

# 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

防衛大学校 応用化学科 浅野 敦志

e-mail: asanoa@nda.ac.jp

## 【はじめに】

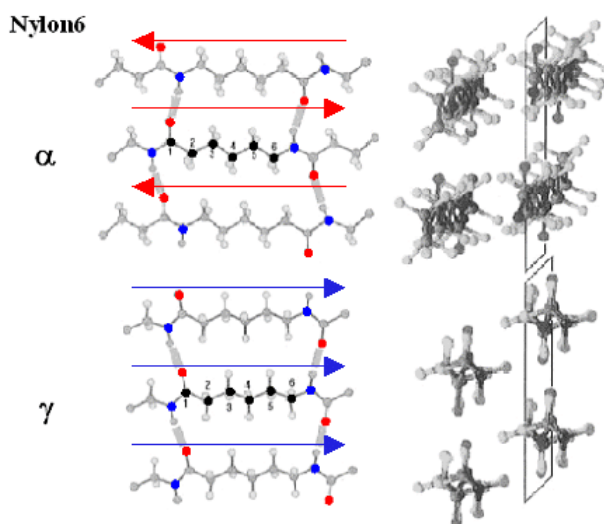
有機／無機ナノコンポジット材料は、物性に優れるだけでなく、耐熱性、耐燃焼性、優れたバリア特性などの特徴をもち、最近特に注目を集めている材料の一つである。ナノコンポジット材料の研究は1958年にアメリカで特許が出願されたのち<sup>1</sup>、日本では1976年に特許が出願されるなど<sup>2</sup>、約50年ほどの歴史がある。しかしながら、注目されだしたのはトヨタ中央研究所の臼杵ら<sup>3</sup>のポリマー／粘土（クレイ）・ナノコンポジットに関連する材料研究が報告されだした90年代に入ってからである。

本講演では、固体NMR法を用いて行った、ナイロン6／モンモリロナイト粘土（クレイ）・ナノコンポジットのモルフォロジー解析について概説する。ナイロン6の結晶には、 $\alpha$ 型と $\gamma$ 型の2種類が存在することは良く知られている<sup>4</sup>。 $\alpha$ 型と $\gamma$ 型結晶に由来するナイロン6分子は、固体炭素（<sup>13</sup>C）NMR法では、化学シフトの違いによりピークを分離して観測することが可能であり、これらのピークから間接的に観測した水素（<sup>1</sup>H）核の縦（スピン格子）緩和時間の解析により、クレイと $\gamma$ 結晶、 $\alpha$ 結晶との位置関係を定量的に検討した<sup>5-7</sup>。

## 【NMR実験と材料】

NMR実験は、Bruker Avance 300（7.05T、ワイドボア）を用いて行った。<sup>13</sup>C核と<sup>1</sup>H核の共鳴周波数は、それぞれ75 MHz、300 MHzである。<sup>13</sup>C CPMAS実験は、照射ラジオ波の強度63 kHz（90°パルス=4.0  $\mu$ s）、マジック角回転速度4-5 kHzで行った。CP接触時間は1 msである。また<sup>1</sup>H核の多重パルス実験は、DOTY社製の超低<sup>1</sup>HバックグラウンドCRAMPS用プローブを用いて、90°パルス幅1.5  $\mu$ sのラジオ波で行った。

ナイロン6／クレイ・ナノコンポジットは、5wt%のクレイを含み機械的にブレンドしたもの（Southern Clay Products of Gonzales, Texas）と $\epsilon$ カプロラクトン／クレイ混合溶液中で重合した（in-situ polymerization, 宇部興産）2種類を用いた。用いたクレイは有機改質剤（OM）で修飾した合成ラポナイト（laponite; lapo）と天然モンモリロナイト（montmorillonite; mmt）である。前者は反磁性であり、後者は常磁性である。また、用いたOMは3種類（1～3）である。1はDimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride、2はMethyl, hydrogenated tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium chloride、3はdodecanoic acid, ammoniumである。これら2種類のクレイ、3種類のOMの組



Scheme ナイロン6の $\alpha$ 結晶と $\gamma$ 結晶

み合わせにより、用いたサンプルは B-M1-a (mmt, 1)、B-M1-b (mmt, 1)、B-M1-c (mmt, 1)、B-L2 (lapo, 2)、B-M2 (mmt, 2)、IS-M3 (mmt, 3) の 6 種類である。これらナノコンポジットは供給された状態そのままのものと、1°C/min で低速冷却したもの、アニーリングしたものなどを用意して解析した。

### 【結果と考察】

図 1 にナイロン 6 (左側 2 つ) とナイロン 6 / モンモリロナイト (右側 2 つ) の固体 <sup>13</sup>C CPMAS NMR スペクトルを示した。ナイロン 6 は結晶性の高分子であり、純粋な状態では結晶相の 100% が α 型結晶 (スキーム参照。2 本の主鎖が逆平行になっている) となることは良く知られている。図 1 は結晶相の回転座標系の縦緩和時間が非晶相のそれに比べて非常に長いことを利用してそれぞれを分離したスペクトルを示している。C が α 型結晶相、D が非晶相で

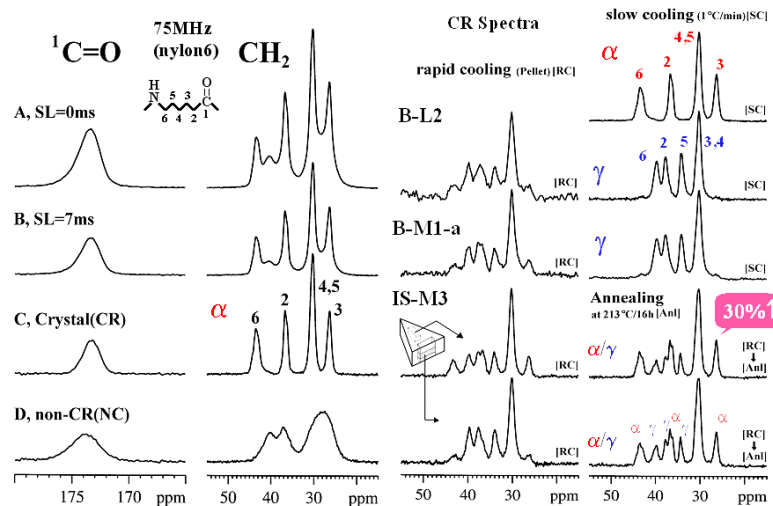


Fig.1. ナイロン 6 / モンモリロナイトの <sup>13</sup>C CPMAS NMR スペクトル。左：ナイロン 6 の全体スペクトル、右：コンポジットの CH<sub>2</sub> 基部位。左側のスペクトルは 2 種類の SL 時間のスペクトル (A, B) の差から結晶相 (C、CR) と非晶相 (D、NC) を分離したスペクトルを示している。右側はコンポジットの結晶相 (CR) のスペクトルを示す。

ある。α 型結晶の CH<sub>2</sub> 基に由来する 4 本のピークは、高磁場側から 26.2、30.1、36.6、43.5ppm に観測される。ピークの帰属を、図中に C 末端のカルボニル炭素から順番に炭素核に番号をつけて表した。観測したスペクトルの積分値と、CP 接触時間 1ms の間のピークの減衰を考慮にいた計算から、ナイロン 6 の結晶化度を求めると約 40%であった。同様にナノコンポジットの結晶化度を求めた。その結果、結晶化度の値はクレイの存在に関わらず約 35%程度であり、5%程度の曖昧さがある本手法の観点からはクレイの存在は結晶化度にほとんど影響を与えないと結論づけられた。

図 1 の右側に示したように、クレイとのブレンドはナイロン 6 結晶相に影響を与える。すなわち、α 型結晶から γ 型結晶への転換である。ナイロン 6 の γ 型結晶が不純物によって誘起されることは、すでに良く知られているが、熔融状態から 1°C/min でゆっくりと冷却することにより、α/γ 混合状態 (図 1 右側の左) から、ほぼ 100%の γ 型結晶に (図 1 右側の右 B-L2 と B-M1-a) 転換させることができる。γ 型結晶の <sup>13</sup>C NMR スペクトルは、右側最上部に示したナイロン 6 のみの α 型結晶とは全く異なるスペクトルであることがわかる。また、IS-M3 サンプルの右側のスペクトルは rapid cooling (RC : 提供されたままの状態) から 214°C で 16 時間アニーリングしたものであるが、アニーリングによる結晶の転換は α → γ ではなく γ → α であることがわかる。これは α 結晶の方が γ 結晶よりも熱的に安定なためである。また、アニーリングにより結晶化度は最大 7%程度向上する。しかしながら、SC と RC との間で結晶化度の変化は認められなかった。

結晶相と非晶相のドメインサイズを評価するために、mrev-8 多重パルス下での緩和時間、 $T_{1xz}$ の違いを利用した。多重パルス下では $^1\text{H}$ スピン拡散が起こらないため、近距離(10-20nm)に接近している結晶相と非晶相との距離情報をより正確に得ることが可能となる。 $T_{1xz}$ の短い非晶成分を最初に mrev-8 パルスで消去

した後、結晶相由来の $^1\text{H}$ 磁化を磁場方向に戻して結晶相由来の磁化から非晶相へのスピン拡散の速さを測定した。 $^1\text{H}$ 核の平衡磁化への回復は $180^\circ$ パルスを偶数回目に適用することにより除去してある(図2)。図3にスピン拡散による結晶相の分極磁化(polarization)の減衰を拡散時間の平方根に対してプロットした。この図からわかるように、ナイロン6とナイロン6/クレイ・ナノコンポジットは全く同じ減衰を示している。さらにアニーリングしたものとしていないもの間においても全く変化が観測されなかった。このことから、結晶相と非晶相との距離の総和はクレイの存在に全く関係ないことが示された。結晶相と非晶相の合計の長さ $L$ は、一次元のラメラ構造を仮定すれば、図3の減衰曲線の外挿と $x$ 軸との交点 $t_{sd}$ から、

$$L=2(f_c f_{nc})^{-1}(D t_{sd} / \pi)^{1/2}$$

で計算される。ここで $f_c$ は結晶相の体積分率(結晶化度、 $f_{nc}=1-f_c$ )であり、 $D$ は拡散定数( $0.7\text{nm}^2/\text{ms}$ )である。 $f_c=0.4$ 、 $t_{sd}^{1/2}=4$ から $L=15.7\text{nm}$ となり、結晶相の平均の厚さは約 $6.3\text{nm}$ と見積もられた。

$\alpha$ 型、 $\gamma$ 型結晶とクレイとの位置関係を、 $^{13}\text{C}$ 核から間接的に観測した $^1\text{H}$ 核の縦緩和時間( $T_1^{\text{H}}$ )から評価した。mmtクレイ近傍のナイロン6分子はmmtに存在する $\text{Fe}^{3+}$ イオンの常磁性により緩和速度が非常に速くなる。したがって、mmt近傍とそれ以外では観測される緩和曲線に違いが生じることになる。DSCの測定結果から、 $\alpha$ 結晶よりも高温側で $\gamma$ 結晶が形成されることがわかっている。したがって、熔融状態から冷却していく過程でクレイが存在すると、最初に $\gamma$ 結晶がクレイ層近傍に形成され、その後 $\alpha$ 結晶が形成される、ということが予想される。そのため、 $\alpha$ 結晶は $\gamma$ 結晶に比べてクレイ近傍には存在しない。mmt近傍の $\gamma$ 結晶相の $T_1^{\text{H}}$ 曲線と $\alpha$ 結晶相の $T_1^{\text{H}}$ 曲線を区別して観測できれば、緩和曲線をシミュレーションすることにより、モルフォロジーを解析できる。

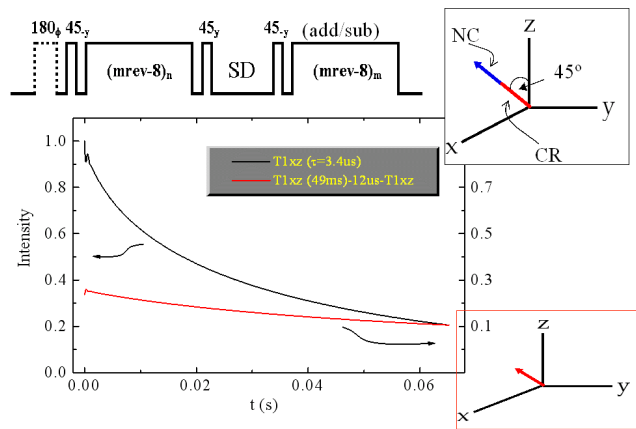


Fig. 2. MREV-8 多重パルスを用いて非晶相と結晶相のFIDを区別。

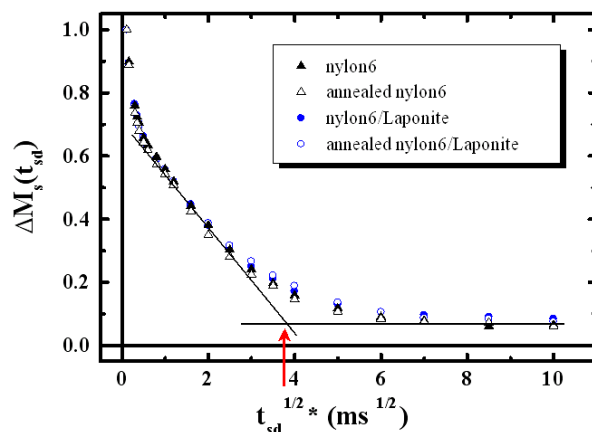


Fig. 3. 結晶相に分極した磁化の減衰曲線

先に図1に示したように、 $^{13}\text{C}$ 核の化学シフトの違いにより $\alpha$ 結晶、 $\gamma$ 結晶それぞれのピークを単独に測定できることから、これらの $T_1^H$ 曲線は区別して観測可能である。得られた $T_1^H$ 曲線を図4に示す。図4-a)の●と▲はそれぞれアニーリング前の $\alpha$ と $\gamma$ 結晶の $T_1^H$ 曲線対数プロットで示している。また図4-b)の●と▲はアニーリング後の $T_1^H$ 曲線を示している。□はアニーリング後の非晶相の $T_1^H$ 曲線である。図4を見てわかるように、期待に反してアニーリング前では両者の $T_1^H$ 曲線は全く等しく単一の指数関数曲線で減衰し、緩和時間は同じである。しかしアニーリングした後は両者の初期緩和時間に違いが観測され、 $\gamma$ 結晶の $T_1^H$ 曲線は $\alpha$ 結晶のそれよりも速く減衰する。さらに単一の緩和曲線ではないことが明らかにわかる。

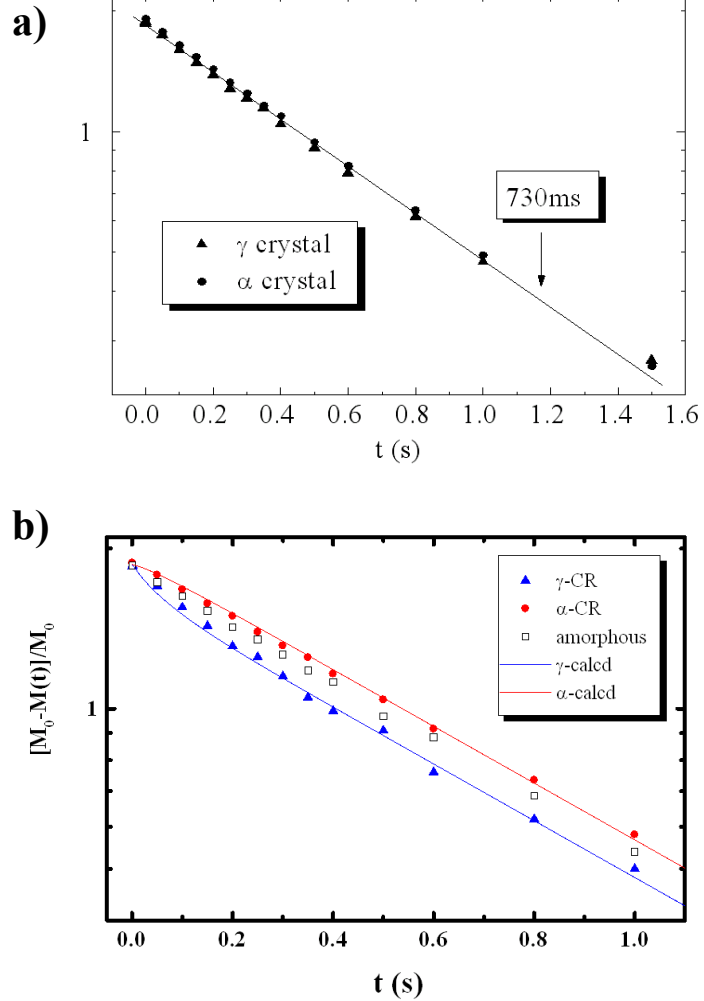


Fig. 4. 熱処理する前 (a) と後 (b) の  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR スペクトルから間接的に観測した  $^1\text{H}$  の緩和曲線。●は $\alpha$ 結晶相を表し、▲は $\gamma$ 結晶相由来の緩和曲線を表す。

これらの観測結果から、アニーリング前の結晶相とクレイとの距離関係は、 $\gamma$ 結晶相がクレイ近傍と離れた場所に存在するため $\alpha$ 結晶との差が観測されない。しかし、アニーリングにより $\gamma$ 結晶が $\alpha$ 結晶に変化すると、クレイ近傍で安定して存在できる $\gamma$ 結晶がクレイ近傍でのみ局在するようになり、予想したように緩和曲線にコントラストができたと考えられる。

ここで、クレイ層が結晶、非晶のラメラ構造に対して垂直に存在しており、クレイ層近傍のみに $\gamma$ 結晶相が存在していると仮定する。この仮定は、クレイが混入しても結晶相と非晶相の距離の総和は変わらず、結晶化度がクレイの存在に影響を受けないという事実から推測される。図5にモデル図を示した。図5はアニーリング前と後での $\alpha$ 、 $\gamma$ 結晶の変化と位置関係を示してある。アニーリング前は $\gamma$ 結晶がクレイ層から形成されだすが、すぐに $\alpha$ 結晶が形成されて $\gamma$ 結晶の成長を阻害して結晶相が左図のように形成される(ただし、超低速冷却の場合、 $\alpha$ 結晶の形成が始まる前に $\gamma$ 結晶が形成されるので、ほぼ100% $\gamma$ 結晶になる)。アニーリング後ではクレイ層から離れた位置の部位で、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転換が起こり、クレイ層近傍は $\gamma$ 結晶のみ、それ以外は $\alpha$ 結晶という構造に変化する。図5のモデルを用いて、アニーリング後の結晶相とクレイ層との関係から $T_1^H$ 曲線のシミュレーションを行った。シミュレー



シオンは、mmt クレイ層近傍 0.4nm のナイロン6分子 ( $\gamma$  結晶) を、 $\gamma$ 、 $\alpha$  両結晶相への  $^1\text{H}$  スピン拡散の起源 (常磁性の効果は 1nm 以内にはしか影響を与えないが、 $^1\text{H}$  スピン拡散によりナイロン6全体に伝

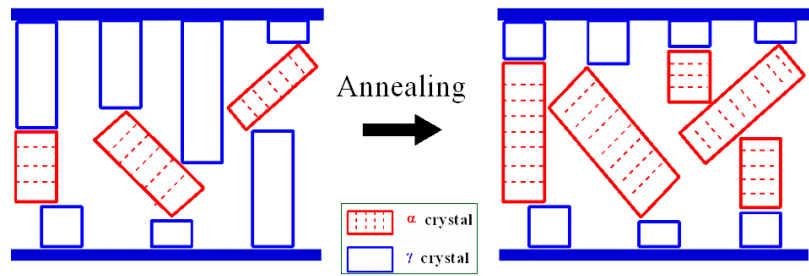


Fig. 5. ナイロン6 / クレイのモルフォロジーをモデル化した図

達する) と考えて、この部分の緩和速度とクレイ層間の半分の距離 ( $x$ ) をパラメータにし、ナイロン6の  $^1\text{H}$  スピン拡散定数を  $0.7\text{nm}^2/\text{ms}$ 、 $\gamma$  結晶比率 0.26 ( $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR スペクトルからの実測値)、純粋なナイロン6の  $^1\text{H}$  緩和時間 1645ms (実測値、結晶相と非晶相との間で起こる速い  $^1\text{H}$  スピン拡散によりそれらの緩和時間は等しい値となる) を用いて行った。その結果、クレイ近傍部分の緩和速度を  $0.043\text{ms}^{-1}$  (23.25ms)、 $x$  が 24.5nm の場合で実測を再現できることがわかった。計算結果を図4に実線で示した。実測の緩和曲線 (●と▲) と実線が非常に良く一致していることがわかる。また  $x$  の値はクレイの体積分率から計算した値、25-35nm に近く、また、クレイ近傍部分の緩和速度の値は 2.35T の磁場で測定した  $T_1^{\text{H}}$  曲線のシミュレーション結果とも非常に良く一致していた。これらのことから、図5は合理的であり、実際をよく現していることがわかった。

## 【文献】

- 1: L.W. Carter, et al., *United States Patent*, **2,531,396**, November 28, 1958.
- 2: S. Fujiwara and T. Sakamoto, *Japanese Patent Application*, **109,998**, September 29, 1976.
- 3: A. Okada et al., *United States Patent*, **4,739,007**, April 19, 1988; A. Usuki et al., *J. Mater. Res.*, **8:5** 1179-1184 (1993); A. Usuki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119-123 (1995) など。
- 4: T.L. Weeding et al., *Macromolecules*, **21**, 2028-2032 (1988)
- 5: D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, *Macromolecules*, **34**(12), 3819-3822 (2001).
- 6: D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, *Chemistry of Materials*, **13**(10), 3781-3795 (2001).
- 7: D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, *Chemistry of Materials*, **13**(10), 3796-3809 (2001).

本講演は、米国の National Institute of Standards and Technology (NIST) にて Polymers Division の Dr. D.L. VanderHart と Fire Division の Dr. J.W. Gilman との共同研究で得られた結果に基づいています。本講演のより詳細な議論や本講演以外の結果は上記文献5～7に発表されていますが、NIST から発表される論文の著作権は出版学会等に帰属しないため、それら論文のPDFがNISTのホームページ上で公開されています。私のホームページからNISTの論文掲載のページに直接リンクされていますので、原著論文をご覧になりたい方はPDFをダウンロードしてください。 [http://www.nda.ac.jp/cc/users/asanoa/papers/asa\\_paperNIST.html](http://www.nda.ac.jp/cc/users/asanoa/papers/asa_paperNIST.html) からダウンロードできます。なお、NIST, Polymers Division の論文掲載ページは、下記アドレス、 <http://polymers.msel.nist.gov/publications/index.cfm> となります。