
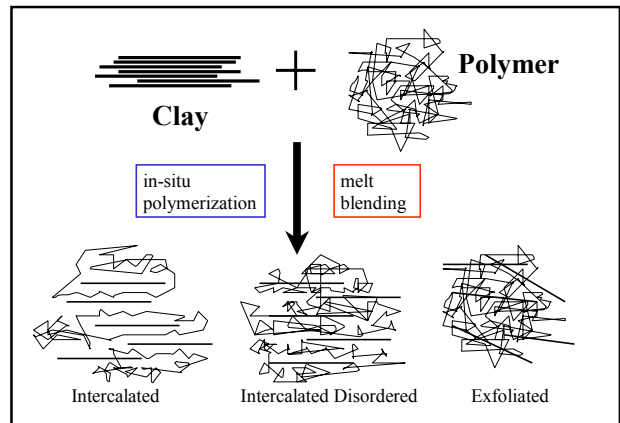


ナイロン6/モンモリロナイト 粘土複合材料 のモルフォロジー解析

浅野 敦志
 (防衛大・応化)

21th BRUKER BIOSPIN NMRユーザーズ・ミーティング 2004年10月5-6日



Nylon6

α

γ

S. Dasgupta et al., JACS, 118, 12291-12301 (1996)

α-crystal

- 熱的安定性が良い。(結晶相の T_m が高い。)
- 通常の結晶相。
- 主鎖が伸びている構造。(主鎖は逆平行)

γ-crystal

- 熱的安定性が悪い。(結晶相の T_m が低い。)
- 粘土が存在すると優性。
- 核生成温度が高い。
- 主鎖は平行に並ぶ。

Crystal Structure of Clay (Montmorillonite)

● : Al, Fe, Mg
 ● : OH
 ○ : Si (partially Al)
 ○ : O

天然に産出されるモンモリロナイト中のAlやMg位置には、数%ほど Fe^{3+} イオンが置換して混入している。

Fe^{3+} はスピン5/2で常磁性である。

用いたナノコンポジット [nominally 95wt% nylon6 / 5wt% clay]

Clayの種類	有機改質材 (OM)	ブレンド	溶液内重合
Montmorillonite (mmt) [常磁性]	1	B-M1-a, B-M1-b, B-M1-c	3
Laponite (lapo) [反磁性]	2	B-M2, B-L2	IS-M3

作成状態: アニリング (214°C/16h)

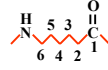
作成状態 (急速冷却) / 低速冷却 (1°C/min)

- トピックス:**
- 1) ナイロン6の結晶相へのクレーの影響 (^{13}C スペクトル)
 - 2) ナイロン6の結晶相と非晶相のドメインサイズ ($T_{1\rho 2}$)
 - 3) クレー層間のα結晶とγ結晶のモルフォロジー ($T_{1\rho}$ の解析)

1)

ナイロン6の結晶相へのクレイの影響

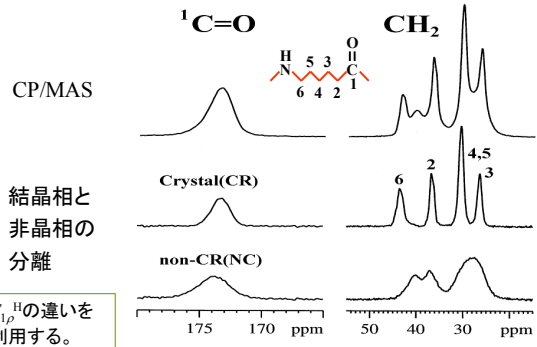
(¹³Cスペクトル)



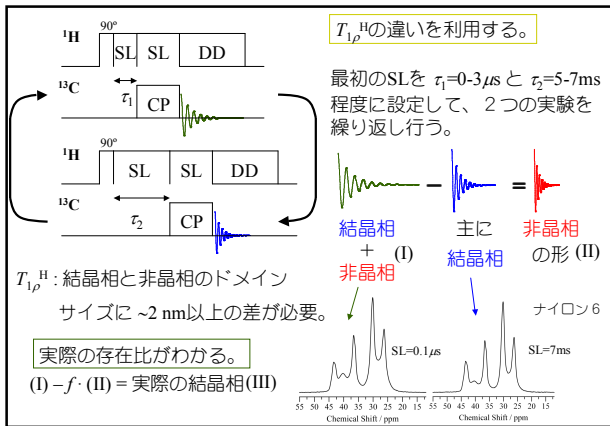
- αとγ結晶相の比率
- 結晶相と非晶相の比率

ナイロン6

75MHz ¹³C CPMAS NMR スペクトル

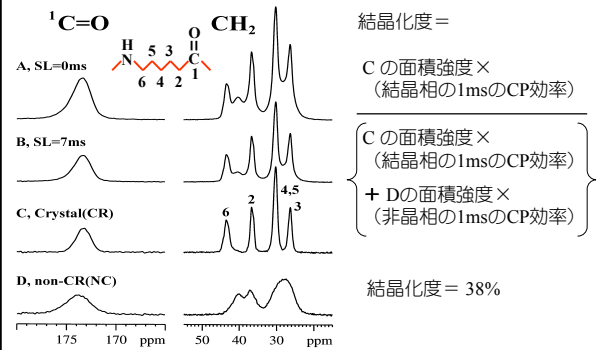


$T_{1\rho}^H$ の違いを利用する。

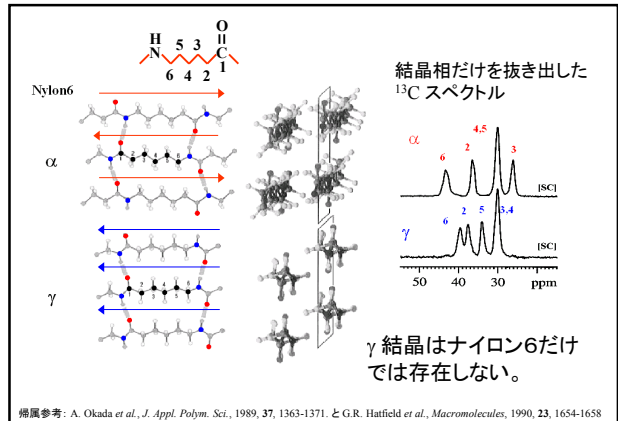
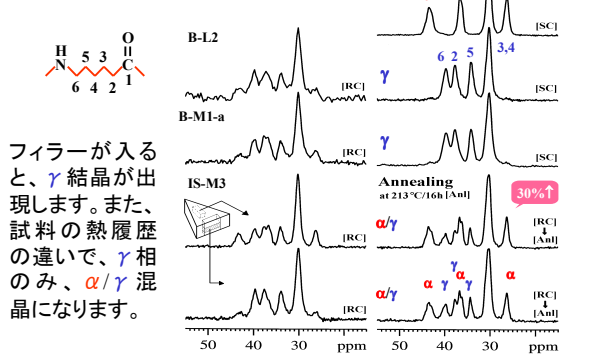


ナイロン6

75MHz ¹³C CPMAS NMR スペクトル (CP=1ms)



ナノコンポジットの結晶性



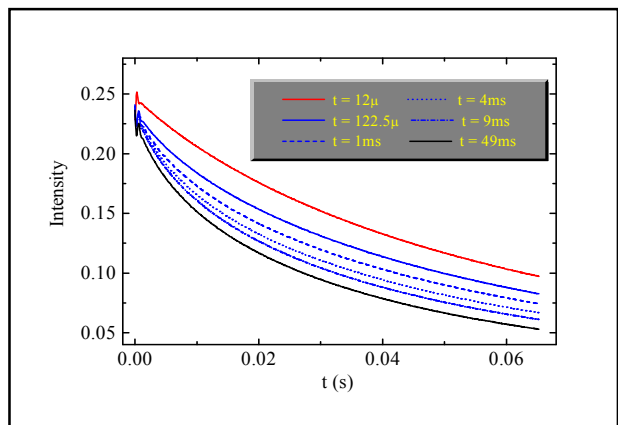
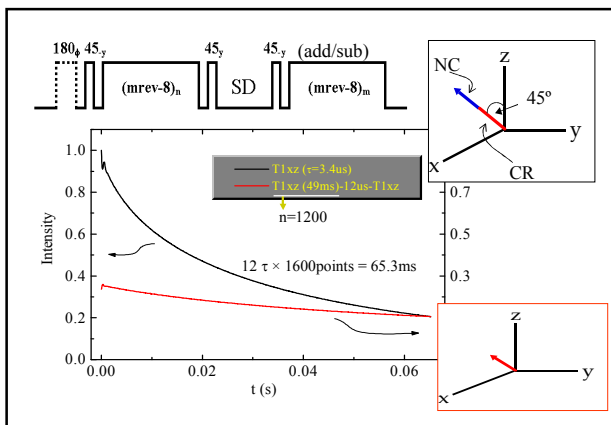
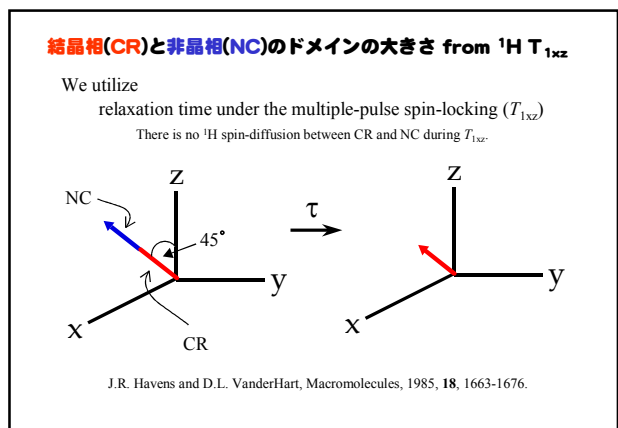
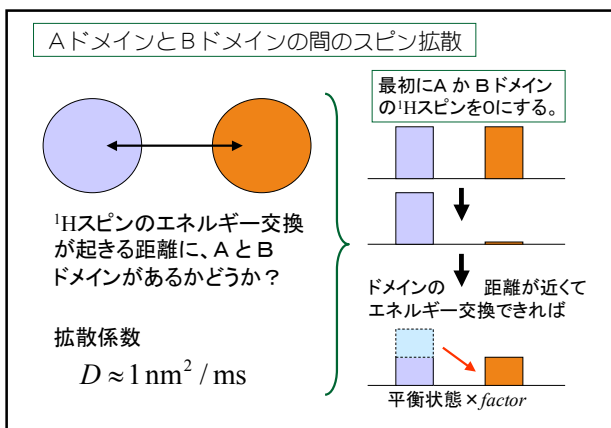
結晶化度		α 結晶の比率	
種類	結晶化度	種類	α比率
ナイロン6	約38%	ナイロン6	100%
ナノコンポジット ブレンド	約38%	ナノコンポジット ブレンド高速冷却	約20%
ナノコンポジット in-situ合成	32-39%	ナノコンポジット ブレンド低速冷却	3%未満
ナノコンポジット in-situ合成 アニーリング後	40-43%	ナノコンポジット in-situ合成・高速冷却	10-45%
		ナノコンポジット in-situ合成・アニーリング	53-74%

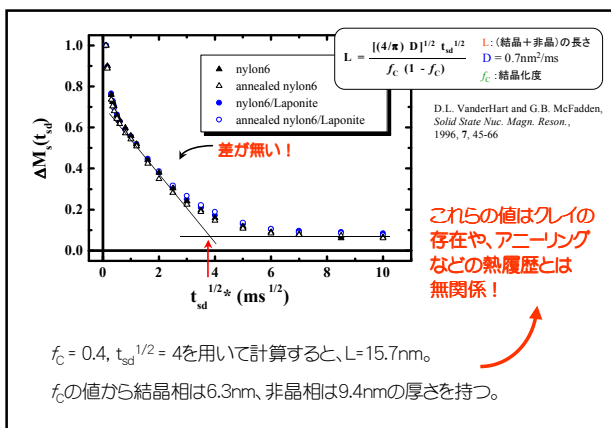
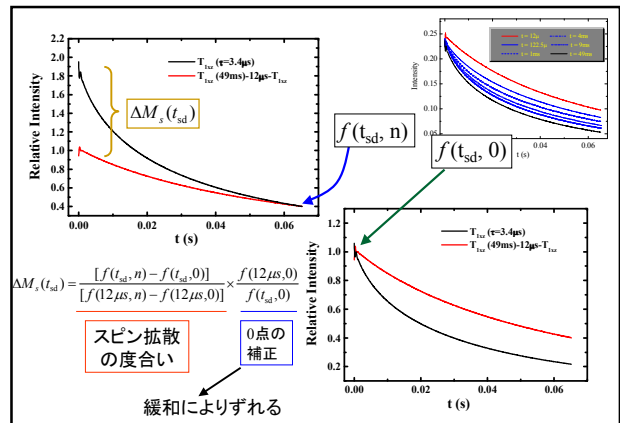
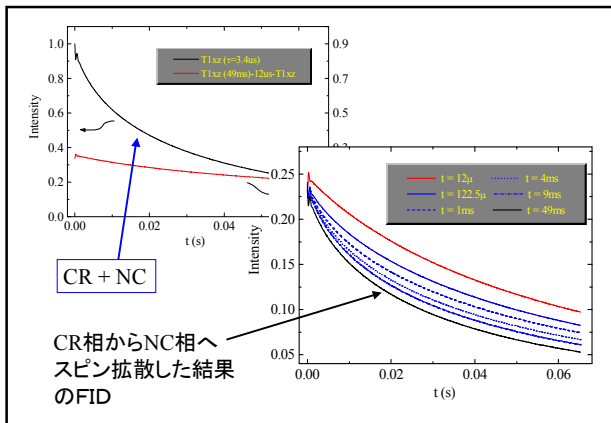
γ 結晶は α 結晶よりも熱的に不安定。

低速冷却: 1°C/分以下
アニーリング: 214°C/16時間以上

2) ナイロン6の結晶相と非晶相のドメインサイズ (T_{1xz})

- 結晶相と非晶相の大きさ
- 速い¹Hのスピンドiffusionで通常の緩和速度を用いた方法では区別できない大きさのドメインを決定する。





3) クレイ層間のα結晶とγ結晶のモルフォロジー (T₁^Hの解析)

- クレイ層間距離
- クレイ-ナイロン界面にある¹H核の緩和時間

- γ結晶相の割合(26%)
- ナイロン6単体の緩和時間(1.645s)
- ¹Hスピン拡散係数(0.7nm²/ms)

- 結晶相にαとγの2種類
 - 比率は熱履歴による
 - クレイ存在下でγ相
- 結晶相と非晶相のドメインサイズ

結晶相: 6 nm 熱履歴によらない
非晶相: 9 nm
- クレイの分散性による T₁^H の依存性

ナイロン-クレイのサンドイッチ構造
- クレイの最大間隔

仕込み量から考えて 50 - 70 nmの間隔

