

## ナノコンポジット材料の用途展開に向けて

岡本正巳\*

### 1. はじめに

材料科学研究の究極の目標の一つに多機能材料の開発が挙げられる<sup>1)</sup>。これらの材料はそれを構成する物質の特性が2つ以上同時に強化された結果、2つ以上の従来の材料を一度に代替することが可能となる。世界規模で急速な発展を遂げたポリマー/クレイ系ナノ複合材料 (Polymer-Clay Nanocomposites: PCN) もこの多機能複合材料としてこれまでに技術発展してきた<sup>1)</sup>。しかし、ナノコンポジット材料の世界市場は研究状況に見られるような劇的な変化はなく、むしろゆっくりとしたものである。

ナイロン6/クレイナノコンポジット<sup>2)</sup>が世界で最初に工業化されて以来、機械的な補強材としての使用が最も一般的であった。しかし、機械的な補強に加えて材料の熱変形温度も同時に改善されることから、エンジンプロック付近の金属部品に代わる材料として軽量化をもたらした (図1)。

さらに、General Motors社も自動車用PP/クレイナノコンポジットを発表し、高耐衝撃性と低線膨張係数を合せ持つ材料開発に成功し、Hummer H2 SUT車や、Acura TL車に搭載した<sup>3),4)</sup> (図2, 3)。これらナノコンポジットを使用することで軽量化が実現出来て、結果年間の自動車生産におけるCO<sub>2</sub>排出が50億キログラム削減出来ると予想されている<sup>5)</sup>。

またナノフィラーは難燃性添加剤に対してほぼ普遍的に相乗効果をもたらすことが明らかとなっている<sup>6)</sup>。このこ

とから、Kabelwerk Eupen AG社やSud-Chemie社らは電線被服材料 (図4) を開発してAudi A4, Volkswagen vanに、Geoflow, Nexans社は難燃性PE/クレイナノコンポジットをそれぞれ開発し、自動車以外のビル建築や航空宇宙産業にも展開が始まっている (図4)<sup>7)</sup>。

一方で枯渇資源である石油の代替材料としてのバイオマスポリマーを用いたナノコンポジットの研究・開発にも社会的背景から多くの期待が寄せられている。既にバイオマスポリマーとしての地位を固めつつあるポリ乳酸 (PLA) においては更なる高性能化を目指した研究が行われている<sup>8)</sup>。



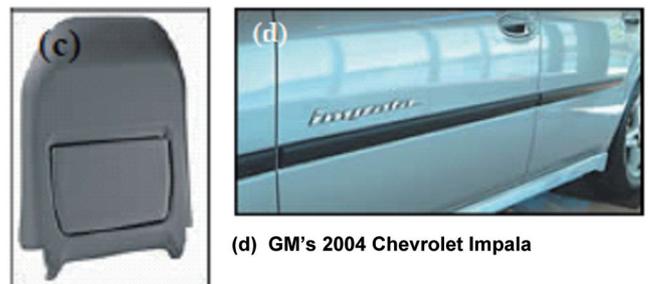
GM's 2005 Hummer H2 cargo bed uses ~7 lb

図2 TPO ナノコンポジットの応用例 (General Motors社 M. Verbrugge氏提供)



Toyota and Mitsubishi engine covers and gasoline tank injection-molded from PA-6/clay nanocomposite.

図1 ナイロンナノコンポジットの応用例 (左:トヨタ, 三菱エンジンカバー, 右:ガソリンタンク)



(c) Noble Polymers' Forte polypropylene/clay nanocomposite seat backs for 2004 Acura TL

図3 2004年Acura TL (シートバック) に採用されたPP系ナノコンポジット

\* Okamoto, Masami  
豊田工業大学大学院工学研究科トリーノ工科大学客員教授  
名古屋市天白区久方2-12-1 (〒468-8511)  
Okamoto@toyota-ti.ca.jp  
2012.11.28 受理

## 2. 技術的難題

様々な特徴をもった層状有機修飾フィラー (organically modified layered filler (OMLF)) を含む PCN 材料に関する研究が広く行われてきた<sup>9)</sup>。OMLF をフィラーとする PCN では、フィラーの各層が完全に剥離してポリマーマトリックス中に分散している状態が理想的であるとされている。Gardolinski と Lagaly<sup>10)</sup> は、剥離 (exfoliation) と層剥離 (delamination) の違いについて、exfoliation は大きな凝集体が小さな粒子に分解されることであり、delamination は粒子を構成する 1 枚 1 枚の層が分離する変化であると述べた (図 5)。しかしながら、ポリマーマトリックス中で OMLF を完全に層剥離させることは十分には達成されておらず、依然としてナノコンポジット研究分野における難題となっている。

筆者の知る限り、完全な層剥離を溶融混練だけで得ることは困難である。このタイプの報告は文献に数例<sup>11)~13)</sup>あるだけで (図 6)、多くの場合は溶融混練中に部分的に剥離が起こった非常に小さな領域を観察しているにすぎない。従って、ナノ構造制御のメカニズムの理解と、ナノフィラー

が個々に層剥離したナノコンポジット材料の創製という PCN 研究のゴールからは遥かに遠い所に位置している。PCN における層状フィラーの層剥離は材料物性の改良を制御するための究極の目標である。このため、現在も斬新なナノコンポジット作成法の研究が進められている。

## 3. OMLF の層剥離を目的とした研究例

超臨界 CO<sub>2</sub> を用いたものがある<sup>14),15)</sup>。マトリックスのナイロン 6 中に様々な有機イオンで修飾されたモンモリロナイト (MMT) を分散させることを目的として、タンデム型の押し出し機に超臨界 CO<sub>2</sub> を注入する実験が行われた<sup>14)</sup>。超臨界 CO<sub>2</sub> を使用しない場合、印加された圧力はポリマーの自由体積を減少させることでポリマー鎖間の相互作用を増加させる。その結果、溶融粘度が増加することで MMT の層剥離を改良できるが、超臨界 CO<sub>2</sub> を使用した場合は溶融粘度が減少するため MMT の分散は改良されなかった。

その他の興味深いアプローチとしては、ポリマーナノコンポジットの作製中に超音波を印加するものがある。これはポリマーと MMT の溶融相に超音波を印加するもの<sup>16)</sup>であり、マトリックスの熱可塑性プラスチック中における



(e): Geoflow's linear low density polyethylene/clay nanocomposite drip emitter for irrigation tubing ensures timed release of herbicide from the plastic.

(f): Putsch and Sud-Chemie jointly prepared Elan XP, a compound of polypropylene and polystyrene compatibilized by clay, which is used as an interior air vent for the Audi A4 and a Volkswagen van.

(g): Due to the good flame retardancy of polymer/clay materials, Nexans' introduced cable jacketing nanocomposite, the first such product for plenum cable used in office buildings.

図 4 Sud-Chemie 社などの難燃性 PE 系ナノコンポジット。自動車以外の産業にも展開中。

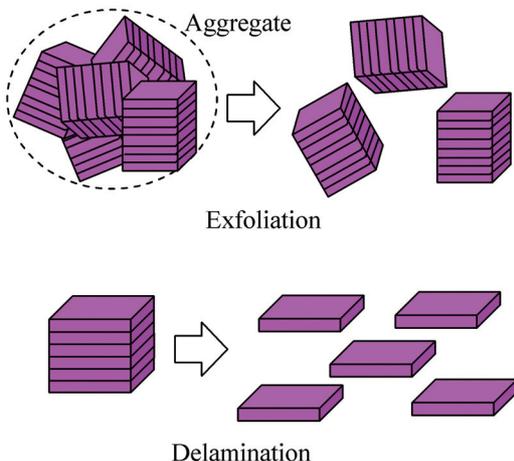


図 5 剥離 (exfoliation) と層剥離 (delamination) の違い<sup>10)</sup>

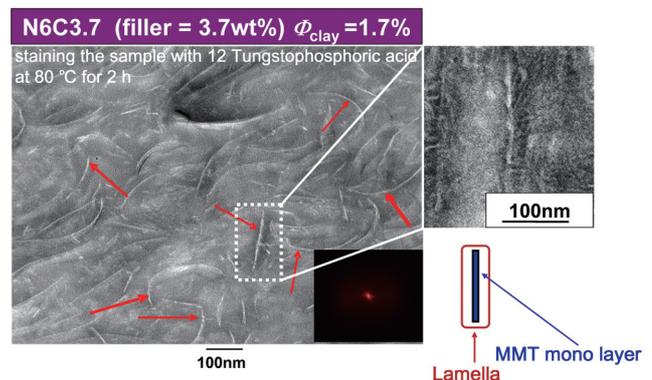


図 6 ナイロン 6/クレイナノコンポジットの透過型電子顕微鏡像<sup>13)</sup>。図中右下には対応するフーリエ変換パターンが示されている。クレイ量は 3.7 wt%。ナイロン 6 のラメラ結晶が白く長く分散しておりその中に黒く線状に存在しているのが単層剥離したクレイ (厚さは 1 nm) (拡大図)。単層剥離したクレイは柔らかい (曲率:  $0.008 \text{ nm}^{-1}$ )。最近の研究ではその剛性率は 2-30 GPa 程度であると報告<sup>13)</sup>。

OMLF の層間挿入と剥離、分散を向上させる方法として報告されている。ポリプロピレン (PP) をベースにしたポリマーナノコンポジットで同様な実験を行った例<sup>17)</sup>では、最大出力と周波数がそれぞれ 300 W と 20 kHz の超音波発生器を用いる方法が試みられている。超音波処理 (100 W) の後にマトリックス PP 中にケイ酸塩層が分散したと述べているが、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察結果からは超音波振動は OMLF の層剥離に対してわずかな効果しかないことがわかる。超音波振動処理についてはカーボンナノチューブ (CNT) の分散にも検討されているが、超音波振動により CNT や OMLF が損傷し破壊されることが問題になっている<sup>18),19)</sup>。CNT の場合は欠陥が導入されて最終的には非晶 CNT となる<sup>19)</sup>。

従って、熔融混練中の超臨界 CO<sub>2</sub> の注入や超音波処理では、一旦ナノフィラーの状態が決まってしまうと、ナノフィラーの分散状態が改良されない。現状では、ポリマーマトリックス中へのナノフィラーの分散は OMLF の選択に左右されているのが現実である。

#### 4. 開発すべき要素技術

さらに発展的な混練プロセス、特にナノフィラーが個々に分散した状態の PCN 創製のための革新的な技術開発は急務である。

これに関連し、斎藤らは poly(p-phenylenesulfide) (PPS) をマトリックスとするポリマーナノコンポジットの創製法を報告した<sup>20),21)</sup>。彼らの手法は、温度調節機能をもったホットプレスを用いて、PPS と OMLF の混合粉末に PPS の融点よりも低い 150°C または室温で 7–33 MPa の圧縮力を 30 秒間加えるものである。調整されたサンプルは、PPS 中に厚さ 40–80 nm のケイ酸塩ナノフィラーが分散していた。マトリックスポリマーが固相の条件で処理することから solid-state processing と名付けたこの手法は、ケイ酸塩層の層剥離と分散を達成可能な方法であることがわかった。同様な研究を Wang ら<sup>22)–24)</sup>はパン型ミルを用いた方法 (solid-state shear processing) として報告しているが、TEM 観察結果を見る限り、PP マトリックス中でのタルクの層剥離は達成されていない。

Torkelson ら<sup>25)</sup>は連続処理可能な方法 (solid-state shear pulverization) によって PP 中にグラファイトを分散させることで、PP に比べて弾性率が 100% 増加する結果を得た。彼らは高いせん断と圧縮力を繰り返し印加することによってナノフィラーが分散したポリマーナノコンポジットを得ることができたと報告している。

剥離形ナノコンポジットを創製するための最も重要な要素は、OMLF 層間のナノ空間に作用する負の圧力 (毛管力) を弱めることである。毛管力を弱めることは、OMLF とポリマーの効果的な混練を制御し層剥離を達成するために非常に重要な役割をもつ。solid-state processing はナノ空間の毛管力を弱め、層状フィラーを層剥離させる革新的な技術になりうる。OMLF の層剥離が成功すればポリマーナノコンポジットの応用範囲は格段に広がることが期待される。

斎藤らは PP パウダー (平均粒径約 5 μm, 融点 151°C) と (tri-n-butyl phosphonium (C 16 TBP) カチオンにて

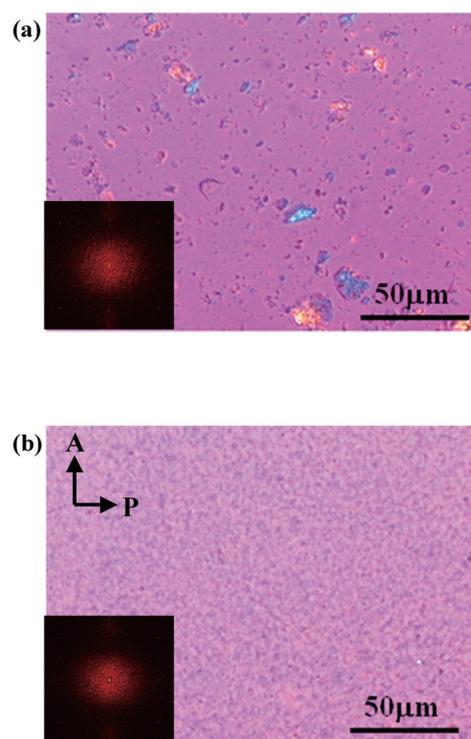


図7 偏光顕微鏡にて観察された solid-state processing 前後のモルフォロジー変化<sup>26)</sup> (a) solid-state processing 処理前, (b) solid-state processing 処理 (8 時間). 図中左下には対応するフーリエ変換パターンが示されている。

修飾された) OMLF の混合粉末 (重量比 95 : 5) を作成し、混合粉末を PP の融点よりも十分に低い 65°C に加熱したアルミナ乳鉢で 8 時間すりつぶしを行なった<sup>26)</sup>。

Solid-state processing 前後のモルフォロジーを評価するため、180°C にて偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。図 7 (a) は熔融混練によって作成されたサンプルの POM 観察結果を示している。熔融混練サンプルの POM 写真からは凝集構造がはっきりと見て取れるが、8 時間 solid-state processing を行ったサンプル (図 7 (b)) では良い分散を示しており、そのフーリエ変換 (FFT) パターンは未処理 (熔融混練) サンプルと比べて等方性を持つ弱い散乱を示す。このことは solid-state processing 中に分散しているフィラーの粒子サイズが小さくなっていることを意味している。

図 8 は POM と同じサンプルの TEM 写真とその FFT パターンを示している。図中の黒い線は層状ナノフィラーの断面である。図 8 (a) (未処理サンプル) では約 3 μm の厚さを持つ大きな凝集構造がみられる。一方、図 8 (b) においては、ナノメートルサイズの厚さをもった層が観察野全体に分布している。図 8 (c) では 3–7 nm の厚さと 50–200 nm の長さを持つ不規則で層剥離したケイ酸塩層がみられる (平均厚さ 5.8 nm, 平均長さ 67 nm)。ケイ酸塩層の剥離が観察されたことは非常に興味深い。

さらに、斎藤らは 2 軸混練機を用いた solid-state processing を行っている。50°C, 50 rpm で 5 時間の混合処理によって、ケイ酸塩層の分散モルフォロジーはアルミナ乳鉢の場合と同様な傾向を示した。

これらの結果から、solid-state processing はナノ空間中

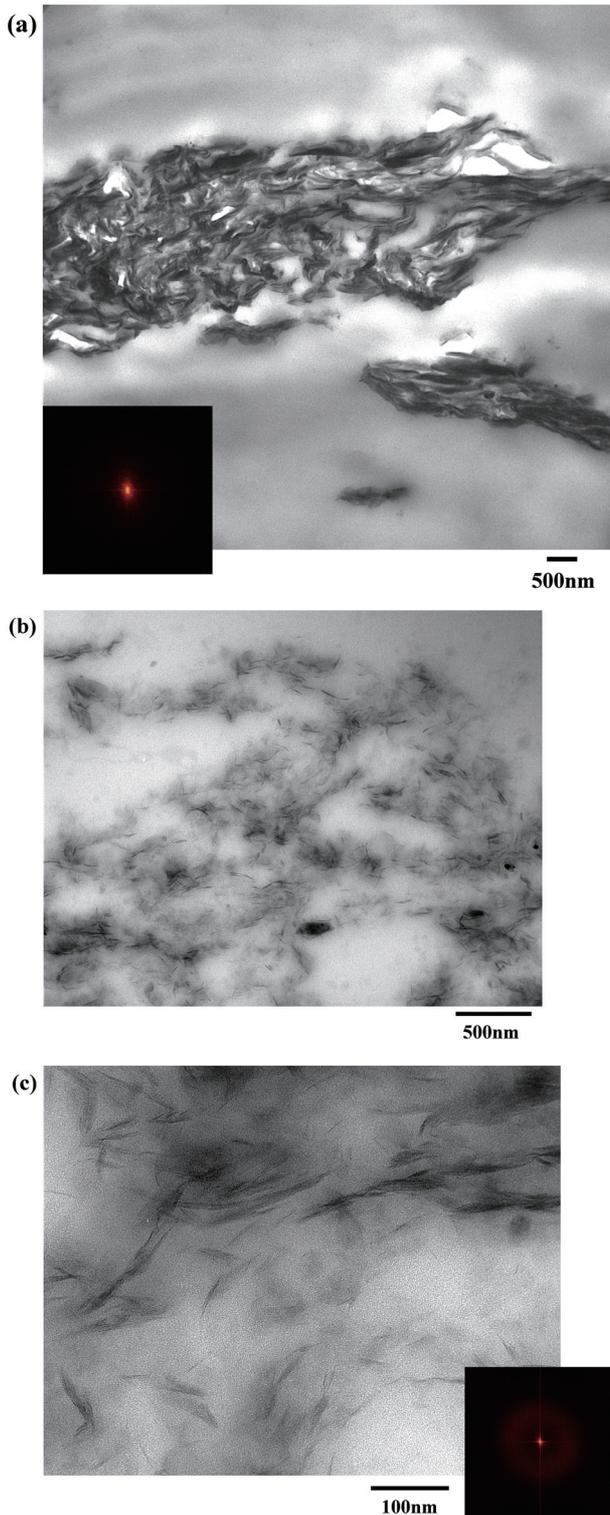


図8 透過型電子顕微鏡にて観察された solid-state processing 前後の morphology 変化<sup>26)</sup> (a) solid-state processing 処理前, (b), (c) solid-state processing 処理 (8 時間). 図中左下には対応するフーリエ変換パターンが示されている.

にはたらく毛管力 (~24 MPa) を克服し, ポリマーマトリックス中に OMLF を分散させる非常に効果的な方法であると確認された<sup>26)</sup>.

その他の solid-state processing 法としては古くから行なわれている ball milling がある. しかし, ミル中では OMLF は破壊されはするものの分散は全く改善されない.

- Bentley Cars ideally positioned to exploit RM
  - Low volume and expensive!
- Have background in custom / bespoke designs
  - Typically for interiors



Customised Dashboard

図9 選択的レーザー焼結ラピッド法にて作製されたベントレー車のダッシュボード<sup>29)</sup>.

一方 CNT では, ミル中に CNT の破壊は進行するが NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> を介在させることで, アンモニア, 二酸化炭素, 水が生成して CNT の in-situ アミノ化が可能となる chemo-mechanical 法となる. CNT の場合は少し事情が異なる様である<sup>27), 28)</sup>.

### 5. ポリマーナノコンポジット発泡体の2次加工

超臨界 CO<sub>2</sub> を利用したナノコンポジット発泡体創成は注目すべき研究分野である. 特にナノファイラーが核形成効果を発現してセル数密度を激増させることが報告されてから<sup>29)</sup>, 研究は益々活発化している. 構造材料としての用途を考えると, 3次元ナノ多孔体をより高精度に加工することが要求される. そのために近年大きく発展してきた, ラピッド製造 (Rapid Manufacturing: RM) 法を用いて, ポリマーナノコンポジット発泡体の2次加工を行い新しい構造材料の創製とその加工プロセスを構築することが検討されている. RM 法は製品の設計, 生産サイクルの短縮を目指して開発された革新的な加工方法で, 従来の射出成形では実現不可能な3次元複雑構造体を容易に創製するための技術としてこれまで発展してきた. RM 法では CAD を用いて複雑な形状の成形体を設計し, 高分子材料の微粒子 (約 50 μm) を積層して選択的レーザー焼結 (Selective Laser Sintering: SLS) にて界面を融着する. このプロセスを繰り返し (連続層化を) 行うことで成形体が得られる (図 9)<sup>30)</sup>.

### 6. まとめと展望

ナノコンポジットは機械的特性, 可燃特性やガスバリア性を改善する目的で今後も使用されていくと思われるが, クレイ化学の基本原則に基づく制約が, 電子伝導性や熱伝導性を必要とする用途や光学的用途で使用することを妨げている. 将来的な用途として, 本当の意味での多機能材料開発に焦点を当てなければならない. 筆者らはナノコンポジットの新たな局面が観られることを期待して, このクレイ化学の基本原則を基軸とした新規な材料開発に着手している<sup>31)</sup>.

### 参考文献

- 1) Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, R. E. : *J. Comp Mater.*, **40**(17)1511 (2006)

- 2) Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Mater. Res.*, **8**, 1174(1993)
- 3) Lee, H. S., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R. and Paul, D. R. : *Polymer*, **46**, 3528(2005)
- 4) Lee, H. S., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R. and Paul, DR. : *Polymer*, **46**, 11673(2005)
- 5) Zeng, QH., Yu, AB., Lu, GQ. and Paul, DR. : *J Nanosci Nanotechnol*, **5**, 1574(2005)
- 6) Morgan, A. B. : *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 206(2006)
- 7) Nanocomposites 2007, Brussels, Belgium, March 14 – 16(2007)
- 8) *Bio-inorganic hybrid Nanomaterials* (E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. M. Lvov Eds), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA(2008)
- 9) Sinha Ray, S. and Okamoto, M. : *Progress in Polym. Sci.*, **28**(11), 1539(2003)
- 10) Gardolinski, J. E. F. C. and Lagaly G. : *Clay Miner.*, **40**, 547(2005)
- 11) Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : *J. Mater. Res.*, **8**, 1174, (1993)
- 12) Katoh, Y. and kamoto, M. O : *Polymer*, **50**, 4718(2009)
- 13) Mizuno, C., Baiju, J. and Okamoto M. : *Macromole. Mater. Eng.*, in press
- 14) Yang, K. and Ozisik R, R. : *Polymer*, **47**, 2849(2006)
- 15) Bellair, R. J., Manitiu, M., Gulari, E. and Kannan, R. M. : *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **48**, 823(2010)
- 16) Lee, E. C., Mielewski, D. F. and Baird, R. J. : *Polym Eng Sci*, **44**, 1773(2004)
- 17) Zhao, L., Li, J., Guo, S. and Du, Q. : *Polymer*, **47**, 2460(2006)
- 18) Lu, K. L., Lago, R. M., Chen, Y. K., Green, M. L. H., Harris, P. J. F. and Tsang, S. C. : *Carbon*, **34**, 814(1996)
- 19) Mukhopadhyay, K., Dwivedi, C. D. and Mathur, G. N. : *Carbon*, **40**, 1373(2002)
- 20) Saito, T., Okamoto, M., Hiroi, R., Yamamoto, M. and Shiroy, T. : *Macromole. Rapid Commun.* **27**, 1472(2006)
- 21) Saito, T., Okamoto, M., Hiroi, R., Yamamoto, M. and Shiroy, T. : *Polymer*, **48**, 4143(2007)
- 22) Shao, W., Wang, Q. and Li, K. : *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 451(2005)
- 23) Shao, W., Wang, Q. and Ma, H. : *Polym. Int.*, **54**, 336(2005)
- 24) Shao, W., Wang, Q., Wang, F. and Chen, Y. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **44**, 249(2006)
- 25) Masuda, J. and Torkelson, J. M. : *Macromolecules.*, **41**, 5974(2008)
- 26) Saito, T. and Okamoto, M. : *Polymer*, **51**, 4238(2010)
- 27) Ma, P. C., Tang, B. Z. and Kim, J. K. : *Chem. Phys. Lett.*, **458**, 166(2008)
- 28) Ma, P. C., Wang, S. Q., Kim, J. K. and Tang, B. Z. : *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 749(2009)
- 29) Okamoto, M., Nam, P. H., Maiti, P., Kotaka, T., Nakayama, T., Takada, M., Ohshima, M., Usuki, A., Hasegawa, N. and Okamoto, H. : *Nano Lett.*, **1**, 503(2001)
- 30) Loughborough 大学 (英国) の Innovative Manufacturing & Construction Research Center は, 1.2 M ポンドの研究予算を計上して, 選択的レーザー焼結ラピッド製造法による高分子材料の加工に関するプロジェクトを 2007 年から推進している. 筆者らは The Royal Society の国際ジョイントプロジェクトに採択され共同研究を推進している.
- 31) Taki, A., Baiju, J., Arakawa, S. and Okamoto, M. : *European Polym. J.*, in press