

特集 次世代自動車向けプラスチック材料の展望

解説

自動車へのナノコンポジット材料の適用

豊田工業大学 岡本 正巳*


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あげられる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3,000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つな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すでに出版されている^{2),3)}。

ナノコンポジットの種類とナノフィラー

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1~200nm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⁾)、さらには層状チタン酸¹²⁾などがあげられるが、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)()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単位胞当たり0.2~0.6の間にあり、モンモリロナイト(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ほとんどであるが、サポナイトなど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うえで大変重要な因子である。

Na型モンモリロナイトの組成は $\text{Na}_{2/3}(\text{Al}_{10/3}\text{Mg}_{2/3})\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_4$ で化学式量は734となり、667meqの

*おかもと まさみ: 大学院工学研究科研究 教授、トリノ工科大学客員教授
〒468-8511 名古屋市長久方2-12-1
☎052-809-1861

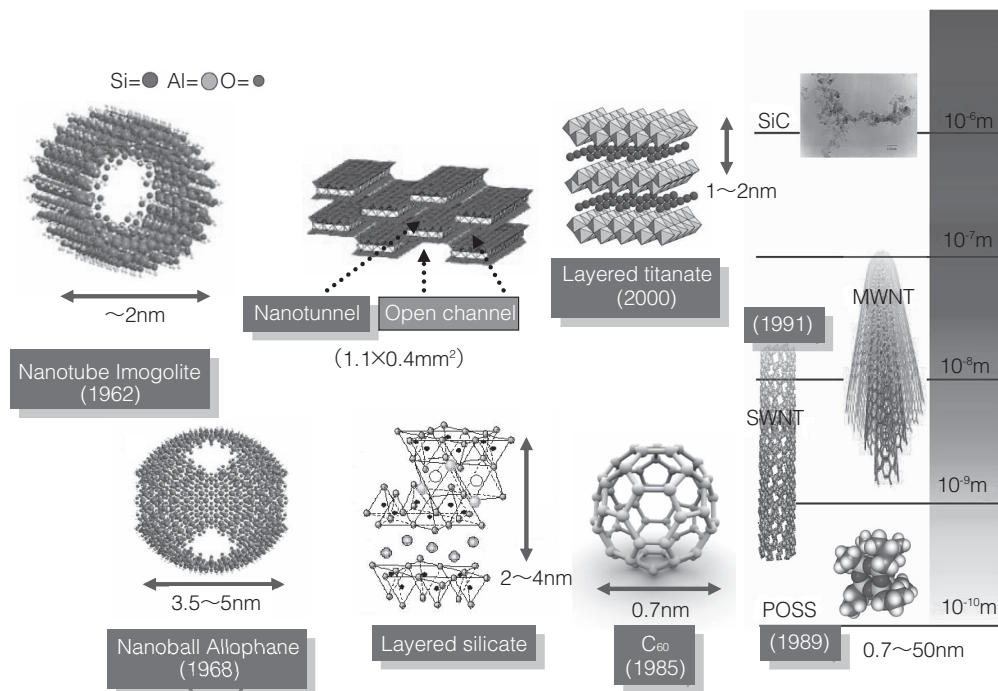


図1 ポリマー系ナノコンポジットに使われる主なナノフィラー

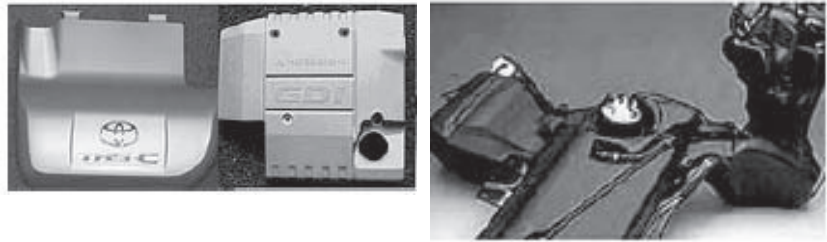
表1 粘土鉱物(層状ケイ酸塩鉱物)の分類

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	$(\text{Al}_2, \text{Mg})_2$	$\text{Na}, \text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$
		tri.	サボナイト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	Mg_3	$\text{Na}, \text{Ca}, \text{H}_2\text{O}$
	パーミキュライト ($0.25 < x < 0.9$)	di.	パーミキュライト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Al}, \text{Mg})_2$	$\text{K}, \text{Al}, \text{H}_2\text{O}$
		tri.	パーミキュライト	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3$	$\text{K}, \text{Mg}, \text{H}_2\text{O}$
	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.	プロゴバイト	$\text{Si}_3 \cdot \text{Al}$	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3$	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.	スドウ石	$(\text{Si}, \text{Al})_4$	$(\text{Al}, \text{Mg})_2$	$(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$
		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.	カオリナイト	Si_2	Al_2	-
			ハロイサイト	Si_2	Al_2	H_2O
		tri.	クリンタイル	Si_2	Mg_3	-
繊維状	セピオライト パルゴルスカイト ($x \sim 0$)	tri.	セピオライト	Si_{12}	Mg_9	$(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
			パルゴルスカイト	Si_8	Mg_9	$(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
非晶質~低結晶質			イモゴライト	SiO_2OH	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-
			アロフェン ヒシングライト	$(1 \sim 2) \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5 \sim 6) \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$		

注)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。

特集 次世代自動車向けプラスチック材料の展望

図2 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)



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

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800m²/gなので、層1枚当たりに(有機)カチオンは7,000個吸着している(0.7Na⁺/nm²)^{13),14)}。よって有機処理後のインターカレント(有機カチオン)分子は7,000本程度1層間(面積で100×100nm²に対応)に存在していることになる。さらに端面の-OH基についても定量化されており、1端面当たり500-OH基/100nm²(5SiOH/nm²)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。インターカレ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⁾。

用途分野

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¹⁶⁾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、材料の熱変形温度が改善されることから、エンジンブ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2)。

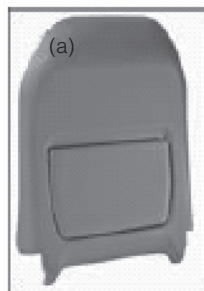
さらに、General Motors社も自動車用PP/クレイナノコンポジットを発表し、高耐衝撃性と低線膨張係数を合わせ持つ材料開発に成功し、Hummer H2 SUT車や、Acura TL車に搭載した^{17),18)}(図3、図4)。これらナノコンポジットを使用することで軽量化が実現できて、結果年間の自動車生産におけるCO₂排出が50億kg削減できると予想されている¹⁹⁾。

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²⁰⁾。このことから、Kabelwerk Eupen AG社やSud-Chemie社らは電線被覆材料(図5)を開発



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

図3 TPOナノコンポジットの応用例
(General Motors社M. Verbrugge氏提供)

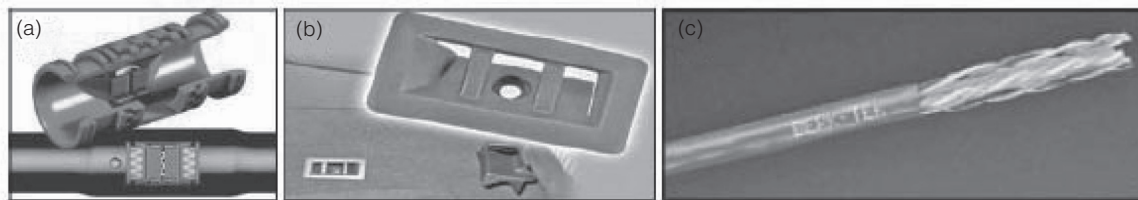


(a) Noble Polymers' Forte polypropylene/clay nanocomposite seat backs for 2004 Acura TL



(b) GM's 2004 Chevrolet Impala

図4 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



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

(b) 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.

(c) 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5 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

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5)²¹⁾。

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。すで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、さらなる高性能化を目指した研究が行われている²²⁾。

Open pore構造の構築

超臨界炭酸ガスを利用したポリマーの発泡成形は最近注目されている成形法の一つである。

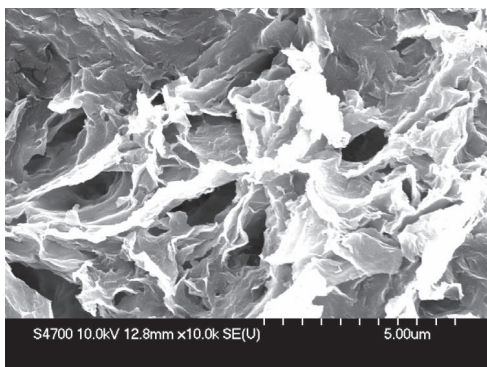


図6 240時間分解後に得られたopen pore構造²⁶⁾

発泡成形においてセルの合体が起こる成長過程を制御することで、マイクロセルからナノセルまで創成できることが明らかになっている。さらに、ナノセル構造体を用いた新規な3次元ナノ多孔体の創成も試みられている。独立したナノセル構造をオープン構造に変化させることで、再生医療の足場やドラッグデリバリーを目指した用途展開が期待される^{23)、24)}。

オープン構造(open pore)の構築には穏やかな条件下で酵素を使った加水分解反応が利用されている^{25)、26)}。図6はPLAの分解酵素であるProteinase-Kを用いて、37℃にて分解実験を行った結果である。大きな比表面積を有するPLAナノセル構造体(3.6×10⁵mm²)はバルク(320mm²)に比較して同じ結晶化度で約5倍分解速度が大きいことが分かる。Poreの分布曲線を見ると240時間分解後に得られた構造は球晶構造の骨組みを残しつつ、新たに10~100μmのopen poreが形成されている。ナノセル構造と酵素分解時間を制御することで、さまざまなporeサイズを持つ3次元ナノ多孔体を創成することが可能となる。

しかし構造材料としての用途を考えると、得られた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、ナノセル構造体の2次加工を行い新

特集 次世代自動車向けプラスチック材料の展望

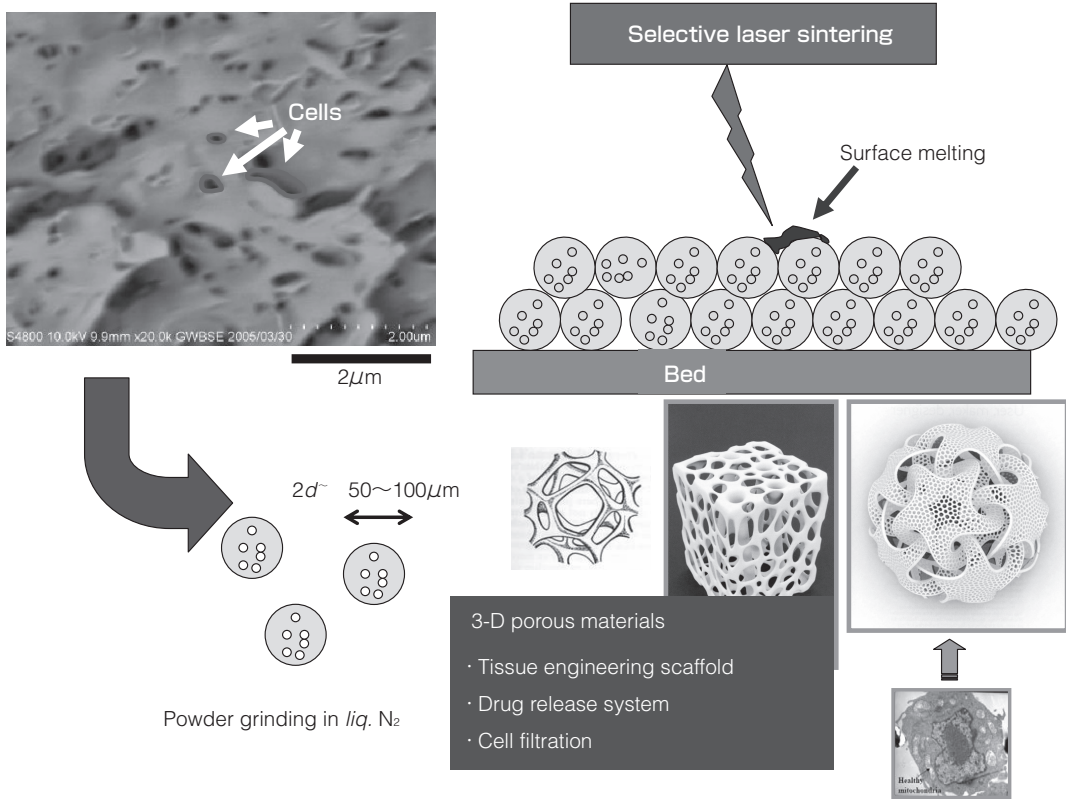


図7 選択的レーザー焼結ラピッド法を用いたナノセル構造体の2次加工²⁷⁾

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達してきた。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50µm)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

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

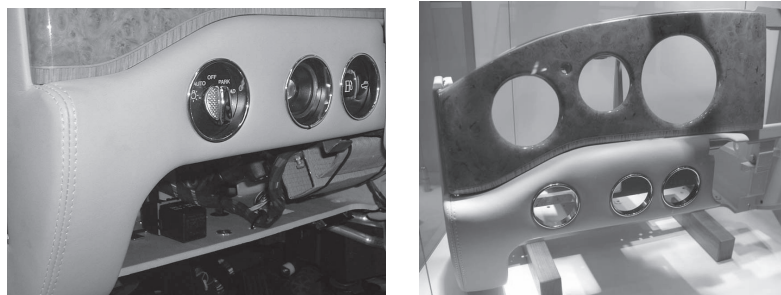


図8 選択的レーザー焼結ラピッド法にて作製されたベントレー車のダッシュボード²⁷⁾

Customised Dashboard

繰り返し(連続層化を)行うことで成形体が得られる(図7、図8)。PLAは生体適合性が極めて高い高分子材料の一つであることから、細胞分離膜までを視野に入れた新しい材料展開が期待できる可能性は十分にある²⁷⁾。

今後の展望

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のを妨げている。この開発の方向に従ってほかのナノ充填剤(量子ドット)と組み合わせる可能性が考えられる。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。

国際的な動きとしては、2006年11月に韓国・ソウルで開催されたVersailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS)²⁸⁾運営委員会でポリマー系クレイナノコンポジットに関する新規 Technical Working Areas (TWA)が提案され、2007年11月にTWA-33としてVAMASから正式に承認された。この国際プロジェクト(2007~2014年)に、大きな期待が寄せられるとともに、ナノコンポジットの新たな局面が見られることを期待したい。

参考文献

- 1) F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. E. Gorga, "Review article: Polymer Matrix Nanocomposites, Processing manufacturing and application: An Overview" *J. Comp Mater.*, 40 (17), 1511-1576 (2006)
- 2) L.A. Utracki, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Rapra Technology Ltd., Shawbury, London (2004)
- 3) S. Sinha Ray, M. Okamoto, "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Progress in Polym. Sci.*, 28 (11), 1539-1641 (2003)
- 4) M. Q. Zhang, M. Z. Rong and 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 and M. Deleuze, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 715 (1996)
- 6) H. Kim, Y. Miura and C.W. Macosko, *Chem. Mater.*, 22, 3441 (2010)
- 7) M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter and K. Friedrich, *Polymer*, 42, 3301 (2001)
- 8) S. Subramoney, *Adv. Mater.*, 10, 1157 (1998)
- 9) L. Zheng, R. J. Farris and E. B. Coughlin, *Macromolecules*, 34, 8034 (2001)
- 10) K. Yamamoto, H. Otsuka, S. Wada, D. Sohn and A. Takahara, *Soft Matter.*, 1, 372 (2005)
- 11) G. Qipeng, X. Liang, H. Jinyu, C. Tianlu and W. Kuiren, *Eur. Polym. J.*, 26, 355 (1990)
- 12) R. Hiroi, S. Sinha Ray, M. Okamoto and T. Shiroi, *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, "Polymer/Layered Filler Nanocomposites: An overview from science to technology" in *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.2071-2134 (2007)
- 16) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8, 1174 (1993)
- 17) H. S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers and D. R. Paul, *Polymer*, 46, 3528 (2005)
- 18) H. S. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers and D.R. Paul, *Polymer*, 46, 11673 (2005)
- 19) QH. Zeng, AB. Yu, GQ. Lu and D.R. Paul, *J Nanosci Nanotechnol.*, 5, 1574 (2005)
- 20) A. B. Morgan, *Polym. Adv. Technol.*, 17, 206 (2006)
- 21) *Nanocomposites 2007*, Brussels, Belgium, March 14-16 (2007)
- 22) *Bio-inorganic hybrid Nanomaterials*, E.Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y.M. Lvov Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008)
- 23) A. G. A. Coombes, M. C. Meikle, *Clin. Mater.*, 17, 35 (1994)
- 24) S. M. Hoedle, M. S. Watson, M. J. Whitaker, V. K. Popov, M. C. Davies, F. S. Mandel, J. D. Wang and K. M. Shakesheff, *Chem. Commun.*, 109 (2001)
- 25) M. Bitou, M. Okamoto, *Int. Polym. Process.*, 22, 446 (2007)
- 26) M. Bitou, M. Okamoto, *Polym. Degrad. Stab.*, 93, 1081 (2008)
- 27) Loughborough大学(英国)のInnovative Manufacturing & Construction Research Centerは、1.2M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
- 28) <http://www.vamas.org/>: VAMASは材料や測定方法などに関する世界標準を提案し決定する国際組織であり、これまでのG7(サミット構成国)に加え、韓国、中国、オーストラリアなどの参加希望国があり、VAMASの組織・体制が拡大されつつある。日本では(独)物質・材料研究機構(NIMS)が標準化関係を担当しておりこの活動に参加、筆者はとりまとめ(world coordinator)を行っている