

《 解 説 》

有機／無機ナノハイブリッド材料

福嶋喜章

株式会社豊田中央研究所 第2特別研究室

粘土鉱物の層間重合により得られた、ナイロン／粘土鉱物ハイブリッド (NCH) を始めとする有機ポリマーと層状粘土鉱物とのナノコンポジットが注目されている。これらの材料では、1 nmの厚さの無機ケイ酸塩層がポリマー母相に分散しているばかりではなく、数nmの範囲でポリマーが無機層の影響を受けた配列をしている。これらのナノハイブリッド材料特有の構造が、ガスバリア特性や燃焼遅延特性などに影響を与えていると推測されている。また、これらのコンポジットでは粘土鉱物と水との複合体である“粘土”中のケイ酸塩層と類似したカードハウス構造をとることが近年見出されている。このように、nm-スケールでの構造が興味有る材料特性を説明するのに不可欠な因子であり、そのようなナノ構造を実現する手段の一つとして、有機物質と無機物質とのハイブリッド化が有効であることがあらためて認識された。

1. はじめに

「粘土鉱物とポリアミドとの層間化合物」の研究を始める際の企画書を改めてみると、表題のような「ナノハイブリッド」という、うたい文句が掲げられていた。その当時は粘土鉱物を構成する珪酸塩層の厚さが約1 nmであり、その無機層が有機層に分散する材料であり、また従来の複合材とは違うことを強調するために、「有機／無機ナノハイブリッド」と単純に命名した。

しかし、近年ナノテクノロジーが注目され始めると、このような根拠でこれを「ナノ材料」と呼んで良いかどうか疑問を持つようになった。“11th Toyota Conference”を“Nanostructured materials in Biological and Artificial Systems”¹⁾というテーマで開催するにあたり、“ナノメートルのスケールの用語ぬきには、その特性や性質を説明あるいは特徴づけられない材料”とナノ材料をあえて定義した。これは、組織委員の一人であったミシガン州立大学のPinnavaia教授の提案による定義であったが、私自身まだ充分には理解できていない。

また、ハイブリッドあるいはコンポジット材料と

従来の複合材あるいは混合物との差違も、必ずしも明確ではない。真の意味での“雑種”になっているかを吟味する必要がある。

私自身が研究開発に携わった「ナイロン／粘土鉱物ナノハイブリッド (NCH)」とその後のこの分野での展開をふりかえり、あらためて“ナノ”と“ハイブリッド”の意味を考えてみたい。

2. ナイロン／粘土鉱物ハイブリッド (NCH)

粘土鉱物の層間で有機高分子を重合すると、有機成分が少ない場合は、層間のゲスト有機分子がホスト無機層に平行に配列することが多い。層間領域に有機分子が2～3層配列した層間化合物は合成されているが、それ以上に有機物を増加させても層間領域には侵入出来ない場合が多い。ナイロンの場合もモノマーにアミノ酸を用いてその脱水縮合により合成すると、ナイロン量の増加に伴い層間距離は増大するが、層間に高分子鎖が平行に3層存在している状態に対応する2.3 nm以上には増大しなかった²⁾。これに対して、モノマーに環状のε-カプロラクタムを用い、その開環触媒作用を持つイオンを層間に予め吸着させることにより、ナイロン量の増大に伴い層間距離が増大し³⁾、厚さ約1 nmの粘土鉱物を構成する単位シリケート層がナイロン-6中に分散することを見出した⁴⁾。

表1 NCH(1015C2)の機械特性⁶⁾

	単位	方法 ASTM	NCH		通常の6-Nylon	
			絶乾 状態	通常 雰囲気	絶乾 状態	通常 雰囲気
引張り強度	N/mm ²	D638	89	49	78	41
引張りのび	%	D638	5	>200	100	>200
曲げ強度	N/mm ²	D790	136	54	107	39
曲げ弾性率	N/mm ²	D790	579	1,304	2,795	755
アイゾット衝撃値	N·cm/cm	D638	910	500	800	420
熱変形温度	℃	D648				
1.85 N/cm ²			140		75	
0.44 N/cm ²			197		180	
水透過速度	g/m ²	JIS-				
30 μm厚さ	· 24 hours	Z208	106		203	
比重			1.15		1.14	

表2 NCHフィルムの物理特性⁷⁾

	単位	方法 ASTM-	6-ナイロン			6/66-ナイロン		
			NCH		標準品	NCH		標準品
			1022C2	1022CM1		5034C2	5034CM4	
引張強度	N/mm ²	D882	86	84	92	81	58	82
引張りのび	%	D882	520	460	560	460	520	500
引張弾性率	N/mm ²	D882	883	837	579	637	520	402
ヘイズ	%	D1003	1.2	1.0	1.3	2.2	4.4	9.8
グロス	%	D523	153	157	150	149	147	110
酸素 ガス 透過 性	cc/m ² ·24hr	D3985						
	RH 0%		21	17	43	23	19	43
	RH 65%		22	15	45	23	11	44
	RH 100%		95	75	160	89	49	165
	(23℃)							

酸素ガス透過性は厚さ30 μmのフィルム
 その他は厚さ60 μmのフィルムの特性

このように、ポリマー母相中に無機層が高分散することにより、ほんのわずかな無機成分の添加でポリマーの特性が著しく改善されることが期待された⁵⁾。材料の機械的特性、特に剛性や熱変形温度の向上、に注目したトヨタ自動車(株)、宇部興産(株)および(株)豊田中央研究所の3社共同開発の結果、ナイロン-クレイハイブリッドNCHが誕生した。このNCHの特性を表1⁶⁾および表2⁷⁾に示した。この材料は下記の特徴を持つ。

① ガラス繊維強化ポリアミドに近い剛性を持つ。

- ② 高い熱変形温度を示す。それと同時に
- ③ 非強化ポリアミド樹脂の引張り伸び特性・靱性を兼ね備えている。
- ④ 通常のポリアミドに比べて吸水速度が遅く、寸法安定性がある。
- ⑤ 水蒸気・ガスバリア性に優れる。
- ⑥ 通常のポリアミドに比べて透明性が高い。
- ⑦ 成形性が良好である。

添加量がほんのわずかで上記の特徴が実現し、工業的に大規模に採掘・利用されているベントナイト

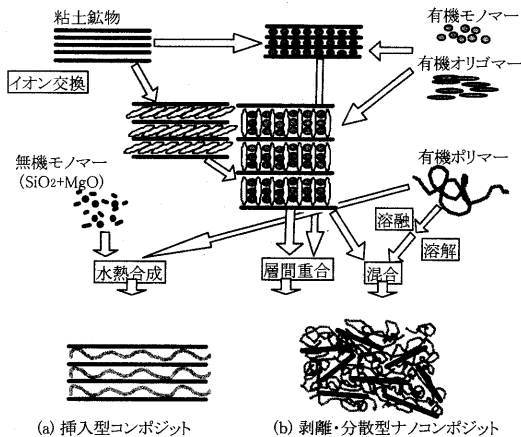


図1 有機ポリマー/粘土鉱物 コンポジットの合成ルート⁹⁾

の主成分を用い、しかもこのハイブリッド化のための特殊なプロセスはほとんど必要ない。そのため通常のポリアミド樹脂と比べて大きなコスト上昇は伴わない。

これらの特性の内、ガスバリア特性がこれまでのナイロンにない特性として注目され、当初開発されたナイロン6系に加えて、ナイロン12、ナイロン6/66系も開発された^{7,8)}。ナイロン6フィルムは韌性、耐熱・耐寒性、耐油・耐薬品性、および耐ピンホール性に優れている。その特性を活かして、ハム・ソーセージなどの畜肉加工品、チーズ・バターなどの乳製品、かまぼこ等の水産加工品、冷凍食品などの包装に使用されている。しかし、ナイロンフィルムは塩素系有機高分子に比較するとガスバリア性に劣っているため、バリア性が必要な場合は、バリア材とのラミネートやコーティングが必要であった。この粘土鉱物とのハイブリッド化により、塩素を含まずしかも安価なガスバリア材が実現した。さらに透明性の向上、延伸性や深絞り性などの成形性も向上した。このようなガスバリア材としての用途が今後拡大すると期待されている。

3. NCH以降の展開

層状無機酸化物と有機化合物との複合体の研究は、私自身は本来のインターカレーションから離れて、メソポーラスシリカの合成へとシフトした。一方、このナイロン・クレイハイブリッドの成功に刺激されて、層状無機鉱物の構成ユニットまで分解して有

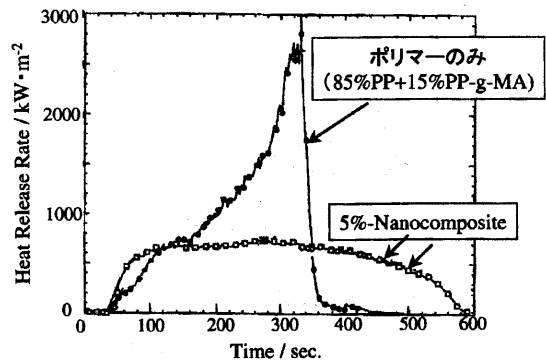


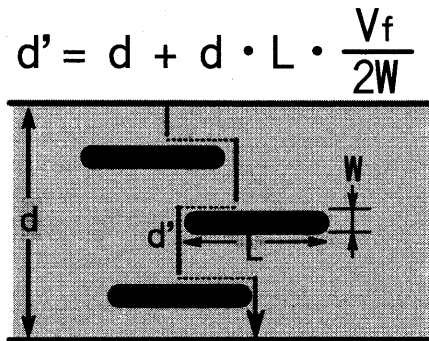
図2 熱流速50 kW/m²で加熱した時の発熱挙動¹¹⁾

機高分子母相中に分散したナノコンポジットの合成に関する研究開発が急激に増大した。合成方法もナイロンで行った層間重合法のほかに、図1⁹⁾に示したように、有機高分子融体との機械的混合、溶媒の利用、有機高分子の存在下での層状無機鉱物の合成などの手法が提案され、エポキシ、アクリル、ポリスチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、シリコン、SBS、ポリアミドなどのほとんどのポリマーで同様の試みがなされた。1998年2月のMODERN PLASTICS誌¹⁰⁾にはこのような考え方でナノコンポジットを開発する意志表示をしている企業として、豊田中央研究所と宇部興産の他に、Nanocor(米)、Dow Chemical(米)、Ford Motor(米)、Allied Signal(米)、Solutia Inc(米)、Claytec(米)、ICI Polyester(英)、DuPont(独)、Industrial Technology Res. Inst.(台湾)が紹介されている。これらはNCHと同様に機械的・熱的特性の改善を目指しているものが多い。

前節で紹介した機械的特性等の他に、図2で示したように、燃焼による急激な発火がコンポジット化することにより抑えられ、炭化することも、新たにみだされている¹¹⁾。このような広範囲での開発により、リサイクルしやすい汎用ポリマーへの展開が期待されている。

4. ナノコンポジットへの挑戦

ここで得られた材料は構造と特性から判断して、ナノハイブリッド材料と言えるだろうか？ナノコンポジットを特集した1999年発行のChemical & Chemical Engineering News¹²⁾では、「骨、アワビの貝殻、トヨタ・カムリの空気取り入れ口のカバー



拡散距離； d' 、フィルム厚さ； d
 粘土層の大きさ； L
 粘土層の厚さ； W
 粘土の体積分率； V_f

図3 有機ポリマー/粘土鉱物ハイブリッドフィルムのガス透過モデル¹³⁾

(事実とは異なるが原文のまま引用) および日本で使用されている脱臭剤は全てナノコンポジットを基本とした材料である。」と紹介されている。しかし、これらのコンポジットの特性は分子レベルでのアロイ化あるいはマクロな混合物の特性から外挿して類推される特性が多い。

例えば、ガス遮蔽性能も図3に示したように母相中に障害物として存在する板による迂回効果で説明されている¹³⁾。したがってこの特性は“ナノメートルのスケールの用語”ぬきでも説明できる特性であり、前述の定義による“ナノ材料”の範疇には入らない。しかし、ケイ酸塩層の表面とポリマーとの界面で、以下に紹介するような特殊なポリマー鎖の配列が実現していたとすると、僅かであっても両者の特性の平均値からずれた特性が観測されるはずである。このガス遮蔽特性も上記の“理論”値からのずれがあることを私は期待している。ナイロンばかりではなく、ポリプロピレンでも界面付近での構造異常が見出されており、このことが、燃焼における発熱抑制にも関連していると推測している。

4.1 ナノハイブリッド構造

原子・分子の大きさから、より大きい長さ単位へ広げて考える、いわゆる“ボトムアップ”の立場からナノ材料を定義すると、前述の定義は以下のように書き換えられる。材料の持つ特性、例えば触媒能、

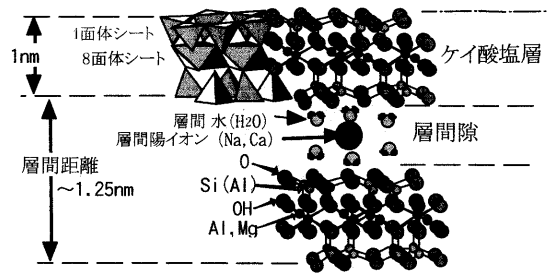


図4 粘土鉱物の基本構造

溶解能、あるいは吸着能などは孤立した原子あるいは小さな分子では現れるものではなく、その特性はそれらが集合体になって初めて利用できるものである。したがって、ナノ材料は“材料がある特性を発現するのに必要な最低の長さの単位で構成されている材料”とも言える。例えば、図4に示したケイ酸塩層は、これ以上分解すると粘土の特性を説明することが出来ない、単なる元素、あるいは構造を説明するための構成単位にすぎなくなる。その大きさ(厚さ)が約1 nmであることは、単なる偶然ではないと思われる。粘土鉱物のケイ酸塩層は粘土の特性を示すための最低単位と言え。このケイ酸塩層の厚さと同程度のスケールでの構造変化が複合体で観測されている。

粘土鉱物の層間で重合したポリアミド-6は層間距離が約1.8 nm (すなわちケイ酸塩層表面から約0.4 nm) までの高分子鎖は無機層の構造に強く束縛された配列をしている。さらに層間距離が約10 nmまでは通常のポリマーとは異なった配列をし、それ以上では通常のポリマーと同様の構造を持つと考えられる。層間距離が1.8 nmまでの複合体はポリアミド-6固有の融解やX-回折ピークが観測されず、層間距離が3.5 nmから10 nmで通常のポリアミド-6では見られない γ 型の結晶ピークが観測される事実が上記の構造を示唆している²⁾。このような無機層からの距離に応じたポリマーの階層構造は、マレイン酸変成ポリプロピレンとのナノコンポジットでも見出されている¹⁴⁾。この場合も、2~3 nm、7~15 nmおよびそれ以上の厚さで構造が変化していることを示唆するX線回折、偏光顕微鏡観察結果が得られている。このように有機高分子/粘土鉱物ハイブリッドでは、ナノハイブリッド構造を持っていることは間

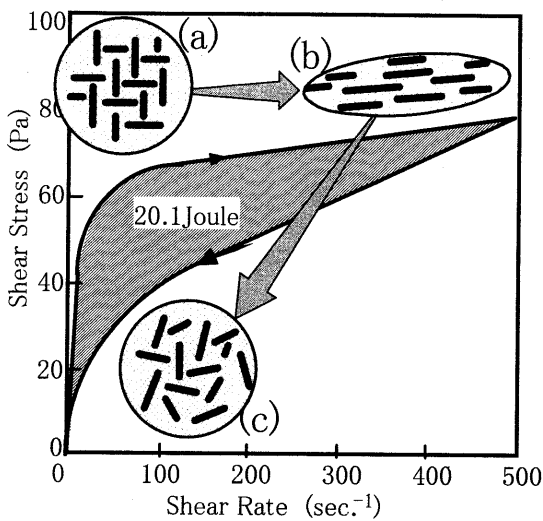


図5 Na - モンモリロナイト (1 g) / 水 (10 g) 懸濁液の流動特性と、懸濁液中の、(a) せん断力を加える前、(b) 流動中、(c) せん断力を取り除いた後、のケイ酸塩層の配列モデル

違いないようであるが、それがどのような特性に反映しているかについては、十分に解明されていない。

4.2 ハイブリッド材料の流動特性

“硬い”、“燃えない”などの無機酸化物の持つ特性の他に、層状珪酸塩（粘土鉱物レイヤ）の個性は、ハイブリッド材料に残っているだろうか？

粘土の持つ重要な特性はその可塑性であり、それを支配するのは粘土鉱物と水との複合体における流動特性である。粘土（粘土鉱物と水との複合体）ではケイ酸塩層の表面の影響で分極した水分子鎖を介して層の端と基底面が結合した、図5(a)に示したような、いわゆるカードハウス構造をしていると言われている。これにせん断力を加えると、そのエネルギーによりこの構造が破壊され、せん断方向にケイ酸塩層が図5(b)のように配列する。その結果、図5に示したようなチクソトロピー流動を示す。せん断力を取り除いてもすぐにカードハウス構造は回復せず、徐々に安定構造にもどる。この回復過程は非常に微小なせん断力下での粘性上昇で観測される。

射出成形などの流動成形されたポリマー／粘土鉱物ハイブリッド材料では、成形時の流動方向に層が配列した、図5(b)の状態に類似した構造になっていることが多い。前述のマレイン酸変成ポリプロピレ

ンの液体相と粘土鉱物とを高せん断力で混練して得られた複合体を、低せん断力で粘性を測定すると、カードハウス構造への変化を示唆する粘性の上昇が観測された¹⁵⁾。ポリマー複合体においても粘土と同様なカードハウス構造に向かった流動特性を示すことが示された。この材料は、カードハウス構造を持つことによる異なる機械的性質などの材料特性のほかに、成形時の流動特性にも、“粘土”に類似した特性を持つことが期待される。ナノハイブリッド材料としての特性が初めて確認された例として興味深い。

5. おわりに

研究・開発における“ナノバブル”と言われるように、“ナノ”を使った研究提案が流行っている。ここで改めて考察したように、“nm”は材料の特性を支配する重要なスケールであり、異種物質間のハイブリッド化は、その特性を引き出すための有効な手段であると確信する。

材料における“ナノ”が“バブル”で終わらせないためにも、“nm”の意味をもう一度考え直して、ナノハイブリッド材料に再度挑戦してみたい、と考えている。

文 献

- 1) "Nanostructured Materials in Biological and Artificial Systems", ed. by A. Yamagishi and Y. Fukushima, Elsevier, pp175 (1998).
- 2) Y. Fukushima and A. Usuki, 粉体および粉末冶金, **39**, 1045 (1992).
- 3) Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Inclusion Phenomena*, **5**, 473 (1987).
- 4) Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
- 5) T. Kurauchi, A. Okada, T. Nomura, T. Nishio, S. Saegusa, and R. Deguchi, *SAE Technical Paper Series*, 910584 (1991).
- 6) Technical data of UBE Nylon (UBE NYLON NCH Series).
- 7) 森 弘昭, 工業材料, **45**[13], 38 (1997).
- 8) 藤本隆俊, コンバーテック, **1994**[6], 24 (1994).
- 9) 福嶋喜章, 日本化学会誌, **2000**[9], 605 (2000).
- 10) *Modern Plastics, Feb.*, pp26 (1998).
- 11) J. W. Gilman, T. Kashiwagi, A. B. Alexander, R. H. Harris Jr., L. Brassell, V. Lori, J. Mark, and L. Catheryn, National Institute of Standards and Testing (NIST) "Flammability of Polymer Clay Nanocomposites

- Cntsotium: Year One Annual Report".
- 12) R. Dagani, *Chem. Chem. Engineer. News*, June 1999, 25 (1999).
- 13) K. Yano, A. Usuki, and A. Okada, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **31**, 2493(1993).
- 14) P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Polymer*, **42**, 9633 (2001).
- 15) M. Okamoto, P. H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa, and A. Usuki, *Nano Letters*, **1**, 295 (2001).
-

Organic/Inorganic Nano-hybrid Materials

Yoshiaki Fukushima

Toyota Central Research and Development Labs. Inc.

A development of polymer/clay minerals nanocomposites, such as Nylon/clay hybrid (NCH), is one of the latest attractive subjects. An interesting nano-structure, in which an arrangement of polymer chains near silicate layer surfaces is strongly influenced by the inorganic substances, was also shown, besides a uniform dispersion of the inorganic layers in the polymer matrixes. The nano-structure is expected to attribute to the interesting properties of the composite materials, such as gas-barrier properties and a flame retardant effect. A card of house structure, that is a characteristic arrangement of silicate layers in clay mineral aqueous suspensions, was found in the polypropylene/clay nanocomposite. It is re-confirmed that the characters of the composite cannot be described by anything else than the term of nm-length scale, and an organic/inorganic hybrid is an effective technique for controlling the nano-structure.

Keywords: nylon, clay minerals, polypropylene, polymer, flame retardant, house of card structure