

第3節 二軸押出機を用いたポリマー系ナノコンポジット

はじめに

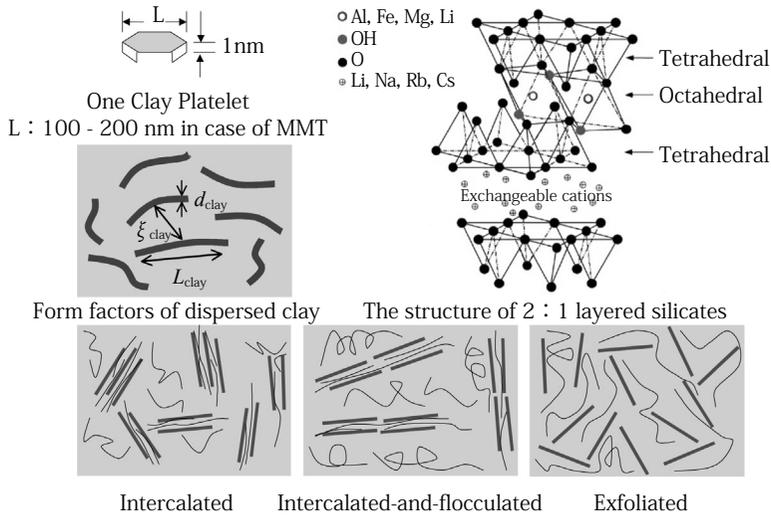
材料科学研究の究極の目標の一つに多機能材料の開発が挙げられる¹⁾。これらの材料はそれを構成する物質の特性が2つ以上同時に強化された結果、2つ以上の従来の材料を一度に代替できることが可能となる。例えば航空機の翼や胴体に使用可能な軽量かつ高剛性、そして導電性・高耐火性を兼ね備えた多機能複合材料である。世界規模で急速な発展を遂げたポリマー／クレイ系ナノ複合材料もこの多機能複合材料としてこれまでに技術発展してきた。

過去10年間に発表されたクレイ系ナノコンポジットに関する研究報告・論文は3000件以上あり、想像を絶するものがある。現在この情報を利用して普遍的な現象が起こる起源を明らかにし、今後の新技術開発に繋げるため知識の構造化が行われているところである。またポリマー／クレイ系ナノコンポジット研究の全分野と用途を扱う総説記事や解説書が既に出版されている^{2,3)}。

1. クレイ系ナノフィラー

ナノコンポジットとはナノサイズのフィラーがポリマーマトリックスに分散した系と定義できる。ナノフィラーの大きさはおよそ1nmから200nm程度が対象であるが、マトリックス中での分散構造を制御することにより1 μ mまでの大きさが範疇になる場合もある。ナノフィラーには古典的な炭酸カルシウム⁴⁾、膨潤性グラファイト^{5,6)}、シリカ微粒子⁷⁾から最新のカーボンナノチューブ^{1,8)}、かご状構造のシリカナノ粒子 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: POSS)^{1,9)}、天然ナノファイバー (イモゴライト¹⁰⁾、パリゴルスカイト¹¹⁾)、更には層状チタン酸¹²⁾等が挙げられるが、とりわけ鱗片状の層状ケイ酸塩 (クレイ、正確にはシリケート) (図1) を対象にした研究が著しい発展を見せている^{3,4)}。いわゆるポリマー／クレイナノコンポジット (Polymer-Clay Nanocomposites: PCN) である。

主な層状ケイ酸塩鉱物の分類を表1に示す。スメクタイトの層電荷は1/2単位胞あたり0.2-0.6の間にあり、モンモリロナイト (MMT) (粒子径: 100-200nm)、サポナイト (粒子径: 50-100nm) がその代表的なナノフィラーである。八面体結晶部分に負電荷が局在している場合が殆どであるが、サポナイト等四面体結晶に負電荷が発生しているものもある。四面体結晶の酸素原子間隔ならびに八面体結晶端面のOH基はナノコンポジットを設計する上で大変重要な因子である。



(a) Ordered-Intercalation 型, (b) Ordered-Flocculation 型, (c) Exfoliation 型

図1 ポリマー・クレイナノコンポジットにおけるナノ構造カテゴリー³⁾

表1 粘土鉱物（層状ケイ酸塩鉱物）の分類

層の型	群	亜群	種	四面体	八面体	層間
2 : 1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	パイロフィライト タルク ($x \sim 0$)	di.	パイロフィライト	Si_4	Al_2	—
		tri.	タルク	Si_4	Mg_3	—
	スメクタイト ($0.25 < x < 0.6$)	di.	モンモリロナイト	Si_4	$(\text{Al}_2, \text{Mg})_2$	Na, Ca, H_2O
		tri.	サポナイト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	Mg_3	Na, Ca, H_2O
	パーミキュライト ($0.25 < x < 0.9$)	di.	パーミキュライト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Al}_2, \text{Mg})_2$	K, Al, H_2O
		tri.	パーミキュライト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3$	K, Mg, H_2O
	雲母 ($x \sim 1$)	di.	白雲母	$\text{Si}_3 \cdot \text{Al}$	Al_2	K
			パラゴナイト	$\text{Si}_3 \cdot \text{Al}$	Al_2	Na
脆雲母 ($x \sim 2$)	tri.	プロゴパイト	$\text{Si}_3 \cdot \text{Al}$	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3$	K	
		黒雲母	$\text{Si}_3 \cdot \text{Al}$	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3$	K	
2 : 1 : 1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	緑泥石 (x の変化が大きい)	di.	ドンバサイト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	Al_2	$\text{Al}_2(\text{OH})_6$
		di.-tri.	ストウ石	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Al}, \text{Mg})_2$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
		tri.	クリノクロア	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
			シャモサイト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Fe}, \text{Al})_3$	$(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
1 : 1 $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	カオリン鉱物 蛇紋石 ($x \sim 0$)	di.	オカリナイト	Si_2	Al_2	—
			ハロイサイト	Si_2	Al_2	H_2O
		tri.	クリソタイル	Si_2	Mg_3	—
繊維状	セピオライト パリゴルスカイト ($x \sim 0$)	tri.	セピオライト	Si_{12}	Mg_8	$(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
			パリゴルスカイト	Si_8	Mg_8	$(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
非晶質～低結晶質			イモゴライト	SiO_3OH	$\text{Al}(\text{OH})_3$	—
			アロフェン ヒシングライト	$(1 \sim 2) \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \sim 6) \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$		

x は層間電荷を示す。

di. は 2 八面体型, tri. は 3 八面体型を示す。

Na 型 MMT の組成は $\text{Na}_{2/3}(\text{Al}_{10/3} \text{Mg}_{2/3})\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4$ で化学式量は 734 となり、667meq の Na イオンが層間に存在しているので、理論陽イオン交換容量は 91.5meq/100g となる。完全に層剥離したと仮定して得られる表面積は $800\text{m}^2/\text{g}$ なので、層 1 枚当たりに (有機) カチオンは 7000 個吸着している ($0.7\text{Na}^+/\text{nm}^2$)^{13,14)}。よって有機処理後のインターカラント (有機カチオン) 分子は 7000 本程度 1 層間 (面積で $100 \times 100\text{nm}^2$ に対応) に存在していることになる。更に端面の -OH 基についても定量化されており、1 端面当たり 500-OH 基 / 100nm^2 ($5\text{SiOH}/\text{nm}^2$) と見積もられる。つまり、層面 (親油性) と端面 (親水性) が 4 : 1 のバランスで修飾されたナノフィラーがポリマー中に分散することになる。インターカラントの選択は極めて重要であり、端面結合は重要な構造形成因子である。こうしたナノスケールでの界面因子が十分に理解・解明されたのは最近になってからのことである¹⁵⁾。

2. 技術的背景

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³⁾。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 Lagaly¹⁶⁾ は、剥離 (exfoliation) と層剥離 (delamination) の違いについて、剥離 (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、層剥離 (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 2)。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。

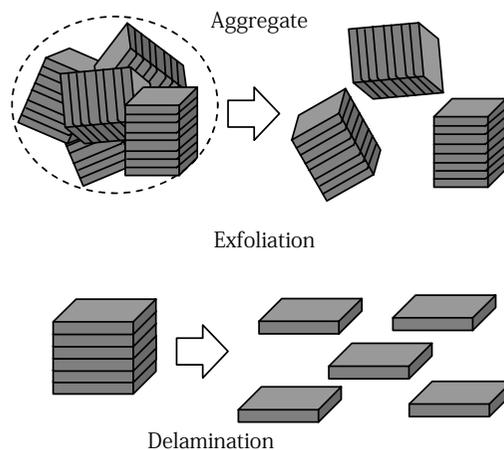


図 2 剥離 (exfoliation) と層剥離 (delamination) の違い¹⁶⁾

我々の知る限り、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ある^{17,18)}だけで、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。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。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。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CO₂を用いたものがある^{19,20)}。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CO₂を注入する実験が行われた¹⁹⁾。超臨界CO₂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CO₂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²¹⁾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²²⁾では、最大出力と周波数がそれぞれ300Wと20kHz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(100W)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。

従って、溶融混練中の超臨界CO₂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. ナノフィラーの分散状態が改良されない理由

ほとんどのナノコンポジットは二軸押出機を使った溶融混練りにて調製されている¹⁾。比較的短時間でクレイ層間に高分子鎖の挿入、閉じ込めが完了される(melt intercalation)。クレイ層間には予めマトリックス高分子と相溶性の良好な有機カチオン(インターカラント)がイオン交

換法によって挿入され、用いられている。しかし両者間の相溶性（エンタルピー）が重要な構造制御の因子ではないことが最近の研究結果から報告されている^{13,14,23)}。

更にこれまでの melt intercalation の考え方としては、鎖のもつエントロピーバランスも支配的であるとされてきた。つまり、有機処理されたクレイへの層間挿入において高分子ランダム鎖のエントロピーは失われるが（3D → 2D）、有機カチオン（インターカラント）鎖のそれが増大することで、結果として系全体のエントロピーは補償されているという考え方である²⁴⁾。しかし現実にはクレイ（MMT）粒子が高分散したナノコンポジットが調製できた場合でも、その層間隔は元の値と比較して拡幅せずにむしろ縮小した結果も報告されている（図4の Δ openingを参照）。

このような結果を矛盾することなく説明するにはクレイ層間におけるインターカラントのナノ構造を理解する必要があり、異なった層電荷密度を持った（無機合成された）他のナノフィラーが研究対象として取り上げられた^{13,14,23)}。同時にインターカラントの分子の大きさについて、その安定構造をシミュレーションして予測し、クレイ層間におけるインターカラントのX線回折、熱分析結果と比較しながら検討されている。

インターカラントで修飾された、これら異なった層電荷密度のナノフィラーはいずれも図3に描かれたような interdigitated layer 構造をとる^{13,14,23)}。

同じインターカラントで修飾されてもその層内部の構造と層間隔は大きく異なる。つまり、層電荷の値が大きいナノフィラーではインターカラントは密に充填されインターカラントの配向角度は大きくなり、結果として層間隔（≡インターカラントが占める厚み、layer opening）が広がることになる。一方層電荷密度の小さなクレイ（MMT、合成マイカ： $\text{syn-FH}(\text{Na}_{0.66}\text{Mg}_{2.6}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F})_2)$ ）では配向角度の小さな interdigitated layer 構造が優先的であることがわかり、これらの構造と挿入されているインターカラントの結晶化度（ ΔH ）との間には強い相関があることも見出されている²³⁾。

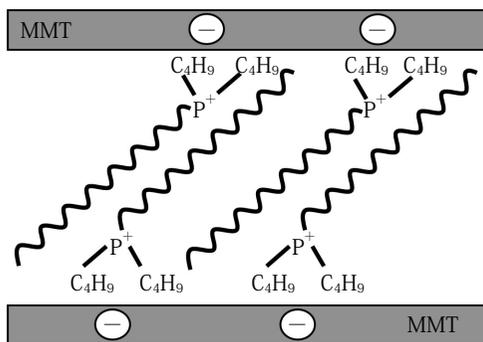
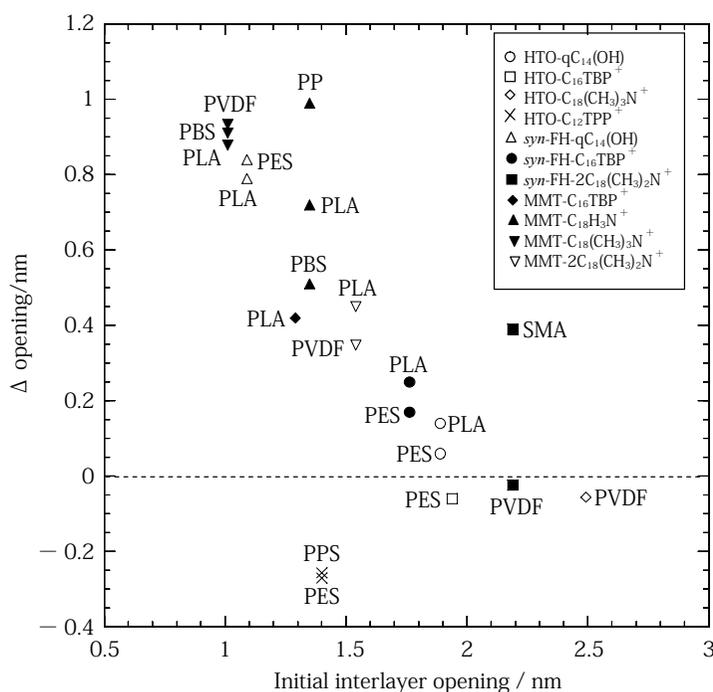


図3 ナノフィラーが形成する interdigitated layer 構造¹⁴⁾

高分子鎖の挿入はインターカレント分子との相溶性とインターカレント分子間に存在している空隙が原因で発現するナノフィラーの毛管作用から起こると考えられている。最新の研究結果によると前者よりも後者のほうが melt intercalation には支配的に作用していると推察される²³⁾。そして interlayer opening が小さいもの程、高分子鎖の挿入は起こりやすく、結果としてクレイ粒子が高分散したナノコンポジットを調製することができるのである^{14,23)}。interlayer opening (つまり配向角度) が大きいと高分子鎖はインターカレントによる立体障害を受けて melt intercalation しにくい状況が起こるものと考えられる。ここで無理にでも高分子鎖が挿入される場合は配向角度が大きく変化する、結果として層間隔の縮小が起こることになる。またたとえ拡幅してもその変化量 (Δ opening) は挿入されているはずの高分子鎖の分子サイズ (ポリ乳酸: PLA の場合は $0.76 \times 0.58 \text{nm}^2$) と比較して小さくなる (図4)。ほとんどの研究者はこの事情を理解することなく “melt intercalation が進行した” と論文では報告している¹⁾。ナノフィラーの層電荷密度とインターカレントの分子サイズはナノコンポジットを調製する上で最も重要なナノ構造制御因子である。初期の層間隔 (initial interlayer opening) が小さいほど melt



PBS : poly (butylene succinate), PVDF : poly (vinylidene fluoride), PP : polypropylene, PLA : poly (L-lactide), PES : sulfonated poly (ethylene terephthalate) copolymer, SMA : poly [styrene-co-(maleic anhydride)], PPS : poly (*p*-phenylenesulfide)

各種インターカレント (*N*-(cocoalkyl)-*N*, *N*-[bis(2-hydroxyethyl)]-*N*-methyl ammonium($\text{qC}_{14}(\text{OH})$), octadecylammonium ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}^+$), octadecyl tri-methylammonium ($\text{C}_{18}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), dioctadecyldimethylammonium ($2\text{C}_{18}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$), and *n*-octyl *tri*-phenyl phosphonium cations ($\text{C}_{12}\text{TPP}^+$) で修飾されているナノフィラー (HTO, *syn*-FH そして MMT) が用いられている。

図4 様々なポリマーを melt intercalation させた結果²⁶⁾

intercalation 後の変化量が大きいことは、ナノフィラーの毛管作用が intercalation の原因であることの証拠である。

さらに注目すべきは挿入後の層間隔（≡インターカレントと高分子鎖が占める厚み，final interlayer opening）である。異なる層電荷密度のナノフィラーを異なる分子サイズをもつインターカレントで修飾し，異なった高分子（7種類）を melt intercalation させた結果，得られた final interlayer opening は系によらず，およそ 2nm の値に落ち着いている（その結果を図5に示してある）。この理由はおそらく層間に働く力，つまり負の圧力であると考えられる。2つの壁の間に働く界面自由エネルギーを考慮して，この圧力を見積もった結果，およそ -24MPa（圧力損失）となり大気圧（～0.1MPa）の20倍以上大きいことがわかった。この力によって高分子鎖の melt intercalation は制限されていると推察される^{13,14,23}。また melt intercalation 法では高分子が溶融しているためにずり応力は最大でも 0.1 MPa 程度^{14,23}（PLAの場合，混練温 200℃）となり，せん断力でナノフィラーの層を剥離させるにはかなり工夫が必要である。よって melt intercalation 法では層間挿入型ナノコンポジットは創れても，層剥離型のナノコンポジットを創ることは容易でない理由がここにある。従来の melt intercalation 法ではない，固相状態を利用した全く新しい手法でナノフィラーを高度に分散させる技術が最近になって報告された^{25,26}。

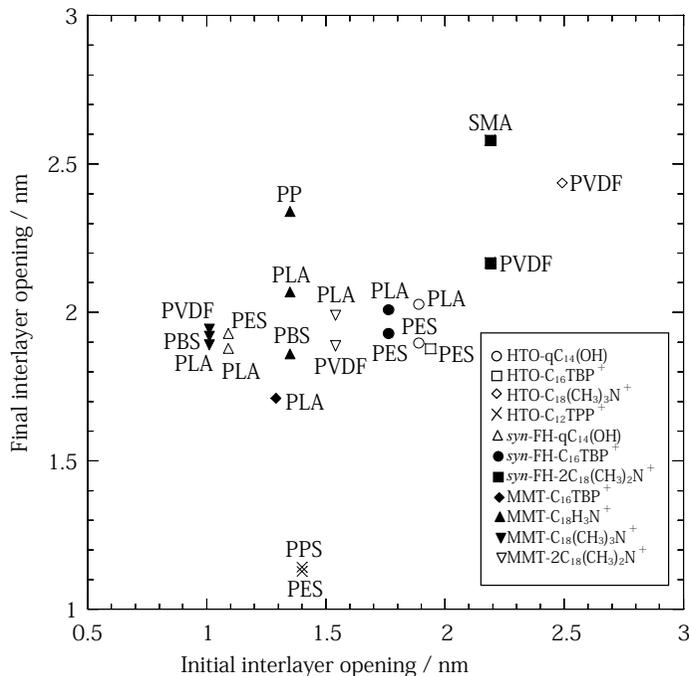


図5 様々なポリマーを melt intercalation させた場合における挿入後の層間隔²⁶⁾

5. 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^{25,26)}。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℃または室温で 7～33MPa 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 40～80nm 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²⁷⁻²⁹⁾ 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，ポリプロピレン (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³⁰⁾ 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。

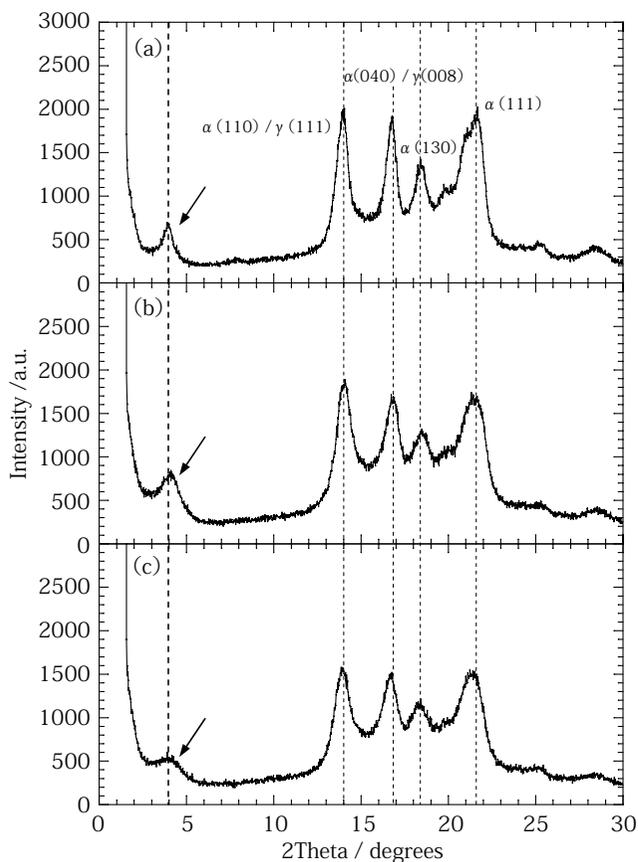
6. 固相加工法 (solid-state processing) による PP 系 PCN の創製³¹⁾

6.1 広角 X 線回折プロファイルの経時変化

PP パウダー (平均粒径約 5 μm，融点 151℃) と (tri-n-butyl phosphonium (C₁₆TBP) カチオンにて修飾された) 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℃に加熱したアルミナ乳鉢で 8 時間すりつぶされた。図 6 は広角 X 線回折 (WAXD) プロファイルの経時変化である。

C₁₆TBP によって有機修飾を行った MMT (MMT-C₁₆TBP) の (001) 面の平均層間距離 (d(001)) は WAXD プロファイルから 2.26nm と求められた (回折角 $2\theta = 3.90^\circ$)。2 時間 solid-state

processingを行った後、ブロードになったピークは $2\theta = 4.00^\circ$ のあたりで観察された(図6 (c))。引き続き行われた3～8時間の処理において、(001)面のピークは非常にブロードになったが、PP結晶の monoclinic (α 晶) / triclinic (γ 晶) 単位格子の回折は変化しない。



(a) solid-state processing 処理前, (b) solid-state processing 処理 (1 時間),
(c) solid-state processing 処理 (2 時間)

図6 アルミナ乳鉢で8時間すりつぶされた、PP粉末/OMLFの混合粉末(重量比95:5) 広角X線回折プロファイルの経時変化³¹⁾

図7は $d_{(001)}$ のsolid-state processing処理時間と強度の変化を示したものである。処理時間が増えるにつれて $d_{(001)}$ の強度はピーク位置の低角側(層間が縮む方向)へのシフトを伴いながら徐々に減少した。処理時間が4時間を超えると、MMT-C₁₆TBP層間距離はinterdigitated layer構造(図3)が変化したことによるとと思われる一定値(約2.05nm)に到達している。この構造は異なる配向角度を取ることで加工中に層間距離を減少させたと考えられる。

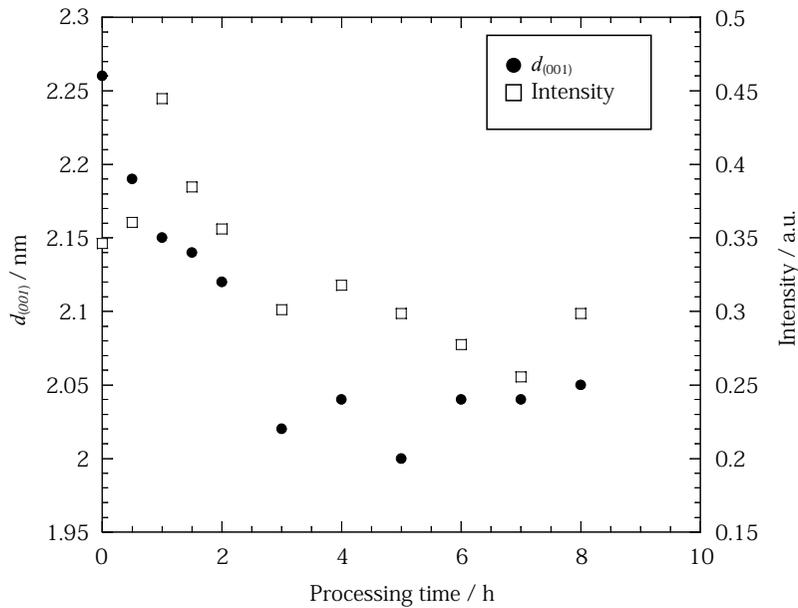
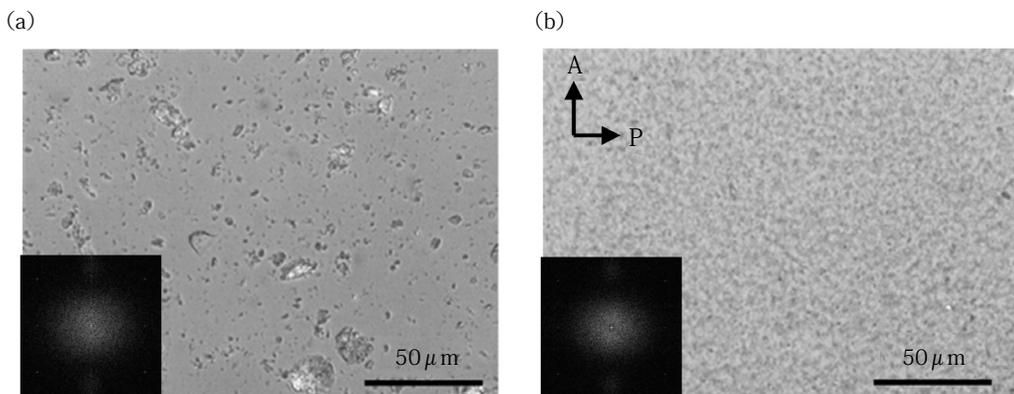


図7 Solid-state processing 処理時間と広角 X 線回折強度の変化³¹⁾

6.2 モルフォロジー変化

Solid-state processing 前後のモルフォロジーを評価するため、180℃にて偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。図 8 (a) は溶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。

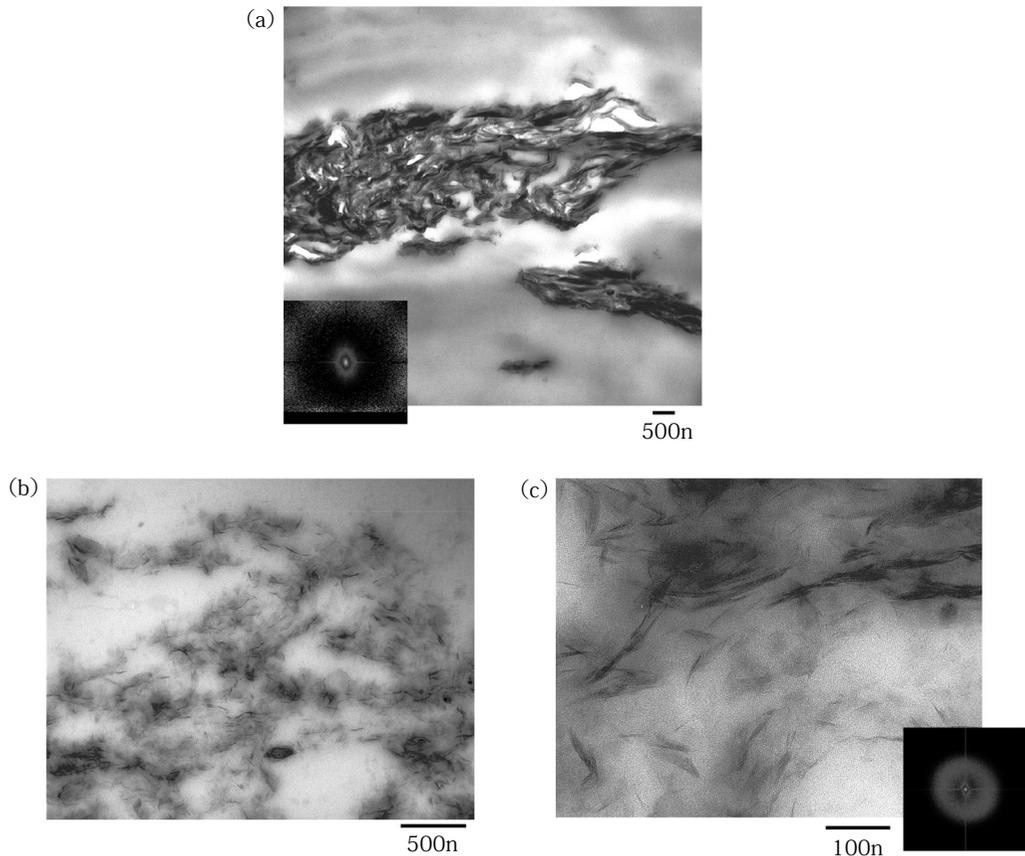
溶融混練サンプルの POM 写真からは凝集構造がはっきりと見て取れるが、8 時間 solid-state processing を行ったサンプル(図 8 (b))では良い分散を示しており、そのフーリエ変換(FFT)パターンは未処理 (溶融混練) サンプルと比べて等方性を持つ弱い散乱を示す。このことは solid-state processing 中に分散しているフィラーの粒子サイズが小さくなっていることを意味している。



(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。

図 8 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³¹⁾

図9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9(a)(未処理サンプル)では約 $3\mu\text{m}$ の厚さを持つ大きな凝集構造がみられる。一方、図9(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9(c)では $3\sim 7\text{nm}$ の厚さと $50\sim 200\text{nm}$ 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 5.8nm 、平均長さ 67nm)。ケイ酸塩層の剥離が観察されたことは非常に興味深い(表2)。



(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。

図9 透過型電子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³¹⁾

表2 フィラーの分散状態を表す形態因子

Parameters	TEM image	FFT with DB theory
L_{MMT}/nm	67 ± 6	---
t_{MMT}/nm	5.8 ± 0.5	3.7
$\xi_{\text{MMT}}/\text{nm}$	45 ± 2	157

図 10 は図 9 (c) の FFT 解析から得られた 1 次元散乱パターンを示している。ここで、散乱強度 $I(q)$ は散乱ベクトル (q) の関数として示している。図から $q = 0.02\text{nm}^{-1}$ あたりに広い肩が、 q が $0.04 \sim 0.09\text{nm}^{-1}$ の範囲に小さな残留ピークが見て取れる。その幅の広さは分散した OMLF 粒子がかなり不規則になっていることによる。 $0.02 \sim 0.1\text{nm}^{-1}$ の範囲での q の強度減衰は $I(q) = q^{-1}$ の形での減衰によると考えられ、その結果として求められた分散粒子のフォームファクターは、ランダムに配向した棒状、という結果であった。確かに、TEM イメージ中には棒状で分散した OMLF 粒子が含まれている (図 9 (c))。

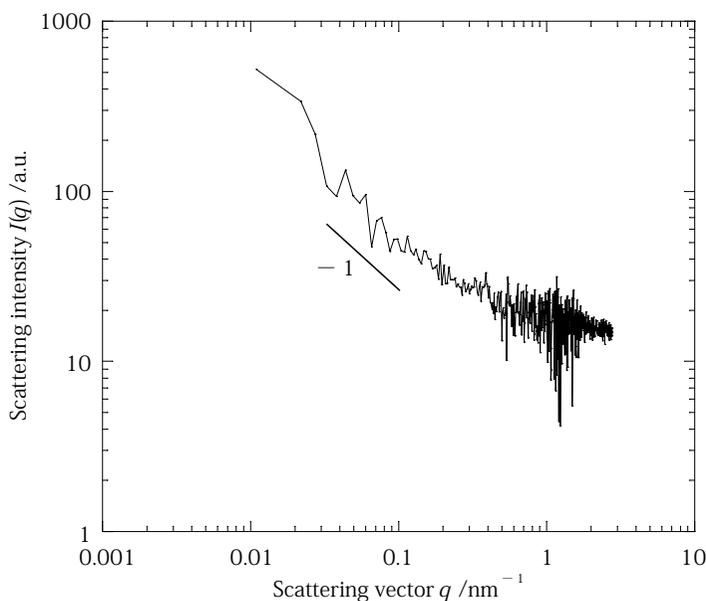


図 10 図 9 (c) のフーリエ変換解析から得られた 1 次元散乱パターン³¹⁾

TEM イメージと FFT 解析から得られたフォームファクターと Debye-Bueche 理論を組み合わせ、粒子長 (L_{MMT}) と厚さ (t_{MMT}) の平均値、さらに粒子間の相関長 (ξ_{MMT}) が評価された (表 2)。

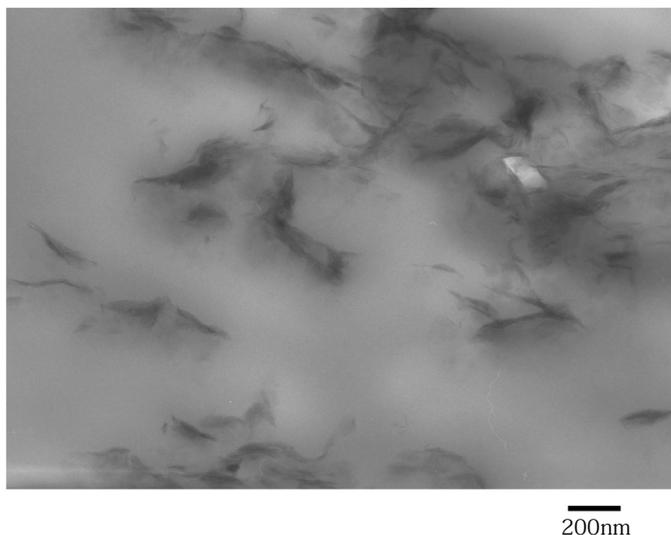
Solid-state processing なしに加熱によって作成されたサンプルにおいて TEM イメージ (図 9 (a)) から求めた L_{MMT} と t_{MMT} はそれぞれ $6 \sim 10 \mu\text{m}$ と $1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。一方、solid-state processing によって作成された PP/OMLF は MMT-C₁₆TBP の $d_{(001)}$ のほぼ 2 倍の厚さ ($t_{\text{MMT}} = 5.8 \pm 0.5\text{nm}$) をもち、 L_{MMT} ($67 \pm 6\text{nm}$) の値も小さかった。solid-state processing を行った PP/OMLF の ξ_{MMT} 値 ($45 \pm 2\text{nm}$) は、ケイ酸塩層がより均一に分散したためだと考えられる。TEM 写真から求めた ξ_{MMT} の絶対値は Debye-Bueche プロットから得られたものよりも遥かに小さいが、この理由は今のところ明らかでない。しかしながら、 t_{MMT} の値は Debye-Bueche プロットから得られたものと同様である。solid-state processing 後、MMT-C₁₆TBP は 2 層程度までになってよく分散している。この結果はケイ酸塩層の剥離という点で非常に興味深い。これは

ナノ空間中の有機イオンの融点が -23.5°C と低いため、処理温度においてナノ空間中の有機イオンは潤滑材として作用し、観察されたような層剥離が 65°C で得られたと考えられる。

6.3 2軸混練機による固相加工

さらに、齋藤らはアルミナ乳鉢の代わりに2軸混練機を用いた solid-state processing を行っている。 50°C 、 50rpm 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(図11)。TEM 写真から求めた L_{MMT} と t_{MMT} は、それぞれ $372 \pm 38\text{nm}$ と $33.2 \pm 3.8\text{nm}$ であった。

これらの結果から、solid-state processing はナノ空間中にはたらく毛管力 ($\sim 24\text{MPa}$) 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できる。



PP パウダー /OMLF の混合粉末 (重量比 95 : 5)

図 11 2軸混練機を用いた solid-state processing 後の透過型電子顕微鏡像³¹⁾

まとめ

Solid-state processing によって層状フィラーのナノ構造を制御する斬新で合理的な方法を解説した。この手法によってケイ酸塩層の剥離と分散をもたらすことができ、ナノフィラーの構造が有するナノ空間中に発現する毛管力に打ち勝って PCN を創製することが可能となる。

文 献

- 1) F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, *J. Comp Mater.*, 40, 1511 (2006)
- 2) L. A. Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Ltd., Shawbury, London, (2004)
- 3) S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Progress in Polym. Sci.*, 28, 1539 (2003)
- 4) M. Q. Zhang, M. Z. Rong, K. Friedrich, In : *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*. H. S. Nalwa Ed., American Science Publishers, California, (2003)
- 5) A. Celzard, E. McRae, J. F. Mareche, G. Furdin, M. Dufort, M. Deleuze, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 715 (1996)
- 6) H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, 22, 3441 (2010)
- 7) M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, K. Friedrich, *Polymer*, 42, 3301 (2001)
- 8) S. Subramoney, *Adv. Mater.*, 10, 1157 (1998)
- 9) L. Zheng, R. J. Farris, E. B. Coughlin, *Macromolecules*, 34, 8034 (2001)
- 10) K. Yamamoto, H. Otsuka, S. Wada, D. Sohn, A. Takahara, *Soft Matter*, 1, 372 (2005)
- 11) G. Qipeng , X. Liang, H. Jinyu, C. Tianlu, W. Kuiren, *Eur. Polym. J.*, 26, 355 (1990)
- 12) R. Hiroi, S. Sinha Ray, M Okamoto, T. Shiroy, *Macromol. Rapid. Commun*, 25, 1359 (2004)
- 13) O. Yoshida, M. Okamoto, *J. Polym. Eng.*, 26 ; 919 (2006)
- 14) O. Yoshida, M. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, 27 ; 751 (2006)
- 15) M. Okamoto, In : *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2071 (2007)
- 16) J. E. F. C. Gardolinski, G. Lagaly G, *Clay Miner.*, 40, 547 (2005)
- 17) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8, 1174, (1993)
- 18) Y. Katoh, M. Okamoto, *Polymer*, 50, 4718 (2009)
- 19) K. Yang, R. Ozisik R, *Polymer*, 47, 2849 (2006)
- 20) R. J. Bellair, M. Manitiu, E. Gulari, R. M. Kannan, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 48, 823 (2010)
- 21) E. C. Lee, D. F. Mielewski, R. J. Baird, *Polym Eng Sci*, 44, 1773 (2004)
- 22) L. Zhao, J. Li, S. Guo, Q. Du, *Polymer*, 47, 2460 (2006)
- 23) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto, T. Shiroy, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1367

(2006)

- 24) R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 30, 7990 (1997)
- 25) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto, T. Shiroy, *Macromole. Rapid Commun.* 27, 1472 (2006)
- 26) T. Saito, M. Okamoto, R. Hiroi, M. Yamamoto, T. Shiroy, *Polymer*, 48, 4143 (2007)
- 27) W. Shao, Q. Wang, K. Li, *Polym. Eng. Sci.*, 45, 451 (2005)
- 28) W. Shao, Q. Wang, H. Ma, *Polym. Int.*, 54, 336 (2005)
- 29) W. Shao, Q. Wang, F. Wang, Y. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 44, 249 (2006)
- 30) J. Masuda, J. M. Torkelson, 41, 5974 (2008)
- 31) T. Saito, M. Okamoto, *Polymer*, 51, 4238 (2010)