

ナイロン6-粘土ハイブリッド

臼杵有光

Nylon 6-clay hybrid

Arimitsu Usuki

要 旨

ナイロン6中に粘土鉱物を分子レベルで分散させた新しい概念のナノ複合体を開発した。この材料をナイロン6-粘土ハイブリッド (NCH) と名付けた。NCH中の粘土の分散状態を透過電子顕微鏡により観察した。またナイロン6の分子構造と結晶構造をそれぞれ質量分析とX線回折により解析した。NCHは、粘土添加量が2 – 5wt%と少量にもかかわらず、強度・弾性率に優れ、かつ高い熱変形温度を示す。またNCHのフィルムは高いガスバリア性を有する。4種類の粘土鉱物を用いてそれぞれNCHを合成したところ、モンモリロ

ナイトを用いたNCHが最も性能が優れていた。これは¹⁵N-NMRの結果から、モンモリロナイトが他の3種類の粘土に比べ、イオン結合性が大きいことがわかり、ナイロン6と粘土間の結合性が物性に大きく寄与していることが示唆された。また、NCHにジアミンを添加することにより粘土層の凝集状態が制御できること、ワンポットで重合して合成工程の短縮化ができることなどの合成手法の改良も行った。これらの研究の結果、ナノ複合材料の分野でははじめて、タイミングベルトカバーに実用化された。

Abstract

We developed a new type polymer nano-composite named Nylon 6-Clay Hybrid (NCH), in which clay mineral is dispersed in nylon 6 matrix at a molecular level. We observed the dispersed state of the clay in NCH by transmission electron microscopy (TEM), and analyzed the molecular structure and crystal structure of nylon 6 by mass spectroscopy and X-ray diffraction, respectively.

NCH shows good mechanical properties and a high heat-distortion temperature in spite of the low content of the clay mineral. In addition, the NCH film has low gas permeability.

Comparing four types of NCH using montmorillonite and

other three kinds of clay, the NCH using montmorillonite was superior in mechanical properties to any other hybrid material. This is because of the ionic interaction by which montmorillonite strongly interacts with nylon 6 as revealed in the ¹⁵N-NMR results. Synthesis method of NCH was modified: The diamine added in NCH controlled the laminated state of clay, and the one-pot synthesis shortened the synthesis process.

NCH has already been applied to automotive timing belt covers, for the first time as an engine part in the field of polymer nano-composite.

キーワード

ナイロン6, 粘土鉱物, ハイブリッド, ナノ複合材料, 力学的性質, ガスバリア性, インターカレーション

1. はじめに

ポリアミドは1934年DuPont社W. H. Carothersにより発見され¹⁾, 1938年には“石炭と水と空気からつくられた繊維”として世界に発表された。この時, 材料に与えられた名が, ナイロン^(註) (ナイロン66) である。一般に分子内に繰り返し単位としてアミド結合 (-CONH-) をもつ線状高分子をポリアミドと言い, そのうち脂肪族鎖を主とするポリアミドをナイロンと言って, 現在では一般名として用いられている。ナイロン6はドイツIG社, P. Schlackが1937年カプロラクタムの開環重合を発見し, 1942年その生産が開始された。

ポリアミドは, はじめて工業化された結晶性ポリマーであり特に1950年代以降, 射出成形品の分野で伸びてきた。1990-93年は国内で約17万トン/年, 1994年は18万トン/年の生産量であり, その中で約40%が自動車用として使用されている²⁾。

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³⁾。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などで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。そのため, 従来はガラス繊維や他の無機物 (フィラー) によって補強し, 力学的性質と熱的性質を改良して, 使用されることが多い。このように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が期待され, またこのようなナノ複合材料では予期せぬ新しい性質が現われるかもしれない。

今回, 我々が開発した材料はナイロン6中に粘土鉱物が分子のサイズで分散し, かつ

ナイロンと粘土がイオン結合をしているという点において, まさしく前述のナノ複合材料に相当する。本報では, この新規な複合材料をナイロン6-粘土ハイブリッド (Nylon 6-Clay Hybrid : NCHと略称) と命名し, その開発と応用に関しての研究結果を述べる。

2. 粘土鉱物

粘土鉱物は, Fig. 1に示すように厚さ約1nm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⁴⁾。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, アルキルアンモニウムイオンをインターカレーションすれば, 炭素数に応じて1nmから3nm程度まで層間距離は変化する。炭素数の大きいアルキル基を層間にインターカレーションされた粘土は, さらにトルエンなどの有機化合物を層間に取り込むことができる。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。我々は, 粘土の層間を利用してナイロンの合成を行い, ケイ酸塩層がナイロン中に均一に分散した複合材料の合成をめざした。そ

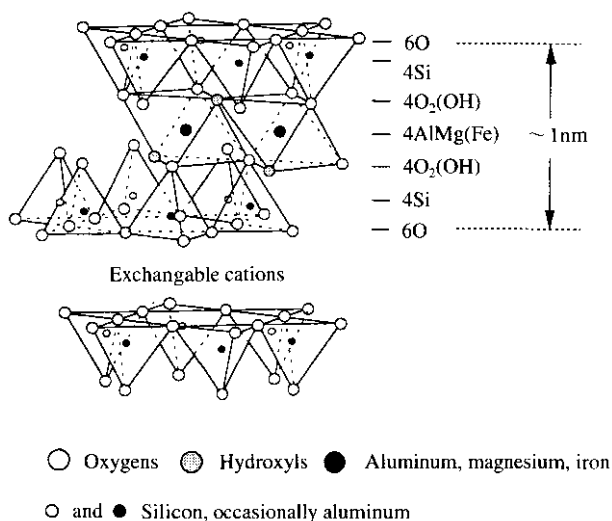


Fig. 1 Structure of Montmorillonite.

(注) nylon : nylはnil (零で何もないという意味), on はDuPontのonをとった。この前年 (1937.4.29) にCarothersは学問的にも肉体的にも自信を失って自殺している。

こで、まず粘土がナイロン6のモノマー (ϵ -カプロラクタム) と相溶するために、ケイ酸塩層の表面修飾を検討した。

2. 1 有機化による粘土の表面修飾

層間にナトリウムイオンを持つモンモリロナイトを水中で完全に分散させ、ケイ酸塩層が均一に膨潤した状態にする。そこへアルキルアミンのアンモニウム塩を添加すれば、ナトリウムイオンとアルキルアンモニウムイオンが置換して、アルキルアンモニウムイオンが層間にインターカレーションされた粘土が生成する。粘土のケイ酸塩層は負電荷を持つため、アンモニウム塩を入れれば層とイオン結合をする。このものはアルキル鎖の長さや種類により、粘土のもつ親水性、疎水性といった性質を変えることができる。このようにして、粘土の表面修飾が容易に行うことができる⁵⁾。

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、層間にモノマーをさらにインターカレーションして重合するという、新規な複合化手法を研究した。層間でナイロン6を合成するためには、次の3点を満足する有機物をまずインターカレーションする必要がある。

(1) 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) 他の末端はナイロン6モノマー (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 ($-\text{COOH}$) を持つこと、(3) 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 ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$) を選び、そのアルキル鎖の最適化を行った⁶⁾。

粘土として天然産のモンモリロナイトをえらび、 ω -アミノ酸のアンモニウム塩は炭素数 n が2から18までのものを層間にインターカレーションした。炭素数に応じてモンモリロナイトの層間距離は変化し、Fig. 2に示す様に段階的に増加した。 n が8以下の場合には、アミノ酸分子がケイ酸塩層と平行に並んでおり、 n が11以上では層からある傾きをもって存在していると

考えられる。この状態を模式的にFig. 3にまとめた。

2. 2 ϵ -カプロラクタム (ナイロン6のモノマー) による粘土の膨潤挙動⁶⁾

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℃で層間距離を測定した。Fig. 2中に示すように、炭素数が11以上であれば、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、溶融状態でさらに層間に侵入し、層間距離が増大することが判明した。この100℃の膨潤状態から室温へ温度を下げると、層間距離は減少するが初期の層間距離よりも増大していた。この膨潤状態はFig. 3に表すように、はじめにイオン交換で挿入したアミノ酸が、ケイ酸塩層と垂直に立って配向しているとする説明できる。この膨潤挙動は可逆的で、温度により安定な状態を取りうることもわかった。

3. ナイロン6-粘土ハイブリッド (NCH) の合成 (粘土層間でのナイロンの重合⁷⁾)

ω -アミノ酸の1種である12-アミノドデカ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 (これを12-モンモリロナイトと略す) を用いると、カプロラクタムの溶融時に、モンモリロナイトのケイ酸塩層がよく膨潤する。12-モンモリロナイトとカプロラクタムを任意の割合で混合し、100℃で膨潤させた後、250℃で層間においてカプロラクタムの開環重合が進

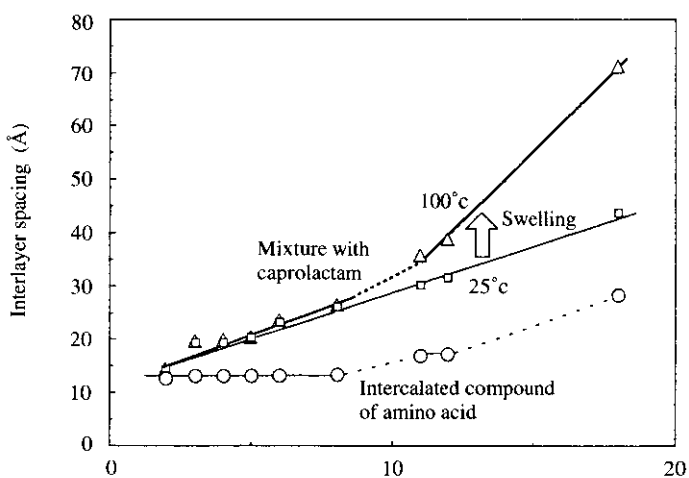


Fig. 2 Interlayer spacing of organized montmorillonite.

行する。重合の進行と共に層は広がり、ナイロン6中にモンモリロナイト層が均一に分散した複合材料が合成できる。この概念図をFig. 4に示す。このようにして粘土層間を高分子の反応場として活用して、複合化を達成できた。単に未修飾の粘土鉱物とナイロン6を

ブレンドしたものでは、このような層の分子状分散は達成できず、層が凝集した状態でナイロン6中に存在している。これはナイロン6-粘土コンポジット (Nylon 6-Clay Composite : NCCと略称) と呼び、NCHとは区別する。

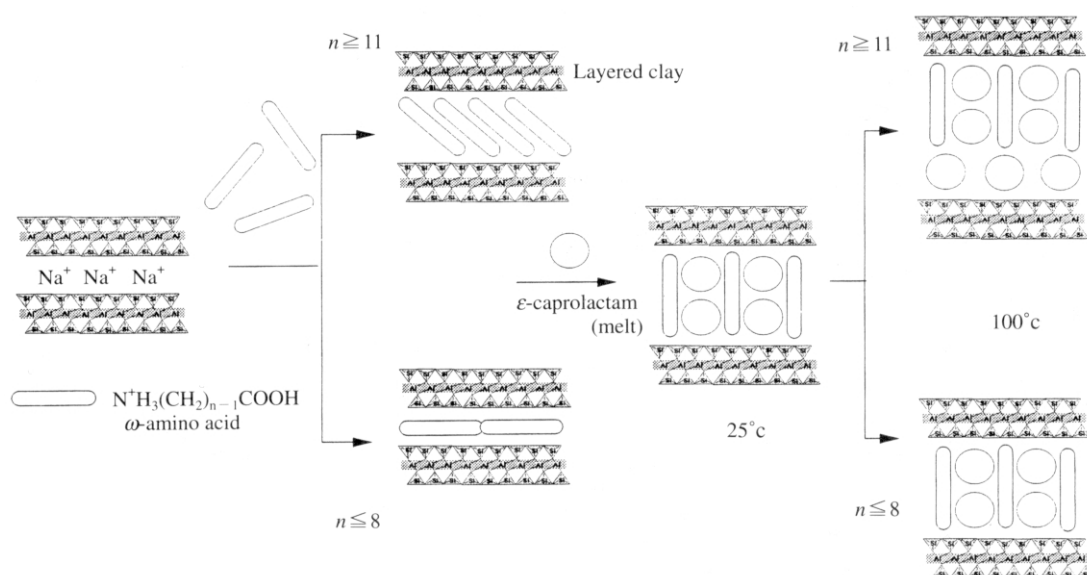


Fig. 3 Swelling behavior of montmorillonite with caprolactam.

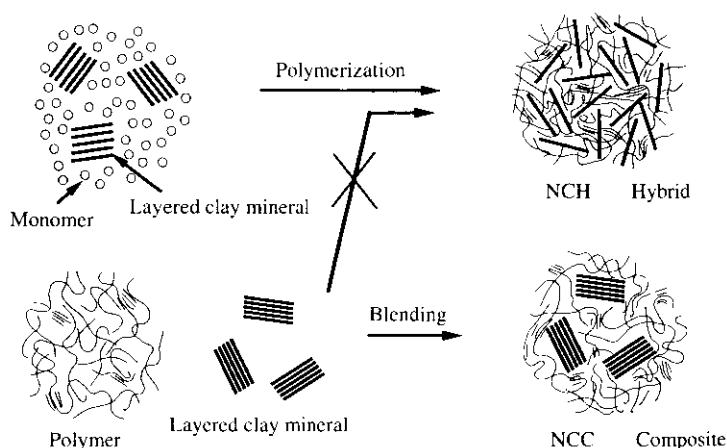


Fig. 4 Conceptual figure of NCH and NCC.

4. NCHのキャラクタリゼーション

作製したNCHのキャラクタリゼーションは、粘土の分散状態、ナイロン6分子の1次構造（分子構造）、ナイロン6の高次構造（結晶構造）について行った。

4.1 粘土の分散状態

Fig. 5はNCHとNCCの射出成形試験片の表面状態を反射型顕微鏡で観察した結果である。NCCではミクロンオーダーの凝集体が観察され、分散が良好でないことがわかる。それに対し、NCHでは表面は均一であり、何も観察されず、粘土層が分子レベルで分散していることが示唆される。そこでさらに倍率を上げ、透過電子顕微鏡により観察をした。Fig. 6に得られたNCH（粘土含量：5wt%）の射出成形片の断面の透過電子顕微鏡写真を示す。黒く繊維状に見えるものがモンモリロナイトの層の断面である。各層が分子状に分散していることがわかる。その層間距離は10nm以上に広が

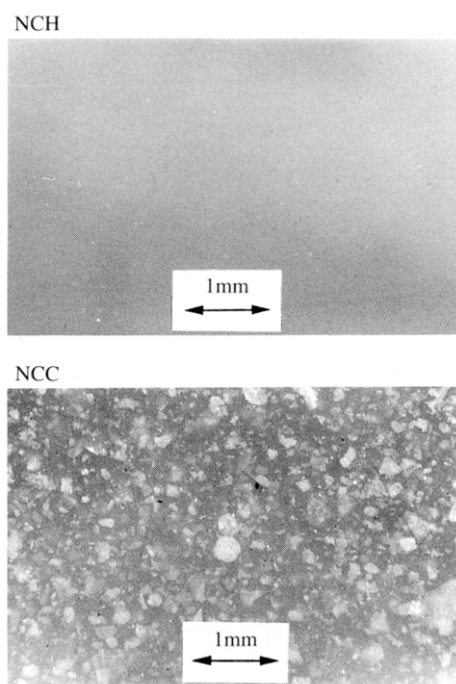


Fig. 5 Microphotographs of the surface of NCH & NCC.

り、層の規則性はまったく保持されておらず、新しいモルフォロジーを形成している。

4.2 NCHの分子構造⁸⁾

ナイロン6分子を粘土層間で合成するために、粘土を12-アミノラウリン酸（ナイロン12のモノマー）で有機化処理をしている。そのためナイロン6分子中には12-アミノラウリン酸が混在している。12-アミノラウリン酸のナイロン6中での存在位置は、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と、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末端に配置することになる。一方、粘土と結合した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る。

このいずれかであるか、NCHとナイロン6の試料を用いて電解脱離質量分析法により解析した。その結果、後者のような分子構造であることがわかった。これは250°Cという重合温度、あるいは成形時の温度では粘土とナイロン6のイオン結合が離れ、その後の冷却過程における結晶化時に粘土とナイロン6が結合してハイブリッドを形成していることを示唆している。

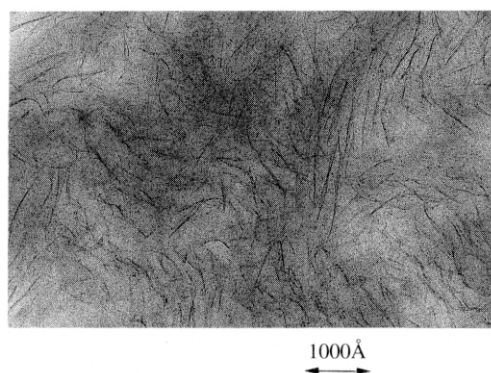


Fig. 6 A Photograph of TEM.

4.3 NCHの結晶構造⁹⁾

結晶化時に、ナイロン6と粘土層が結合を再形成するために、粘土層の影響を受けて、結晶の形態が異なってくる。たとえば、NCHのフィルムでは、押し出し方向に沿って粘土層が配向し、その粘土層に沿って結晶が並んでくる。また、興味深いことに、粘土層の界面ではナイロン6は、 γ 型の結晶形態をとりやすい。NCH中では、 γ 型結晶の水素結合面あるいは平面ジグザグ面が粘土層と並んで配向するようになることがX線回折から明らかにされた。

5. NCHの物性

5.1 力学的性質

ナイロンは、その力学的特性を改善するため、複合化やアロイ化が積極的に行われている。複合化には通常、ガラス繊維が用いられている。ガラス繊維が13 μ mの径のものをを用いているのに対し、我々の開発したNCHは厚さ1nmの2次元の層を利用している。そのため非常に少量の添加で、力学的特性改善の効果が現われる。Table 1にNCHの力学的な物性を示す。4%の添加量で120 $^{\circ}$ Cの弾性率は約3倍増大している。また熱変形温度も飛躍的に向上している¹⁰⁾。

5.2 NCHのその他の性質

ハイブリッド材料では2種類のものを複合化して、予想しないような効果も期待できる。NCHについて説明する。第1に光学特性である。通常のナイロン6樹脂は結晶性高分子であり球晶が光を散乱するため成

形体は不透明である。しかしNCHは同様な結晶性を持ちながら、Fig. 7に示す様に透明性は非常に良好である。これは粘土の層に妨げられて、球晶のサイズが可視光の波長サイズ以下に制御されたためである。第2は物質透過性である。ナイロン6中に粘土の層が均一に分散しているため、ナイロン6中でガスの透過が妨げられて、ガスの透過率が半減する。これはフィルムの用途では大きなメリットとなる¹¹⁾。

以上のように、力学的機能以外の種々の特徴が出てきており、今後新しい機能も付与される可能性を秘めている。

6. NCHの改良

ハイブリッドの性質を左右するのは、個々の構成要素(NCHではナイロン6と粘土)の性質、界面の性質、相のモルフォロジーなどである。それらを最適化することにより様々な物性をもつ材料が創製できる。

6.1 ナイロン-粘土との界面状態の制御

層状粘土鉱物はモンモリロナイトに代表されるが、それ以外に合成マイカ、サポナイト、ヘクトライトなどが知られている。我々はこれらの粘土でも、モンモリロナイトとまったく同様に、粘土のシリケート層が均一に分散したハイブリッドを合成した(それぞれNCH, NCHM, NCHP, NCHHと命名)。その力学的物性をTable 2に示す。明らかにモンモリロナイトを用いたハイブリッドの物性が最も優れている。これは粘土とナイロンの界面でのイオン結合のちがいによる

Table 1 Mechanical properties of NCH.

Properties		NCH*	Nylon 6
Tensile strength/MPa	23 $^{\circ}$ C	97.2	68.6
	120 $^{\circ}$ C	32.3	26.6
Elongation/%	23 $^{\circ}$ C	7.30	>100
Tensile modulus/GPa	23 $^{\circ}$ C	1.87	1.11
	120 $^{\circ}$ C	0.61	0.19
Flexural strength/MPa	23 $^{\circ}$ C	143	89.3
	120 $^{\circ}$ C	32.7	12.5
Flexural modulus/GPa	23 $^{\circ}$ C	4.34	1.94
	120 $^{\circ}$ C	1.16	0.29
Heat distortion temperature/ $^{\circ}$ C		152	65

*Clay content : 4wt%

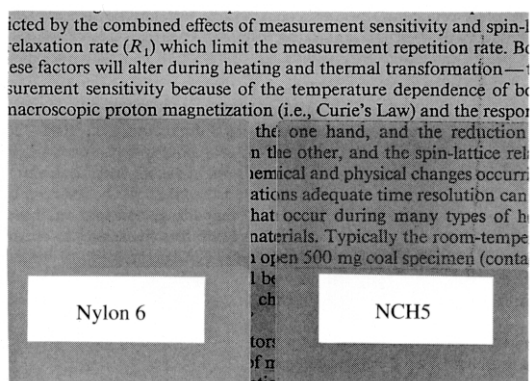


Fig. 7 Transparency of NCH & Nylon6 films.

と考え、 ^{15}N -NMRを用いて解析した。ナイロン6ではN濃度が低いため、モデル化合物としてグリシンを粘土層間にインターカレートし、測定した。そのケミカルシフトをTable 3に示す。モンモリロナイトが最も低磁場シフトしており、窒素上の電子密度が小さいことがわかる。つまり δ^+ 性が高く、粘土と強くイオン相互作用していることが推定される。またその相互作用の大小と力学的性質がほぼ対応しており、複合化による高性能化を制御できることが示された¹²⁾。

6.2 粘土層の分散状態の制御

NCH中では粘土層が均一に分散していると述べた。しかしながら、その層の分散状態をコントロールするとうなるか。我々はNCHの重合中にヘキサメチレンジアミンを添加することで、モンモリロナイトの単位結晶層が平均2層凝集した状態で分散させることができた。ヘキサメチレンジアミンの添加量は12-モン

モリロナイトの末端-COOH基に対して0.5と1等量加えた(それぞれNCH-h1/2, NCH-h1と命名)。それぞれの物性をNCHと比較してTable 4に示す。弾性率はほぼ同様であり、伸びと耐衝撃性が改善されている¹³⁾。

6.3 合成方法の改良

従来は、粘土を12-アミノラウリン酸でイオン交換して凍結乾燥して使用していた。そのかわりにすべてカプロラクタムでイオン交換しても同様にハイブリッドが作製できることを見いだした。つまりすべてナイロン6のホモポリマーによるNCHが作製できた。さらに、水中でモンモリロナイトとカプロラクタム、酸の存在下でワンポットで重合することも確認しており、このことにより従来法と比べ、合成工程の短縮がなされた。また、この方法では、さらに弾性率の向上もみられた¹⁴⁾。

Table 2 Mechanical properties of NCH using 4 type clay.

Properties		NCH	NCHM	NCHP	NCHH	Nylon 6
Clay		Montmorillonite	Mica	Saponite	Hectrite	none
Tensile strength/MPa	23°C 120°C	97.2 32.3	93.1 30.2	84.7 29.0	89.5 26.4	68.6 26.6
Elongation/%	23°C	7.3	7.2	>100	>100	>100
Tensile modulus/GPa	23°C 120°C	1.87 0.61	2.02 0.52	1.59 0.29	1.65 0.29	1.11 0.19
Heat distortion temperature/°C		152	145	107	93	65

*Clay content : 4wt%

Table 3 ^{15}N -NMR chemical shift of intercalated compounds.

Compounds	Chemical shift* (ppm)
Cl-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	15.6
Montmorillonite-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	11.2
Mica-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	9.4
Saponite-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.4
Hectrite-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.3
Hexamethylene diamine	7.0

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

Table 4 Mechanical properties of diamine modified NCH.

Properties		Units	NCH	NCH-1/2h	NCH-1h	Nylon 6
Tensile strength	23°C	/MPa	97.2	93.6	89.9	68.6
	120°C		32.3	31.4	31.4	26.6
Elongation	23°C	/%	7.30	78.8	>100	>100
Tensile modulus	23°C	/GPa	1.87	1.80	1.65	1.11
	120°C		0.61	0.46	0.56	0.19
Flexural strength	23°C	/MPa	143	134	125	89.3
	120°C		32.7	30.3	27.9	12.5
Flexural modulus	23°C	/GPa	4.34	3.96	3.55	1.94
	120°C		1.16	1.09	0.95	0.29
Charpy impact strength (no notch)		/KJ/m ²	52.5	87.1	100	>150
Heat distortion temperature		/°C	152	143	142	65

7. NCHの自動車への応用

現在、NCHは、宇部興産(株)により工業化され、市販されている。自動車用材料として最初に用いられた例は、エンジンルーム内にあるタイミングベルトカバーである¹⁵⁾。この実用例をFig. 8に示す。従来用いられていた材料であるガラス繊維強化ナイロンに比べ、NCHは低比重 (NCH:1.15, ガラス繊維強化(30%含有)ナイロン6:1.38)であるため、約25%の軽量化にも寄与している。

8. おわりに

我々が開発したNCHについて解説した。NCHはナイロン6と比べて強度、弾性率、熱変形温度が高いこと、透明性、ガスバリア性に優れることを述べ、その最近の研究結果についてもまとめた。また、ガラス繊維強化ナイロンに比べ、軽量であり自動車用途などに有利であることにもふれた。これらの特性は、天然の産物である粘土鉱物と、人工的に作られた高分子が、分子レベルで混じりあい、お互いの特徴がうまく引き出された結果であると考えている。単にブレンド(混練)するのではなく、粘土の界面を制御し、層間で重合を行わせたことがキーテクノロジーであろう。

また、NCHは、最近盛んに研究が行われているポリマー系のナノ複合材料の分野で商品化された、はじめての例である¹⁶⁾。ハイブリッド材料は、やっ

**Fig. 8** Automotive timing belt cover.

用化の域に到達したところである。今後、構造材料としての展開だけではなく、光や電気分野の機能材料等へも展開されていくと考えている。

最後に、いままで述べてきたハイブリッドの技術が、一般的な複合化手法として他の高分子にもこの技術、手法が展開していくことを期待している。

参考文献

- 1) U.S. Patent, No.2, 130, 948
- 2) プラスチックス, **46-7**(1995), 85
- 3) ポリアミド樹脂ハンドブック, 福本修編, (1988), p.10, 日刊工業新聞社
- 4) 無機材料と高分子材料との新しい複合化技術, 村上謙

- 吉監修, (1989), p.4, 技術情報協会
- 5) 福嶋喜章 : 表面, **32**(1994), 233
 - 6) Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : J. Mat. Res., **8**-5(1993), 1174
 - 7) Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : J. Mat. Res., **8**-5(1993), 1179
 - 8) 臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, 小川忠夫, 荒賀年美 : 高分子論文集, **52**-5(1995), 299
 - 9) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. and Kaji, K. : J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **32** (1994) , 625
 - 10) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : J. Mat. Res., 8(1993), 1185
 - 11) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : Mater. Life, **5**-1,2(1993), 13
 - 12) Usuki, A., Koiwai, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : J. Apply. Polym. Sci., **55**-1(1995), 119
 - 13) 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**-7(1995), 440
 - 14) Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **31**(1993), 1755
 - 15) Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S. and Deguchi, R. : SAE Tech. Pap. Ser. No.910584, (1991)
 - 16) 中條澄 : プラスチックス, **44**-10(1993), 101

著者紹介



臼杵有光 Arimitsu Usuki

生年 : 1955年。

所属 : 有機合成・塗料研究室。

分野 : 高性能高分子の合成に関する研究。

学会等 : 日本化学会, 高分子学会会員