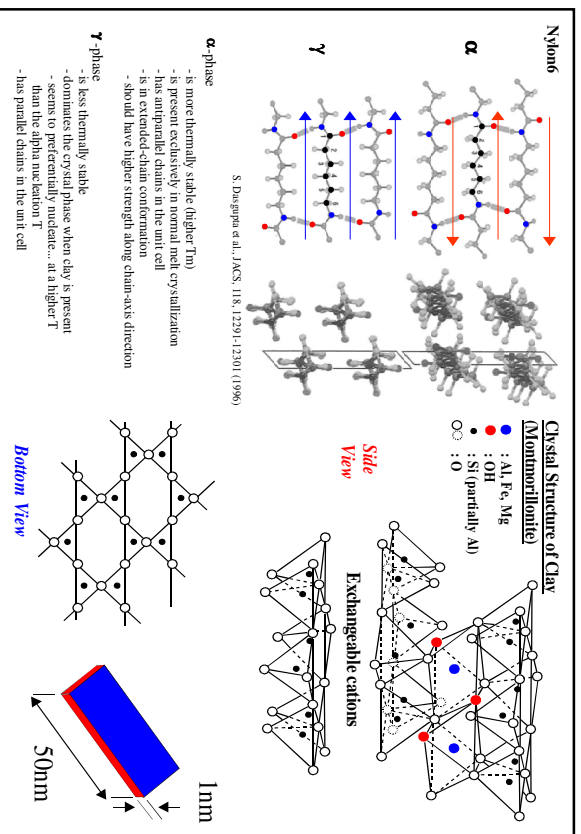


固体NMR法を用いた nylon6/clay ナノ複合材料 の化学構造解析

浅野 敦志
(防衛大・応化)

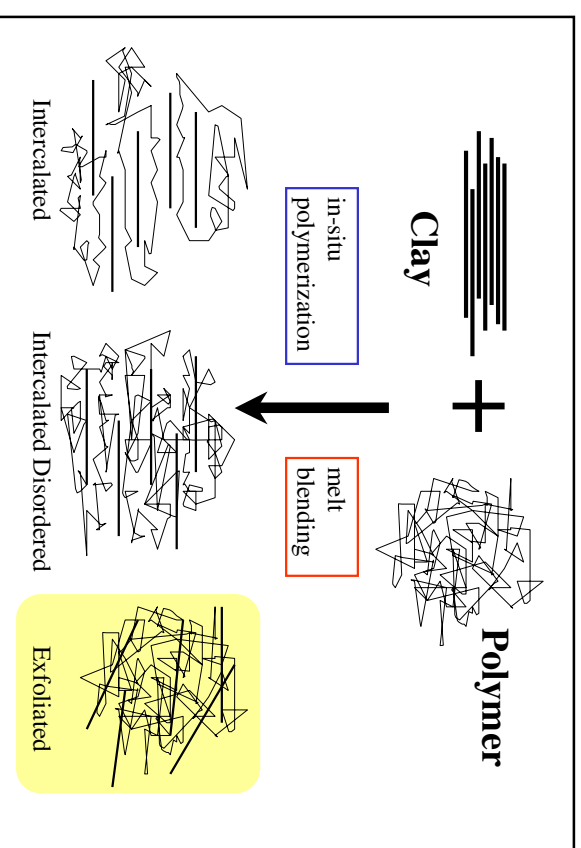
日本コム協会・新世代エラストマー講演会

2002年11月7-8日 (長岡技術科学大学)



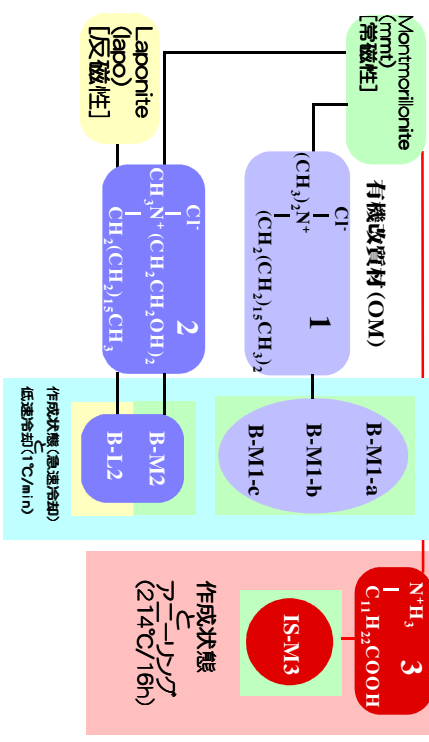
目的:

物性特性、耐熱性、耐燃性、バリア特性、防水性などから注目されている、高分子/クレー・ナノコンポジットの構造解析は、主にX線回折、TEM、DSCなどを用いて行われている。ここでは**固体NMR法の利点**を生かした定量的な構造解析の手法を確立することを目的とした。



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

Clayの種類



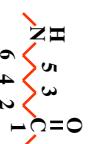
トピックス:

- 1) ナイロン6の結晶相へのクレイの影響 (^{13}C ヌペクトル)
- 2) ナイロン6の結晶相と非晶相のドメインサイズ ($T_{1\rho z}$)
- 3) クレイの分散状態 (緩和時間: $T_{1\rho}$)
- 4) クレイ層間の α 結晶と γ 結晶のモルフラクォー ($T_{1\rho}$ の解析)
- 5) クレイ表面上の有機改質材 (OM) の安定性 (^1H ヌペクトル)
- 6) 分解したOMの位置情報取得 (緩和時間とスピン拡散)

1)

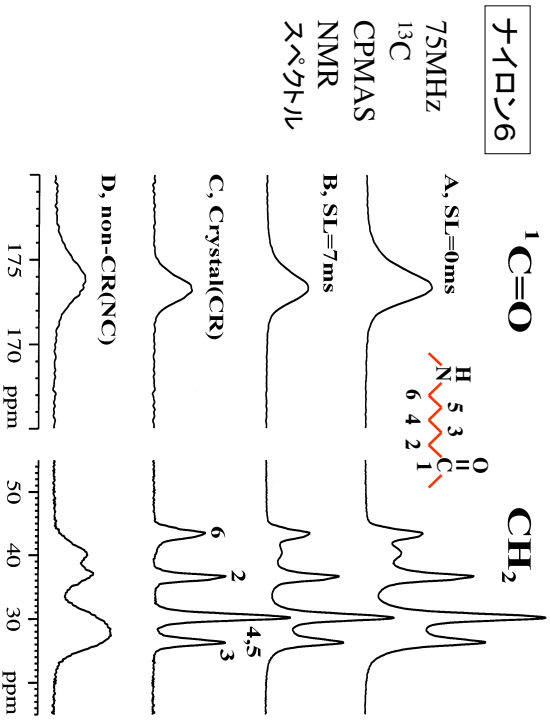
ナイロン6の結晶相へのクレイの影響

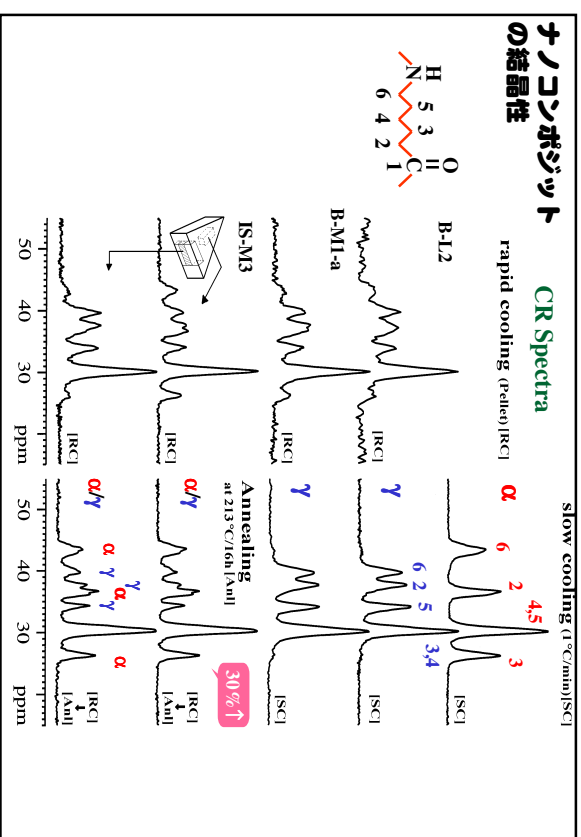
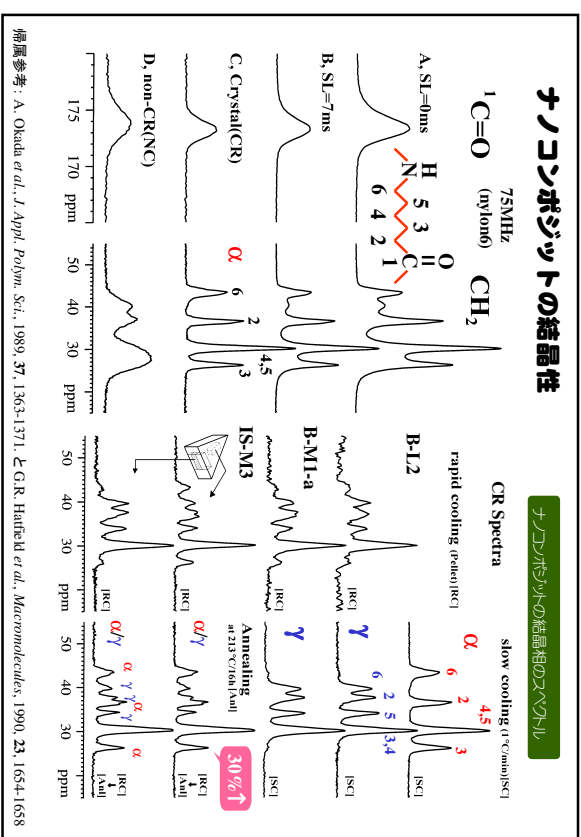
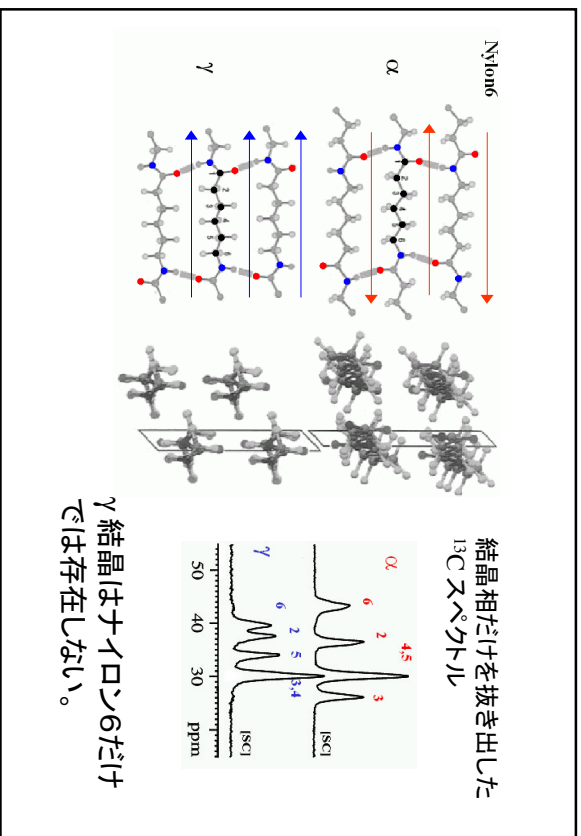
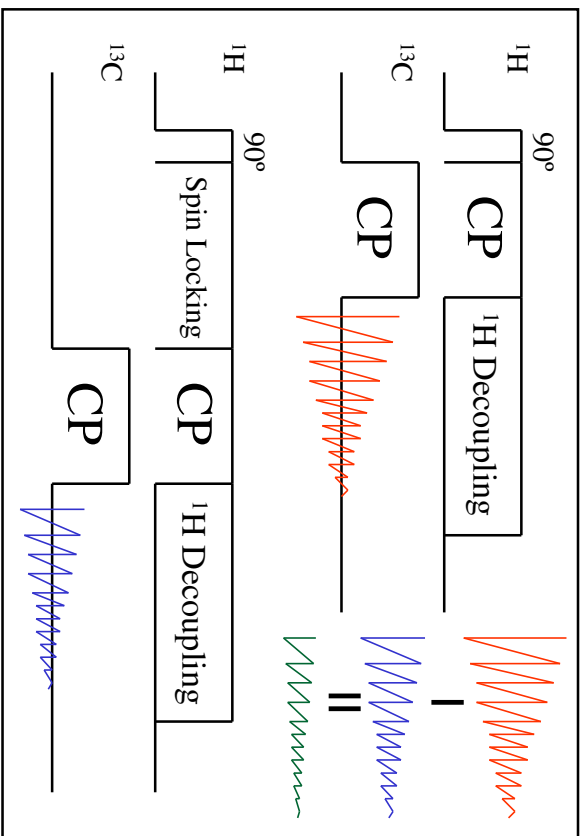
(^{13}C ヌペクトル)



- α と γ 結晶相の比率
- 結晶相と非晶相の比率

ナイロン6

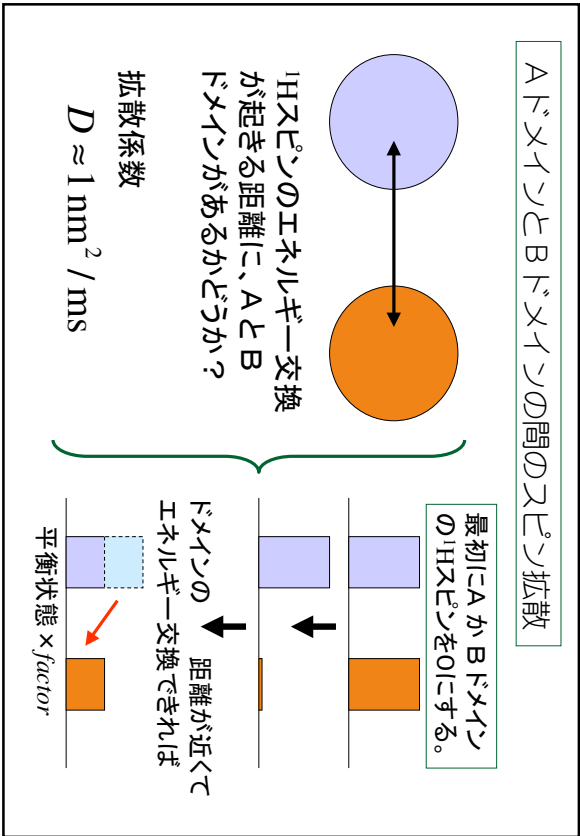




結晶化度		α 結晶の比率	
種類	結晶化度	種類	α 比率
ナイロン6	約38%	ナイロン6	100%
ナコンボジック グレンド	約38%	ナコンボジック グレンド高速冷却	約20%
ナコンボジック in-situ合成	32-39%	ナコンボジック グレンド [*] 低速冷却	3%未満
ナコンボジック in-situ合成 クニウラジグ後	40-43%	ナコンボジック in-situ合成・高速冷却	10-45%
		ナコンボジック in-situ合成・クニウラジグ	53-74%

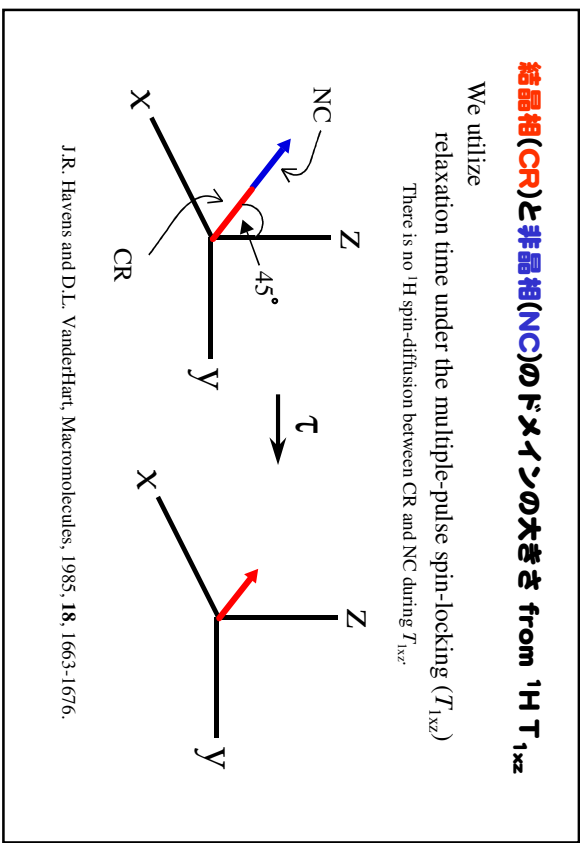
γ 結晶は α 結晶よりも熱的に不安定。

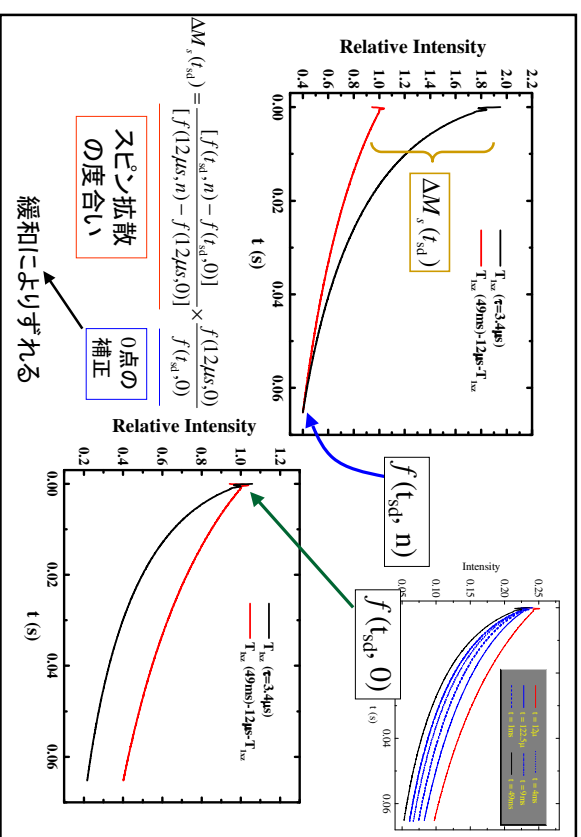
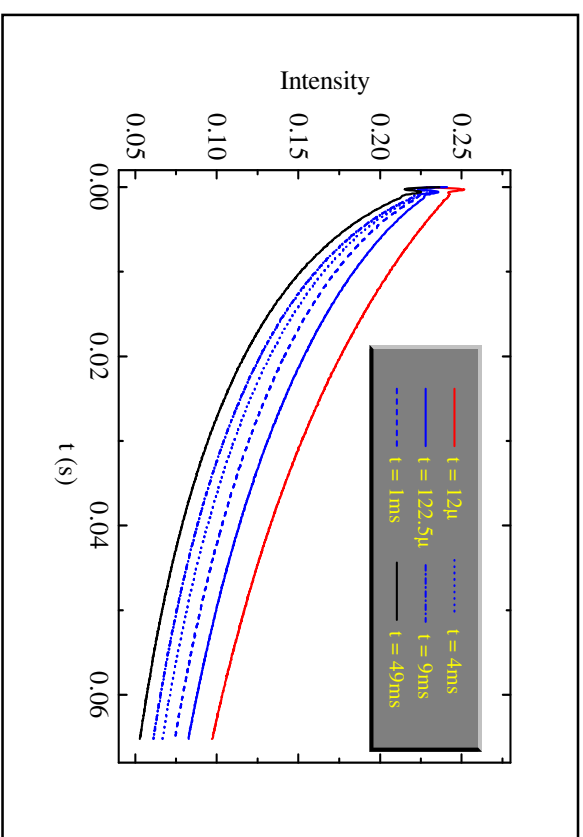
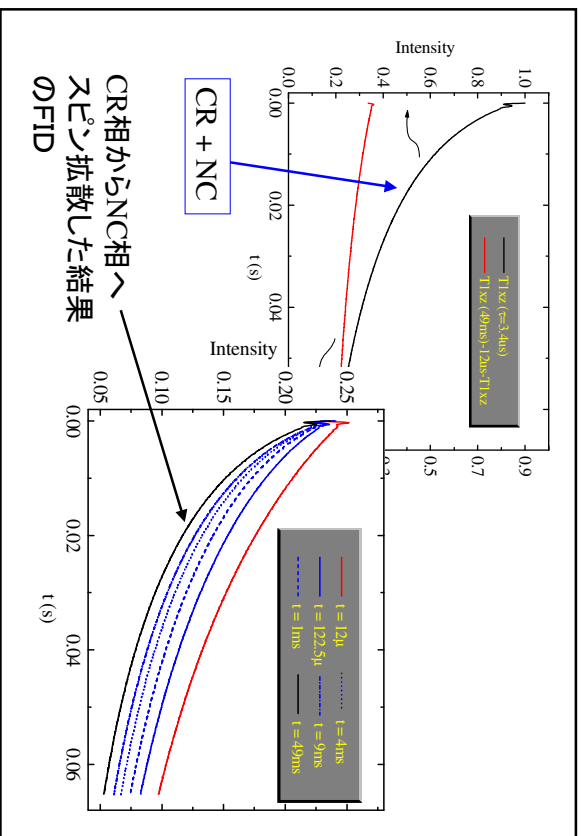
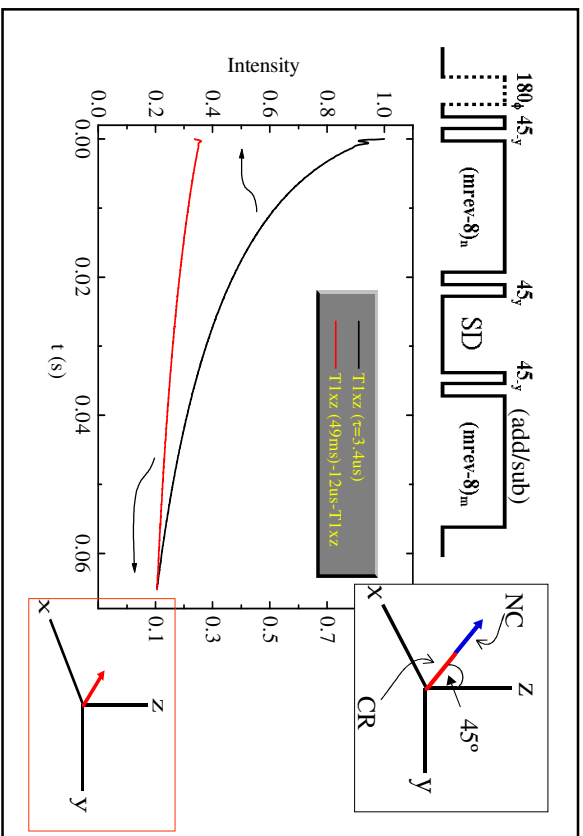
低速冷却: 1°C/分以下
クニウラジグ: 214°C/16時間以上

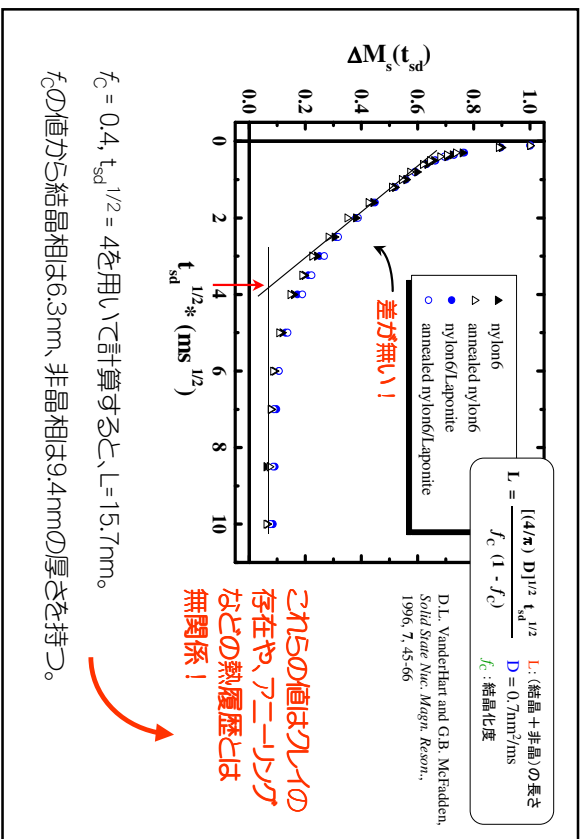


2) **ナイロン6の結晶相と非晶相のドメインサイズ** (T_{1xz})

- 結晶相と非晶相の大きさ
- 速い ^1H のスピン拡散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。







$f_c = 0.4$, $t_{sd}^{1/2} = 4$ を用いて計算すると、 $L = 15.7 \text{ nm}$ 。
 f_c の値から結晶相は6.3nm、非晶相は9.4nmの厚さを持つ。

● 粘土内の Fe^{3+}

緩和時間: T_{1H} と Fe^{3+}

A)

高分子

クレイの分散度: 悪い

B)

クレイの分散度: Good!

ナイロン6の緩和時間: $T_{1H}(\text{nylon6})$; 数秒

Fe^{3+} の緩和時間: $T_{1(\text{Fe}^{3+})}$; 数マイクロ秒以下

3) クレイの分散状態 (緩和時間: T_{1H})

- 天然のクレイ (モンモリロナイト) には鉄イオン (Fe^{3+}) がある。

B-M1 サンプルの物性値

Property	sample			
	nylon6	B-M1-a	B-M1-b	B-M1-c
Tensile yield strength (Mpa)	64	85	80	69
% Elongation (Sem/min)	40	17	60	50
Shear of screw	N/A	Medium	High	High
Extruder mean residence time (s)	N/A	162	136	117

クレイの分散性 (TEM): 良い まあまあ 普通より 少し劣る

クレイの分散度：
 T_{1H} に影響する常磁性の度合い $1/T_{1para} = 1/T_{1H(obs)} - 1/T_{1H(nylon6)}$

300MHz	nylon6	B-M1-a	B-M1-b	B-M1-c
$T_{1H(obs)} / \text{sec}$	1.63	0.60	0.88	0.94
$1/T_{1para}$		1.05	0.52	0.45
100MHz				
$T_{1H(obs)} / \text{sec}$	0.52	0.33	0.40	0.42
$1/T_{1para}$		1.11	0.58	0.46

- 変化率は磁場に依存する。
- 常磁性の寄与を示す $1/T_{1para}$ は磁場に依存しない。
- $1/T_{1para}$ の値が最も大きい B-M1-a が最もクレイの分散が良く均一に混ざっている。

• 結晶相に α と γ の2種類

1. 比率は熱履歴による 2. 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
 非晶相：9 nm
 熱履歴によらない

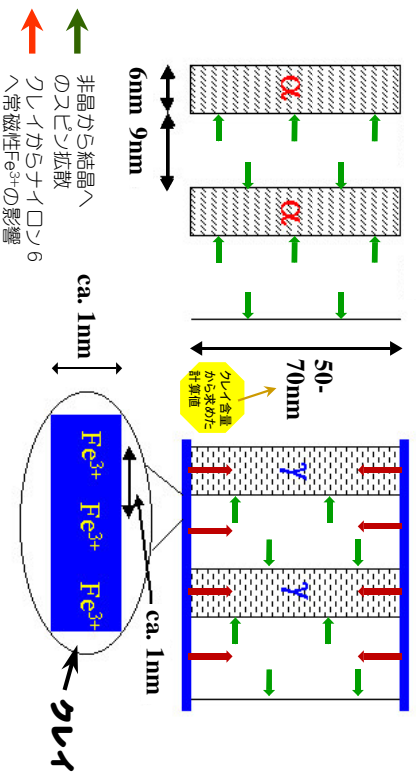
• クレイの分散性による T_{1H} の依存性

ナイロン-クレイのサンドイッチ構造

• クレイの最大間隔

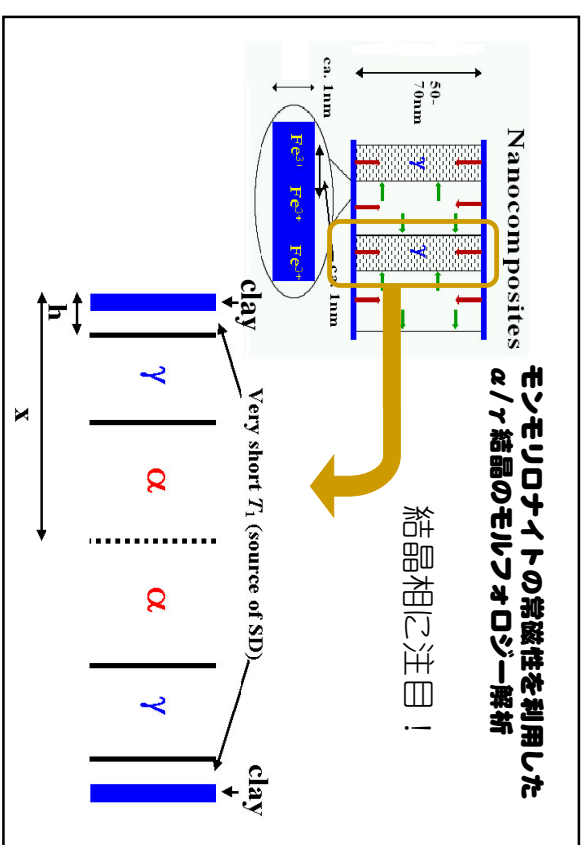
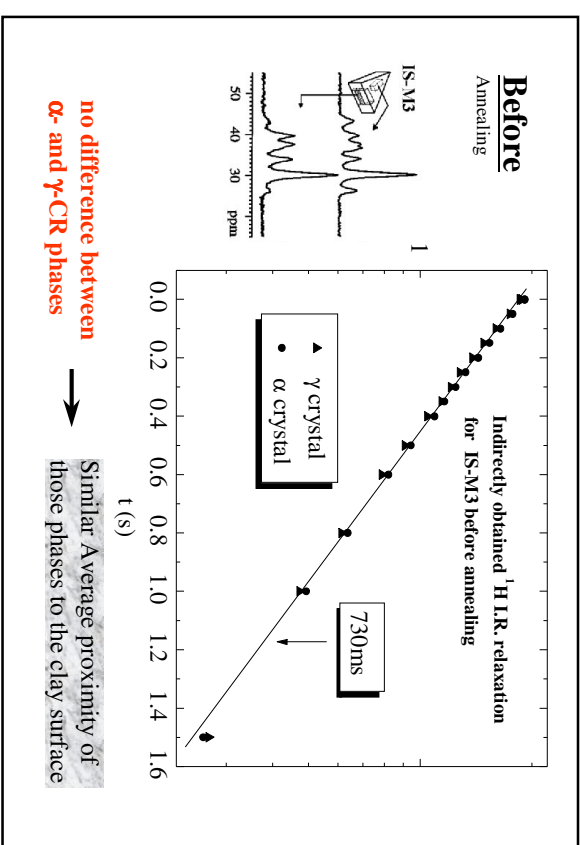
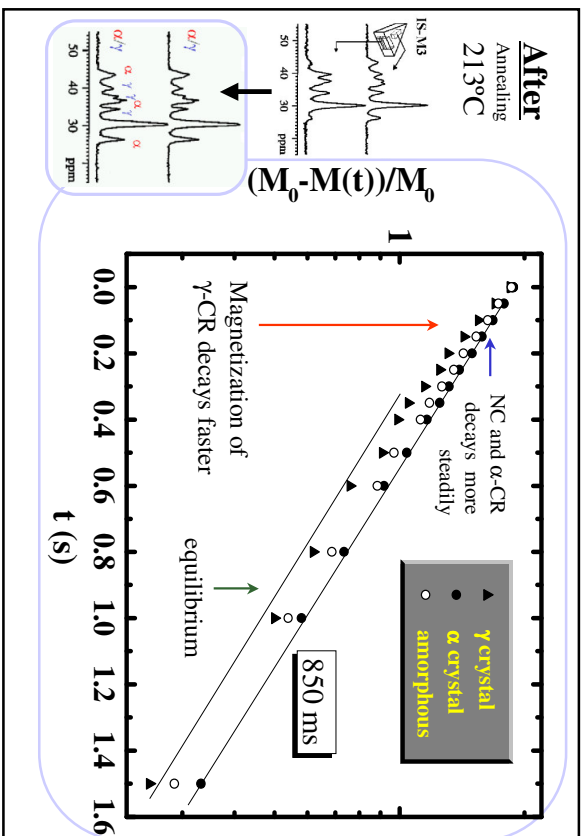
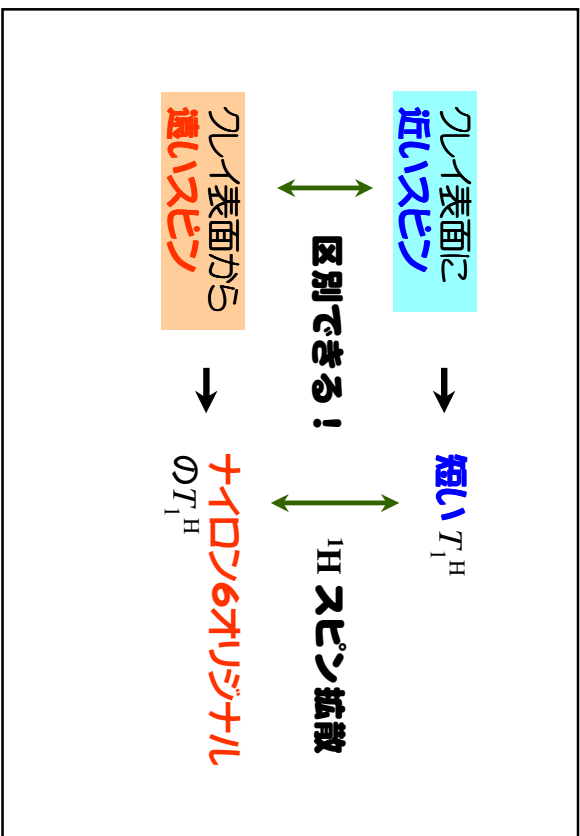
仕込み量から考えて 50 - 70 nmの間隔

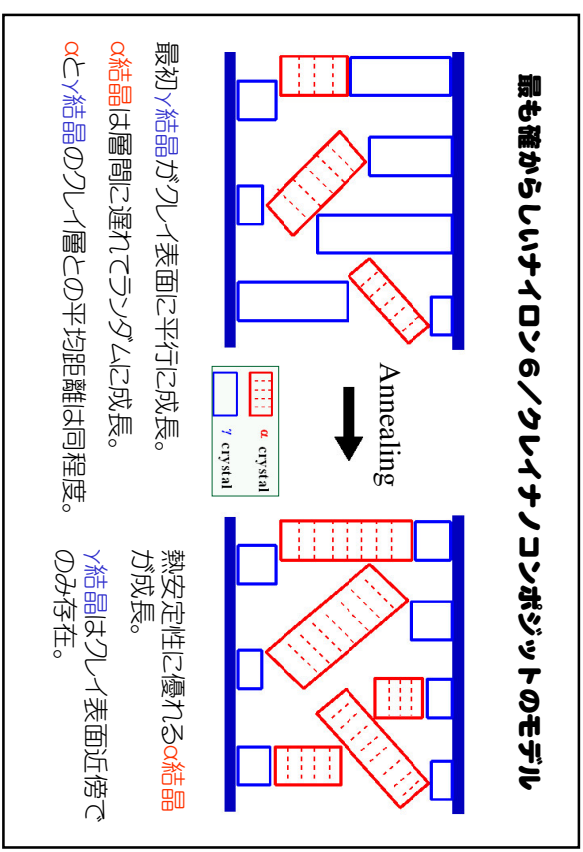
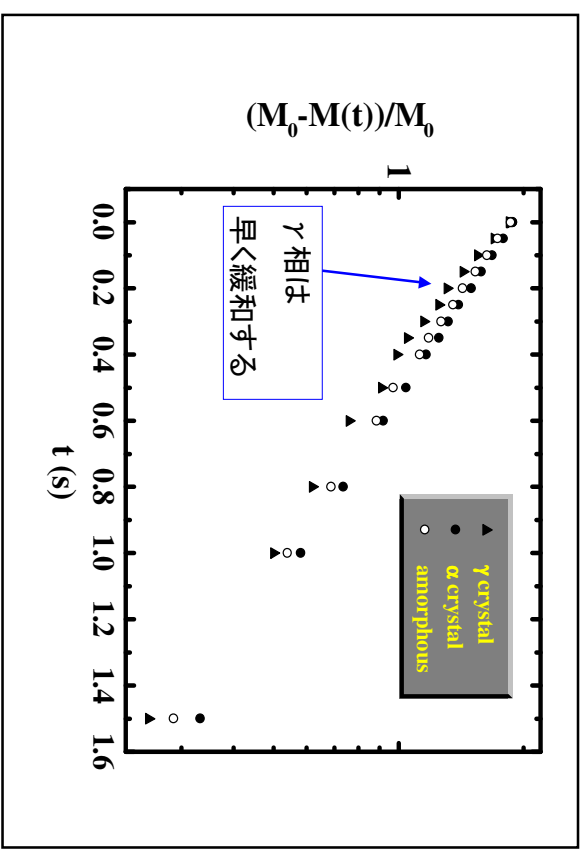
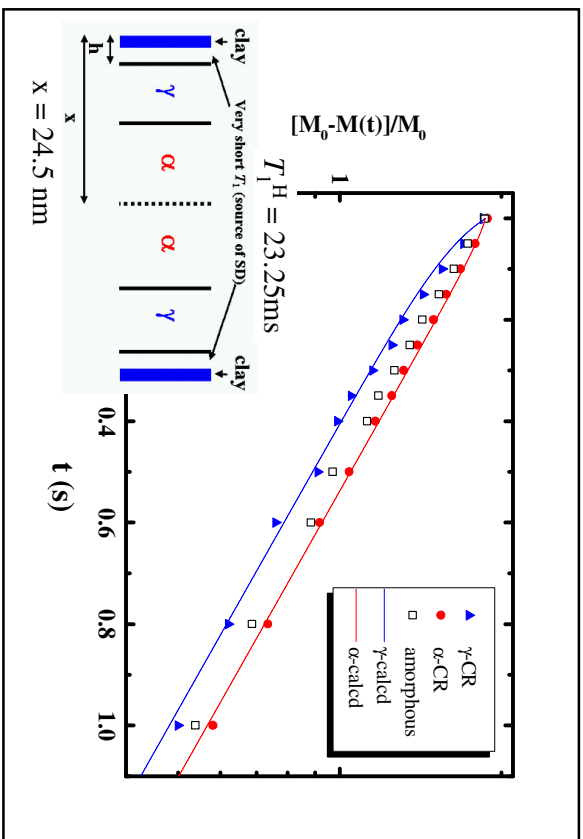
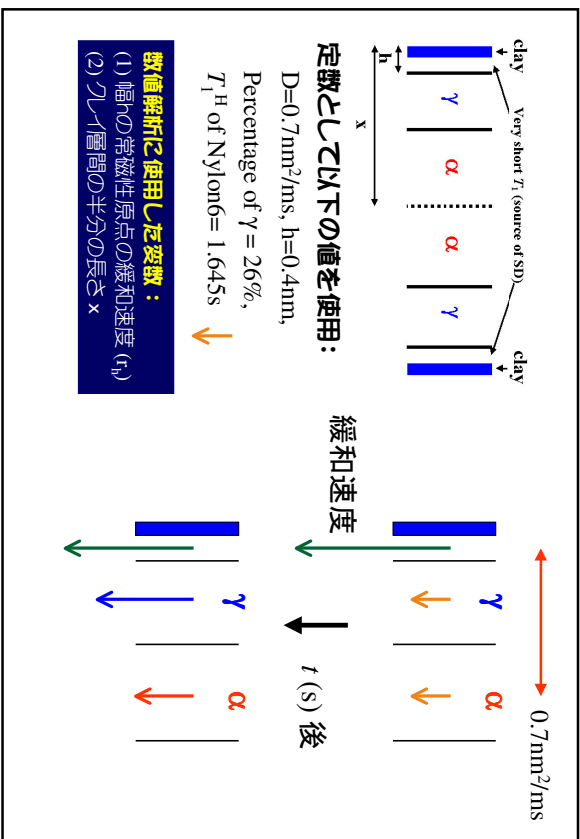
モデル：ナイロン6とクレイの位置関係
 (T_{1H} を決定するスピンドiff散の流れ)



4) クレイ層間の α 結晶と γ 結晶のモルフォロジー
 (T_{1H} の解析)

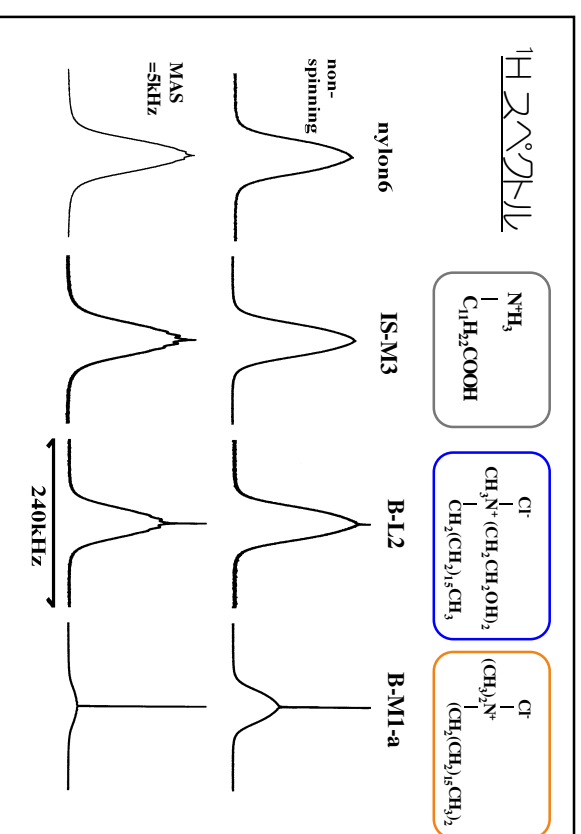
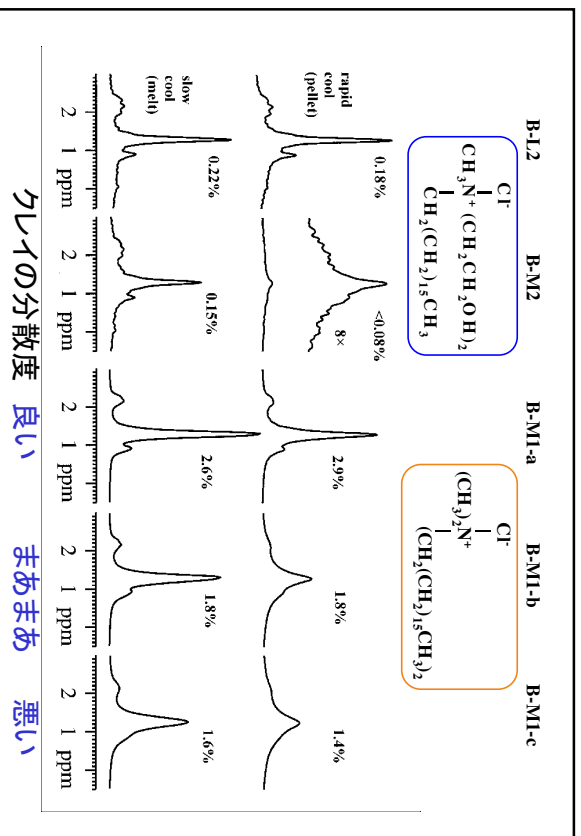
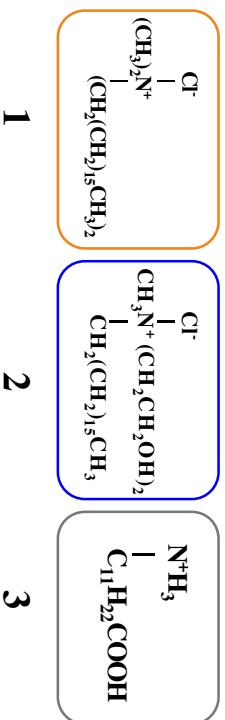
1. クレイ層間距離
 2. クレイ-ナイロン6界面にある1H核の緩和時間
- γ 結晶相の割合(26%)
 - ナイロン6単体の緩和時間(1.645s)
 - 1Hスピンドiff散係数(0.7nm²/ms)



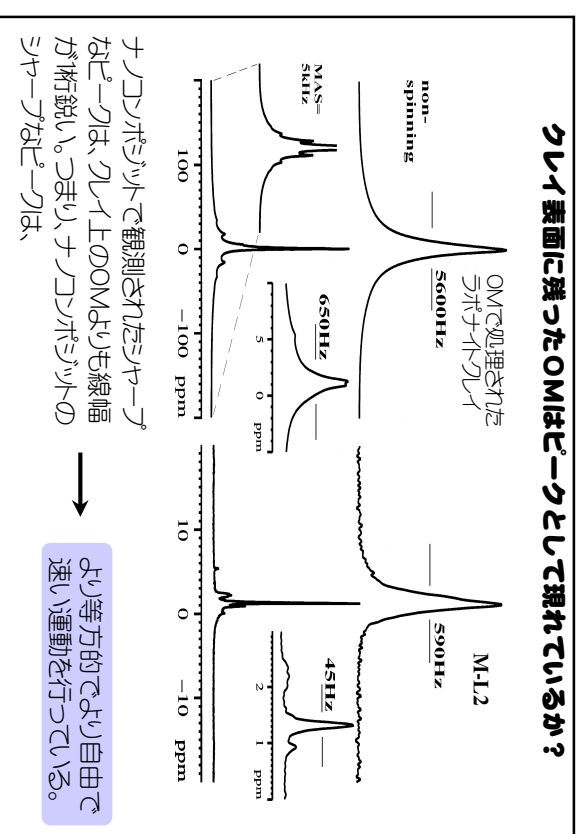


5)

クレイ表面上の有機改質材 (OM)
の安定性 (1H NMRスペクトル)



クレイ表面に残ったOMはピークとして現れているか？



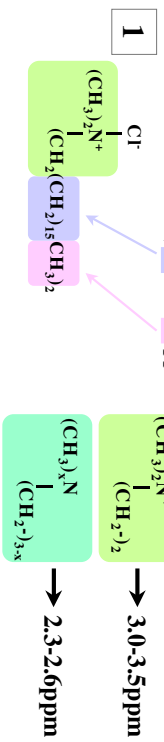
ナイロンのHスペクトル上に観測されたシヤークアなどピークの帰属

化学シフト値と相対1Hピーク強度

観測されたピーク位置:

2.2, 1.3 and 0.9ppm

(Aldrich library of ¹³C and ¹H FT NMR spectra, Aldrich Chemical Co., 1993.)

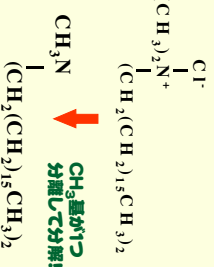


観測されたピーク強度:

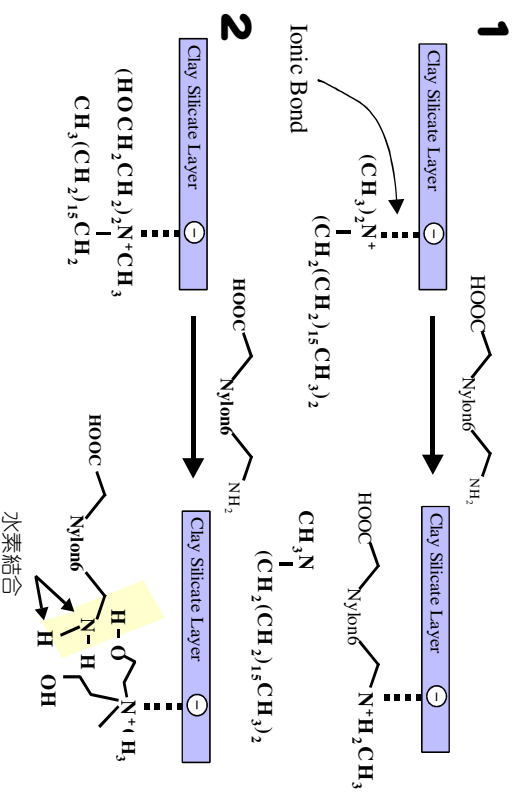
2.2ppm:(1.3+0.9ppm) = 10:90

[1] $\text{CH}_3\text{-N}^+(\text{H mated-tallow})_2$ → 10:90 !

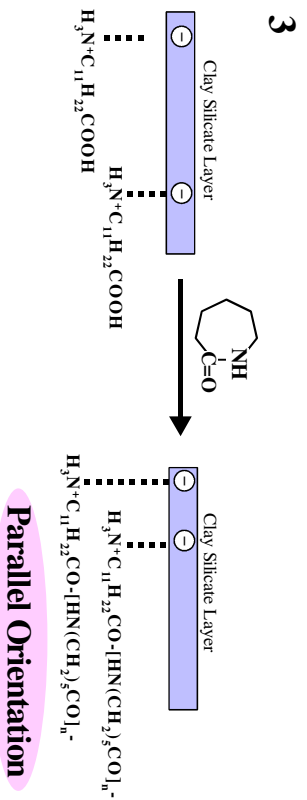
OR
[2] $(\text{CH}_2)_2\text{-N}^+\text{H mated-tallow}$ → 20:80



示唆されるOMの解離状態のモデル図



示唆されるOMの解離状態のモデル図

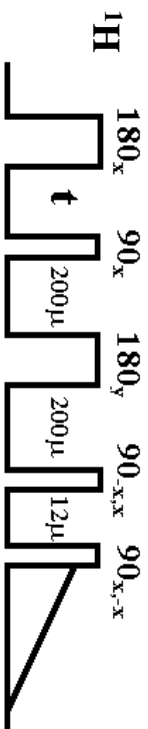


分解したOMの位置情報取得

(緩和時間とスピン拡散)

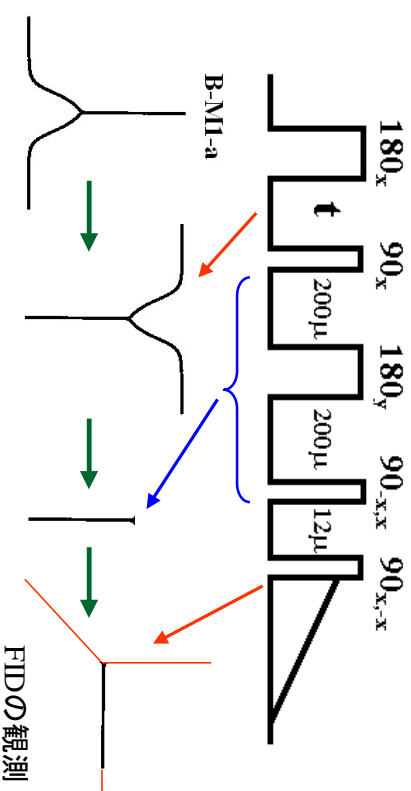
- クレイ近傍にあるのか?
- 熱履歴による差が存在するか?
- 2種類の T₁ρ の観測から分解した OM の位置情報を得る

I.R. : Inversion Recovery 法

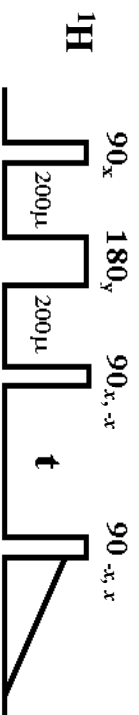


通常のインバージョンリカバリー法。ハーンエコータイプのフリップターを π - $\pi/2$ 系列の後に取り入れることにより、ナイロン6自体の巨大なピークを消去している。これから得られるT₁の値は、ナイロン6分子と解離したOMとの距離、あるいはクライ（常磁性）との距離により影響を受けるが、実質OM自身の値。

I.R. : Inversion Recovery 法



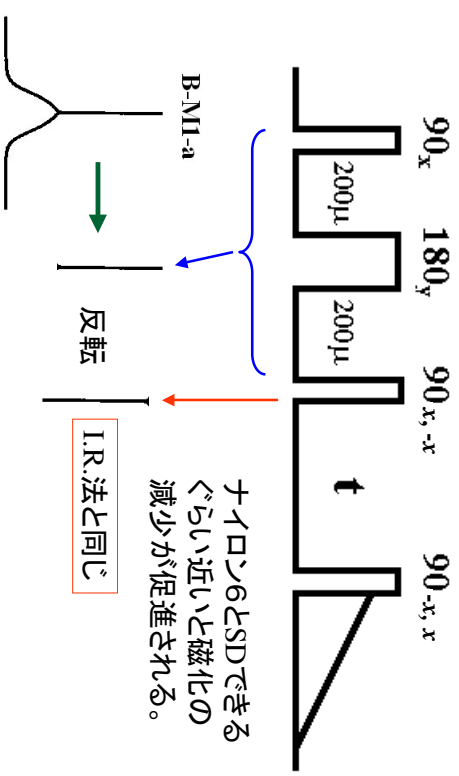
SD : Spin-Diffusion type



最初にハーンエコータイプのフリップターを適用して、ナイロン6の巨大スピンを消去する。その後解離したシャープなOM由来のピークとナイロン6とのスピンドiffusion時間を測定する。

スピンドiffusionが存在すれば（ナイロン6分子と非常に接近していれば）これから得られる値はI.R.法に比べてはるかに短い値になるはずである。スピンドiffusionが存在しないならば、得られる値はI.R.法と同じである。

SD : Spin-Diffusion type

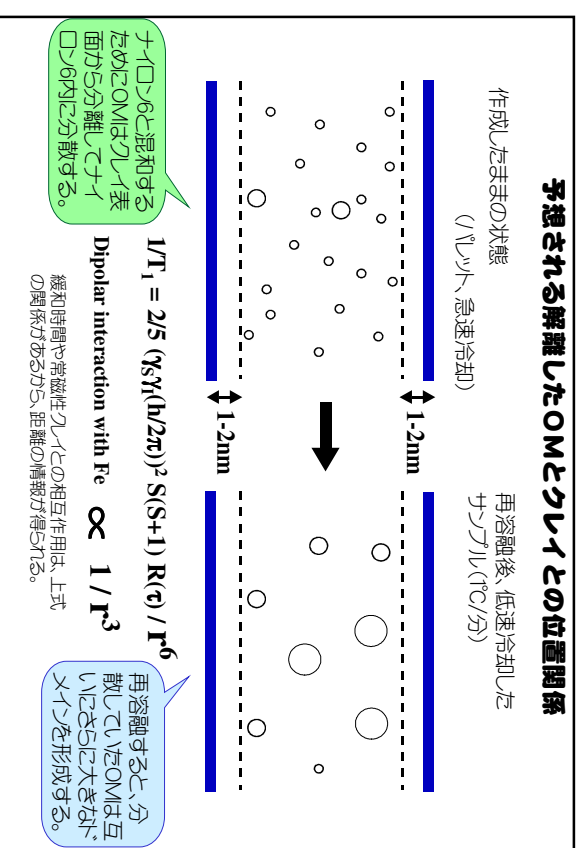
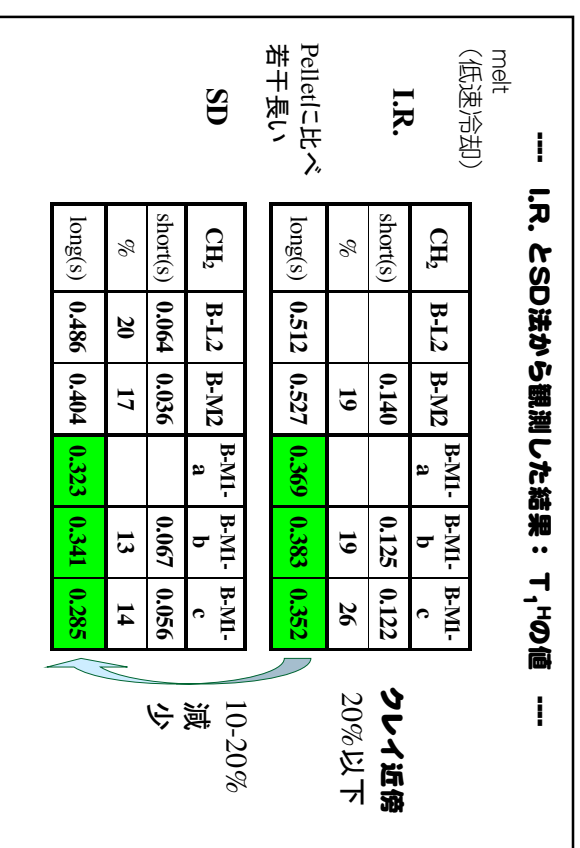


ナイロン6とSDできるぐらい近いと磁化の減少が促進される。

I.R.法と同じ



- 減衰に2つの時定数が存在する。
 - meltの緩和時間がpelletより長くなる。
 - 短い緩和時間成分がmelt後に少なくなる。
 - 緩和時間がナイロン6の値よりずっと短い。
 - SD法の緩和時間がI.R.よりも短い。
- 少なくとも2種類のドメインサイズ。
- クレイ表面から分離しているものと比較的近いもの。
- 熱履歴によりドメインサイズの拡大。
- ナイロン6分子との間に弱い相互作用の存在。



結果の大きな まとめ

- ^{13}C NMRスペクトルから α 結晶/ γ 結晶の比率。
- クレイの存在はナイロンの結晶、非晶のラメラ構造のラメラ方向の厚さに影響を与えない。つまり、ラメラ成長方向に対して垂直にクレイが挿入され、結晶相と非晶相を分断しない。
- 結晶相のエルフトロピーが求められる。
- OMは、ナイロンと混合されたときに、その種類によって働き方が違う。OMはクレイ表面上では $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$ となっているが、ナイロンとクレイを混和したときに $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$ と分解され、クレイとの混和性を高める。
- 分解したOMのエルフトロピーが求められる。

D.L. VanderHart, **Atsushi Asano**, J.W. Gilman,

Macromolecules, 2001, 34(12), pp.3819-3822.

Chemistry of Materials, 2001, 13(10), pp.3781-3795.

Chemistry of Materials, 2001, 13(10), pp.3796-3809.