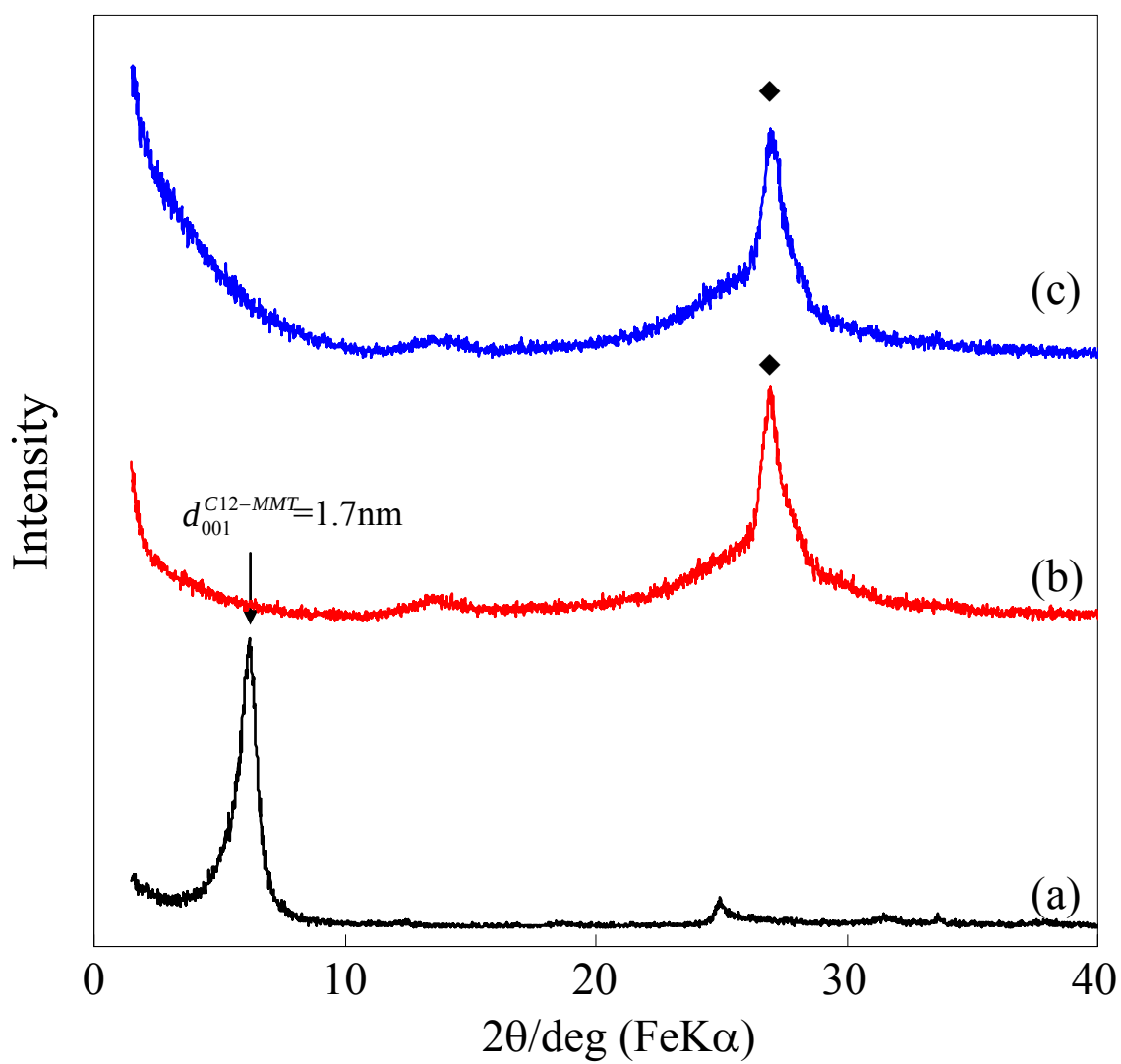


図 3-8 C12-MMT/LMWPA6 の XRD パターン

(a)C12-MMT, (b)C12-MMT(2.5%) /PA6, (c)C12-MMT(5%) /PA6, ◆ PA6

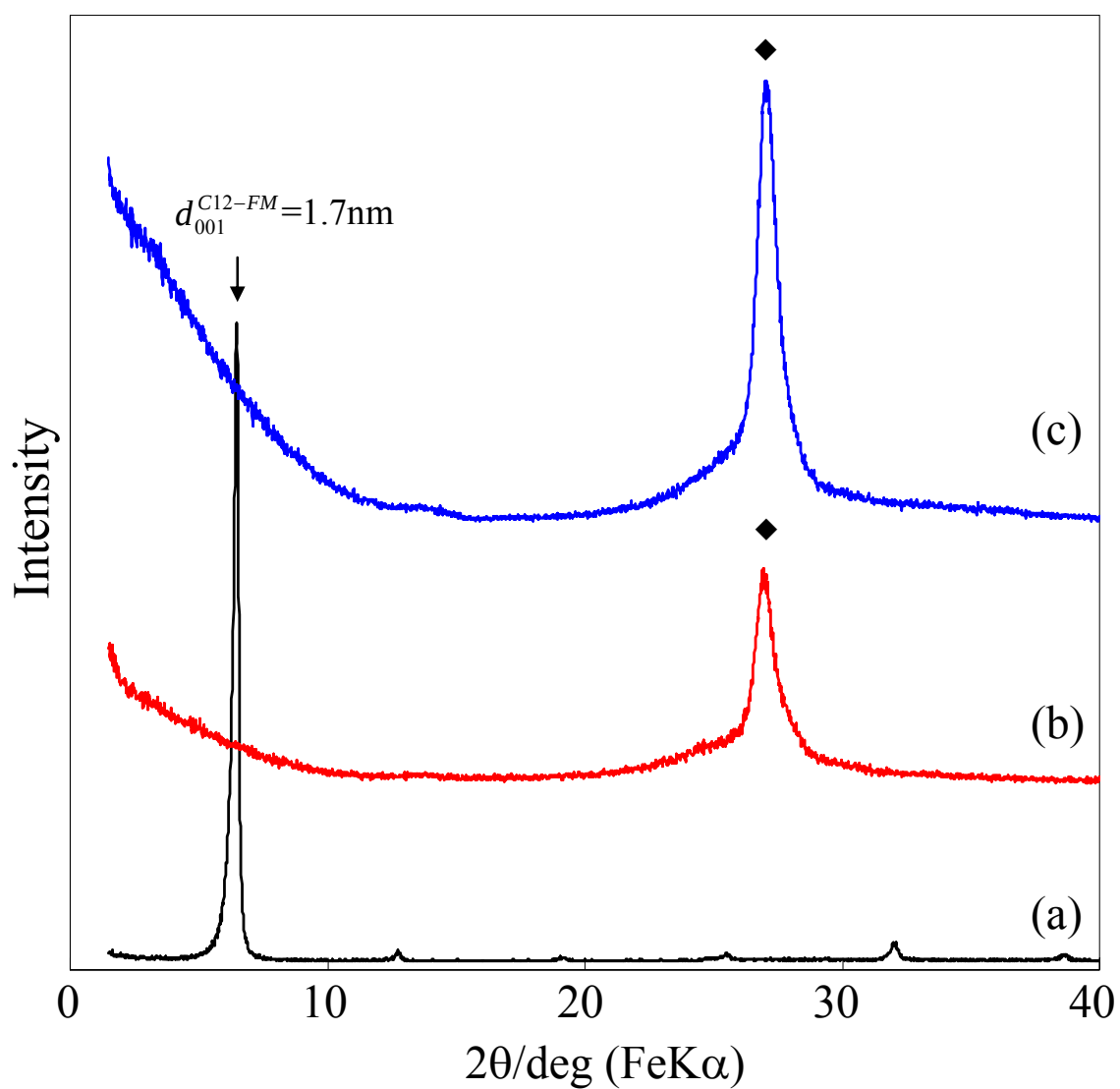


図 3-9 C12-FM/LMWPA6 の XRD パターン

(a)C12-FM 層間化合物, (b)C12-FM(2.5%) /PA6, (c)C12-FM(5%) /PA6, ◆ PA6

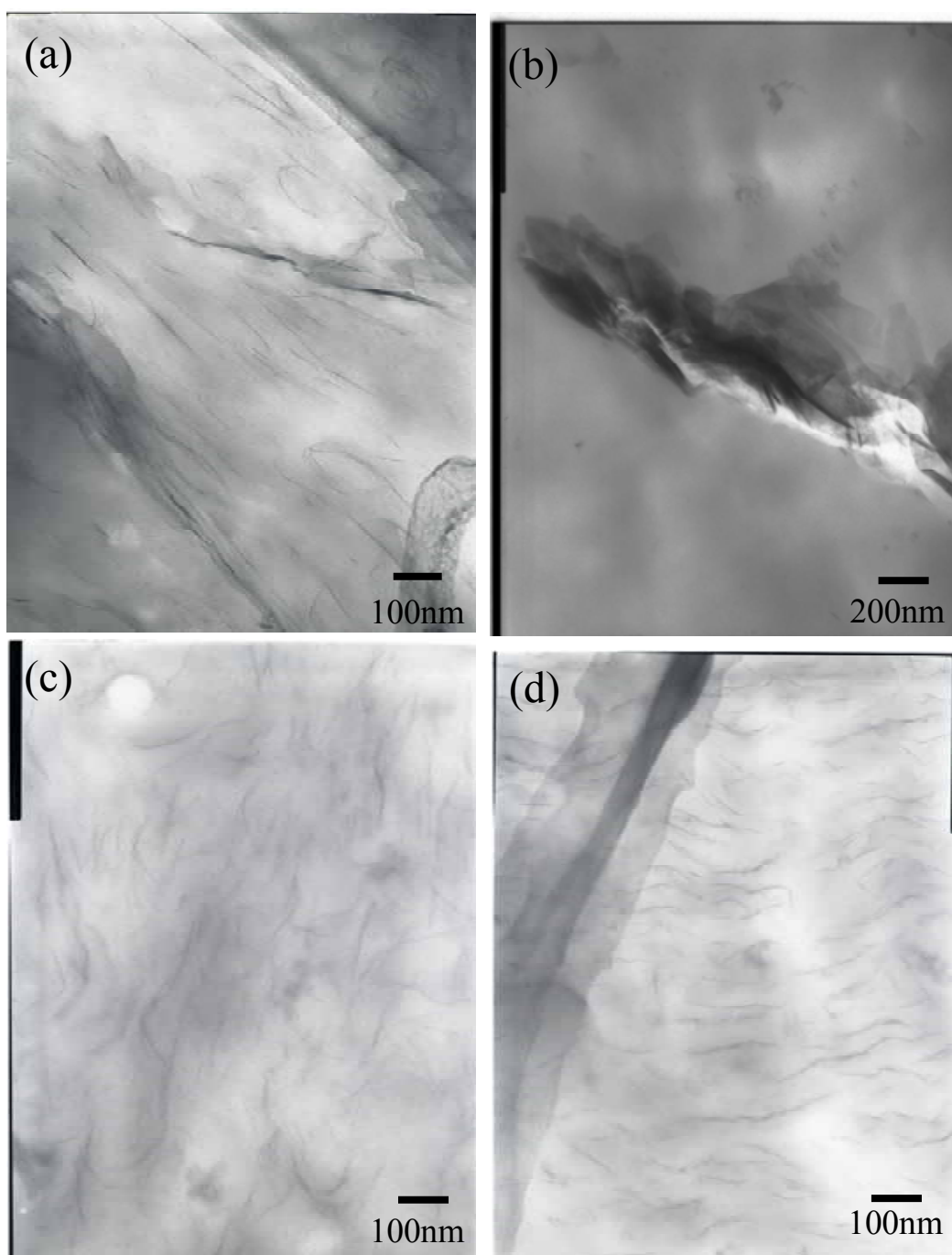


図 3-10 層状ケイ酸塩 2.5wt%配合時の LMWPA6 コンポジットの TEM 像
(a)C12-HS/ LMWPA6, (b) HS/ LMWPA6,
(c) C12-MMT/ LMWPA6, (d) C12-FM/ LMWPA6

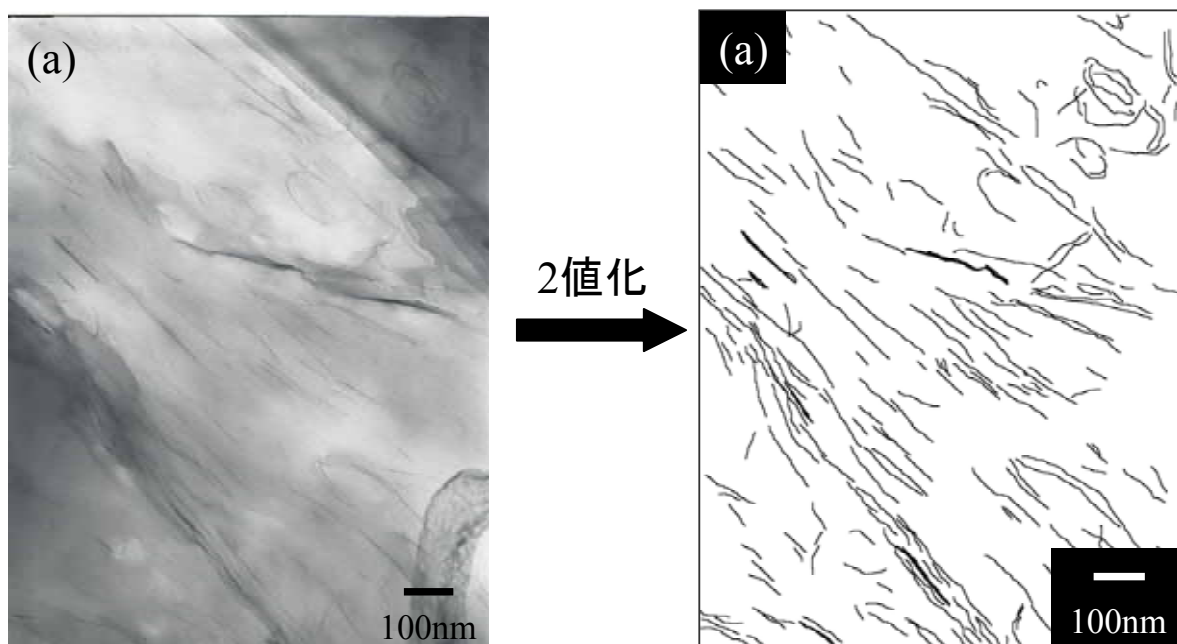


図 2-11 TEM 画像解析用 2 値化处理像の代表例(C12-HS/PA6)

表 3-1 各複合体中に分散したシートの
平均厚さ、平均長さ、平均アスペクト比

	HS/PA6	C12-MMT/PA6	C12-FM/PA6	C12-HS/PA6
平均厚さ $\bar{t}$ (nm)	125	1.1	1.1	1.4
σ_t	12	0.3	0.3	0.5
平均長さ $\bar{l}$ (nm)	1023	76	85	168
σ_l	70	38	50	125
アスペクト比 $\bar{A}$	7.6	76	85	150
σ_A	4.3	39	47	92

σ : 標準偏差、 $N_{NC}=500$ 、 $N_{HS/PA6}=50$

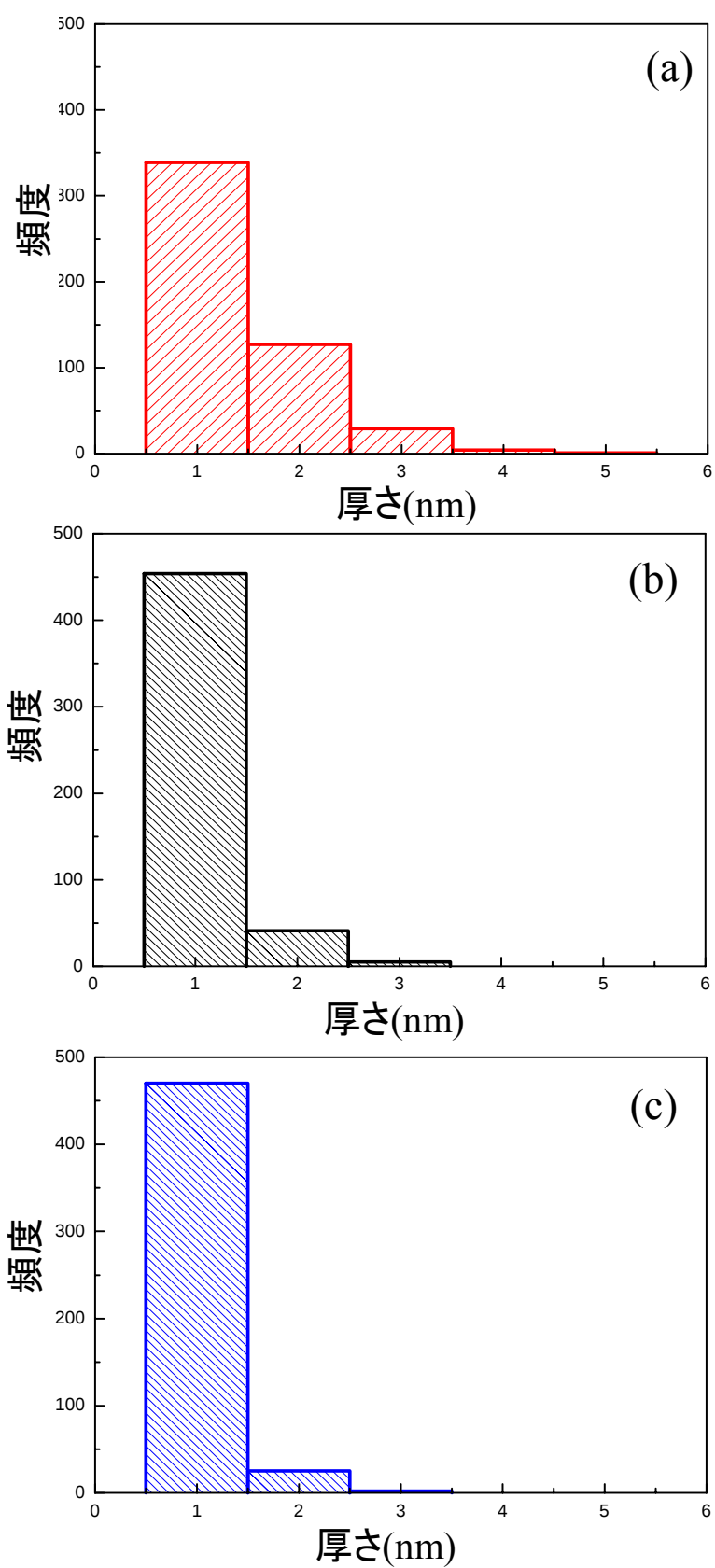


図 3-12 ナノコンポジット中に分散したケイ酸塩粒子の厚さ(nm)ヒストグラム
(a)C12-HS/PA6, (b)C12-MMT/ PA6, (c)C12-FM/ PA6

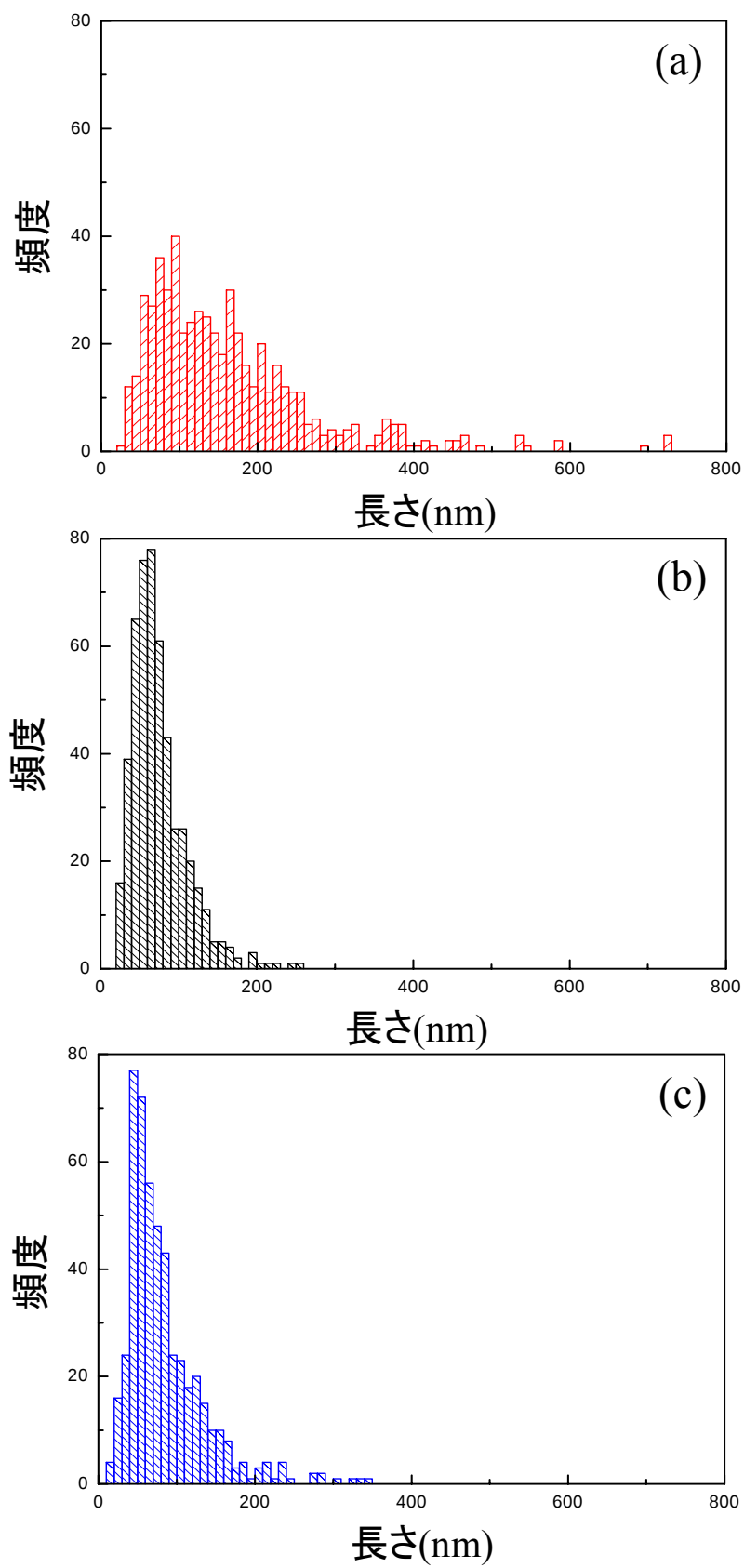


図 3-13 ナノコンポジット中に分散したケイ酸塩粒子の長さ(nm)ヒストグラム
(a)C12-HS/PA6, (b)C12-MMT/ PA6, (c)C12-FM/ PA6

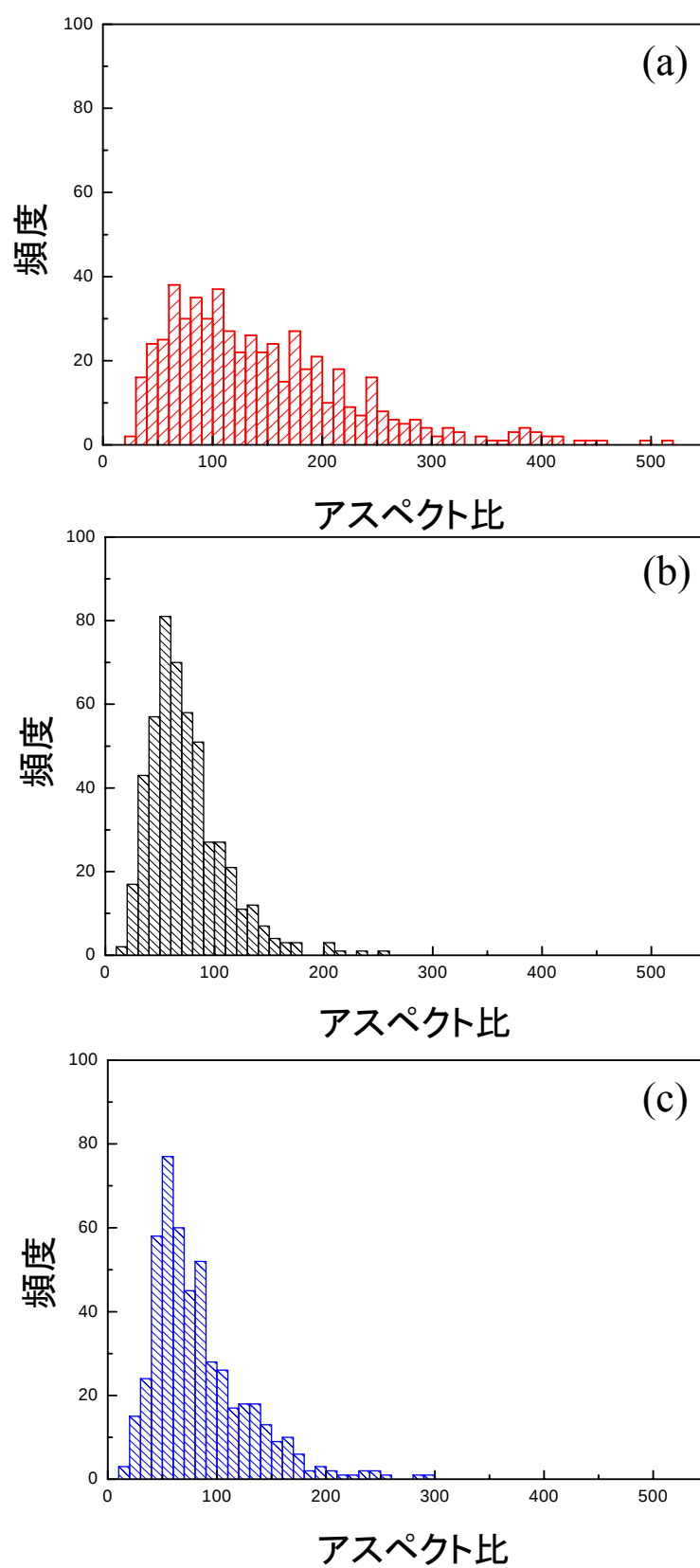


図 3-14 ナノコンポジット中に分散したケイ酸塩粒子のアスペクト比のヒストグラム

(a)C12-HS/PA6, (b) C12-MMT/ PA6, (c)C12-FM/ PA6

表3-2 各複合体のファイラー含有量と物性値測定結果

項目	灰分	曲げ強度	曲げ弾性率	HDT	Charpy 衝撃強度	引張強度	引張弾性率	引張伸び	破断強度
単位	(%)	MPa	MPa	°C	kJ/m	MPa	MPa	%	MPa
LMWPA6	0.0	97.8	2304.0	51.4	5.1	71.2	2454.0	98.4	25.4
HS(2.5%)/LMWPA6	2.1	110.6	2831.0	58.9	5.2	80.6	2930.0	14.8	29.8
HS(5%)/LMWPA6	4.3	114.4	3152.0	63.0	5.0	82.3	3195.0	7.6	30.9
C12-MMT(2.5%)/LMWPA6	0.8	122.5	3033.0	64.9	2.7	81.1	3245.1	6.4	31.0
C12-MMT(5%)/LMWPA6	3.5	119.1	3882.0	105.9	1.3	70.1	3957.9	2.3	26.1
C12-FM(2.5%)/LMWPA6	2.3	128.8	3347.0	78.5	3.2	85.3	3306.9	11.1	24.6
C12-FM(5%)/LMWPA6	4.7	142.3	4209.0	108.2	3.1	89.2	4262.4	3.5	43.0
C12-HS(2.5%)/LMWPA6	2.1	122.8	3293.0	79.5	2.9	85.3	2979.0	7.0	30.6
C12-HS(5%)/LMWPA6	3.9	126.0	3715.0	85.1	2.1	85.7	3517.0	3.9	15.7

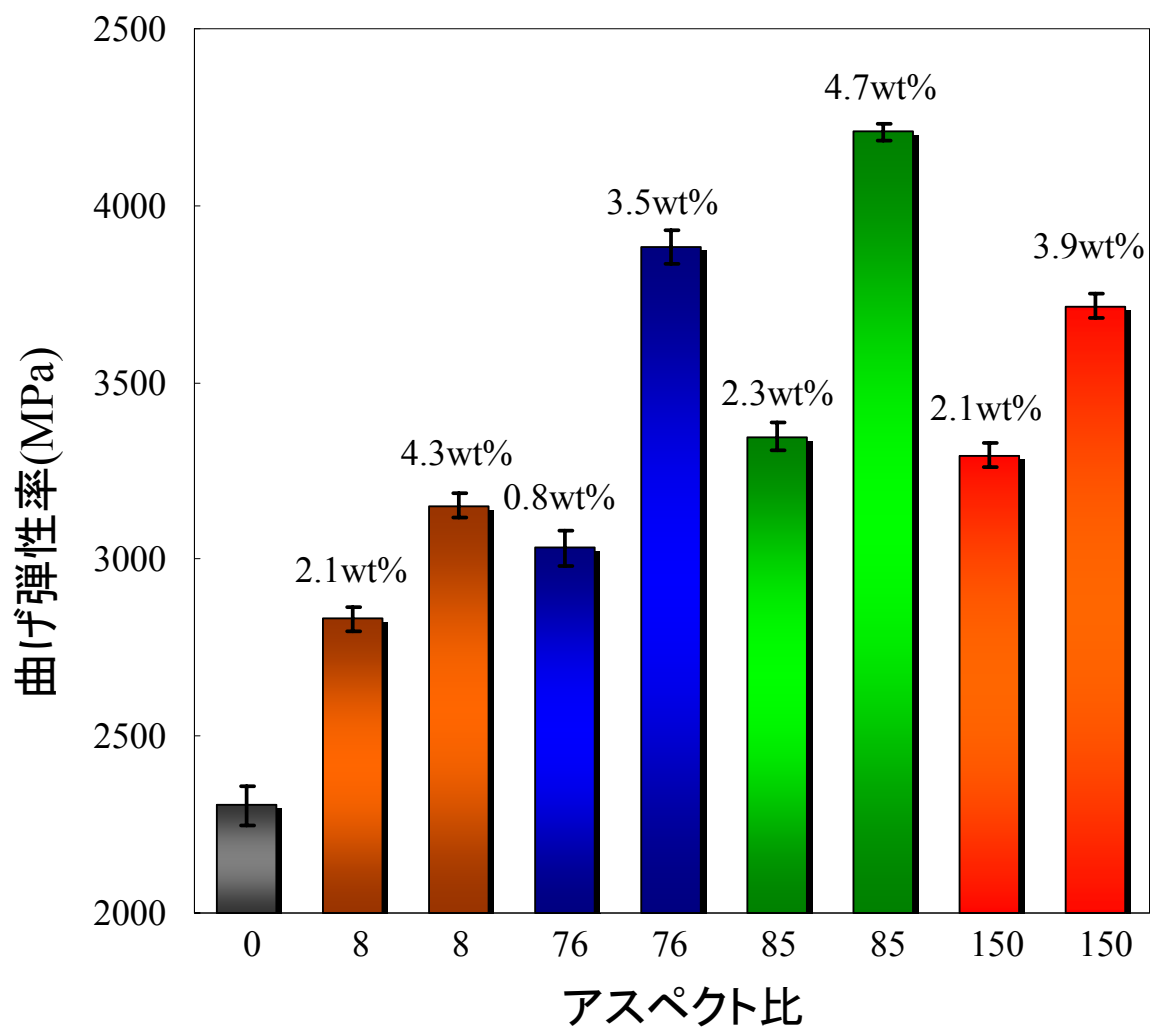
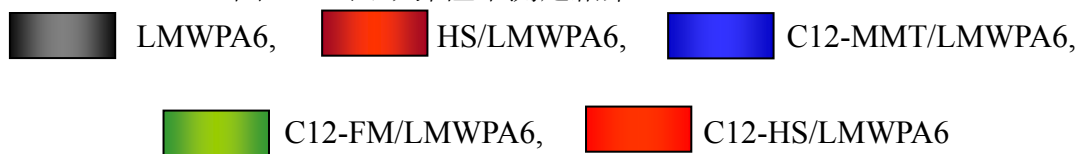


図 3-15 曲げ弾性率測定結果



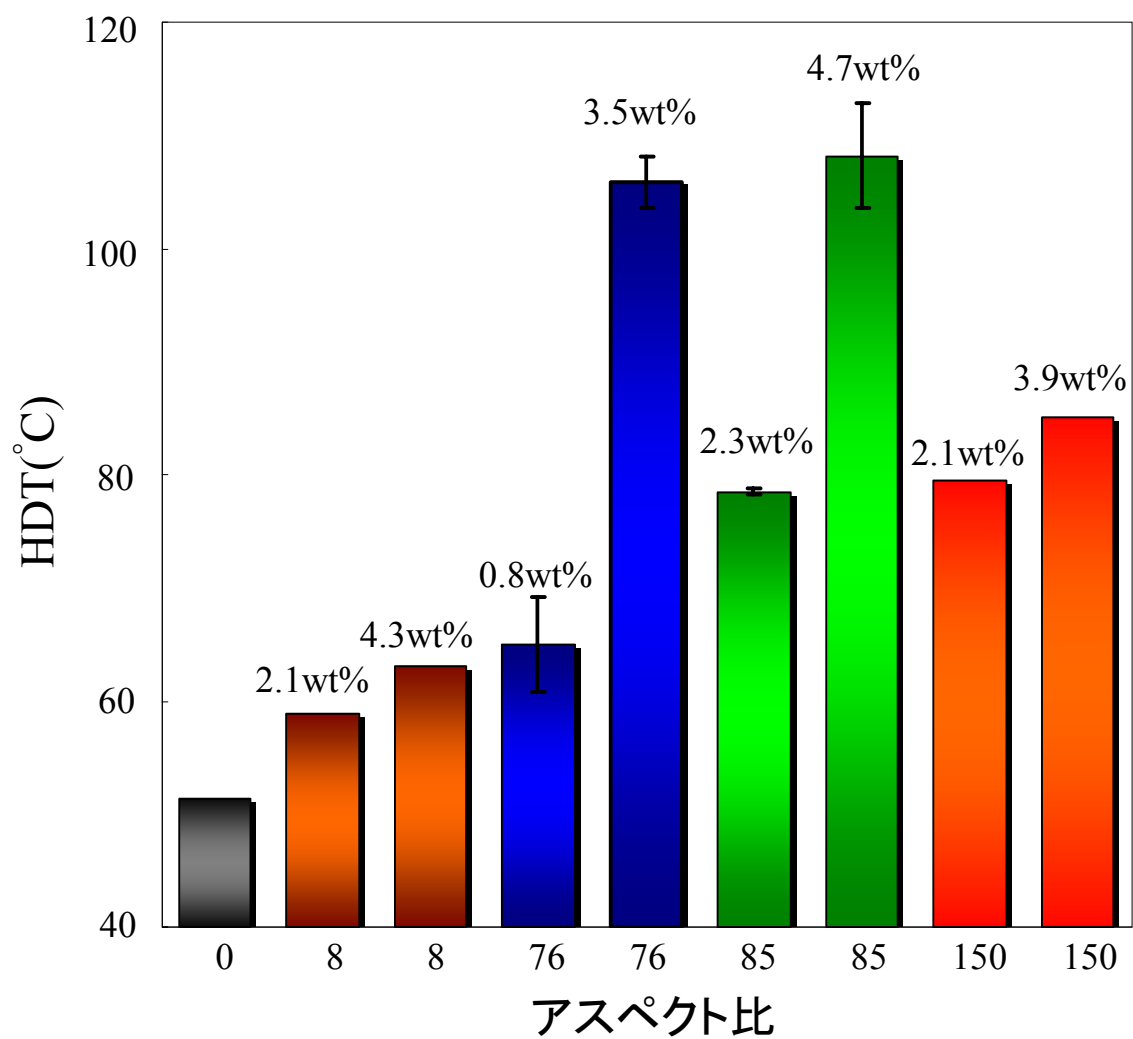


図 3-16 HDT 測定結果

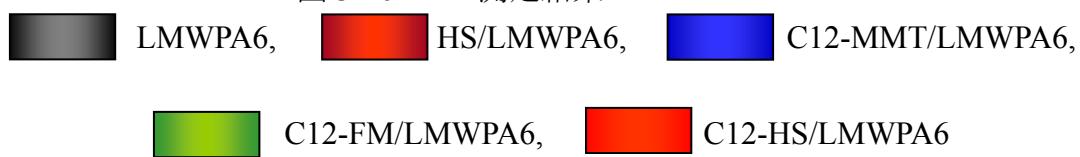


表 3-3 各 PA6 コンポジットのフィラー含有量とガス透過係数

	灰分(%)	透過係数(g・mm/m ² ・h)	透過係数(g・mm/m ² ・h)
		H ₂ O	MeOH
MMWPA6	0	5.5	20
HS(2.5%)/MMWPA6	2.8	4.4	12
HS(5%)/MMWPA6	4.4	4.0	10
C12-MMT(2.5%)/MMWPA6	1.6	4.0	9.0
C12-MMT(5%)/MMWPA6	4.0	2.9	4.9
C12-FM(2.5%)/MMWPA6	2.2	3.0	6.0
C12-FM(5%)/MMWPA6	4.5	2.0	3.9
C12-HS(2.5%)/MMWPA6	2.1	3.5	6.5
C12-HS(5%)/MMWPA6	3.8	2.5	3.9

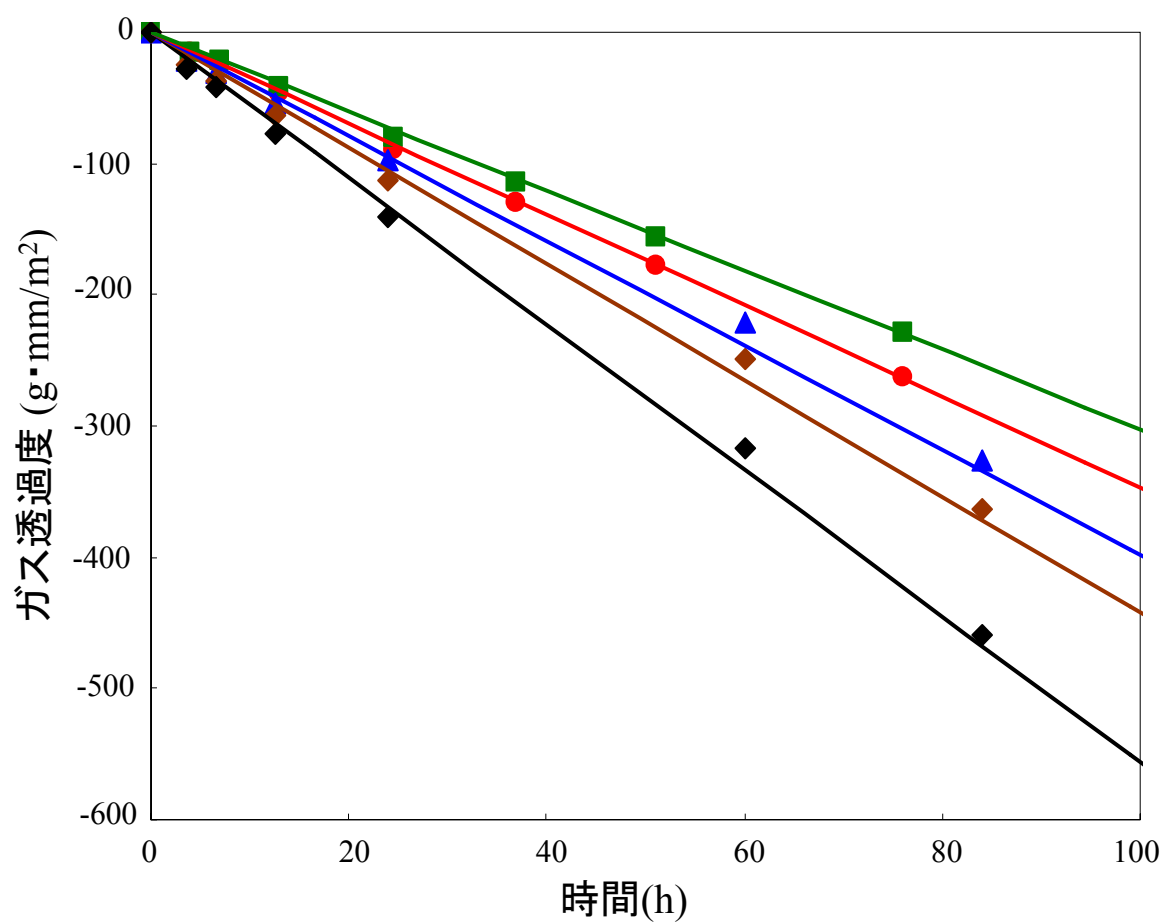


図 3-17 3%フィラー配合時の MMWPA6 コンポジットの水蒸気透過性
 ● C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6, ■ C12-FM/MMWPA6,
 ◆ HS/MMWPA6, ◆ MMWPA6

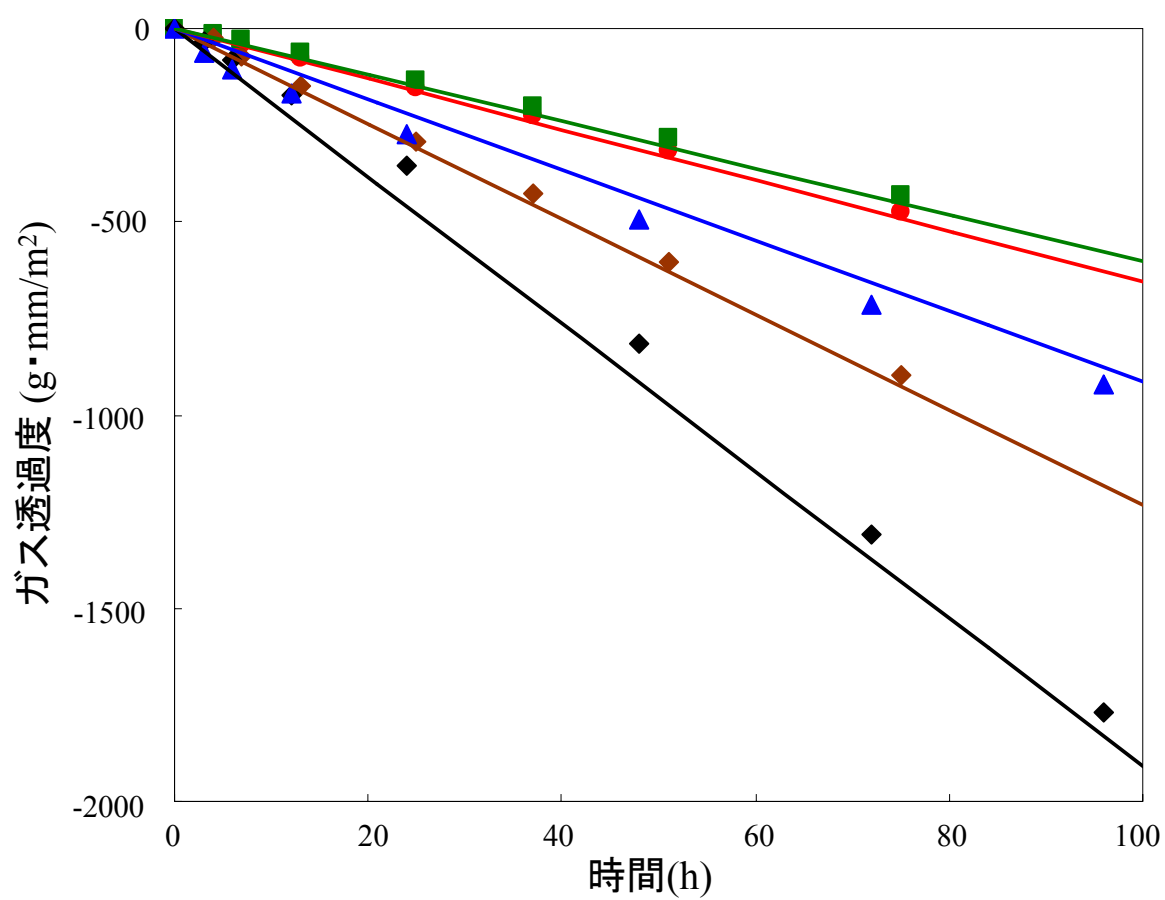


図 3-18 3%フィラー配合時の MMWPA6 コンポジットのメタノール透過性
 ● C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6, ■ C12-FM/MMWPA6,
 ◆ HS/MMWPA6, ◆ MMWPA6

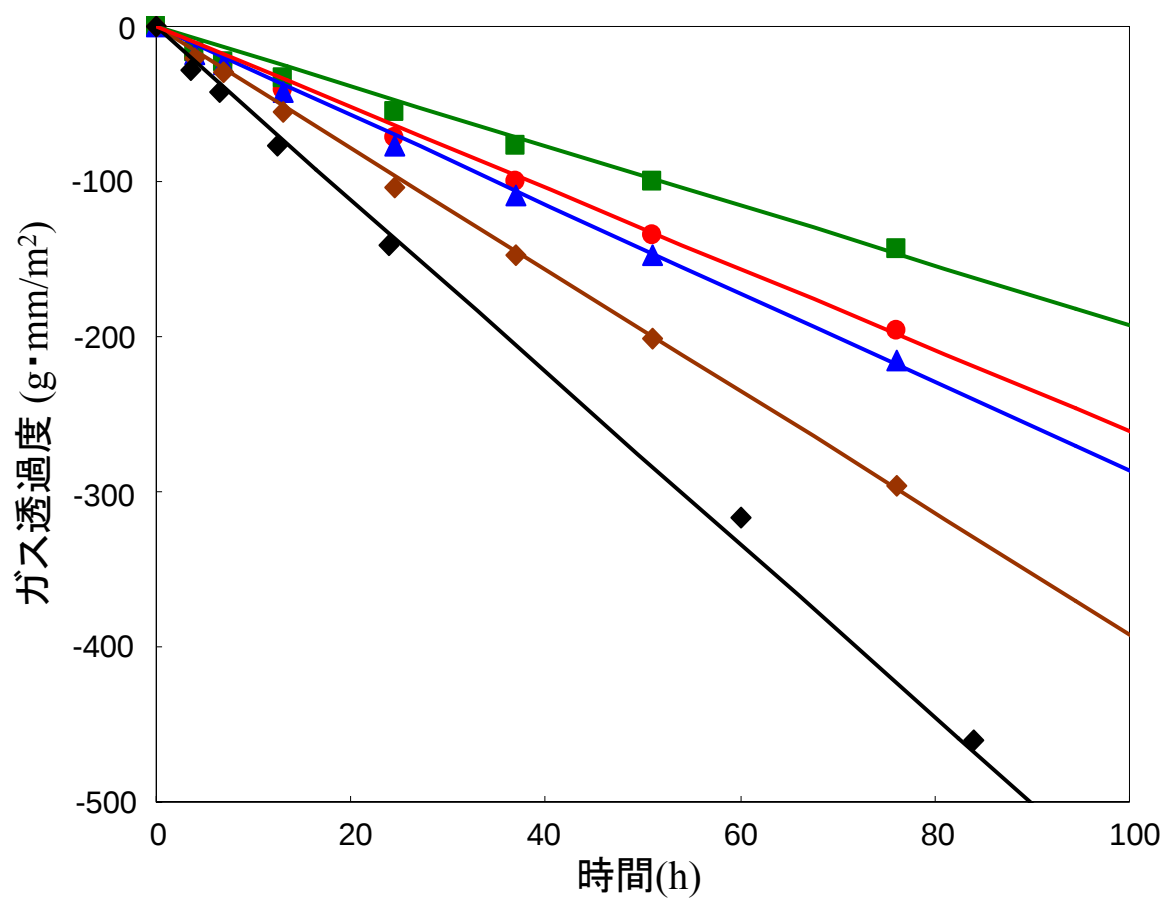


図 3-19 5%フィラー配合時の MMWPA6 コンポジットの水蒸気透過性
 ● C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6, ■ C12-FM/MMWPA6,
 ◆ HS/MMWPA6, ◆ MMWPA6

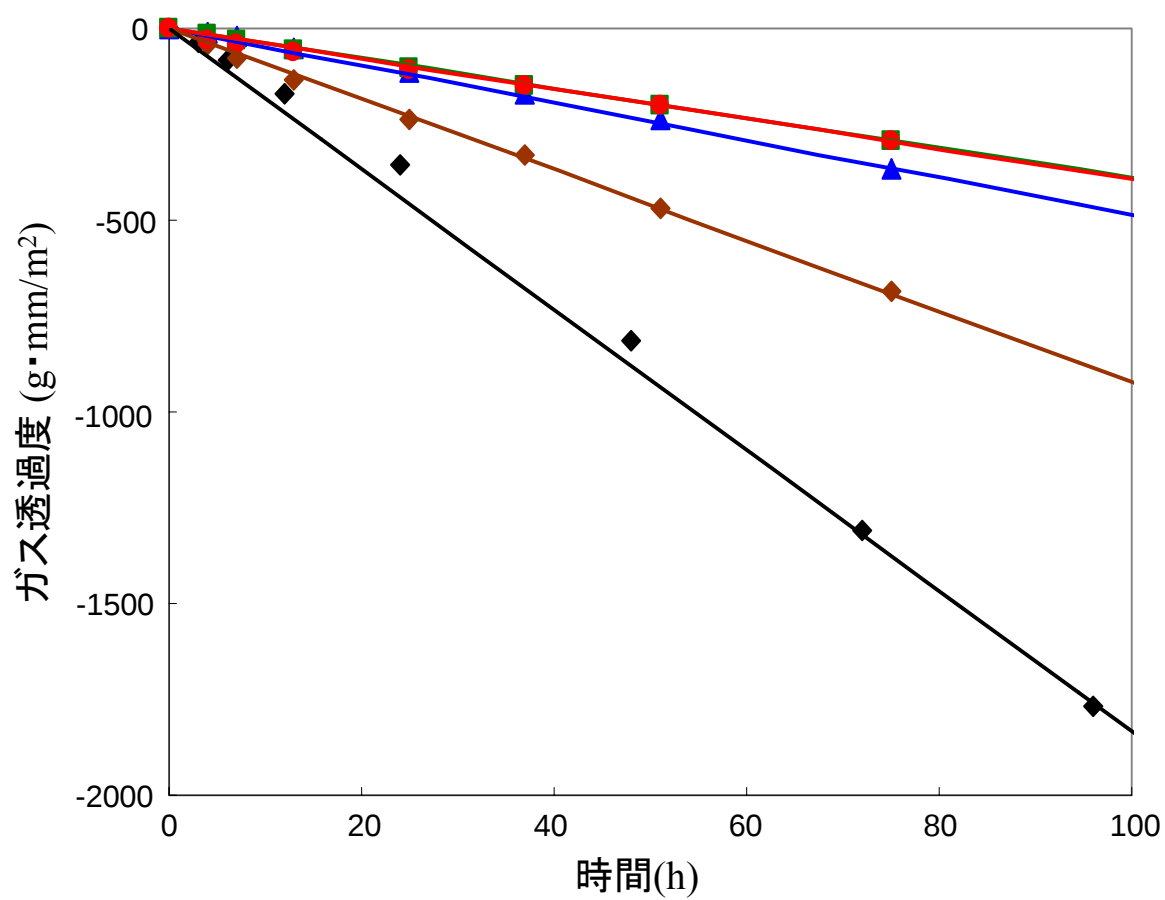


図 3-20 5%フィラー配合時の MMWPA6 コンポジットのメタノール透過性

● C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6, ■ C12-FM/MMWPA6,
◆ HS/MMWPA6, ◆ MMWPA6

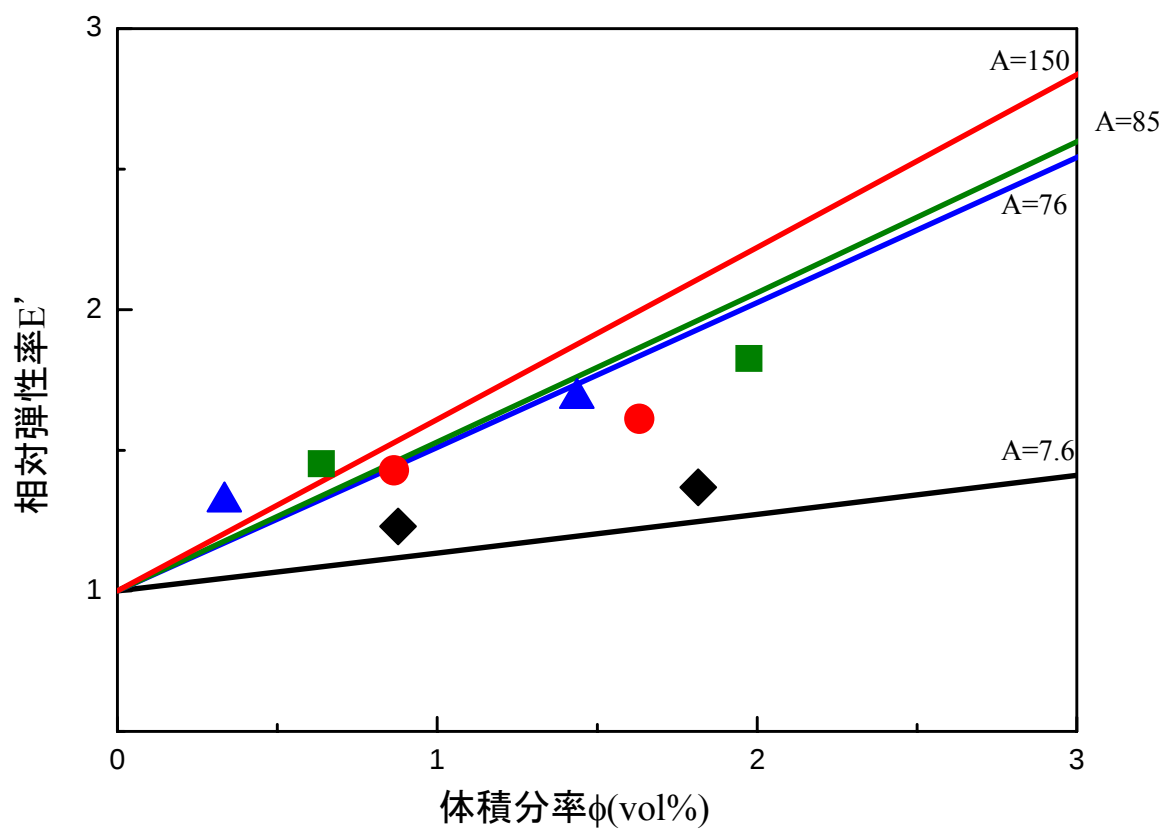


図 3-21 各アスペクト比における弾性率とフィラー体積分率の関係

: Halpin-Tsai 式(実線)と実験値の比較

- C12-HS/LMWPA6, ▲ C12-MMT/LMWPA6,
 ■ C12-FM/LMWPA6, ◆ HS/LMWPA6

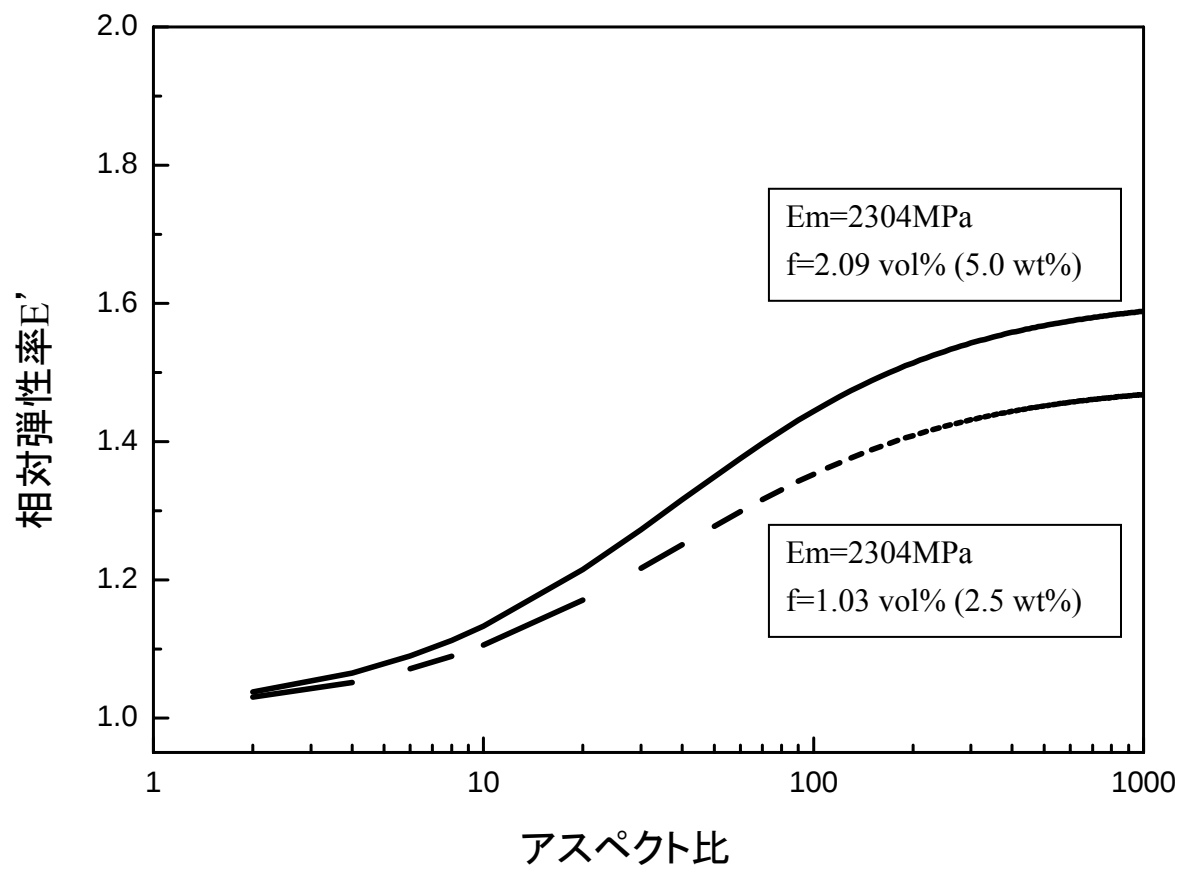


図 3-22 体積分率一定の場合の Halpin-Tsai 式による
アスペクト比と相対弾性率の関係

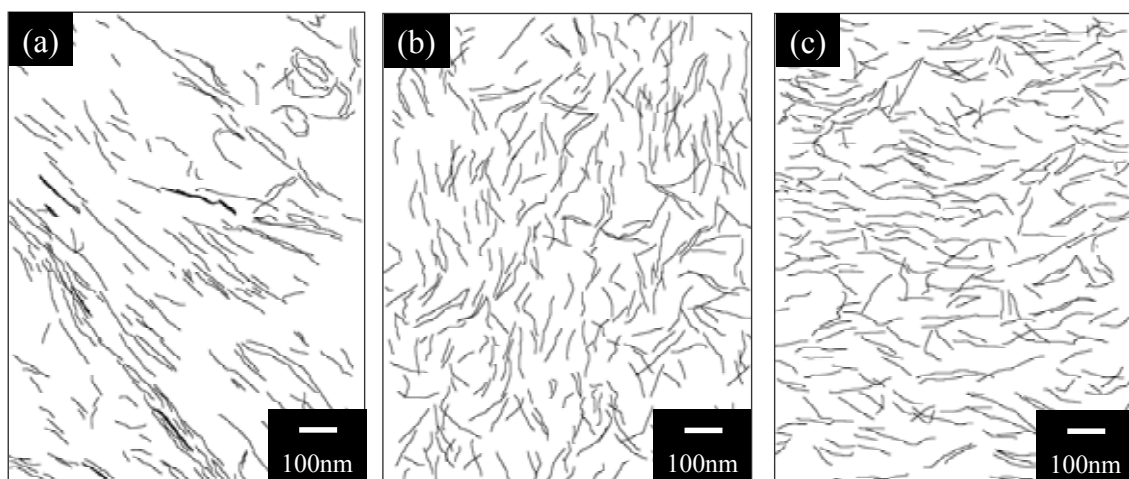


図 3-23 各層状ケイ酸塩含有ナノコンポジット TEM イメージの 2 値化処理像
(a) C12-HS/PA6, (b) C12-MMT/PA6 , (c) C12-FM/PA6

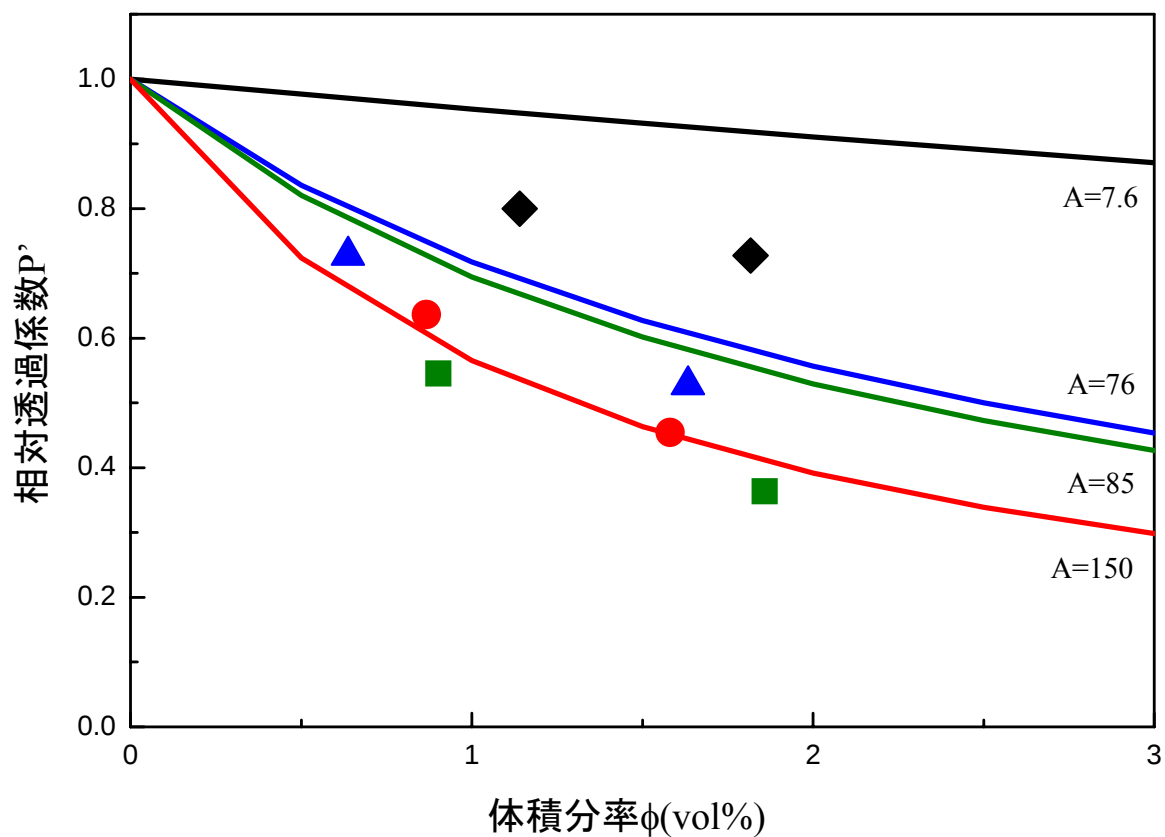


図 3-24 水蒸気相対透過率とフィラー体積分率の関係(アスペクト比一定) :

Nielsen 理論(実線)と実験値の比較

- C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6,
■ C12-FM/MMWPA6, ◆ HS/MMWPA6

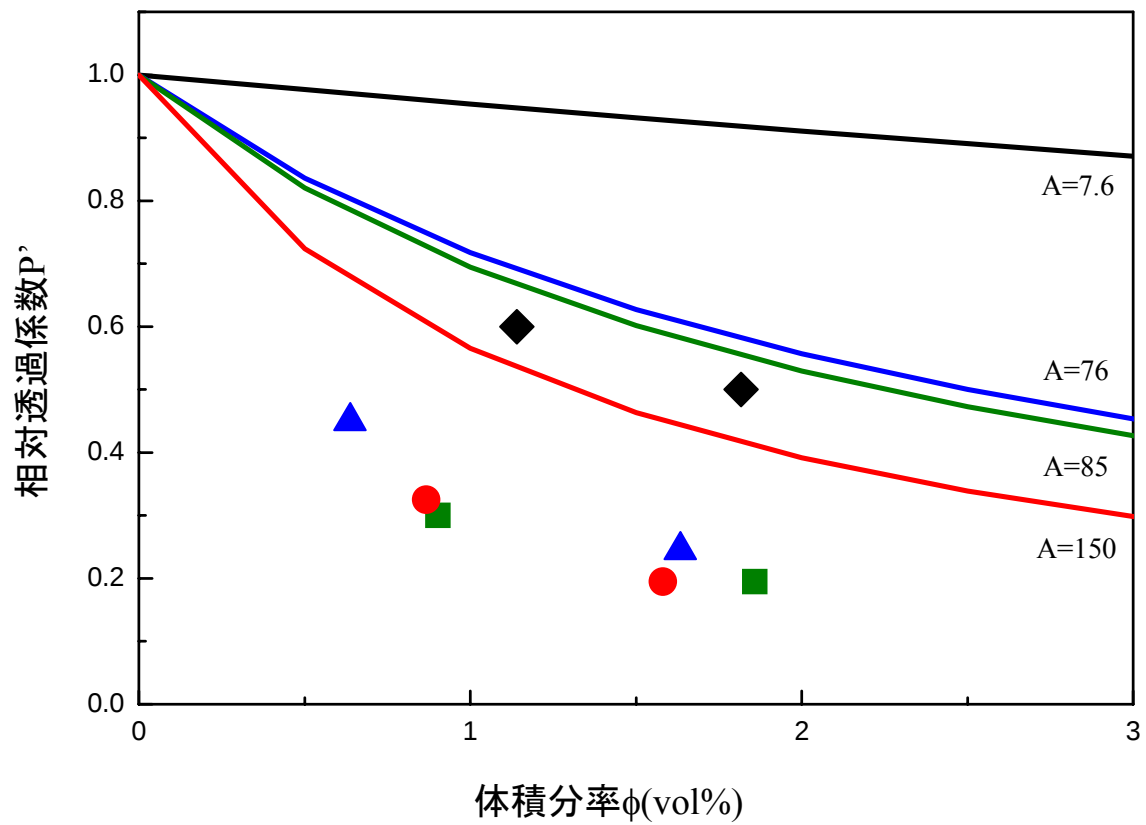


図 3-25 メタノール相対透過率とフィラー体積分率の関係(アスペクト比一定) :

Nielsen 理論(実線)と実験値の比較

- C12-HS/MMWPA6, ▲ C12-MMT/MMWPA6,
■ C12-FM/MMWPA6, ◆ HS/MMWPA6

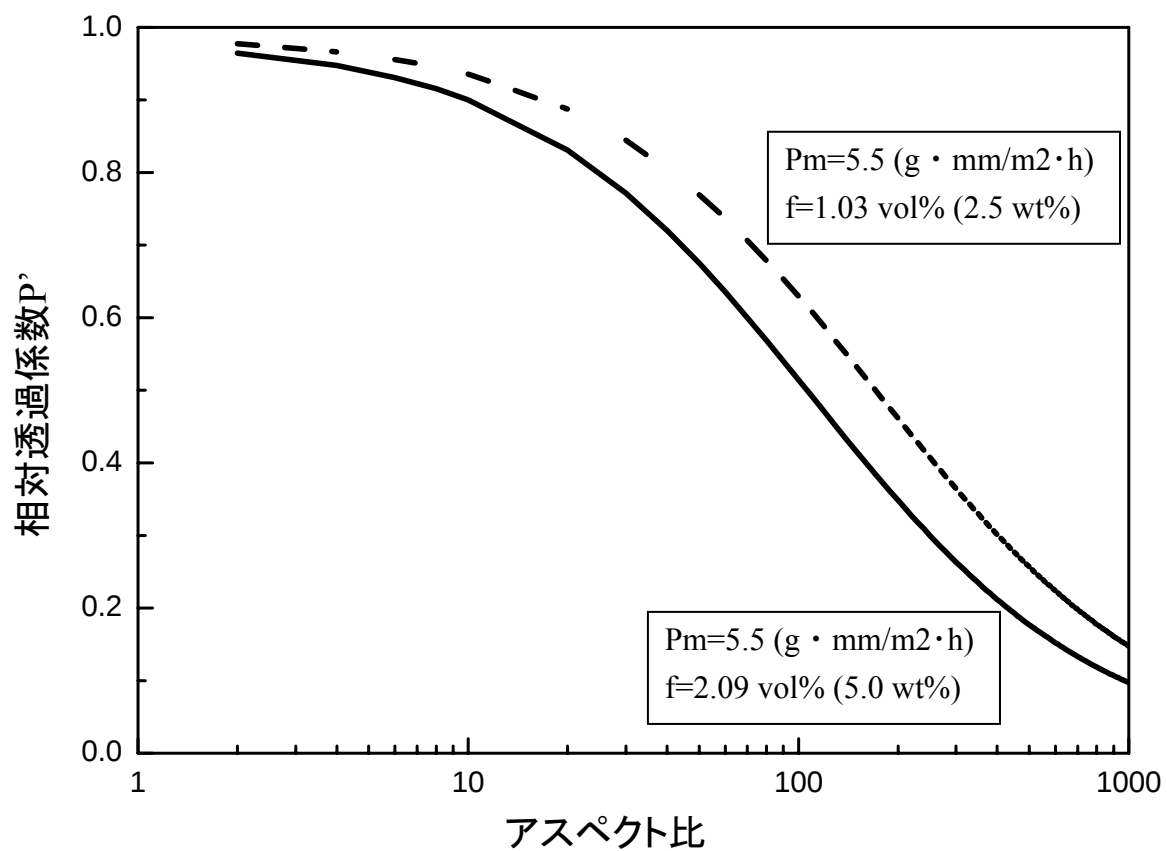


図 3-26 体積分率一定の場合の Nielsen 式による
アスペクト比と相対透過率の関係(水蒸気)

第 4 章

総論

セリサイト層間化合物の合成

第 2 章で 難イオン交換性層状ケイ酸塩のセリサイト(HS)とドデシルアンモニウム塩酸塩(C12)の層間化合物の合成を行った。異なる濃度の C12 溶液に HS を浸漬して処理時間ごとに得た生成物を XRD、熱分析、そして組成分析により調べた結果、層間のカリウムと C12 のイオン交換は、C12 溶液のイオン強度に依存しており、イオン強度の増加に伴って交換比率と交換速度を増加することが明らかになった。また、有機修飾セリサイトの組成分析から見積もられた層間陽イオンの欠損は、K と C12 のイオン交換が、短い時間の 1 : 1 の交換反応ではなく、先に層間の K イオンが溶液中に溶出してから、C12 カチオンが挿入する緩慢なイオン交換反応であることが示唆された。最終的な生成物は HS 層間に C12 が挿入して底面間隔が 2.2nm に拡大したパラフィン型の層間化合物であり、雲母鉱物型の層間化合物を形成した。

セリサイトを用いたナノコンポジットの調製

第三章で、これまでナノコンポジットには使われなかった高結晶性のセリサイトを用いてナノコンポジットの調製を行った。PA6 中に分散したシリケートシートについて、統計的にアスペクト比の測定を行った結果、セリサイトを用いたナノコンポジットはモンモリロナイトや膨潤性合成フッ素マイカを用いた従来のナノコンポジットよりもさらに約 2 倍大きなアスペクト比分散系になることが明らかとなった。しかし、そのアスペクト比は従来のナノコンポジットのそれと比較すると不均一であり、広いサイズ分布を示した。ナノコンポジットの曲げ弾性率やガス透過係数は、従来のナノコンポジットの場合、アスペクト比と正の相関関係があり、理論的な予測とも一致していた。しかし C12-HS/PA6 は、分散粒子の形状パラメーターの不均一性によってその相関関係から乖離していた。本実験で明らかになったモルフォロジー制御という課

題をさらに改善していくことでより優れた物性のナノコンポジットを創ることが可能になるだろう。

謝辭

本研究を実施するにあたり、三年間御指導を賜りました法政大学大学院 工学研究科 物質化学専攻 守吉佑介教授に心より御礼申し上げます。

そして、私の学部時代からの三年間にわたる研究活動全般において御指導くださいました、(独)物質・材料研究機構 光触媒材料センター ナノ構造制御グループ、山田 裕久グループリーダー、田村堅志主任研究員に心より御礼申し上げます。懇切丁寧にご指導していただいたおかげで、三年間をとっても充実して過ごすことができ、このように集大成として修士論文を完成させることができました。本当にありがとうございました。

また、本研究を実施するにあたり、EDXRFをはじめ種々の測定にご協力いただきました(独)国際農林水産業研究センター、八田珠郎様、TEM 観察においてご指導を賜りました、(独)物質・材料研究機構 分析支援ステーション 倉嶋 敬次様、ICP 測定にご協力いただきました(独)物質・材料研究機構 分析支援ステーション 矢島 祥行様に心より御礼申し上げます。皆様の親切で丁寧なご指導、ご助言があり、本研究で得られた結果から考察を深めることができました。本当にありがとうございました。

そして、これまで大学生活において充実した時間を共に過ごしてきた川上雅子女子、田中洋則氏および同級生諸氏、後輩一同、そして卒業生の皆様にも心から感謝しています。本当にありがとうございました。