

クレー／熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの

構造と物性に関する研究



2006年6月

山口 知 宏

要旨

熱可塑性エラストマー (TPE) は、ゴム・プラスチックと同様に重要な素材の一つであり、各種分野で広範囲に使用されている。しかし、益々進展する工業的な用途での多様な要求に対処するためには諸物性のより一層の改善が求められる。近年、ポリマー系ナノコンポジットは新世紀を担う先端材料として脚光を浴び、クレーを用いたナノコンポジット化技術はポリマーの物性を飛躍的に向上させる有効な手法として注目を集めている。数多くのポリマーでナノコンポジット化が検討されたが、TPE をマトリックスに用いた例は少なく、多くの点が未だ十分には解明されていない。高性能な TPE 系ナノコンポジットの開発は産業界からの強い要望であり、そのためには、クレー/TPE 系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究がさらに進展することが必要である。本研究はこのような背景のもとに行われ、クレー/TPE 系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因についての基礎的な知見を得ることを目的とした。以下に、本研究で明らかになった結果を要約する。

第 I 章では、本研究の目的、背景、及び本論文の構成について述べた。研究の背景として、ナノコンポジット及び TPE について概説した。

第 II 章では、調製法がポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) とステアリルアミン変性モンモリロナイト (C18Mt) とのコンポジットの構造や物性に及ぼす影響を検討した。熔融混練法は簡便な方法であるが、引張物性の改善に有効とはいえ、溶液混合法は引張強さ(T_B)と破断伸び(E_B)の改善には効果はないが、100%モジュラス(M_{100})及び 300%モジュラス(M_{300})の改善には効果が認められた。これは調製法による分散性の差に起因すると考えられ、熔融混練法においても分散性を向上できれば、高い物性改善効果が得られることが示唆された。

第 III 章では、新規に合成したステアリン酸 (SA) 処理 C18Mt (C18Mt(SA)) が SBS とのナノコンポジットの構造や機械的物性に及ぼす影響を検討した。C18Mt の SA 処理は SBS とのナノコンポジット化を促進し、硬さ(H_S)、初期モジュラス (M_{100} , M_{300})、破断物性 (T_B , E_B)、引裂強さ(T_R)の改善に有効な手段であることを見出した。 H_S , M_{100} , M_{300} , T_R に対する効果は SA 処理量 0.025~0.125 (g/g-C18Mt) が最適であり、 T_B , E_B に対する改善効果は処理量が多いほど高かった。

第 IV 章では、ナノコンポジット形成用フィラーとしての有効性が確認された C18Mt(SA) について、SA 処理量と C18Mt(SA)の構造や C18Mt(SA)中の SA の吸着状態との関係を検討した。その結果、SA の一部は C18Mt の層間に強く吸着しているが、残りの多くは C18Mt の

層間や C18Mt 粒子表面に物理的に吸着していることを明らかにした。これに基づき、C18Mt(SA)/SBS の分散性や機械的物性の向上には、これら SA が重要な役割を果たしていると推定された。

第 V 章では、C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの実用化に向けて、C18Mt(SA)の水系でのより簡便な調製法を確立するとともに、その有効性を検証した。水系において簡便に調製できる新しい合成法（モンモリロナイト (Mt) によるステアリルアミン (C18) のイオン交換と C18Mt による SA の吸着を同時に行う方法、及び Mt による C18 のイオン交換の直後に C18Mt による SA の吸着を行う方法）においても、従来法（トルエン中で C18Mt による SA の吸着を行う方法）と同様な効果を持つ C18Mt(SA)の調製が可能であった。

第 VI 章では、ジステアリルジメチルアンモニウム変性モンモリロナイト (D18Mt) とポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) とのナノコンポジットの構造及び機械的物性に及ぼす有機化率の効果について検討した。D18Mt/SEBS は層間挿入型であり、クレーの有機化は分散性を改善するとともに、PS ドメインに影響を与え、その T_g を低下させた。また、有機化は機械的物性を効果的に改善し、 H_S , M_{100} , M_{300} , T_R は有機化率 70% で最大となったが、 T_B , E_B は有機化率が高いものほど大きくなった。D18Mt/SEBS の構造及び物性に対する D18Mt の作用機構には、D18Mt 表面の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメント間の疎水的な相互作用が関与すると推定された。

第 VII 章では、D18Mt と無水マレイン酸変性 SEBS (SEBSMA) とのナノコンポジットの構造及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸 (MA) 変性の効果を検討した。D18Mt/SEBSMA は層剥離型であり、SEBS の MA 変性は分散性を著しく改善するとともに、PS ドメインと PEB マトリックスの双方に影響を与え、SEBSMA マトリックスは相混合状態になった。また、MA 変性は T_B , E_B を低下させるが、 H_S , M_{100} , M_{300} , T_R を飛躍的に向上させた。D18Mt/SEBSMA の構造及び物性に対する SEBSMA の作用機構には、D18Mt のシリケート層表面に存在する活性点と SEBSMA の PEB セグメントに生じたカルボキシル基の間の強い結合が関与すると推定された。

第 VIII 章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の展望と課題について述べた。

本研究では、クレー/TPE 系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因について検討し、高性能を発現するための諸因子を明らかにした。その結果、工業的に有利な溶融混練法により、機械的物性に優れたクレー/TPE 系ナノコンポジットを作製することができた。

目次

第 I 章 序論

1.1 本研究の目的	1
1.2 本研究の背景	2
1.2.1 ナノコンポジットの定義	2
1.2.2 クレーの構造と物性	3
1.2.3 有機化クレーの構造と物性	4
1.2.4 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの分類	6
1.2.5 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの熱力学	9
1.2.6 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの製法	12
1.2.7 クレー／ポリマー系ナノコンポジットのキャラクタリゼーション	12
1.2.8 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの物性	13
1.2.9 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの実例	15
1.2.10 熱可塑性エラストマーの定義と特徴	16
1.2.11 熱可塑性エラストマーの種類と分類	17
1.2.12 熱可塑性エラストマーの構造と基本物性	17
1.2.13 熱可塑性エラストマーの用途	26
1.3 本論文の構成	26
参考文献	28

第 II 章 有機化クレー／SBS コンポジットの物性に及ぼす調製法の影響

2.1 緒言	34
2.2 実験	35
2.2.1 試料	35
2.2.2 有機化クレーの調製	35
2.2.3 コンポジットの調製	35
2.2.4 物性測定	35
2.3 結果と考察	36
2.3.1 X線回折測定	36

2.3.2	電界放出型走査電子顕微鏡観察	42
2.3.3	動的機械分析	44
2.3.4	引張物性	47
2.4	まとめ	47
	参考文献	50

第III章 ステアリン酸処理有機化クレーを用いたSBSナノコンポジットの調製と物性

3.1	緒言	52
3.2	実験	53
3.2.1	試料	53
3.2.2	有機化クレーのステアリン酸処理	53
3.2.3	SBSナノコンポジットの調製	53
3.2.4	物性測定	53
3.3	結果と考察	54
3.3.1	ナノコンポジット化	54
3.3.2	機械的物性	57
3.4	まとめ	66
	参考文献	66

第IV章 ステアリン酸処理有機化クレーの構造と物性

4.1	緒言	68
4.2	実験	69
4.2.1	試料	69
4.2.2	有機化クレーのステアリン酸処理	69
4.2.3	ステアリン酸処理有機化クレーのトルエン洗浄	69
4.2.4	X線回折測定	69
4.2.5	示差走査熱量測定	69
4.2.6	強熱減量測定	69
4.3	結果と考察	70

4.3.1	ステアリン酸処理有機化クレーの構造	70
4.3.2	ステアリン酸の吸着状態	76
4.4	まとめ	83
	参考文献	84

第V章 ステアリン酸含有有機化クレーの調製法の検討

5.1	緒言	85
5.2	実験	86
5.2.1	試料	86
5.2.2	ステアリン酸含有有機化クレーの調製法	86
5.2.3	SBS ナノコンポジットの調製	86
5.2.4	物性測定	88
5.3	結果と考察	88
5.3.1	ステアリン酸含有有機化クレーの物性の比較	88
5.3.2	SBS ナノコンポジットの分散性の比較	96
5.3.3	SBS ナノコンポジットの物性の比較	96
5.4	まとめ	104
	参考文献	104

第VI章 有機化クレー／SEBS ナノコンポジットの構造及び物性に及ぼす有機化率の影響

6.1	緒言	106
6.2	実験	107
6.2.1	試料	107
6.2.2	有機化率の異なる有機化クレーの調製	108
6.2.3	SEBS ナノコンポジットの調製	108
6.2.4	SEBS ナノコンポジットの物性測定	108
6.3	結果と考察	108
6.3.1	SEBS ナノコンポジットの構造	108
6.3.2	SEBS ナノコンポジットの動的機械特性	113

6.3.3 SEBS ナノコンポジットの機械的物性	115
6.4. まとめ	119
参考文献	123
第VII章 有機化クレー／SEBS ナノコンポジットの構造及び物性に及ぼす無 水マレイン酸変性の効果	
7.1 緒言	125
7.2 実験	126
7.2.1 試料	126
7.2.2 SEBSMA ナノコンポジットの調製	126
7.2.3 SEBSMA ナノコンポジットの物性測定	126
7.3 結果と考察	126
7.3.1 SEBSMA ナノコンポジットの構造	126
7.3.2 SEBSMA ナノコンポジットの動的機械特性	130
7.3.3 SEBSMA ナノコンポジットの引張物性	133
7.4. まとめ	139
参考文献	140
第VIII章 総括	143
謝辞	150
公表論文リスト	151

略記号リスト

AEC	アニオン交換容量
C18	ステアリルアミン
C18Mt	ステアリルアミン変性モンモリロナイト
C18Mt(SA)	ステアリン酸処理 (含有) ステアリルアミン変性モンモリロナイト
CEC	カチオン交換容量
D18	ジステアリルジメチルアンモニウム塩
D18Mt	ジステアリルジメチルアンモニウム変性モンモリロナイト
DMA	動的機械分析
DSC	示差走査熱量計
E'	貯蔵弾性率
E _B	破断伸び
FE-SEM	電界放出型走査電子顕微鏡
H _S	硬さ
I _{gloss}	強熱減量
M ₁₀₀	100%モジュラス
M ₃₀₀	300%モジュラス
Mt	モンモリロナイト
PB	ポリブタジエン
PEB	ポリ (エチレン- <i>co</i> -ブチレン)
PS	ポリスチレン
SA	ステアリン酸
SBS	ポリスチレン- <i>b</i> -ポリブタジエン- <i>b</i> -ポリスチレントリブロック共重合体
SEBS	ポリスチレン- <i>b</i> -ポリ (エチレン- <i>co</i> -ブチレン) - <i>b</i> -ポリスチレントリブロック重合体
SEBSMA	無水マレイン酸変性ポリスチレン- <i>b</i> -ポリ (エチレン- <i>co</i> -ブチレン) - <i>b</i> -ポリスチレントリブロック重合体
SEM	走査型電子顕微鏡

$\tan \delta$	損失正接
T_B	引張強さ
TEM	透過型電子顕微鏡
THF	テトラヒドロフラン
T_m	融点
TPE	熱可塑性エラストマー
T_R	引裂強さ
WAXD	広角 X 線回折
ΔH_m	融解エンタルピー

第 I 章 序論

1.1 本研究の目的

熱可塑性エラストマーは、ゴム・プラスチックなどと同様に、工業的に重要な素材の一つであり、機械的な性能のバランスが良く、生産性やリサイクル性にも優れてことから、粘着剤、接着剤、自動車、工業用品、履物、スポーツ用品、電線分野、建築・土木・海洋分野、医療分野などの各種分野で広範囲に使用されている。また、近年における生産者・消費者双方の環境意識の高まりから、加硫ゴムや軟質塩化ビニル樹脂などの代替材料としても注目されており、その需要は、現在、世界で数百万トン／年、我が国でも数十万トン／年程度あり、さらに、年々増加する傾向にある。しかしながら、その用途は、実用上の要求性能があまり高くない製品に限られており、より過酷な条件下で使用する製品分野への進出は未だ不十分であるのが実状であり、今後、益々進展する工業的な用途での様々な要求に対処するためには、諸物性のより一層の改善が求められている。熱可塑性エラストマーの実用性能のさらなる向上が図られれば、将来、その需要は飛躍的に増加すると考えられる。

近年、ポリマー系ナノコンポジットは、新世紀を担う先端材料として脚光を浴びており、クレーなどを用いたポリマーのナノコンポジット化に関する技術は、ポリマーの物性を飛躍的に向上させるのに最も有効な手法の一つとして、世界中の多くの研究者・技術者の間でにわかに注目を集めるようになった。現在までに、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどの数多くのポリマーについて、クレーとのナノコンポジット化に関する検討が行われてきたが、クレー/ポリマー系ナノコンポジットに関する研究の多くは、マトリックスとして、プラスチック・ゴムが対象であり、熱可塑性エラストマーをマトリックスに用いた例は少ないのが現状である。そのため、熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットに関しては、例えば、ナノコンポジットの調製法と構造・物性の関係、クレーの表面処理や熱可塑性エラストマーの化学構造とナノコンポジットの構造・物性の関係などといった多くの点が未だ十分には解明されておらず、これらが高性能な熱可塑性エラストマー系

ナノコンポジットの開発を妨げる一因となっている。諸物性に優れた熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの開発は、ゴム・プラスチック工業を始めとする各種の産業界からの強い要望であり、そのためには、クレール／熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究がさらに進展することが必要とされている。

本研究はこのような背景のもとに行われ、高性能な熱可塑性エラストマー系ナノコンポジット材料の開発を目指して、クレールと熱可塑性エラストマーからなるナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因についての基礎的な知見を得ることを目的とした。

1.2 本研究の背景

1.2.1 ナノコンポジットの定義

これまでに得られている成果より、まず、ナノコンポジット研究について概説する。

ナノコンポジットとはナノメートルレベルの大きさの超微粒子がマトリックス中に分散している系のことをいい、この中でマトリックスがポリマーであるものをポリマー系ナノコンポジットと呼んでいる。このポリマー系ナノコンポジットは分散している微粒子の大きさ・形状により3つのタイプに分類することができる。

第1のタイプは、分散している微粒子の3つのディメンジョン（縦、横、高さ）がいずれもナノメートルオーダーである球状のナノ微粒子であり、ゾルーゲル法などにより得られるシリカナノ粒子^{1,2)}を分散させた系がこれに当たり、半導体ナノクラスター³⁾などの分散系もこれに含まれる。

第2のタイプは、分散している微粒子の2つのディメンジョン（縦、横）はナノメートルスケールであるが、もう1つのディメンジョン（長さ）はこれよりも大きい棒状のナノ微粒子である。例えば、カーボンナノチューブ⁴⁾やセルロースウィスカ^{5,6)}などの場合がこれに該当する。

第3のタイプは、分散している微粒子の1つのディメンジョン（厚さ）のみがナノメートルレンジであり、残りの2つのディメンジョン（縦、横）はこれよりも大きい板状のナノ微粒子である。このタイプのナノコンポジットには、Table 1-1 に示したような様々な層状化合物が用いられており、これらの中でも、モンモリロナイトに代表されるクレールが最も多く用いられてきた。このようなクレールを用いたポリマー系ナノコンポジットを、特に、クレール／ポリマー系ナノコンポジットと呼んでいる。

Table 1-1 Example of layered host crystals susceptible to intercalation by a polymer

Chemical nature	Examples
Element	Graphite ⁷⁾
Metal chalcogenides	(PbS) _{1.18} (TiS ₂) ₂ ⁸⁾ , MoS ₂ ⁹⁾
Carbon oxides	Graphite oxide ^{10,11)}
Metal phosphates	Zr(HPO ₄) ¹²⁾
Clays and layered silicates	Montmorillonite, hectorite, saponite, fluoromica, fluorohectorite, vermiculite, kaolinite, magadiite, . . .
Layered double hydroxides	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·nH ₂ O; M=Mg ¹³⁾ , Zn ¹⁴⁾

1.2.2 クレーの構造と物性

クレー（粘土鉱物）は、SiO₂の四面体シートとAlO₆、あるいはMgO₆の八面体シートが複合して形成された層状構造を持ち、これらの構造により2:1型粘土鉱物、1:1型粘土鉱物、及び0:1型粘土鉱物の3種類に大別される。

最もよく知られたクレーは、モンモリロナイトなどのスメクタイトに代表される2:1型の粘土鉱物である。層の厚みはおよそ1nmであり、横方向の大きさは数十nmから数μmまでと幅広い。この層状骨格は、2枚の向き合ったSiO₂四面体シートの間AlO₆八面体シートが挟まれて構成され、Si⁴⁺→Al³⁺やAl³⁺→Mg²⁺、Fe²⁺等の同型置換カチオンにより層状骨格自身が負電荷を帯びている。この負電荷は、層間域に取り込まれたNa⁺等のアルカリ金属イオンによって補償され、同時にこれらの弱いクーロン力によってクレー層同士が結合されて層状構造を形成している。層間のアルカリイオンは比較的容易に他のカチオンと交換可能であり、金属イオンの他、錯イオンやピリジニウムイオン、アンモニウムイオン等の有機分子もクレー層間に取り込ませることができる。このようなイオン交換能は、クレー100g当たりの交換イオンの等量（カチオン交換容量、CEC）で表され、スメクタイトでは100ミリ等量/100g程度と見積もられている。有機分子を取り込む宿主材料としてはCECの大きいことが望ましいが、雲母の場合には、層電荷密度がスメクタイトの4倍にも達し、強いクーロン力のために層間が広がりやすく、むしろ宿主材料にはなりにくい。

一方、八面体シートのみで構成されたハイドロタルサイト類（0:1型粘土鉱物）は、Li⁺、Mg²⁺、Zn²⁺のAl³⁺置換によって層自身がカチオン性を帯びている。層間にはNO₃⁻、SO₄²⁻、Fe(CN)₆⁴⁻等の無機イオンのほか、カルボン酸イオンのようなアニオン性の有機分子を取り込

むことができる。このアニオン交換能は、2:1 型粘土鉱物と同様にクレー100g 当たりのイオン交換量として定義され、アニオン交換容量 (AEC) と呼ばれる。一般にハイドロタルサイトの層電荷数は 1nm^2 当たり 4 個にもものぼるため、雲母の場合と同様にイオン交換は起こりにくい。しかし層構造の違いから、ハイドロタルサイト類では層電荷とほぼ等量までイオン交換が可能であり、380 ミリ等量/100g という高い AEC を持つ。

また、四面体シートと八面体シート各 1 枚ずつが組み合って構成された 1:1 型粘土鉱物は層電荷を持たないため、層間には交換性イオンは存在しない。したがって有機分子を取り込みにくく、ホストとしての利用は困難である。

クレーなどの層状化合物はナノコンポジットに汎用されるが、中でも 2:1 型粘土鉱物であるモンモリロナイト、ヘクトライト、及びサポナイトは最もよく用いられる層状化合物である。これらクレーの化学式を Table 1-2 に記すとともに、一例として、モンモリロナイトの構造を Figure 1-1 に示す。

Table 1-2 Chemical structure of commonly used 2:1 phyllosilicates^a

2:1 Phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorite	$M_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponite	$M_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

^a M=monovalent cation; x=degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3).

1.2.3 有機化クレーの構造と物性

モンモリロナイトなどの 2:1 型粘土鉱物は、適度な負の表面電荷を持っていることが特徴である。層の電荷は各層で変化しており、局所的には一定とはいえないが、層全体としては平均化していると見なせる。また、電荷を補っている一部のカチオンは層外にあるものの、大部分のイオン交換性カチオンは層間に存在している。このため、水和したカチオンがアルキルアンモニウムカチオンのような有機カチオンでイオン交換されると、通常、層間が拡大する。有機化クレーの層間の構造は、負電荷がケイ酸塩層に由来することからわかるように、アルキルアンモニウムカチオンのカチオン性の頭部基が層表面にあり、有機鎖である尾部は表面から放射状に広がっている。なお、平衡状態にある所定の温度範囲では、2つのパラメーターによって層間隔が決まる。すなわち、分子鎖のパッキングに関与

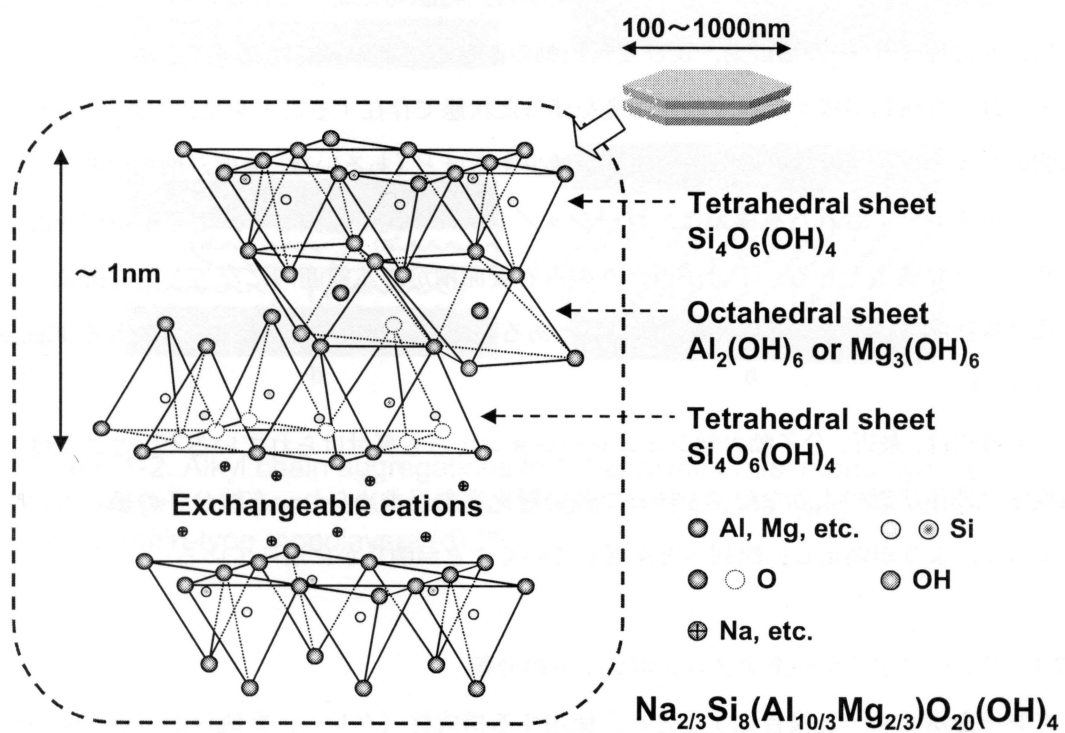


Figure 1-1. Structure of Montmorillonite

する層状化合物のイオン交換容量と有機分子の鎖長である。X線回折の結果から、長い間、有機分子鎖は“monolayers”, “bilayers”, “pseudo trimolecular”, 及び“paraffin-type”といった配列を形成すると考えられている¹⁵⁾。これを Figure 1-2 に示す。クレー中のアルキルアンモニウムイオンは、“monolayers”や“bilayers”では、ケイ酸塩層表面に平らに横たわっており、“pseudo trimolecular”配列では、有機鎖の一部が別の有機鎖の上に移動している。そのため、その層間はアルキル鎖の3倍の厚さとなつてあらわれる。また、“paraffin-type”配列では、有機鎖は層表面から放射状に伸びている。

より現実的な説明は、赤外分光分析の結果から、Vaia らによって提案されている¹⁶⁾。彼らは、非対称 CH₂ の伸縮振動、及び変角振動の波数シフトの観測によって、インターカレートされた有機鎖が様々な程度の秩序度を伴った状態で存在することを見出した。一般に、層間のパッキング密度や有機分子の鎖長が減少するほど（あるいは、温度が増加するほど）、インターカレートされた有機鎖は、ゴーシュ／トランス比に起因して、より不規則な液体状態のような構造をとる。1分子当たりの占有表面積がある範囲内になると、有機鎖は完全には無秩序ではなく、液晶状態に類似したある程度の配向秩序を保持する。これを Figure 1-3 に示す。

この解釈は、最近、分子動力学シミュレーションからも裏付けられている¹⁷⁾。ここでは、無秩序な液体状態のような配列を伴った強い層化挙動が求められ、有機分子の鎖長の増加によって、より規則正しい配列へと進展していくことが明らかになっている。

1.2.4 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの分類

クレーをポリマーと複合化するとき、使用する構成材（クレー、有機化剤、ポリマー）の種類、及び調製方法によって、3つの主なタイプのコンポジットが得られる。これを Figure 1-4 に示す。

ポリマーがケイ酸塩層間にインターカレートできないとき、分相したコンポジット (Figure 1-4 (a)) が得られる。その物性は従来のマイクロコンポジットと同等の範囲内にある。一方、2つのタイプのナノコンポジットは、この従来のコンポジットの域を越えて、これを補うことができる。“intercalated”（層間挿入）構造 (Figure 1-4 (b)) では、単一の（時にはそれ以上の）伸長したポリマーがケイ酸塩層間にインターカレートされており、ポリマー層と無機層が交互に秩序だった多層のモルフォロジーを形成している。ケイ酸塩層が完全、かつ均一に連続したポリマーマトリックス中に分散したとき、“exfoliated”（層剥離）構

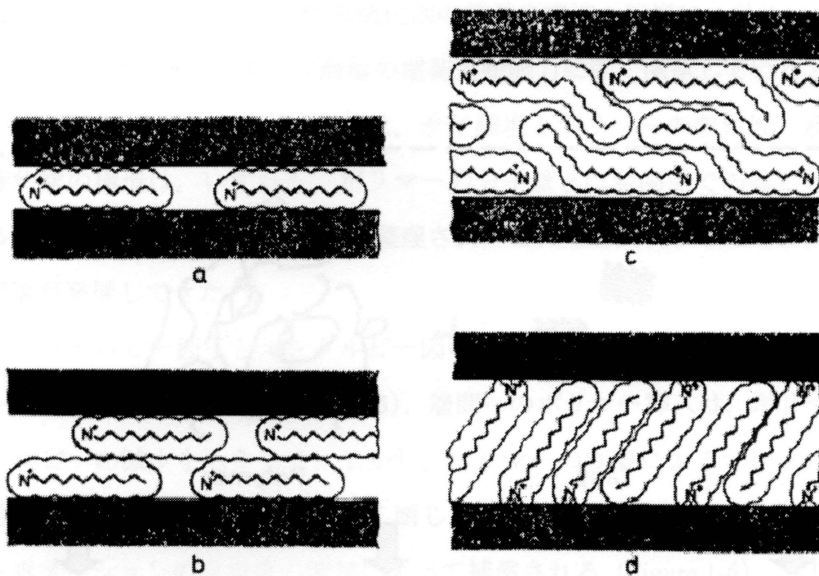


Figure 1-2. Alkyl chain aggregations in *2/1 clay minerals*: monolayers (a), bilayers (b), and pseudotrimolecular layers (c) of chains lying flat on the surface, and paraffin-type monolayers (d).¹⁵⁾

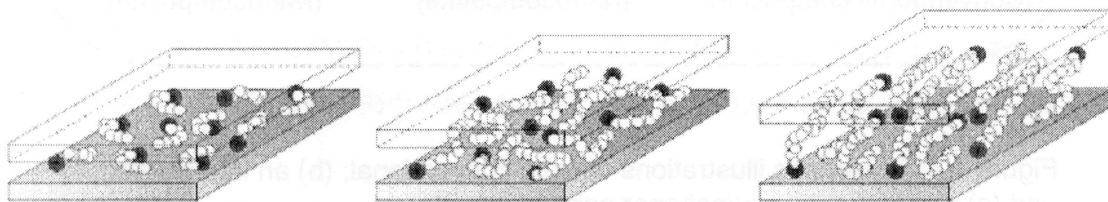


Figure 1-3. Alkyl chain aggregation models: (a) short alkyl chains: isolated molecules, ateral monolayer; (b) intermediate chain lengths: in-plane disorder and interdigitation to form quasi bilayers and (c) longer chain length: increased interlayer order, liquid rystalline-type environment.¹⁶⁾

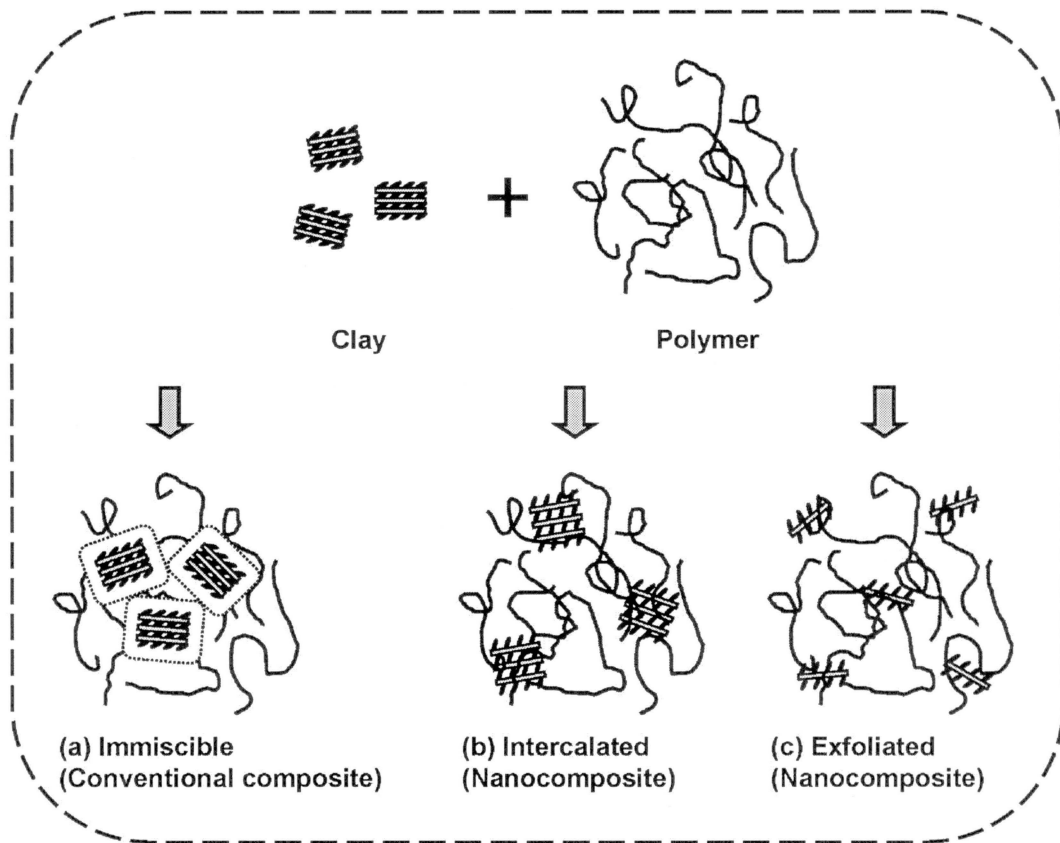


Figure 1-4. Schematic illustrations of (a) a conventional; (b) an intercalated; and (c) an exfoliated clay/polymer nanocomposite.

造,あるいは“delaminated”構造 (Figure 1-4 (c)) が得られる.

1.2.5 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの熱力学

クレー／ポリマー系ナノコンポジット (特に, 有機変性クレーを用いたもの) の形成, 及び平衡状態での構造は, カチオン性有機化剤の鎖長や構造と同様に, ポリマーの性質 (極性, あるいは無極性), 及び層状ケイ酸塩の電荷運搬能力に深く関連していると考えられている. また, これらのナノコンポジットでは, ケイ酸塩とポリマーの親和性, 及びコンポジットの平衡状態の構造は, いずれも, ポリマーの分子量とは無関係であることがわかってきた. 数多くの実験結果が Vaia らにより整理され, これらを説明するために, 格子に基づく平均場理論が発展してきた¹⁸⁾.

一般に, エントロピー因子とエンタルピー因子との間の相互関係がポリマーインターカレーションの成否を決定づける (Figure 1-5). 層間へのポリマー挿入は, ポリマー鎖の全体的なエントロピーの減少をもたらす. しかし, ポリマーの制限によるエントロピーの不利益は, 各層が引き離されるにつれて, 狭く閉じ込められた環境で束縛された有機化剤の分子鎖のコンホメーションの自由度の増加によって補償される (Figure 1-6). もし, インターカレーションが熱力学的に可能であるならば, 層間隔の増加は小さいので, 全体的なエントロピーの変化は小さいが, 適度な系全体のエンタルピーの変化は測定されるであろう. しかし, 層の完全な剥離は, ポリマーの制限による不利益を克服するために, ポリマーと表面の間の極めて好ましい相互作用の構築によって決まる (Figure 1-7). 混合のエンタルピーは, 概して, 2つの成分に分類できる. 無極性は一般に不利であり, 層状ケイ酸塩のルイス酸／ルイス塩基特性によって生じる極性が有利に働く. 有利なエンタルピーの変化は, ポリマーと表面の間の有利な相互作用の大きさと数を最大化することによって, また, ポリマーと変性した脂肪族鎖の間の不利な無極性の相互作用の大きさと数を最小化することによって, 倍加する.

現行のモデルの最大の利点は, ポリマーの現象の最新の熱力学的な記述と比較して単純ではあるが, 混合物の形成におけるポリマーと有機化クレーの様々な面での効果を定量的に解析できることである. このモデルに基づくと, 層間隔に関する混合の自由エネルギーの変化やそのエンタルピー因子やエントロピー因子への依存度は, 3つの平衡状態の存在の可能性を示唆している. すなわち, (1) “immiscible”, (2) “intercalated”, (3) “exfoliated” である. このモデルは, 混合物の形成に伴って起こる熱力学的な基礎的, かつ定性的な問題

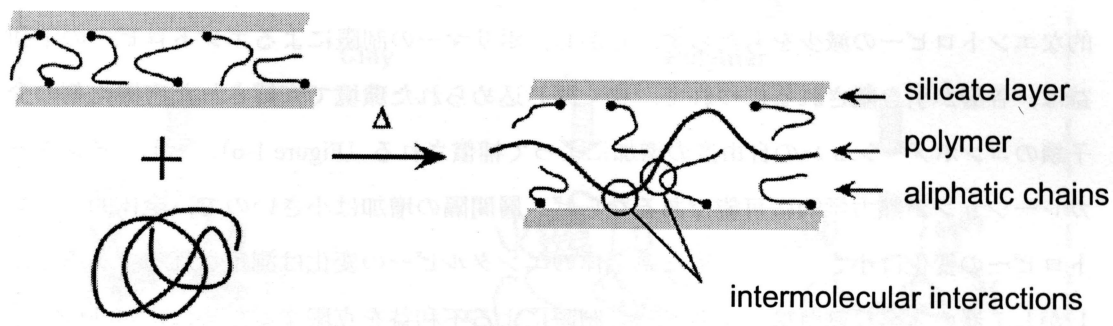


Figure 1-5. Schematic representation of the system components before and after the intercalation takes place.¹⁸⁾ The changes in entropy and free energy as a function of the change in gallery height are shown in Figures 1-6 and 1-7.

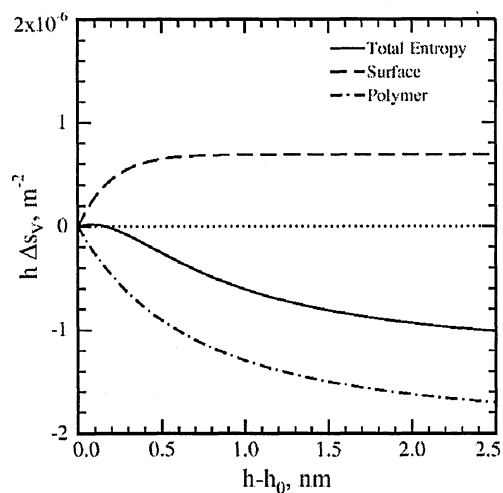


Figure 1-6. The change of entropy per area versus the change in gallery height, for the polymer and the surfactant (octadecylammonium) functionalized surface based on the thermodynamic model presented in [18].

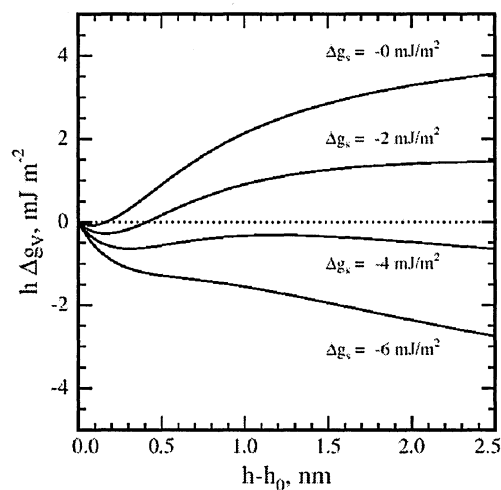


Figure 1-7. The change of free energy per area versus the change in gallery height based on the thermodynamic model presented in [18], for various surface-polymer affinities: $g_s=0, -2, -4$ and -6 mJ/m². Both figures adopted from [18].

の解決を可能にした。しかし、コンフィグレーション項と分子間相互作用の分離、さらには、構成物質のエントロピー挙動との分離のような仮定は、このモデルの実用性を多少制限している。さらに、このモデルは、有機化クレーの層間が、低い電荷密度の、あるいは短い脂肪族鎖で修飾された多くのケイ酸塩の場合のように、束縛された有機鎖部によって完全には占有されない状況には適用できない。

1.2.6 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの製法

クレー／ポリマー系ナノコンポジットの調製法は、出発原料や処理技術によって、主に3つのグループ（溶液混合法、in-situ 重合法、及び溶融混練法）に分類される。

(1) 溶液混合法：これはポリマー、あるいはプレポリマーが溶解し、ケイ酸塩層が膨潤できる溶媒系を基にしている。最初に、層状ケイ酸塩を水、クロロホルム、あるいはトルエンに膨潤させる。ポリマーと層状ケイ酸塩の溶液が混合されると、ポリマー鎖は、ケイ酸塩の層間内の溶媒に取って代わって、インターカレートされる。溶媒を除いた後、“intercalated”構造が残り、クレー／ポリマー系ナノコンポジットができる。

(2) in-situ 重合法：この方法では、層状ケイ酸塩を液状のモノマー、あるいはモノマーの溶液中で膨潤させるので、ポリマーをインターカレートされた層間で形成させることができる。ポリマーの重合は、加熱や放熱、適当な開始剤の拡散、あるいは膨潤の段階の前にイオン交換を通して層間に固定化された有機開始剤や触媒によって、始めることができる。

(3) 溶融混練法：この方法は、アニーリングによるもの、静的なもの、あるいは剪断下によるものを含んでおり、ポリマーの軟化点以上でのポリマーと有機化クレーの混合である。この方法は、in-situ 重合法、あるいは溶液混合法よりも、多大の利益がある。第一に、この方法は有機溶媒を使用しないため、環境に優しい。第二に、これは押出成形や射出成形のような現状の工業プロセスに対応している。溶融混練法は、これまで in-situ 重合法、あるいは溶液混合法に適さなかったポリマーへの利用を可能にする。

1.2.7 クレー／ポリマー系ナノコンポジットのキャラクタリゼーション

一般に、ナノコンポジットの構造の解析は、通常、X線回折測定と電子顕微鏡観察によって行われており、これらはナノコンポジットの構造を評価するのに必要不可欠な手段である¹⁹⁾。

広角X線回折(WAXD)は、その容易さや有用性から、ナノコンポジットの構造の判別

やポリマーの熔融状態でのインターカレーションの動力学的な研究²⁰⁾のために、通常、使用される。分散したケイ酸塩層からの基底面反射の位置、形状、及び強度の観測により、ナノコンポジット構造 (“intercalated”, あるいは “exfoliated”) が確認できる。例えば, “exfoliated” ナノコンポジットでは、元のケイ酸塩層の剥離に伴って生じるポリマーマトリックス中における広範囲な層の分離は、結果として、分散したケイ酸塩層からの X線回折の干渉を消失させる。一方, “intercalated” ナノコンポジットでは、ポリマーのインターカレーションに伴って生じる限定された層の拡大は、より大きな層間距離に相当する新しい基底面反射を出現させる。

WAXD は、元の層状ケイ酸塩中、及び “intercalated” ナノコンポジット中のケイ酸塩層の層間距離 (1-4nm の範囲内) を定量するのに便利な方法であるが、ナノコンポジット中のケイ酸塩層の空間的分布や構造の不均一性についての情報はほとんど得られない。さらに、層状ケイ酸塩のいくつかのものは、元々、明確な基底面反射を示さない。このように、ブロードなピークや小さな強度は、体系的な研究を非常に困難にする。したがって、WAXD パターンのみに基づくナノコンポジットの形成のメカニズムや構造に関する結果は、暫定的なものにすぎない。一方、透過型電子顕微鏡 (TEM) は、直接的な視覚化によって、内部構造、各相の空間的分布、及び欠陥構造の形態の定性的な理解を可能にする。しかし、サンプルが示す断面を保証するには、細心の取り扱いが必要である。そのため、より簡便な走査型電子顕微鏡 (SEM) を利用する場合も多い。電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) などの高分解能 SEM は、“exfoliated” ナノコンポジット中の剥離した層の観察にはあまり適してないが、“intercalated” ナノコンポジット中の積層した層の観察には非常に有効である。

1.2.8 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの物性

クレーとポリマーからなるナノコンポジットは、従来の (ミクロ) コンポジット、あるいはそのポリマー自身と比較して、著しく優れた物性を示すことがある。この物性の発現には、マトリックスポリマー中でのクレーの分散性やクレーとポリマーの間の相互作用が密接に関わっていることは間違いないと思われるが、どのような場合に、どういった物性が、どの程度変わるか、などといった物性の発現の仕方などは、ポリマーやクレーの種類、それらの組合せ、さらにはナノコンポジットの調製方法などによっても大きく異なっており、これらはかなり明らかにされてきているとはいえ、不明な点も未だ数多く残されている。また、物性発現メカニズムに至っては、一部の例を除き、ほとんど解明されていない

のが実状である。

一般に、ナノコンポジット化によって著しく改善するとされる物性には、例えば、機械的物性（モジュラス，強度）²¹⁻²⁷⁾，熱変形温度^{20,27)}，熱安定性²⁸⁻³¹⁾，難燃性^{28,32)}，ガスバリア性³³⁻³⁵⁾，及び生分解性^{26,27,33)}などがある。ナノコンポジットの構造材としての利用を考慮すると，諸物性の中でも機械的物性と熱的物性は最も改善すべき重要な基本物性であるといえる。

まず，ナノコンポジット化による機械的物性，及び熱的物性の改善例を以下に述べる。これまでに合成された数多くのナノコンポジットの内，最も成功した例はクレ－／ポリアミド系ナノコンポジットであり，ナノコンポジット化によって，熱的・機械的物性が飛躍的に向上することはよく知られた事実である。一例として，クレ－／ナイロン6系ナノコンポジット³⁶⁻³⁸⁾の物性を元のナイロン6と比較して Table 1-3 に示す。

Table 1-3 Mechanical properties of NCH³⁸⁾.

Properties		Method	Units	NCH ^a	Nylon 6
Tensile strength	23°C	ASTM D638M	MPa	97.2	68.6
	120°C	JIS K7113		32.3	26.6
Tensile modulus	23°C	ASTM D638M	GPa	1.87	1.11
	120°C	JIS K7113		0.61	0.19
Flexural strength	23°C	ASTM D790M	MPa	143	89.3
	120°C	JIS K7203		32.7	12.5
Flexural modulus	23°C	ASTM D790M	GPa	4.34	1.94
	120°C	JIS K7203		1.16	0.29
Izod impact strength		ASTM D256	J/m	18.1	20.6
Charpy impact strength		JIS K7111	KJ/m ²	6.06	6.21
HDT(1.82MPa)		ASTM D648	°C	152	65

^aNylon 6/clay nanocomposite, Montmorillonite 4.7wt%

表から，クレ－／ナイロン6系ナノコンポジットはナイロン6に比べ，強度，モジュラスが高いことがわかる。クレ－含有量がわずか4.7wt%であるにもかかわらず，23°Cにおける引張強さはナイロン6の1.4倍，23°Cにおける引張モジュラスはナイロン6の1.7倍，

120°Cの曲げ強さはナイロン6の2.6倍、120°Cの曲げモジュラスはナイロン6の4.0倍に向上する。しかし、衝撃強さはわずかながら低下する。また、熱変形温度は、87°C上がり、耐熱性が著しく向上する。このように、ナイロン6では、ナノコンポジット化による熱的・機械的物性の向上効果が著しく大きい。

ところで、上述したクレー／ナイロン6系ナノコンポジットは、優れたガスバリア性を有するも知られている。食品、薬品などの包装材料の分野では、いうまでもなく、高いガスバリア性が要求されている。ナイロン6は、元来、ガスバリア性がよく、食品包装用フィルムに広く用いられる材料の一つである。しかし、これをクレーによりナノコンポジット化すると、さらに高度なガスバリア性が発現する。クレー／ナイロン6系ナノコンポジットのガスバリア性を、ナイロン6と比較すると、水蒸気や水素のガス透過率は、モンモリロナイトをわずか0.74vol%含有するだけで、ナイロン6の70%以下にまで低下し、優れたガスバリア性を示すことが報告されている³⁹⁾。なお、このガスバリア効果は、ナノコンポジット化によって剥離したクレー分散層がフィルム内で平行に配列し、ガス分子が通過するパスが長くなるためと解釈されている。

また、ナノコンポジットの形成が生分解性プラスチックの特性に及ぼす影響も次第に明らかになってきた。生分解性プラスチックは、近年の環境問題への意識の高まりから、環境に優しい素材として注目されている。生分解性プラスチックとしてポリ乳酸を用いたクレー／ポリ乳酸系ナノコンポジットの報告例^{42,43)}では、その生分解性を残存量や発生CO₂ガス量などの経時変化から検討し、ポリ乳酸単体と比較している。経過日数とともに、ナノコンポジットの残存量は減少し、また、発生CO₂ガス量は増加して、ポリ乳酸の場合と同様に生分解性を示したが、ナノコンポジットの方がこれらの変化が大きく、およそ2ヶ月でほとんど分解し、ナノコンポジット化によって生分解性が促進されることが報告されている。

このように、クレーによるポリマーのナノコンポジット化は、機械的物性や熱的物性といった基本物性だけでなく、ガスバリア性や生分解性などの機能性をも同時に向上させることができる有効な手段といえる。

1.2.9 クレー／ポリマー系ナノコンポジットの実例

クレー／ポリマー系ナノコンポジットの開発は我が国で始めて行われた。今から遡ること約30年前、1975年にユニチカ㈱はクレー／ナイロン系コンポジットに関する特許を出願

し、1983年に公告された。これは、結果的には、クレーを有機化し、ナイロン中で単層にまで剥離して、分散させたナノコンポジットを合成したものであった。しかし、クレーの含有量は10~60wt%と非常に多く、それほど顕著な物性の向上も認められていない。㈱豊田中央研究所が諸物性に優れたクレー/ナイロン6系の層剥離型ナノコンポジット（クレー含有量：数wt%）を開発したのは1987年のことであり、その後、1990年に宇部興産㈱により工業化された。なお、詳細な研究報告としては、1993年の㈱豊田中央研究所のUsukiらの研究グループによるクレー/ナイロン6系ナノコンポジットの合成と物性に関する一連の論文³⁶⁻³⁸が先駆けである。彼らは、12-アミノラウリン酸で変性したモンモリロナイトとε-カプロラクタムとを乳鉢で混合し、さらに、少量の6-アミノカプロン酸を加えた後、この混合物を250-270°Cで48hr加熱して、クレー/ナイロン6系ナノコンポジットを合成した。このナノコンポジットは、1.2.8項で既に述べたように、著しく優れた熱的・機械的物性を示した。これが契機となって、以来、数多くのポリマー系ナノコンポジットが調製されてきた。

これまでにクレーとのナノコンポジット化が検討された主なポリマーを以下に列挙すると、例えば、ポリプロピレン⁴²⁻⁵⁶、ポリエチレン⁵⁷⁻⁶¹、エチレン酢酸ビニル共重合体⁶²、メタクリル樹脂⁶³⁻⁶⁸、ポリスチレン⁶⁹⁻⁷³、ポリアミド^{36-38,74-83}、ポリエチレンテレフタレート^{84,85}、ポリブチレンテレフタレート⁸⁶、ポリカーボネート^{87,88}、エポキシ樹脂⁸⁹⁻⁹¹、フェノール樹脂^{93,91}、ポリウレタン^{94,95}、ポリイミド⁹⁶、ポリスルホン⁹⁷、ポリエーテルイミド⁹⁸、天然ゴム⁹⁹⁻¹⁰¹、ブタジエンゴム¹⁰²、スチレン-ブタジエンゴム¹⁰³⁻¹⁰⁵、ニトリルゴム¹⁰⁶、エチレン-プロピレン-ジエンゴム¹⁰⁷などがある。しかし、その多くはマトリックスとして樹脂やゴムが対象であり、熱可塑性エラストマーをマトリックスに用いた例は少ない。また、これら以外の特殊な例としては、生分解性樹脂¹⁰⁸⁻¹¹²、導電性高分子^{113,114}、液晶プラスチック^{115,116}、高分岐ポリマー¹¹⁷などが挙げられる。このように数多くのポリマーでナノコンポジット化が検討されてきたが、上述したナイロンや生分解性樹脂のポリ乳酸などのごく限られた一部のものを除き、実用材料として工業化されたものはなく、それぞれのポリマーごとに、まだなお、幾多の検討課題を抱えている状況下にある。

1.2.10 熱可塑性エラストマーの定義と特徴

次に、熱可塑性エラストマーについて概説する。

熱可塑性エラストマーとは、常温では加硫ゴムの性質を示すが、高温で可塑化されてプ

ラスチック加工機で成形できる高分子材料をいう¹¹⁸⁻¹²¹⁾。

熱可塑性エラストマーとしての性質を示すためには、分子内にゴム弾性を示す柔軟性成分（ゴム相、またはソフトセグメント）と加硫ゴムの架橋点に相当して塑性変形を防止し、補強効果を付与する分子拘束成分（樹脂相、拘束相、あるいはハードセグメント）の両者を含み、この両者が非相溶でマイクロ相分離構造をとることが必要である¹²⁰⁾。

熱可塑性エラストマーの主な3つの特徴を挙げると次のようである¹²¹⁾。

(1) 熱可塑性プラスチック用の成形機による加工、特に射出成形が可能で加硫工程を必要としない。

(2) 引張モジュラス、硬度などの物性において、プラスチックと加硫ゴムの間領域をカバーできる。

(3) 共有結合による架橋構造を持たないので、成形品、バリ、スクラップなどの再利用が可能となる。

1.2.11 熱可塑性エラストマーの種類と分類

熱可塑性エラストマーの種類には、スチレン系、オレフィン系、塩化ビニル系、ウレタン系、エステル系、アミド系があり、その他にも、特殊なものとして、フッ素系、アイオノマーなどが挙げられる¹¹⁸⁻¹²²⁾。

熱可塑性エラストマーを、分子モデル、あるいはその集合体（分子拘束様式）モデルによって分類すると、Figure 1-8 のようになる¹²⁰⁾。

分子モデルのAはトリブロックポリマー（または、テレブロックポリマー）、Bはスターブロックポリマー（または、ラジアルブロックポリマー）、Cはマルチブロックポリマー、Dはグラフトポリマー、Eはゴム／樹脂ブレンド部分架橋ポリマー、Fはイオン架橋ポリマーである。また、その集合体モデルのIはトリブロック型、IIはマルチブロック型、IIIはイオン架橋型、IVはゴム／樹脂ブレンド部分架橋型である¹²⁰⁾。

また、熱可塑性エラストマーを、ゴム相を拘束する樹脂相の拘束様式によって分類すると、Figure 1-9 のようになる¹²²⁾。なお、Table 1-4 には、熱可塑性エラストマーの種類とその拘束様式をまとめた¹²¹⁾。

1.2.12 熱可塑性エラストマーの構造と基本物性

ここでは、本研究で取り上げたポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリプロ

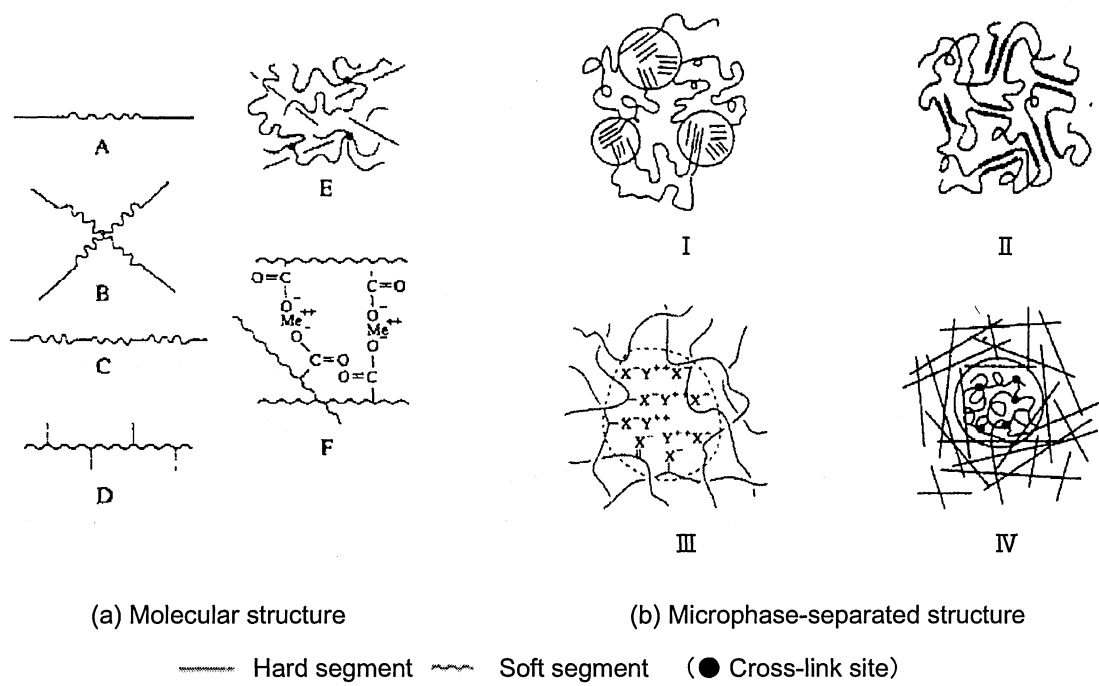


Figure 1-8. The classifications of thermoplastic elastomers based on molecular structures and microphase-separated structures (bound forms)¹²⁰.

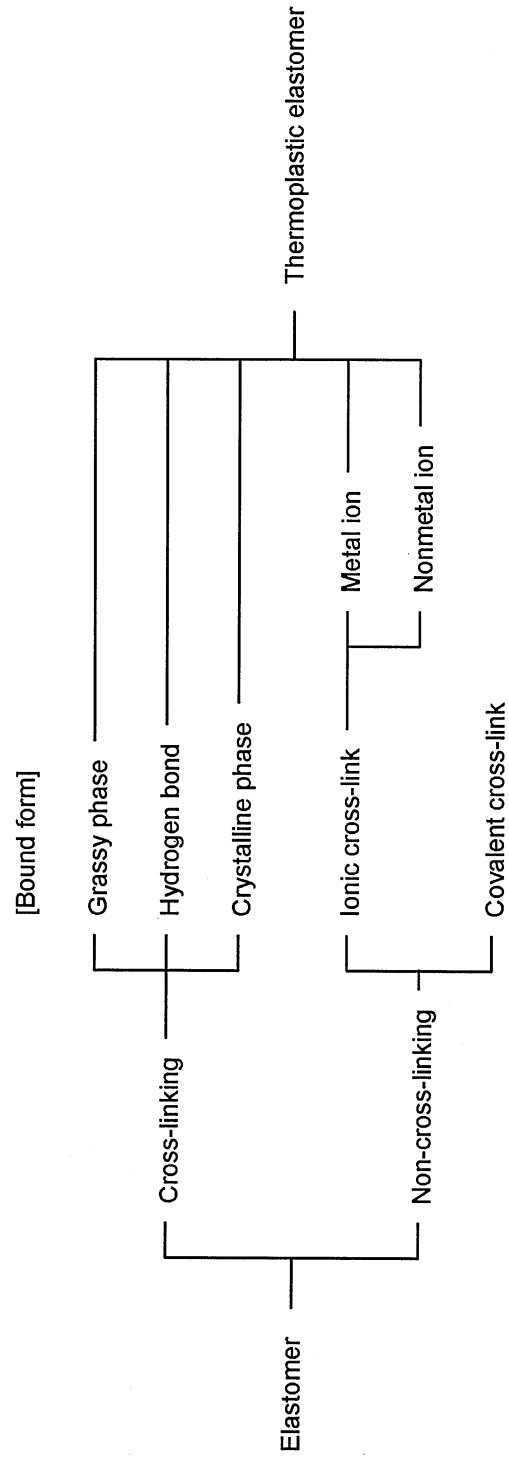


Figure 1-9. The classification of thermoplastic elastomers by bound forms¹²².

Table 1-4 The types of thermoplastic elastomers and their bound forms¹²¹⁾.

Type	Bound form	Hard phase	Soft phase	Model structure
SBC (Styrene-type)	Glassy phase	Polystyrene	Polybutadiene, Polyisoprene, Hydrogenated polybutadiene	A, B, C
TPO (Olefin-type)	Crystalline phase	Polyethylene, Polypropylene	Ethylene-propylene- diene rubber, Isobutylene-isoprene rubber	E
TPVC (Vinyl chloride-type)	Crystalline phase	Crystalline polyvinyl chloride	Noncrystalline polyvinyl chloride	E
TPU (Urethane-type)	Hydrogen bond, Crystalline phase	polyurethane	Polyester, Polyether	C
TPEE (Ester-type)	Crystalline phase	Polyester	Polyether	C
TPAE (Amid-type)	Hydrogen bond, Crystalline phase	Polyamid	Polyester, Polyether	C
Others	Crystalline phase	Crystalline polyethylene	Chlorinated polyethylene	D
	Crystalline phase	<i>Syndiotactic</i> 1,2-polybutadiene	<i>Atactic</i> 1,2-polybutadiene	C
	Ionic cross-link	Metal carboxylate ion cluster	Noncrystalline polyethylene	F
	Crystalline phase	Fluorocarbon resin	Fluorocarbon rubber	A
	Crystalline phase	<i>Trans</i> -1,4-polyisoprene	Noncrystalline polyisoprene	C

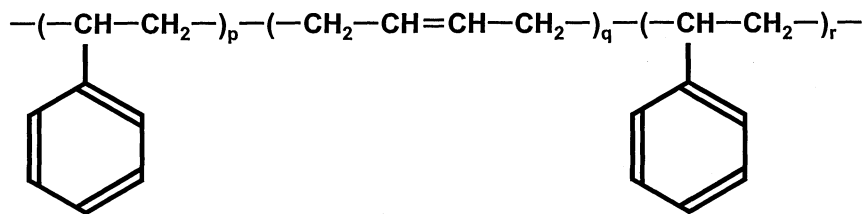
A : Triblock copolymer, B : Starblock copolymer, C : Multiblock copolymer, D : Graft polymer,
E : Partially cross-linked polymer (Rubber/resin blend), F : Ionically cross-linked polymer

ック共重合体（以下、SBS と略記）、ポリスチレン-*b*-ポリ（エチレン-*co*-ブチレン）-*b*-ポリスチレントリブロック重合体（以下、SEBS と略記）、及び無水マレイン酸変性 SEBS（以下、SEBSMA と略記）について、その構造と物性について述べる。これらは、いずれも熱可塑性エラストマーの総需要の約 50%を占めるスチレン系熱可塑性エラストマーの代表格であり、工業的に極めて重要な素材である。

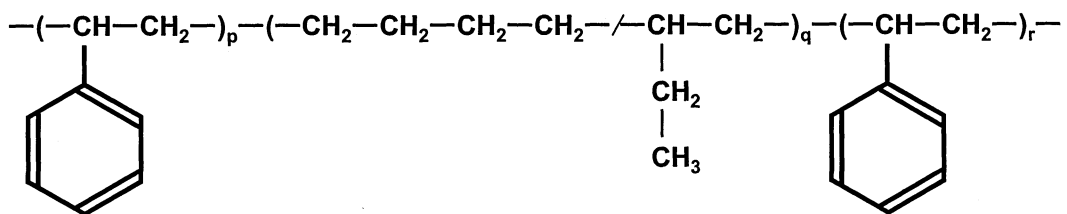
SBS、SEBS を開発したのは Shell 社であることはよく知られているが、SBS が登場したのは、熱可塑性エラストマー（ウレタン系）が最初に上市されてから 7 年が経過した 1965 年のことである。また、SEBS の登場は、さらに 7 年が経過した 1972 年のことである。SBS は、引張応力-歪み挙動から最も加硫ゴムの性質に近く、アスファルト改質、シューズ用ソール、ポリスチレン改質剤などとして広く用いられているが、分子内のポリブタジエン成分中に残存する二重結合のため、耐候性や耐熱老化性などに乏しいといった欠点を持っている。SEBS は、SBS のこれらの欠点を改良するために、SBS 分子内のポリブタジエン中にある二重結合を水素添加によって飽和して、1,4 結合部分をポリエチレンに、また、1,2 結合部分をポリブチレンにしたものであり、自動車部品、医療用具、及び食品容器などの様々な用途で多量に使用されている。また、SEBSMA は、SEBS をさらに無水マレイン酸で変性したものであり、相溶化剤としての利用が多い。

Figure 1-10 に、(A) SBS、(B) SEBS、及び (C) 無水マレイン酸基の化学構造を示した。SBS (A) はポリスチレン (PS) セグメントとポリブタジエン (PB) セグメントから、SEBS (B) は PS セグメントとポリ（エチレン-*co*-ブチレン）(PEB) セグメントからなる ABA 型のトリブロックコポリマーである。また、SEBSMA の化学構造も SEBS とほぼ同様であるが、無水マレイン酸基 (C) が PEB セグメントにグラフトしている。SBS 中の PS ブロックセグメントと PB ブロックセグメント、及び SEBS（、あるいは SEBSMA）中の PS ブロックセグメントと PEB ブロックセグメントは、それぞれ互いに非相溶なため相分離を起こすが、分子内の両セグメントは共有結合によって結ばれているため、その相分離は分子の広がり の範囲内に制限される（“分子内相分離”）。そのため、これらの相構造は、分子の大きさ（通常、10~100nm）程度の周期を持った秩序ある相構造を形成する。この相構造をポリマーブレンドなどが作る相構造と区別して“マイクロ相分離構造”という¹¹⁸⁾。Figure 1-11 には、これらが形成するマイクロ相分離構造の一例を模式的に示した。

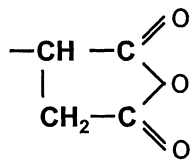
SBS や SEBS（または、SEBSMA）のようなトリブロックコポリマーは、各ブロックセグメントの組成や分子量により、種々のマイクロ相分離構造をとる。SBS などの二元ブロック



(A) Polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene triblock copolymer (SBS)



(B) Polystyrene-*b*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*b*-polystyrene triblock copolymer (SEBS)



(C) Maleic anhydride group

Figure 1-10. Chemical structures of (A) SBS, (B) SEBS and (C) Maleic anhydride group.

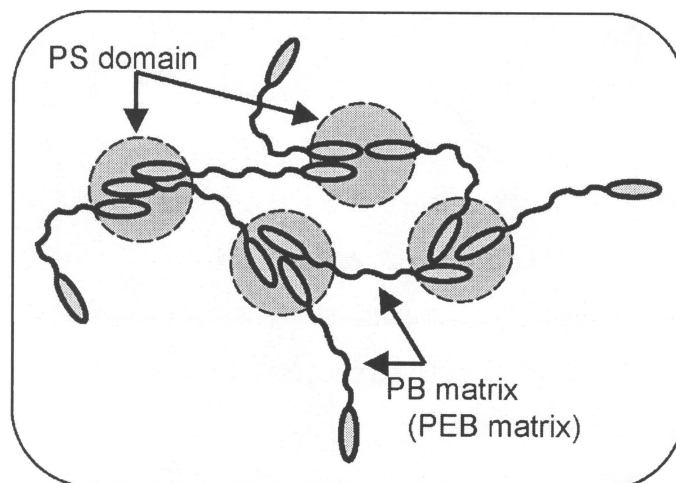
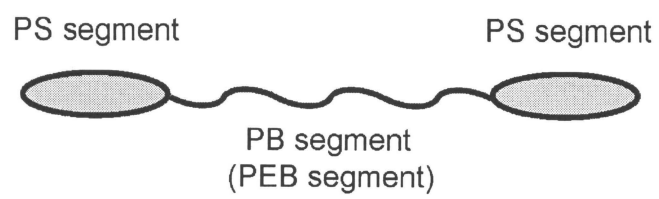


Figure 1-11. Microphase-separated structure of SBS (or SEBS).

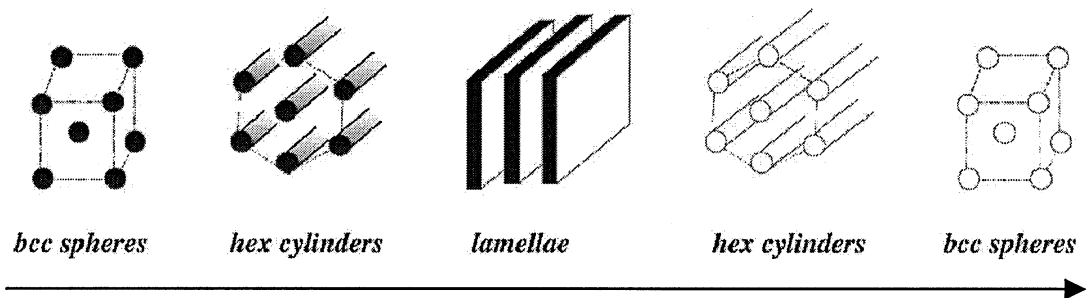


Figure 1-12. A schematic of the classical morphology of two-component block copolymers (e.g. SBS)¹²³⁾.

コポリマーで観察される典型的な5つのマイクロ相分離構造を Figure 1-12 に示す¹²³⁾。PS 含量が少ない場合は、PB マトリックス中に PS ドメインが体心立方状に配列した“球状構造”であるが、PS 含量が増加すると、PB マトリックス中に PS ドメインが六方状に配列した“柱状構造”，PB 層と PS 層が交互に配列した“ラメラ構造”となり、さらに、PS 含量が増加すると、PB マトリックスと PS ドメインが逆転して、“柱状構造”，“球状構造”となる。なお、ポリスチレン-*b*-ポリイソプレンジブロック共重合体などでは、ポリイソプレンマトリックス中に PS ドメインが共連続した“gyroid”と呼ばれるネットワーク構造をとることが知られている¹²³⁾。なお、本研究で使用した SBS, SEBS, SEEBSMA は、いずれも PS 含有量が約 30wt%であり、通常、この程度の PS 量では、PB（あるいは、PEB）マトリックス中に PS ドメインが分散した“球状構造”となっている。

次に、基本的物性の1つとして、SBS の動的弾性率の温度分散を模式的に Figure 1-13 に示す。なお、比較のため、PS、及び PB のものも図中に併せて記す。図からわかるように、SBS には、マイクロ相分離の結果として、PS ブロックドメイン、及び PB ブロックドメインに起因する2つのガラス転移点 (T_g) が存在する。また、貯蔵弾性率は、温度の増加により、2段階に減少し、2つの T_g の間にはゴム状プラトー領域が見られる。プラトー域において、PB ブロックの両端はガラス状態にある（球状の）PS ドメインに固定されているため、PB のように流動が起こらない。SBS の弾性率が PB のものよりも大きいのは、PS ドメインの存在による自己補強効果のためである。また、プラトー域よりも高温側では、PS ドメインも流動し、PB セグメントの両端の凍結固定ができなくなるために、エラストマーとして挙

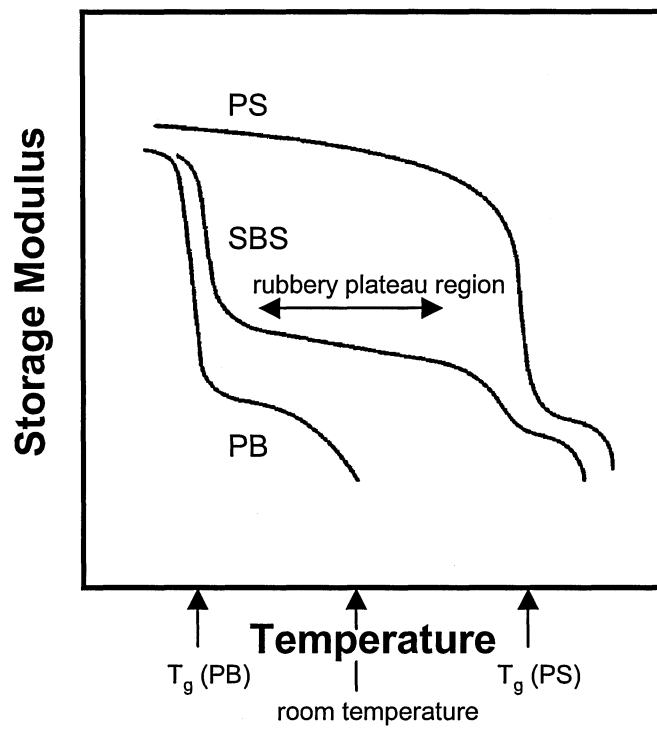


Figure 1-13. DMA curves of SBS, PB and PS.

動しなくなる¹¹⁸⁾。

1.2.13 熱可塑性エラストマーの用途

熱可塑性エラストマーは機械的な性能のバランスが良く、また、生産性やリサイクル性にも優れているため、各種分野で広範囲に使用されている。熱可塑性エラストマーの応用分野は、粘着剤、接着剤、自動車、工業用品、履物、スポーツ用品、電線分野、建築・土木・海洋分野、医療分野など多岐にわたっており¹¹⁸⁻¹²²⁾、その具体的な用途を、特に、SBS、SEBS などのスチレン系熱可塑性エラストマーに限って見ると、例えば、表皮材、ホース類、エアバックケース、メータフード、電線ケーブル、プラグ類、パッキン類、ノブ、マット、ガーデンホース、アスファルト改質、クラフトテープ、ローラクリーチ、シューズ用ソール、ゴーグルバンド、ストックグリップ、粘・接着剤、紙おむつ、注射器、シリンジ、ガスケット、ポリスチレン・ポリフェニレンエーテル・ポリプロピレン改質、相溶化剤、不織布などがある。

熱可塑性エラストマーは、現状では、加硫ゴムや汎用プラスチックの代替材として、実用上の要求性能があまり高くない製品には広く用いられているものの、より過酷な条件下で使用する製品分野への進出は未だ不十分である。今後、熱可塑性エラストマーの実用性能の向上が図られれば、その需要は飛躍的に増加するものと思われる。

1.3 本論文の構成

本論文は全8章で構成されている。以下に、各章の概要を述べる。

本章(第I章)は序論であり、本研究の目的と背景、及び本論文の構成について述べた。本研究の背景として、ナノコンポジット、及び熱可塑性エラストマーについて概説した。ナノコンポジットに関しては、その定義に始まり、クレー及び有機化クレーの構造と物性から、クレー/ポリマー系ナノコンポジットの分類、熱力学、製法、キャラクタリゼーション、物性、事例までを述べ、また、熱可塑性エラストマーに関しては、その定義と特徴を始め、種類と分類、構造と物性、用途について述べた。

第II章では、ナノコンポジット研究の一環として、報告例の少ない熱可塑性エラストマーに着目し、その代表例であるSBSと汎用的な有機化クレーであるステアリルアミン変性モンモリロナイト(C18Mt)とのコンポジットを対象とした。また、調製法には実用的観点から、既製のポリマーの物性改良に適した熔融混練法、及び溶液混合法の2つの調製法を

選択してコンポジットを作製した。コンポジットの構造を X 線回折 (XRD) 測定, 電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察, 動的機械 (DMA) 測定から評価し, さらに, 初期モジュラス, 引張強さ, 破断伸びなどの引張物性を測定した。ここでは, 調製法がコンポジットの構造や物性に及ぼす影響について比較検討した結果について述べた。

第III章では, 前章 (第II章) で用いた C18Mt を, 無機フィラーの表面改質剤あるいはゴム用加工助剤として汎用されているステアリン酸 (SA) でさらに処理して, 新規に SA 処理 C18Mt (C18Mt(SA)) を調製した。次いで, この C18Mt(SA)を用いて, SBS とのナノコンポジット化を熔融混練法により試みた。得られたナノコンポジットの構造を XRD 測定, FE-SEM 観察から評価するとともに, 硬さ, 初期モジュラス, 引張強さ, 破断伸び, 引裂強さなどの機械的物性を測定した。ここでは, C18Mt に対する SA 処理が SBS ナノコンポジットの構造や物性に及ぼす影響について検討した結果について述べた。

第IV章では, 前章 (第III章) でナノコンポジット形成用フィラーとしての有効性が確認された C18Mt(SA)について, その構造や SA の吸着状態を明らかにするため, SA 処理量を種々変えて調製した C18Mt(SA), 及びこれらをトルエンで洗浄したものに対して, XRD 測定, 示差走査熱量 (DSC) 測定, 強熱減量 (Ig.loss) 測定を行った。ここでは, SA 処理量と C18Mt(SA)の構造変化, 及び C18Mt(SA)中の SA の吸着状態変化との関係を検討した結果について述べるとともに, 前章の考察として, SBS マトリックス中での C18Mt(SA)の分散性, 及び C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの機械的物性に対する SA の作用機構について言及した。

第V章では, C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの実用化を目指して, 先の章 (第III章, 及び第IV章) で用いた C18Mt(SA)の水系でのより簡便な調製法を確立するとともに, その調製法が SBS ナノコンポジットの引張物性に及ぼす影響を評価して有効性を検証した結果について述べた。

第VI章では, 熱可塑性エラストマーとして, 近年, 工業的に重要性を増している SEBS を用いた。また, 有機化処理剤として, クレー表面の疎水化により効果的なジステアリルジメチルアンモニウム (D18) 塩を用い, 有機化率の異なる変性モンモリロナイト (D18Mt) を合成した。さらに, この D18Mt を用いて, 熔融混練法により SEBS とのナノコンポジットを調製した。得られたナノコンポジットの構造は XRD 測定, FE-SEM 観察, DMA 測定から評価するとともに, 硬さ, 初期モジュラス, 破断物性, 引裂強さなどの機械的物性を測定した。ここでは, D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造, 及び機械的物性に及ぼすクレ

一の有機化率の効果について検討した結果を述べるとともに、ナノコンポジットの構造、及び物性に対する D18Mt の作用機構について論じた。

第VII章では、熱可塑性エラストマーとして、前章（第VI章）で用いた SEBS に替えて、無水マレイン酸変性 SEBS (SEBSMA) を用い、さらに、前章と同じ D18Mt を用いて、熔融混練法により SEBSMA とのナノコンポジットを調製した。得られたナノコンポジットの構造は XRD 測定、FE-SEM 観察、DMA 測定から評価するとともに、硬さ、初期モジュラス、破断物性、引裂強さなどの機械的物性を測定した。ここでは、D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットの構造、及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸変性の効果を、前章の D18Mt/SEBS ナノコンポジットとの比較から検討した結果を述べるとともに、前章までに得られた結論を踏まえ、ナノコンポジットの構造、及び物性に対する SEBSMA の作用機構について論じた。

第VIII章は総括であり、本研究で得られた知見について述べた。また、今後に残された課題と将来への展望について言及した。

参考文献

- 1) J.E. Mark, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2905 (1996).
- 2) T. von Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7409 (1999).
- 3) N. Herron, D.L. Thorn, *Adv. Mater.*, **10**, 1173 (1998).
- 4) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 5) V. Favier, G.R. Canova, S.C. Shrivastava, J.Y. Cavaille, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1732 (1997).
- 6) L. Chazeau, J.Y. Cavaille, G. Canova, R. Dendievel, B. Bouterin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1797 (1999).
- 7) H. Shioyama, *Carbon*, **35**, 1664 (1997).
- 8) L. Hernan, J. Morales, J. Santos, *J. Solid State Chem.*, **141**, 327 (1998).
- 9) D.J. Harris, T.J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, **32**, 6718 (1999).
- 10) Y. Matsuo, K. Tahara, Y. Sugie, *Carbon*, **34**, 672 (1996).
- 11) Y. Matsuo, K. Tahara, Y. Sugie, *Carbon*, **35**, 113 (1997).
- 12) Y. Ding, D.J. Jones, P. Maireles-Torres, *Chem. Mater.*, **7**, 562 (1995).
- 13) O.C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siritwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 265 (1999).

- 14) C.O. Oriakhi, I.V. Farr, M.M. Lerner, *Clays and Clay Minerals*, **45**, 194 (1997).
- 15) G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
- 16) R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
- 17) E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7410 (1998).
- 18) R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
- 19) A.B. Morgan, J.W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
- 20) R.A. Vaia, K.D. Jant, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- 21) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
- 22) M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Engng.*, **R 28**, 1 (2000).
- 23) T.D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
- 24) X. Liu, Q. Wu, *Polymer*, **42**, 10013 (2001).
- 25) Z. Wang, T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996).
- 26) S.R. Lee, H.M. Park, H.L. Lim, T. Kang, X. Li, W.J. Cho, C.S. Ha, *Polymer*, **43**, 2495 (2002).
- 27) S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
- 28) J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, C.A. Wilkie, *Chem. Mater.*, **13**, 3774 (2001).
- 29) G.S. Sur, H.L. Sun, S.G. Lyu, J.E. Mark, *Polymer*, **42**, 9783 (2001).
- 30) B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polymer*, **43**, 4017 (2002).
- 31) S.T. Lim, Y.H. Hyun, H.J. Choi, M.S. Jhon, *Chem. Mater.*, **14**, 1839 (2002).
- 32) J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris Jr, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2000).
- 33) S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, *Chem. Mater.*, **15**, 1456 (2003).
- 34) R. Xu, E. Manias, A.J. Snyder, J. Runt, *Macromolecules*, **34**, 337 (2001).
- 35) R.K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 1989 (2001).
- 36) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- 37) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
- 38) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J.*

- Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
- 39) 小島由継, 臼杵有光, 川角昌弥, 岡田茜, 倉内紀雄, 上垣外修己, *マテリアルライフ*, **5**, 13 (1993).
- 40) S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
- 41) S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, *Chem. Mater.*, **15**, 1456 (2003).
- 42) Y. Kurokawa, H. Yasuda, A. Oya, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1481 (1996).
- 43) N. Furuichi, Y. Kurokawa, K. Fujita, A. Oya, H. Yasuda, M. Kiso, *J. Mater. Sci.*, **31**, 4307 (1996).
- 44) J. Tudor, L. Willington, D. O'Hare, B. Royan, *Chem. Commun.*, 2031 (1996).
- 45) Y. Kurokawa, H. Yasuda, M. Kashiwagi, A. Oya, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1670 (1997).
- 46) M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- 47) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
- 48) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- 49) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 50) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1918 (2000).
- 51) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, M. Kato, A. Tsukigase, A. Usuki, *Macromol. Mater. Engng.*, **280/281**, 76 (2000).
- 52) M. Okamoto, P.H. Nam, P. Maiti, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Nano Lett.*, **1**, 295 (2001).
- 53) M. Okamoto, P.H. Nam, M. Maiti, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, *Nano Lett.*, **1**, 503 (2001).
- 54) P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Macromolecules*, **35**, 2042 (2002).
- 55) P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polym. Engng. Sci.*, **42**, 1864 (2002).
- 56) P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, *Polym. Engng. Sci.*, **42**, 1907 (2002).
- 57) H.G. Jeon, H.T. Jung, S.W. Lee, S.D. Hudson., *Polym. Bull.*, **41**, 107 (1998).
- 58) J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomson, R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 423 (1999).
- 59) V.P. Privalko, F.J.B. Calleja, D.I. Sukhorukov, E.G. Privalko, R. Walter, K. Friedrich, *J. Mater.*

- Sci.*, **34**, 497 (1999).
- 60) J.S. Bergman, H. Chen, E.P. Giannelis, M.G. Thomas, G.W. Coates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**, 2179 (1999).
- 61) M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J.M. Graces, R. Jerome, *Polymer*, **43**, 2123 (2002).
- 62) M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Polymer*, **42**, 4501 (2001).
- 63) D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
- 64) M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer*, **41**, 3887 (2000).
- 65) C. Forte, M. Geppi, S. Giamberini, G. Ruggeri, C.A. Veracini, B. Mendez, *Polymer*, **39**, 2651 (1998).
- 66) M. Okamoto, S. Morita, T. Kotaka, *Polymer*, **42**, 2685 (2001).
- 67) M. Okamoto, S. Morita, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer*, **42**, 1201 (2001).
- 68) T. Seckin, Y. Onal, I. Aksoy, M.E. Yakinci, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3123 (1996).
- 69) D.B. Zax, D.K. Yang, R.A. Santos, H. Hegmann, E.P. Giannelis, E. Manias, *J. Chem. Phys.*, **112**, 2945 (2000).
- 70) R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
- 71) R.A. Vaia, K.D. Jant, Kramer EJ, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- 72) M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O.F. Francescangeli, *J. Mater. Sci.*, **33**, 2883 (1998).
- 73) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359 (1999).
- 74) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
- 75) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
- 76) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1259 (1993).
- 77) A. Okada, A. Usuki, *Mater. Sci. Engng.*, **C3**, 109 (1995).
- 78) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32** 625 (1994).
- 79) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym.*

- Sci. Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1039 (1995).
- 80) A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).
- 81) M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Engng.*, **R28**, 1 (2000).
- 82) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, N. Sato, *Polymer*, **44**, 2933 (2003).
- 83) Y. Ding, D.J. Jones, P. Maireles-Torres, J. Roziere, *Chem. Mater.*, **7**, 562 (1995).
- 84) Y.C. Ke, C. Long, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
- 85) D.J. Sekelick, S. Stepanov Enazarenko, D. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 847 (1999).
- 86) B.J. Chisholm, R.B. Moore, G. Barber, F. Khouri, A. Hempstead, M. Larsen, E. Olson, J. Kelley, G. Balch, J. Caraher, *Macromolecules*, **35**, 5508 (2002).
- 87) X. Huang, S. Lewis, W.J. Brittain, R.A. Vaia, *Macromolecules*, **33**, 2000 (2002).
- 88) M. Mitsunaga, Y. Ito, S. Sinha Ray, M. Okamoto, K. Hironaka, *Macromol. Mater. Engng.*, **288**, 543 (2003).
- 89) P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
- 90) T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
- 91) M.S. Wang, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
- 92) M.H. Choi, I.J. Chung, J.D. Lee, *Chem. Mater.*, **12**, 2977 (2000).
- 93) H. Wang, T. Zhao, L. Zhi, Y. Yan, Y. Yu, *Macromol. Rapid. Commun.*, **23**, 44 (2002).
- 94) Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
- 95) T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2225 (1999).
- 96) T. Lan, P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 573 (1994).
- 97) G.S. Sur, H.L. Sun, S.G. Lyu, J.E. Mark, *Polymer*, **42**, 9783 (2001).
- 98) J.C. Huang, Z.K. Zhu, X.F. Qian, Y.Y. Sun, *Polymer*, **42**, 873 (2001).
- 99) Y.T. Vu, J.E. Mark, L.H. Pham, M. Engelhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1391 (2001).
- 100) M.L. Machado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polym. Int.*, **52**, 1070 (2003).
- 101) A.K. Manna, D.K. Tripathy, P.P. De, S.K. De, M.K. Chatterjee, D.G. Pfeiffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1895 (1999).
- 102) N. Nugay, S. Kusefoglu, B. Erman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1943 (1997).
- 103) L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000).

- 104) Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
- 105) J. Ma, P. Xiang, Y.W. Mai, L.Q. Zhang, *Macromol. Rapid. Commun.*, **25**, 1692 (2004).
- 106) J.T. Kim, T.S. Oh, D.H. Lee, *Polym. Int.*, **52**, 1058 (2003).
- 107) A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato, *Polymer*, **43**, 2185 (2002).
- 108) P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
- 109) P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1064 (1993).
- 110) N. Pantoustier, B. Lepoittevin, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polym. Engng. Sci.*, **42**, 1928 (2002).
- 111) B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Macromolecules*, **35**, 8385 (2002).
- 112) B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polymer*, **43**, 4017 (2002).
- 113) C. Zilg, R. Mulhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 661 (1999).
- 114) W. Feng, A. Ait-Kadi, B. Rield, *Polym. Engng. Sci.*, **42**, 1827 (2002).
- 115) M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada, *Mater. Sci. Engng.*, **C6**, 135 (1998).
- 116) R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Polymer*, **42**, 1285 (2001).
- 117) C.J.G. Plummer, L. Garamszegi, Y. Leterrier, M. Rodlert, J-AE. Manson, *Chem. Mater.*, **14**, 486 (2002).
- 118) 秋葉光雄, “熱可塑性エラストマーのすべて”, 工業調査会 (2003).
- 119) 浅井治海, “熱可塑性エラストマーの開発技術”, シーエムシー (1999).
- 120) 日本ゴム協会東海支部編, “新版ゴム技術のABC”, 日本ゴム協会東海支部 (2005).
- 121) 大柳康, 糴谷信三, “熱可塑性エラストマーの新展開”, 工業調査会 (1993).
- 122) 小松公栄, 山下晋三, “ゴム・エラストマー活用ノート”, 工業調査会 (1999).
- 123) R. Adhikari, G.H. Michler, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 949 (2004).

第Ⅱ章 有機化クレール/SBSコンポジットの物性に及ぼす調製法の影響

2.1 緒言

序論で述べたように、ポリマー中にクレールなどをナノスケール（数～数百 nm）で微分散させたナノコンポジットは、優れた物性や新しい機能が期待できる¹⁻³⁾ことから、次世代材料として注目されている。これまでに、各種ポリマーのナノコンポジット化に関する研究が精力的に進められ⁴⁻¹⁰⁾、諸物性に優れたポリマー系ナノコンポジットも数多く報告されるようになっており¹¹⁻¹⁵⁾、例えば、早くから検討がなされてきたクレール/ナイロン6系ナノコンポジットは、既に成形材料として工業化され、自動車部品や食品包装用フィルムなどの様々な用途に利用され始めている³⁾。しかし、ナノコンポジット研究の多くはマトリックスとして樹脂が対象であり、熱可塑性エラストマーをマトリックスに用いた例は少ない。

クレールとして代表的なモンモリロナイトは、厚さが約 1nm、長さが数百 nm の平板状の基本層が積層した層状化合物で、層間には交換性のカチオンを有し、ナノコンポジット形成用フィラーとして適した素材の一つであるといえる。そのため、クレールを用いたポリマー系ナノコンポジットは報告例が多く、その調製にはクレールの層間でモノマーから合成する重合法^{1,2,16)}をはじめ、溶液中でポリマーと有機化クレールを攪拌混合する溶液混合法¹⁷⁾や溶融したポリマーと有機化クレールを直接混練する溶融混練法^{18,19)}などの手法が用いられる。この内、溶融混練法と溶液混合法は比較的簡便で、市販のポリマーの物性改善にも適した方法である。

ナノコンポジットのモルフォロジーは、クレールがポリマー中でその基本層にまで完全に剥離した層剥離型やクレールの層間にポリマーが挿入された層間挿入型などがある。ナノコンポジットは、完全な層剥離型^{1,2,16)}でなくても、すなわち、不完全な層剥離型¹⁸⁻²⁰⁾や層間挿入型¹⁷⁾であっても、物性の改善効果が高いものも多く、興味深い。しかし、ナノコンポジットの調製法がその構造、さらに諸物性に及ぼす影響を詳細に検討した例は少なく、不明な点が数多く残されている。

本章では、ナノコンポジット研究の一環として、報告例の少ない熱可塑性エラストマーに着目し、その代表例であるポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体（以下、SBS と略記）と汎用的な有機化クレールであるステアリルアミン変性モンモリロナイト（以下、C18Mt と略記）とのコンポジットを対象とした。また、調製法には

実用的観点から、既製のポリマーの物性改良に適した熔融混練法、及び溶液混合法の2つの調製法を選択してコンポジットを作製し、その構造や熱的・機械的物性に及ぼす調製法の影響について比較検討した結果について述べる。

2.2 実験

2.2.1 試料

SBS (スチレン含量 30wt%, 平均分子量 63,000), クレー (モンモリロナイト:カチオン交換容量 115meq/100g, 以下 Mt と略記), ステアリルアミン, 及び塩酸は市販品をそのまま使用した。また, テトラヒドロフラン (THF) は単蒸留した後使用した。

2.2.2 有機化クレーの調製

C18Mt は次に示す手順で調製した。まず, Mt 20.0g を水 1000mL 中で一昼夜攪拌, 分散した後, 80~90°Cに加熱し, 超音波を照射しながら, さらに 10 分間攪拌して Mt 分散液を調製した。次に, ステアリルアミン 7.75g を 80~90°Cの熱水 800mL 中で濃塩酸 3mL とともに攪拌し, ステアリルアミン塩酸塩溶液を調製した。Mt 分散液をステアリルアミン塩酸塩溶液に加えて 30 分間激しく攪拌した後, ろ過し, 熱水で十分に洗浄することにより C18Mt を得た。得られた C18Mt は凍結乾燥した後, 以下の実験で使用した。なお, 用いた C18Mt の灰分は 66.1~66.9wt%, 層間距離は 2.1nm であった。

2.2.3 コンポジットの調製

C18Mt と SBS のコンポジットは, 熔融混練法, 及び溶液混合法で調製した。熔融混練法では, 所定量の SBS と C18Mt とをラボプラストミルを用い, 130°Cで 3 分間混練した後, 熱板プレス機にて 130°Cで 3 分間プレスして試料を得た。得られた試料は淡黄色不透明で, 目視により粒子が確認できる状態であった。なお, 熔融混練法のコントロールには, SBS のみを用いて上記と同様の操作で調製した試料を使用した。

溶液混合法では, 所定量の SBS を溶解した THF 溶液と所定量の C18Mt を分散した THF 分散液を混合した後, 超音波を照射しながら 30 分間攪拌し, テフロンシート上にキャストしてアズキャスト試料を得た。さらに, キャストシートを 130°Cで 3 分間プレスして熱プレス試料を得た。得られた試料は目視では微粒子が認められず, 褐色透明であった。溶液混合法のコントロールには, SBS を溶解した THF 溶液のみを用いて上記と同様の操作で調製した試料を使用した。なお, C18Mt の添加量はいずれも 1~10wt%とした。

2.2.4 物性測定

X線回折 (XRD) 測定は、X線回折装置 RINT2400V 型 (理学電機製) を用いて回折角 (2θ) $1.5\sim 10^\circ$ の範囲、X線源 Cu-K α 、電圧 40kV、電流 30mA の条件下で行った。得られた XRD パターンのピーク位置 (回折角) から C18Mt の層間距離を算出した。

電界放出形電子顕微鏡 (FE-SEM) 測定は、電界放出形走査電子顕微鏡 S-4500 型 (日立製作所製) を用いて加速電圧 5kV で試料の凍結破断面を観察した。

動的機械分析 (DMA) は、DMA2980 (TA・インスツルメント製) を用いて $-150\sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定周波数 1Hz の条件で測定した。

引張物性の測定は、試験片として熱プレス 1mm 厚シートからダンベル状 3 号形試験片に打ち抜き、オートグラフ DCS-5000 型 (島津製作所製) を用いて引張速度 100mm/min、標線間距離 10mm、温度 23°C 、湿度 50%で行った。引張物性は、初期モジュラス (100%モジュラス (M_{100}), 300%モジュラス (M_{300})) と破断時の物性 (引張強さ (T_B), 破断伸び (E_B)) を測定した。

2.3 結果と考察

2.3.1 X線回折測定

溶融混練法により調製した C18Mt/SBS コンポジットの XRD パターンを Figure 2-1 に示す。図中には波線で用いた C18Mt のピーク位置を示した。また、Figure 2-2 に層間距離と添加量の関係を示す。溶融混練法では、C18Mt の添加量にかかわらず 2つのピークが認められ、コンポジット中に 2種類の層間距離の異なる C18Mt が共存し、各ピークの層間距離は添加量によらず一定であることから、コンポジット中の C18Mt は添加量が変化しても類似した層構造を保持することがわかった。低角側ピーク (peak 1) の層間距離 ($2.9\sim 3.0\text{nm}$) は、C18Mt の層間距離 (2.1nm) と比較して $0.8\sim 0.9\text{nm}$ 程度増加しており、C18Mt の層間に SBS 分子が挿入して層間距離が拡大したことにより生じたと考えられる。しかし、高角側のピーク (peak 2) の回折角より求めた層間距離 ($1.9\sim 2.0\text{nm}$) は C18Mt のものとほぼ等しく、SBS 分子が取り込まれていない C18Mt に起因する。すなわち、用いた条件下での溶融混練法コンポジットには、添加した C18Mt が残存するものの、部分的ではあるが層間挿入型構造が形成されていることがわかった。

次に、溶液混合法による C18Mt/SBS コンポジットの XRD パターンを Figure 2-3 (アズキャスト試料)、及び Figure 2-4 (熱プレス試料) に示す。また、Figure 2-5 にそれぞれの試料系の層間距離と添加量の関係を示す。溶液混合法では、どちらの系の試料にも低角領域

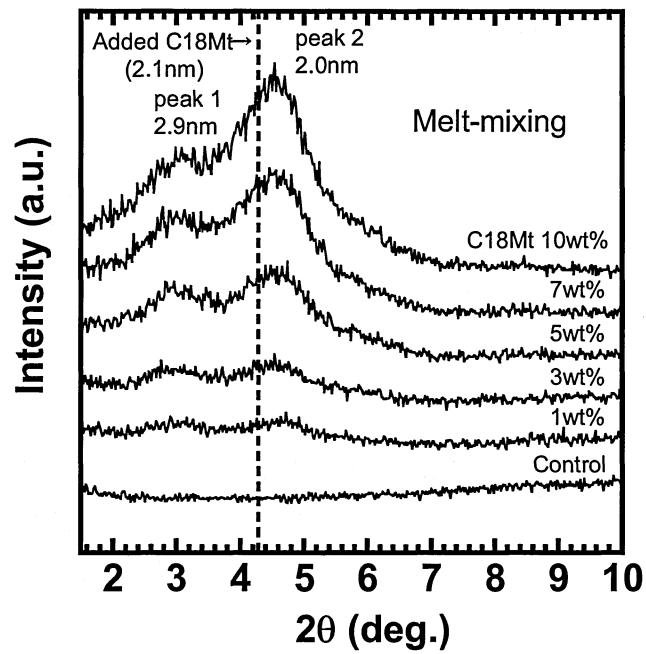


Figure 2-1. XRD patterns of C18Mt/SBS composites prepared by the melt-mixing method.

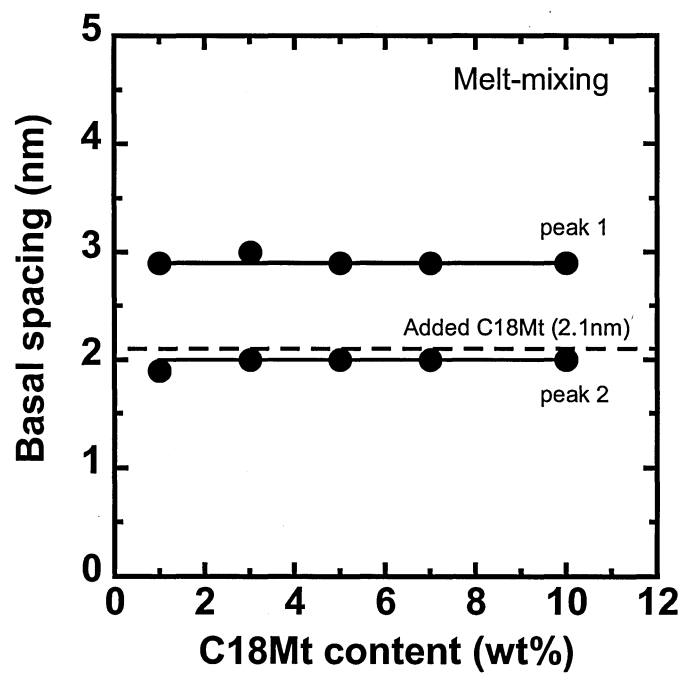


Figure 2-2. Basal spacings of the composites prepared by the melt-mixing method.

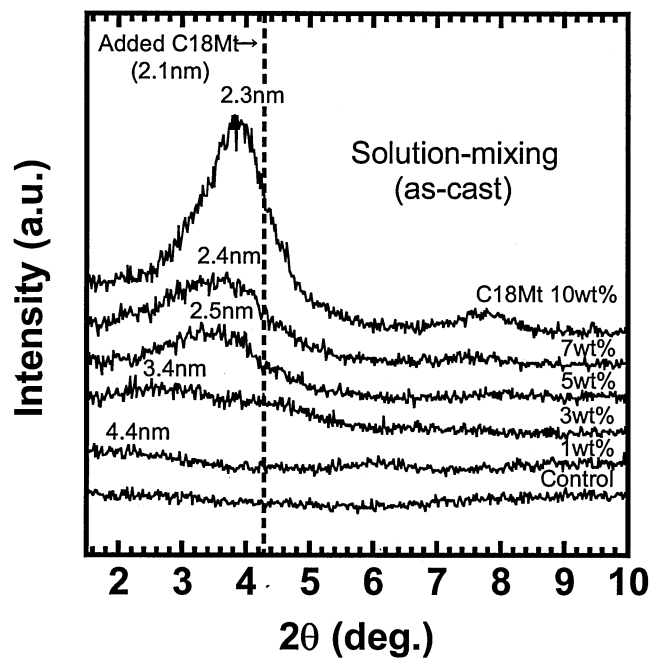


Figure 2-3. XRD patterns of C18Mt/SBS composites prepared by the solution-mixing (as-cast) method.

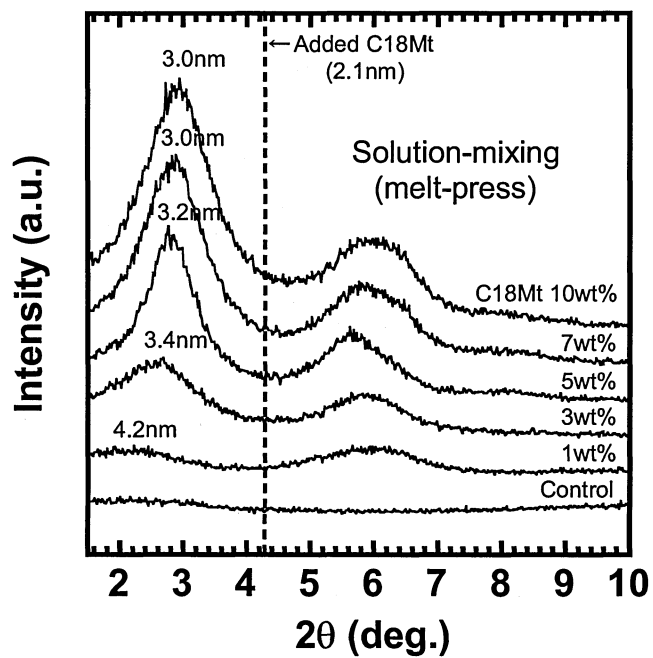


Figure 2-4. XRD patterns of C18Mt/SBS composites prepared by the solution-mixing (melt-press) method.

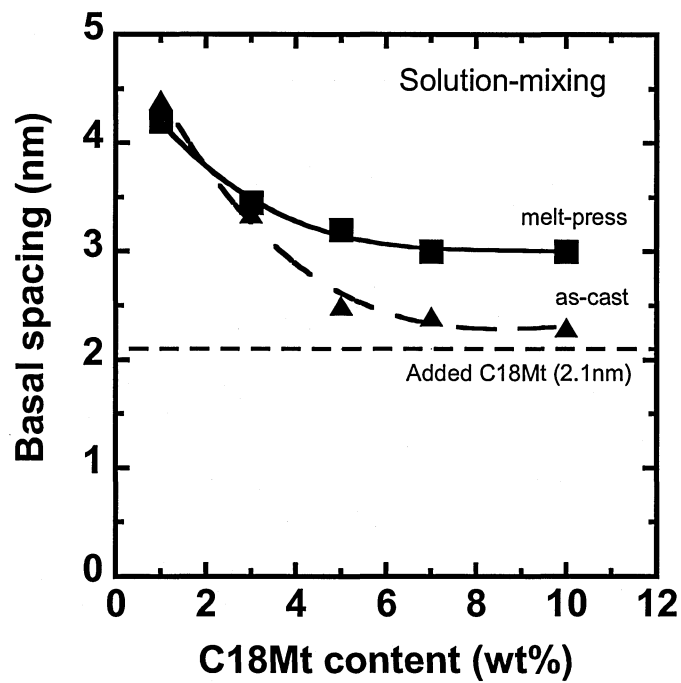


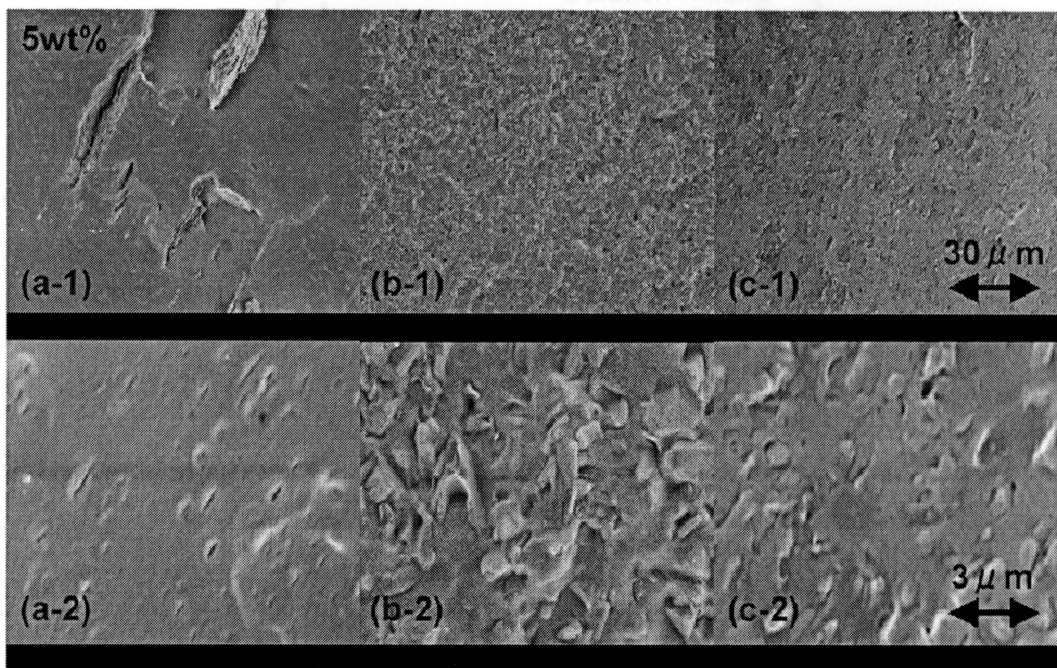
Figure 2-5. Basal spacings of the composites prepared by the solution-mixing (as-cast and melt-press) methods.

に1つのピークのみが見られ、熔融混練法と異なった。7~10wt%添加のアズキャスト試料、及び5~10wt%添加の熱プレス試料に見られる高角側領域のブロードなピークは、低角ピークの二次線と考えられるが、1~3wt%の熱プレス試料の6°付近に見られるピークについては、今のところ帰属不明である。アズキャスト試料では、添加量1~3wt%におけるピーク(3.4~4.4nm)は、C18Mt(2.1nm)に比べて層間距離が1.3~2.3nm広く、SBS分子がMt層間にかなり挿入しているが、5~10wt%(2.3~2.5nm)では層間距離の広がりの方が0.2~0.4nmと小さくなり、SBS分子の取込み量の少ない構造が主体であると考えている。さらに、熱プレス試料では、アズキャスト試料と比較して強度が高く、また、1~3wt%における層間距離(3.4~4.2nm)はほとんど変化なく、5~10wt%においても層間距離が3.0~3.2nmへと大きく増加した。つまり、溶液混合法では、添加量が1~3wt%と少ない場合は、アズキャスト試料でも容易に層間挿入型構造を形成するが、添加量が5~10wt%と多い場合は、コンポジット中の濃度が高くなりC18Mtが凝集しやすく、層間が広がりにくいといえる。しかし、添加量が多い場合であっても、熱プレスすることで層間挿入型構造の形成が促進されることがわかった。

2.3.2 電界放出型走査電子顕微鏡観察

各法で調製したC18Mt/SBSコンポジット(添加量5wt%)のFE-SEM写真をFigure 2-6に示す。図から、熔融混練法(a-1, 2)では、30µm程度の凝集塊と数百nmの板状微粒子が共存していることがわかる。用いたMtの基本層の厚さが約1nm、アスペクト比が平均300程度²¹⁾であることを考慮すると、コンポジット中に認められる数百nmの微粒子はC18Mtの基本層が数十枚程度積層した凝集体と考えられる。先のXRDの結果と合わせ、SBS分子は主として凝集塊の界面や微粒子間にとり込まれて、部分的に層間挿入型構造を形成していると考えられる。

一方、溶液混合法(b, c)ではどちらも大きな凝集塊は認められないが、熱プレスの方が明らかに破面が平滑であり、いずれも1µm程度のいびつな球状粒子がほぼ均一に分散していることがわかる。この粒子は、形状や大きさから積層したC18Mtの二次凝集体と推定している。また、アズキャスト試料(b-2)と熱プレス試料(c-2)とを比較すると、(b-2)の方が(c-2)に比べて凹凸が大きく、界面での剥離が見られ、部分的にC18Mtの表面が見られる。XRDの結果と合わせ、アズキャスト試料(b-2)の粒子は、層間へのSBS分子挿入量が少ないC18Mt、熱プレス試料(c-2)ではより多くのSBS分子が挿入されたものであり、粒子界面での密着性の違いが凹凸の差として表れたと考えられる。



(a) Melt-mixing (b) Solution-mixing (as-cast) (c) Solution-mixing (melt-press)

Figure 2-6. FE-SEM photographs of 5wt% C18Mt/SBS composites.

2.3.3 動的機械分析

溶融混練法による C18Mt/SBS コンポジットの DMA 測定結果を Figure 2-7 に示す。コントロールの SBS の貯蔵弾性率 (E') は、 -75°C 付近より急激に値が低下し、ゴム状平坦領域となり、 75°C 付近より流動領域に入って再び急激な低下を示した。また、損失正接 ($\tan \delta$) の温度分散曲線は E' の変化にともないピークを示し、 -70°C と 110°C 付近にポリブタジエン (PB) ドメイン、及びポリスチレン (PS) ドメインのガラス転移領域に対応する分散を観察できるが、PS ドメインのものはショルダーの形になり、相分離があまり進んでいないことがわかる。通常、SBS は PS 含有量が 30wt% 程度では球状から棒状の相分離構造をとる²²⁾ が、溶融混練によってその構造が破壊され、再び相分離が進行するには時間を要するためと考えられる。

溶融混練法によるコンポジットの E' もコントロールと同様な温度範囲で減少したが、C18Mt 添加量の増加による明確な傾向は得られなかった。また、 $\tan \delta$ 曲線もコントロールと同様な挙動を示し、C18Mt の添加による差はほとんど認められなかった。これら一連のコンポジットの E' や $\tan \delta$ 曲線に C18Mt 添加量による明確な傾向が認められなかったのは、FE-SEM 観察の結果からもわかるように、溶融混練法コンポジットには大きな凝集塊が存在するため、C18Mt の添加効果が顕著に現れなかったと考えられる。

次に、溶液混合法 (熱プレス試料) によるコンポジットの DMA 測定結果を Figure 2-8 に示す。溶液混合法のコントロールの E' は、溶融混練法の場合と同様に -75°C 付近と 75°C 付近から二段階に低下し、 $\tan \delta$ 曲線は -70°C と 110°C 付近に PB マトリックス、PS ドメインのピークが認められるとともに、ゴム状域の E' の値が高く、PB マトリックスと PS ドメインの $\tan \delta$ ピークも明確に現れており、SBS の相分離がかなり進行していることがわかる。

溶液混合法によるコンポジットの E' 曲線はゴム状域では C18Mt 添加量による明確な傾向は得られなかったが、 100°C 以上の高温域では C18Mt 添加量の増加にともない E' が大きくなる傾向が認められた。この結果は C18Mt の添加量の多いものほど、流動抵抗が高くなることを示唆している。さらに、 $\tan \delta$ 曲線の PB マトリックスのピーク値は、C18Mt 添加量によってあまり変わらないが、PS ドメインの値は添加量とともに小さくなり、10wt% ではショルダーとなった。このことより C18Mt は PB マトリックスにはあまり影響せず、PS ドメインの凝集を阻害することがわかる。XRD の結果と合わせて考えると、C18Mt の層間に SBS 分子が挿入されることにより SBS の流動性が抑制され、PS の凝集が妨げられるため、あるいは C18Mt と PS セグメントの相互作用が強く、層間への挿入が優先されるためと推定

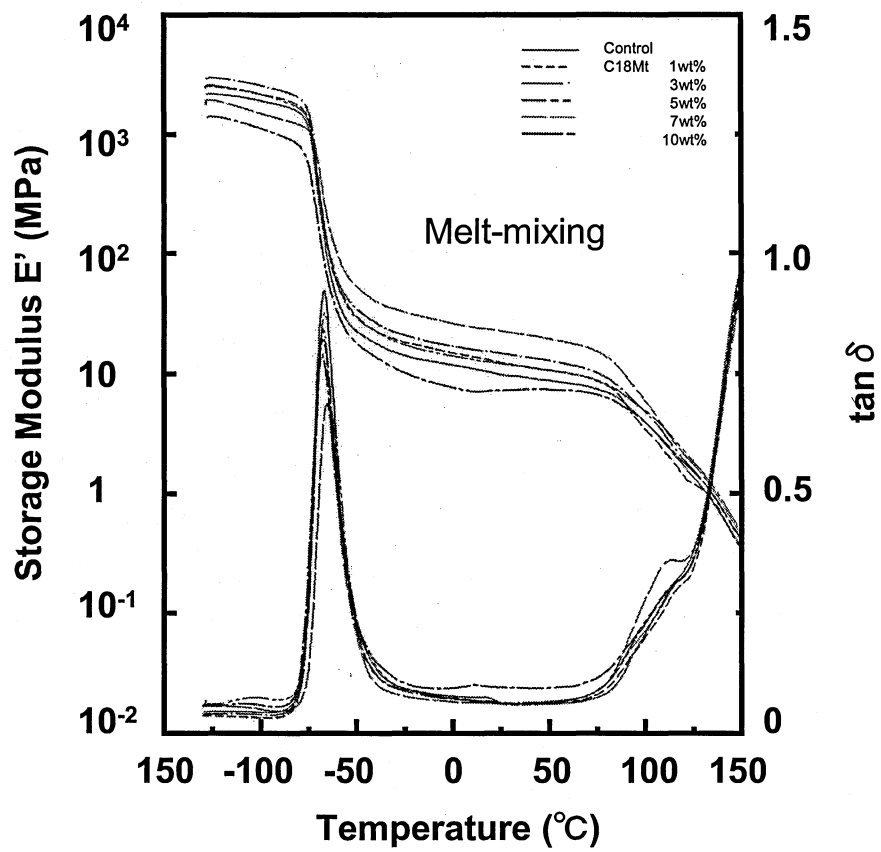


Figure 2-7. DMA curves of C18Mt/SBS composites prepared by the melt-mixing method.

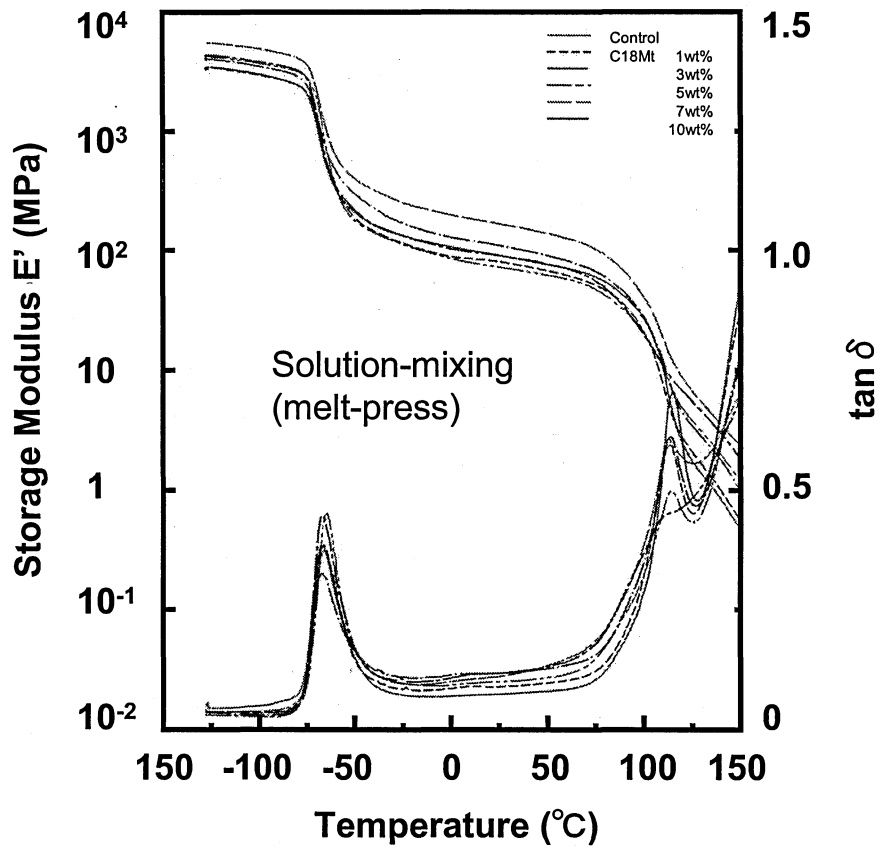


Figure 2-8. DMA curves of C18Mt/SBS composites prepared by the solution-mixing (melt-press) method.

される。

2.3.4 引張物性

熔融混練法、及び溶液混合法（熱プレス試料）で調製した C18Mt/SBS コンポジットの初期モジュラス M_{100} , M_{300} と C18Mt 添加量との関係を Figure 2-9 にまとめて示す。 M_{100} , M_{300} はどちらも C18Mt 添加量の増加とともに増加するが、これらに対する C18Mt の添加効果は、熔融混練法ではあまり見られないが、溶液混合法では添加量とともにかなり大きく改善される。 10wt% 添加コンポジットの M_{100} , M_{300} をコントロールと比較すると、熔融混練法ではどちらも 1.1 倍であったが、溶液混合法ではそれぞれ 2.6 倍、3.4 倍になった。 FE-SEM 観察の結果からわかるように、熔融混練法では分散が悪く、大きな凝集塊が存在するため M_{100} , M_{300} はあまり向上せず、溶液混合法では微細な粒子が均一に分散し、さらに層間への SBS 分子の取込み量が多いために、 M_{100} , M_{300} が大きく向上したものと考えられる。

次に、破断時の物性 T_B , E_B と C18Mt 添加量との関係を Figure 2-10 にまとめて示す。 熔融混練法によるコンポジットの T_B , E_B は、いずれの添加量においても溶液混合法のものに比べて若干小さな値を示した。 熔融混練法ではコントロールにわずかながら着色が見られることから熱劣化の影響を若干受けていると考えられるが、調製法による T_B , E_B の差は、主として C18Mt の分散性や C18Mt 界面での SBS との密着性などの差を反映していると考えられる。 また、いずれの調製法においても、コンポジットの T_B , E_B は C18Mt 添加量の増加にともない減少し、5wt% で飽和する傾向にある。 C18Mt 添加による T_B , E_B の低下は、伸張変形による粒子界面への応力集中により、界面から SBS 分子の剥離が起こり、ポイドが生じることによる影響であり、用いたブレンド方法と C18Mt の組合せでは、粒子とマトリックス間の界面密着性はあまり大きくないと考えられる。 これらが破断時の物性低下の主要因と思われ、次章で分散性及び密着性の改良法を検討する。

2.4 まとめ

熱可塑性エラストマー系ナノコンポジット研究の一環として、SBS と C18Mt のコンポジットを熔融混練法、及び溶液混合法で調製し、そのモルフォロジーや熱的・機械的物性に及ぼす調製法の影響について比較検討したところ、以下のことが明らかになった。

熔融混練法では、コンポジット中に C18Mt の凝集塊（約 $30\mu\text{m}$ ）と板状微粒子（数百 nm）が共存し、一部に層間挿入型構造が形成されたモルフォロジーである。 SBS マトリックスの相分離の進行は遅く、C18Mt の添加が相分離に及ぼす効果は顕著に現れなかった。

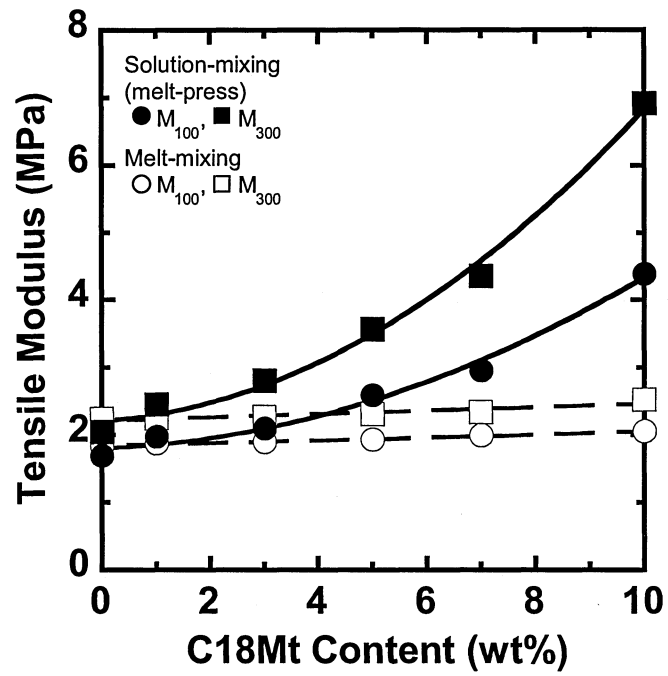


Figure 2-9. Relationship between tensile moduli of C18Mt/SBS composites and C18Mt content.

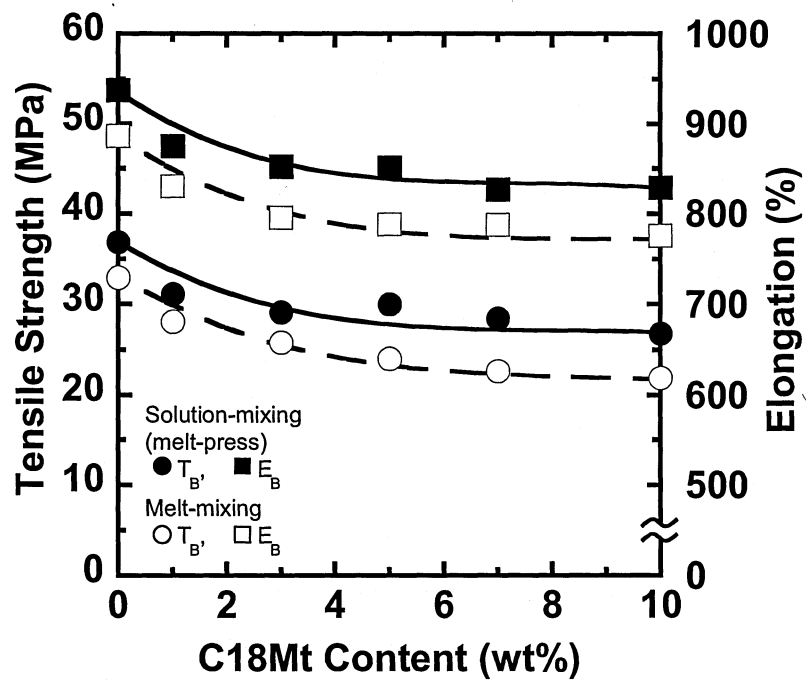


Figure 2-10. Relationship between tensile properties at break of C18Mt/SBS composites and C18Mt content.

これらより、初期モジュラスの増加はわずかであり、引張強さと伸びは C18Mt の添加で減少した。

一方、溶液混合法では、球状粒子（約 $1\mu\text{m}$ ）のみがほぼ均一に分散したモルフォロジーをとり、C18Mt 添加量が 1~3wt% と少ない場合は、アズキャスト試料でも容易に層間挿入型構造を形成したが、添加量が 5~10wt% と多い場合は、熱プレスによって層間挿入型構造の形成が促進された。また、SBS マトリックスの相分離の進行は早いものの、C18Mt の添加により PS ドメインの凝集が阻害された。これらより、初期モジュラスは大きく向上したが、引張強さと伸びは C18Mt の添加で減少傾向にある。

参考文献

- 1) A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- 2) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
- 3) 松井宏道, *プラスチック*, **54**, 49 (2003).
- 4) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
- 5) M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- 6) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 7) R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- 8) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359 (1999).
- 9) C. Zeng, L.J. Lee, *Macromolecules*, **34**, 4098 (2001).
- 10) H. Shi, T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
- 11) Y. Ke, C. Long, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
- 12) X. Huang, W.J. Brittain, *Macromolecules*, **34**, 3255 (2001).
- 13) 山田和信, 上田一恵, S.S. Ray, 岡本正巳, *高分子論文集*, **59**, 760 (2002).
- 14) 光永貴士, 岡田賢治, 長瀬洋一, 木村照夫, *成形加工*, **14**, 6004 (2002).
- 15) Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
- 16) Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
- 17) J. Chang, D. Park, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **39**, 2581 (2001).

- 18) L. Liu, Z. Qi, X. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1133 (1999).
- 19) 田村堅志, 中村純一, *プラスチックエージ*, **45**, 106 (1999).
- 20) 臼杵有光, 川角昌弥, 小島由継, 岡田茜, 倉内紀雄, *高分子論文集*, **52**, 440 (1995).
- 21) 鈴木啓三, *Filler*, **4**, 144 (1999).
- 22) G. Kim, M. Libera, *Macromolecules*, **31**, 2569 (1998).

第Ⅲ章 ステアリン酸処理有機化クレーを用いたSBSナノコンポジットの調製と物性

3.1 緒言

ポリマー系ナノコンポジットの調製法の内、熔融混練法は工業的に最も重要な製法の一つである。熔融混練法では、ゴム・プラスチック業界で広く用いられている汎用のロール機や押出機などがそのまま使用できるため、新たに機器や設備を導入する必要がなく、また、ポリマーとナノフィラーを直接ブレンドするため、簡便で、製造コストが大幅に増大することもない。加えて、熔融混練法は、重合法などと比べて、製造条件などの制約が少ないため、適用可能なポリマーの範囲が広く、市販のポリマーの物性改善にも適している。しかしながら、熔融混練法は単純なブレンド法であるがゆえに、ポリマーとナノフィラーの組合せによっては、ナノ分散が達成できないことも多い。

第Ⅱ章では、有機化クレー分散ポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) の物性に及ぼす調製法の影響¹⁾を検討し、熔融混練法では、コンポジットの初期モジュラスはわずかに増加するが、引張強さと伸びは大きく減少し、簡便な方法ではあるものの、物性改善に有効な調製法ではないことを明らかにした。この主な原因としては、有機化クレーの微分散が達成できず、部分的に残存する凝集塊により、期待した物性が得られなかったと考えられた。

熔融混練法において、微分散を実現するための手段の第一に、加工条件の適正化が挙げられる。しかし、SBSの場合、分子内のポリブタジエン成分中に残存する二重結合のため、耐熱老化性に乏しく、混練条件を過酷にできない。第二にポリマーとナノフィラーの相溶性の適正化が考えられる。一般に、極性の高いポリマーは長鎖炭化水素などを用いた有機化クレーとのナノコンポジット化が比較的容易であることが知られており^{2,3)}、その理由の1つとして、ポリマーのもつ極性基と有機化クレーを構成するクレー層との相互作用の存在が指摘されている^{4,7)}。このことは、長鎖の炭化水素鎖を有した有機化クレーであっても、なお、クレー層の表面は極性が高いことを示唆しており、極性基を持たないSBSとの相溶性は必ずしも最適とはいえないと考えられる。

本章では、前章で用いたステアリルアミンで変性した有機化モンモリロナイト (C18Mt) を、無機フィラーの表面改質剤あるいはゴム用加工助剤として汎用されているステアリン酸 (以下、SA と略記) でさらに処理し、新たに SA 処理 C18Mt (以下、C18Mt(SA) と略記)

を調製した。この C18Mt(SA)を用いて、ラボプラストミルでの溶融混練により SBS とのブレンドを試みたところ、剪断力のかかりにくい温和な条件下でも分散性が飛躍的に改善し、SA 処理が C18Mt と SBS とのナノコンポジット化に有効な手段であることを認めた。ここでは、C18Mt に対する SA 処理が SBS ナノコンポジットの構造や物性に及ぼす影響について検討した結果について述べる。

3.2 実験

3.2.1 試料

SBS, Mt, ステアリルアミン, 及び塩酸は前章と同様ものを使用した。また, SA, 及びトルエンは市販品をそのまま用いた。

3.2.2 有機化クレーのステアリン酸処理

C18Mt は前章¹⁾と同様に調製したものをを用い, C18Mt の SA 処理は次に示す手順で行った。まず, 所定量の SA をトルエン 800mL 中に加え, 完全に溶解するまで攪拌した。次に, C18Mt 20.0g を加えて, 目視で均一に分散するまで攪拌した後, 超音波を照射しながら, さらに 30 分間攪拌を続けた。これをステンレス製バットに移し, 自然乾燥した後, 減圧乾燥することで C18Mt(SA)を得た。得られた C18Mt(SA)はフィルム状の固体となったため, 適度に粉碎して以下の実験で使用した。なお, SA 処理量は, 以下で用いる C18Mt(SA)の添加量との混同を避けるため, C18Mt に対する SA の重量比 (すなわち, C18Mt 1g に添加した SA 量(g) の比) で表す。ここで用いた SA 処理量は 0.025, 0.05, 0.125, 及び 0.25 の 4 水準とし C18Mt(SA:0.025)のように表した。

3.2.3 SBS ナノコンポジットの調製

C18Mt(SA)と SBS のコンポジットは, 前章¹⁾と同様にラボプラストミルを用いて 130°C で 3 分間混練した後, 熱プレス機でシート状にし, さらに SBS の相分離を促進させるため, 減圧下 80°C で一昼夜アニーリングしたものを試料として用いた。なお, C18Mt(SA)の添加量はいずれも SBS に対して 1~10wt%とした。

3.2.4 物性測定

X線回折 (XRD) 測定, 電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察, 及び 100%モジュラス (M_{100}), 300%モジュラス (M_{300}), 引張強さ (T_B), 破断伸び (E_B) の測定は前章¹⁾と同様にして行った。また, 引裂強さ (T_R) の測定は 1mm 厚シートから切込み無しアングル形試験片を打ち抜き, 引張速度 100mm/min で行い, 硬さ (H_S) の測定は, JIS K 6253 に準

じてタイプ A デュロメータを用いて行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 ナノコンポジット化

はじめに、調製した C18Mt(SA)粉体の XRD 測定結果について述べる。Figure 3-1 に SA 処理量の異なる C18Mt(SA)の XRD パターンを比較して示す。ピークパターンより、併記した SA 未処理の C18Mt が 1 つのピークを示すのに対して、C18Mt(SA)は測定範囲内に複数のピークを示し、また、SA 処理量の増加とともに最も低角のピークがさらに低角側に移動しながら、強度が増加しており、SA 処理をすることにより層間距離が広がることがわかる。この XRD の結果は SA が C18Mt の層間に侵入していることを示しており、取り込まれた SA により層間広がったものと考えられる。SA は、そのカルボキシル基と C18Mt のクレー層との水素結合、及び SA の炭化水素鎖と C18Mt の炭化水素鎖との疎水的な相互作用により、挿入されたものと考えられる。

Figure 3-2 に C18Mt(SA)/SBS コンポジット (C18Mt(SA)添加量 5wt%) の XRD パターンを示す。未処理 C18Mt を用いた SBS コンポジットには 2 つのピークが見られるが、層間の広がった低角側のピークは小さく、多くは C18Mt のままであるといえる。一方 C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットでは、いずれもピーク位置が低角側にあり、処理量 0.025 程度のわずかな SA 処理においても層間がかなり広がったもののみ観察され、C18Mt の残存ピークは見られない。なお C18Mt(SA:0.25)を用いた SBS コンポジットに見られる 2.3° 付近のピークは、SA によるものであることを SA のみを測定した XRD パターンから確認しており、このピークはサンプル表面を洗浄することで消失することから、過剰の SA または C18Mt(SA)から脱離して遊離した SA がシート成形時やアニーリング時にブルームしたのと考えられる。

次に、SA 処理量の異なる C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジット破断面の一例を Figure 3-3 に示す。C18Mt(SA)添加量はいずれも 5wt%である。図中の (a) は、未処理 C18Mt と SBS とのコンポジットの破断面を示しており、数十 μm 程度の凝集塊と微細な粒子が混在しているが、微粒子の数は極端に少ない。これに対し、(b) の C18Mt(SA:0.05)と SBS のコンポジットは、数 μm 程度の凝集塊がわずかに残存しているが、未処理 C18Mt 系コンポジットより明らかに小さく、また、微細な粒子の数も急激に増加しており、クレーの微細化がかなり進行しているといえる。さらに C18Mt(SA:0.25)とのコンポジット (c) では、凝集塊が

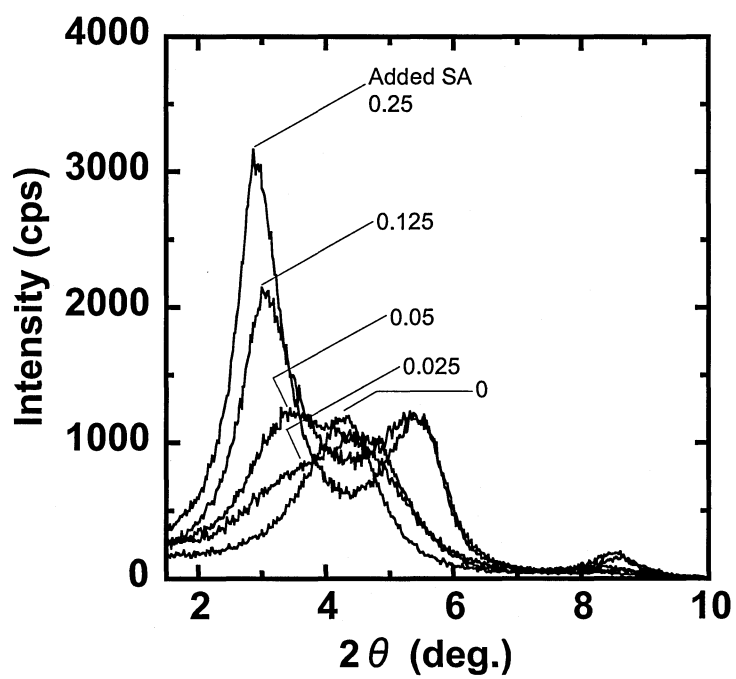


Figure 3-1. XRD patterns of C18Mt(SA) compounds.

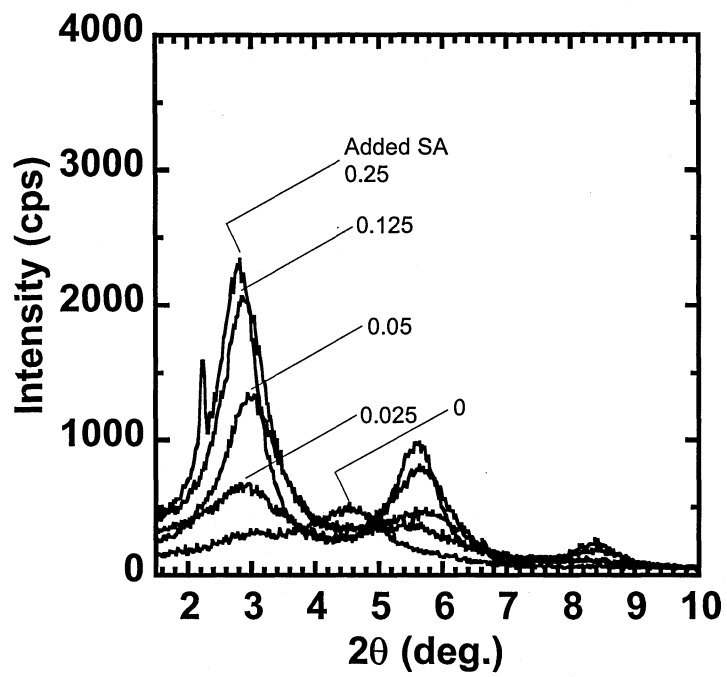


Figure 3-2. XRD patterns of 5wt% C18Mt(SA)/SBS composites.

まったく認められず、微細な粒子のみがほぼ均一に分散したコンポジットを形成していることがわかった。これらの結果は、C18Mt を SA で処理することで層表面の疎水化が進み、SBS との相溶性が改善されたことが一因と考えられる。XRD の結果と合わせると、未処理の C18Mt は SBS との相溶性が不十分で、剪断力のかかりにくいプラストミルによる 130℃ 程度での熔融混合では、SBS 分子は C18Mt の層間には挿入されにくく、凝集塊はほとんど微細化されないと考えられる。一方、C18Mt(SA)は SBS との相溶性が改善され、さらに層間が拡大していることにより、SBS 分子は C18Mt(SA)の層間に挿入されやすく、剪断力が小さくても凝集塊が微細な板状粒子にまで破壊されて、層間の広がったもののみになると考えられる。

Figure 3-4 に、高倍率 ($\times 10,000$) で測定した C18Mt(SA:0.25)添加 SBS コンポジット (C18Mt(SA)添加量 5wt%) の破断面を示す。写真に見られるように、コンポジット中には厚さ数十 nm、長さ数百 nm の板状微粒子あるいはそれらが抜け落ちた穴が認められ、用いた Mt の大きさや形状⁸⁾から C18Mt(SA)の基本層が数枚から数十枚程度積層したものと推定される。また、この板状微粒子はいずれもほぼ一定の方向 (Figure 3-4 の縦方向) に配向しており、プレスした方向 (Figure 3-4 の横方向) に対し垂直であることから、試験片作製時の SBS の流動により配向したと考えられる。

以上のことから、C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットは、多数の板状微粒子がほぼ均一に分散し、一定方向に配向したナノコンポジットを形成していることがわかった。これらのことより、C18Mt の SA 処理は、SBS とのナノコンポジット化を促進させるのに有効な方法であることを確認した。

3.3.2 機械的物性

調製した C18Mt(SA)/SBS コンポジットの機械的物性について述べる。

まず、SA 処理量の異なる C18Mt(SA)/SBS コンポジットの H_S と C18Mt(SA)の添加量の関係を Figure 3-5 に示す。C18Mt(SA)添加コンポジットは C18Mt(SA)の添加量の増加とともに H_S 値は直線的に増加したが、未処理 C18Mt 添加系では添加量 3wt%程度までは増加し、およそ 5wt%以上ではほぼ一定の値となった。SBS コントロールの H_S 値は 72 で、未処理 C18Mt を 10wt%添加したコンポジットの H_S 値は 74 であるのに対し、C18Mt(SA)を 10wt%添加したものでは 81~83 となり、処理量の違いによる明確な差は確認できなかったが、C18Mt(SA)を用いた方が未処理の C18Mt を用いたものより明らかに大きな H_S 値を示した。

次に、SA 処理量の異なる C18Mt(SA)/SBS コンポジットの M_{100} (下段)、 M_{300} (上段) と

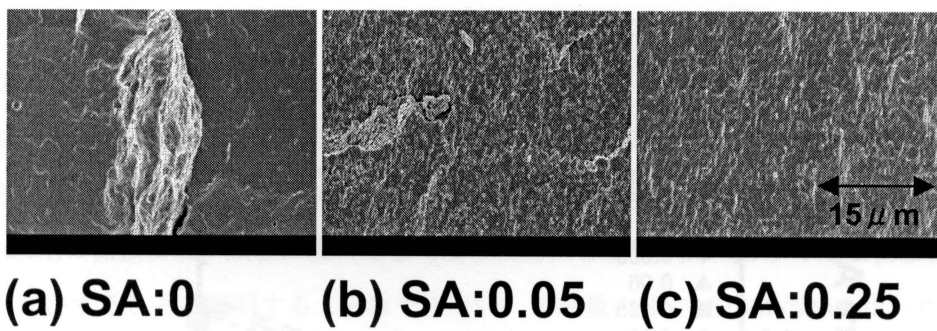


Figure 3-3. FE-SEM photographs of 5wt%C18Mt(SA)/SBS composites.

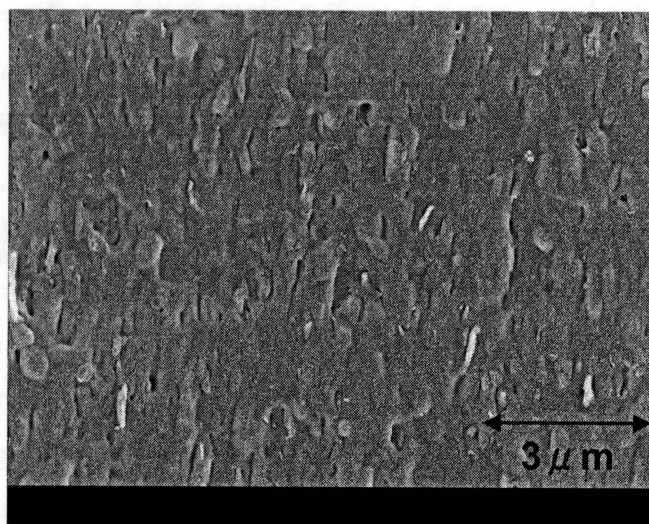


Figure 3-4. FE-SEM photograph of 5wt% C18Mt(SA:0.25)/SBS composite.

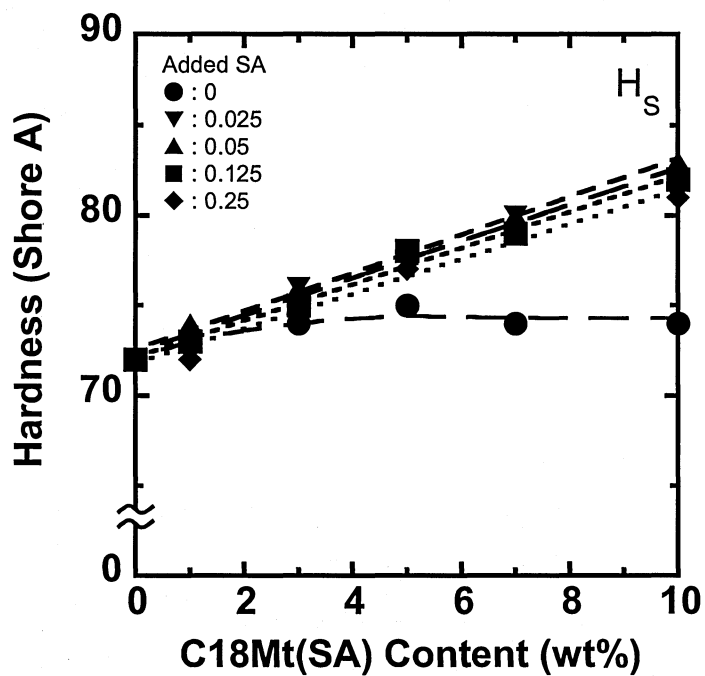


Figure 3-5. Relationship between hardness of C18Mt(SA)/SBS composites and C18Mt(SA) content.

C18Mt(SA)の添加量の関係を Figure 3-6 にまとめて示す。いずれの C18Mt(SA)を用いても、添加量とともに M_{100} 、及び M_{300} はどちらも増加した。C18Mt(SA)の同じ添加量で比較すると、C18Mt(SA:0.05)を用いたときに、SBS コンポジットの M_{100} 、 M_{300} はそれぞれ最大値を示しており、初期モジュラスに対する C18Mt(SA)の添加効果は、SA 処理量が 0 (未処理) < $0.25 < 0.125 < 0.025 < 0.05$ の順に大きくなった。このことは C18Mt の SA 処理量には最適値が存在することを示唆している。

C18Mt を SA 処理することで初期モジュラスが増加した理由には、FE-SEM 観察結果からも明らかなように、微細な板状粒子数の増加や均一な微分散状態の達成などが挙げられ、C18Mt(SA)の補強効果が顕著に現れたと考えられる。しかし、これだけでは SA 処理量に最適値が存在することを説明することはできない。処理量の多い C18Mt(SA)を用いた場合に初期モジュラスが低下する原因の 1 つとして、過剰量の SA あるいは C18Mt(SA)から脱離して遊離した SA が、C18Mt(SA)微粒子と SBS マトリックスとの界面での密着性 (相互作用) を阻害することなどが考えられる。

SA 処理量の異なる C18Mt(SA)/SBS コンポジットの T_B 、及び E_B と C18Mt(SA)の添加量の関係をそれぞれ Figure 3-7、及び Figure 3-8 に示す。Figure 3-7 に示す SBS コントロールの T_B はおよそ 34MPa であり、未処理 C18Mt を添加した系では C18Mt 添加量の増加にともない大きく減少し、添加量 10wt% で 21MPa となった。一方 C18Mt(SA:0.025)、及び C18Mt(SA:0.05)を添加したコンポジットの T_B は、添加量の増加にともない、低添加量で若干減少するものの、その程度は小さく、添加量 10wt% でも 27~31MPa であり、SA 処理量が多い C18Mt(SA)系コンポジットに至っては、添加量が 5wt% までは SBS コントロールの値を維持し、添加量が 7wt% 以上でわずかに低下してそれぞれ 31MPa 程度の値を保持した。

また、Figure 3-8 に示した E_B と C18Mt(SA)の添加量の関係より、未処理、及び C18Mt(SA:0.025,0.05)を添加したコンポジットの E_B は、いずれも添加量の増加にともない減少するが、SA 処理量が多くなると E_B の低下の程度が小さくなった。さらに、処理量が多い 0.125、及び 0.25 系のコンポジットの E_B は、いずれも添加量によらず、実験を行った 10wt% まで SBS コントロールの値を保持した。

各コンポジットの E_B は、先の T_B の場合と同様に C18Mt(SA)を用いることで低下が抑制され、その効果は SA 処理量が多いものほど顕著であり、 T_B 、及び E_B に対しては SA の過剰量は負の要因とはならない。破断時物性の低下は、コンポジット中に残存する凝集塊が高伸張時にボイド発生源となることが主たる原因と考えられ、C18Mt の SA 処理により凝集塊

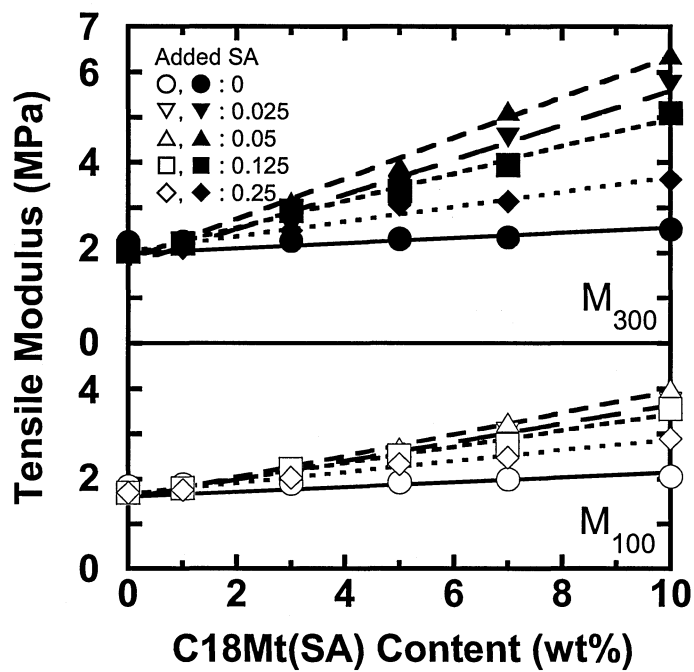


Figure 3-6. Relationship between tensile modulus of C18Mt(SA)/SBS composites and C18Mt(SA) content.

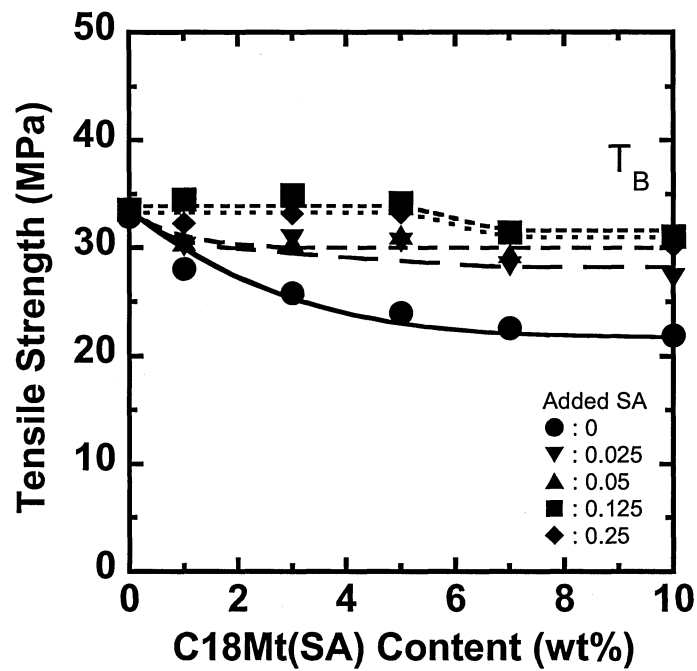


Figure 3-7. Relationship between tensile strength of C18Mt(SA)/SBS composites and C18Mt(SA) content.

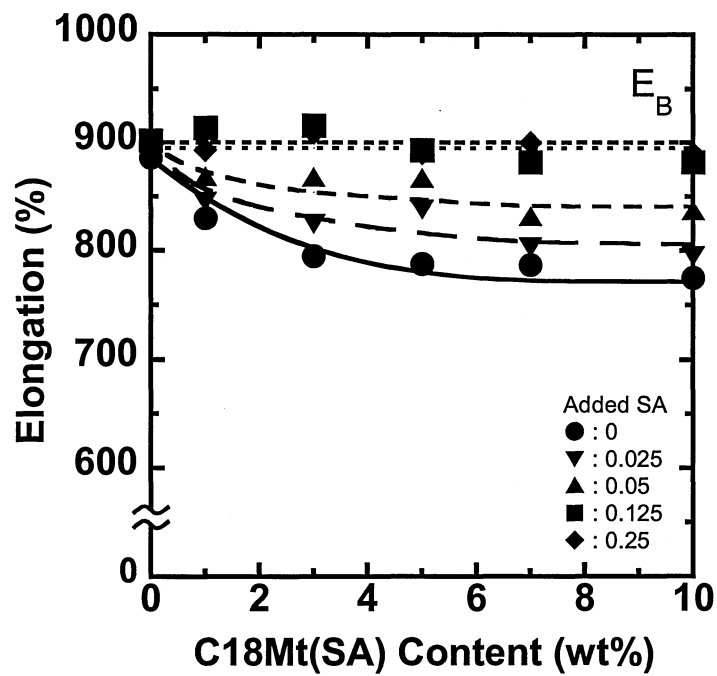


Figure 3-8. Relationship between elongation of C18Mt(SA)/SBS composites and C18Mt(SA) content.

が微細化されて消失したことで、過剰量の SA や遊離した SA の滑剤作用により応力集中が緩和され、これらによって破断時の物性低下を抑制できたものと考えられる。

SA 処理量の異なる C18Mt(SA)/SBS コンポジットの T_R と C18Mt(SA)の添加量の関係を Figure 3-9 に示す。図より、未処理 C18Mt 系コンポジットの T_R は、C18Mt の添加量の増加にともないわずかながら減少した。一方、C18Mt(SA)添加系の T_R は、C18Mt(SA)の添加量の増加にともないいずれも増加し、添加量 10wt%のときの T_R は、C18Mt(SA:0.025)系コンポジットで 83MPa, C18Mt(SA:0.05)系で 84MPa, C18Mt(SA:0.125)系で 80MPa, C18Mt(SA:0.25)系で 63MPa となり、最大値を示した SA 処理量 0.05 の T_R は SBS コントロールの値(42MPa)の 2.0 倍に相当した。図から明らかなように、コンポジットの T_R は SA 処理量が 0.025~0.125 の広範囲で高い改質効果が見られた。

C18Mt(SA)による T_R の増大には、前述した初期モジュラスの場合と同様な理由に加え、コンポジット中にある分散微粒子の配向状態も関与していると考えられる。Figure 3-4 に示すように、コンポジット中には板状微粒子がほぼ一定の方向 (Figure 3-4 の縦方向) に配向しており、引裂きによる破壊伝播はこの板状粒子の面に対して垂直な方向 (Figure 3-4 の横方向) から生じるが、板状微粒子の存在によりまっすぐには進展しにくく、 T_R の増大に寄与する⁹⁾ものと考えられる。しかし、SA 処理量には初期モジュラスと同様に最適値が存在し、C18Mt(SA)粒子と SBS マトリックス間の相互作用を考慮する必要がある。

以上のことより、C18Mt の SA 処理は、SBS コンポジットの初期モジュラス、硬さ、引裂強さの向上、及び破断時物性の低下の改善に有効な手段であることを認めた。

SA の作用機構については、C18Mt をさらに SA で処理することによって、クレー層間中に残存する吸着サイトに SA が吸着され、XRD の結果に見られるように層間が拡大し、熔融混合時に SBS 分子が挿入されやすくなり、SEM 写真に見られるような挿入型のナノコンポジットが得られたと考えられる。しかしながら、SA 吸着量には飽和値が存在し、SA の SBS に対する溶解度はかなり小さく、処理量が多い場合にはコンポジット表面に過剰の SA がブルームする。溶解している SA はマトリックスの滑剤として作用もするが、C18Mt(SA)微粒子と SBS マトリックスとの界面における密着力を低下させる作用もあり、初期モジュラスや引裂強さの低下を招くと考えられる。XRD の結果から SA 処理量 0.1 程度が飽和値ともいえるが、物性から見ると 0.05 付近が最適である。吸着した SA も SBS 中における熔融混合時に脱着し、SBS との交換や遊離状態となることも考えられるが、SA の作用機構については次章でさらに詳細な検討する。

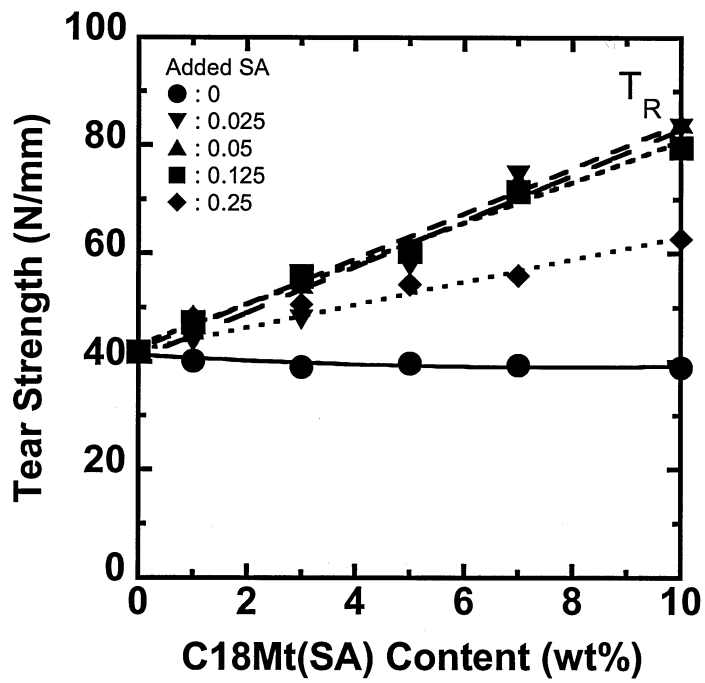


Figure 3-9. Relationship between tear strength of C18Mt(SA)/SBS composites and C18Mt(SA) content.

3.4. まとめ

SA で処理した C18Mt を調製し、それらを用いて SBS とのナノコンポジット化を熔融混練法により試みるとともに、C18Mt の SA 処理が C18Mt(SA)/SBS コンポジットの構造や機械的物性に及ぼす影響について検討したところ、以下のことが明らかになった。

XRD、及び SEM 観察結果より、C18Mt の SA 処理は SBS とのナノコンポジット化を促進することを確認した。特に、C18Mt(SA:0.25)を用いた SBS コンポジットには、凝集塊が認められず、厚み数十 nm、長さ数百 nm の板状微粒子のみがほぼ均一に微分散し、一定方向に配向したナノコンポジットを形成することがわかった。

C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットの H_s 、 M_{100} 、 M_{300} 、及び T_R は、SBS コントロールや未処理 C18Mt 系コンポジットに比較して値が向上し、添加量とともに増大したが、SA 処理量には最適値が存在し、その SA 処理量はおよそ 0.025~0.125 であった。

C18Mt(SA:0.05)/SBS コンポジットは、添加量 10wt% で SBS コントロールと比較して、 H_s は 11 ポイント増加し、 M_{100} 、 M_{300} 、 T_R はそれぞれ 2.4 倍、3.1 倍、2.0 倍増加した。

また、C18Mt(SA)/SBS コンポジットの破断時の物性は、未処理 C18Mt を用いたものより大きく向上した。C18Mt に対する SA 処理は T_B 、 E_B の低下を抑制し、その効果は SA 処理量が多いものほど大きくなった。特に、SA 処理量が 0.125 以上で、C18Mt(SA)添加量 5wt% 以下のコンポジットでは、 T_B 、 E_B の低下は認められなかった。

これらのことから、C18Mt の SA 処理は、過酷な混練条件を用いることなく熱可塑性エラストマーナノコンポジットの形成を促進し、さらに機械的物性の改善に有効な手段であることを認め、SA で処理した C18Mt を用いれば、極性基を持たず非晶質な SBS であっても、工業的に有利な短時間のブレンドで、優れた機械的物性を有するナノコンポジットが調製できることを示したもので、これまでナノコンポジット化が困難であった非晶質で極性の低い種々のポリマーへの応用が期待される。

参考文献

- 1) 山口知宏, 山田英介, 日ゴム協誌, **76**, 399 (2003).
- 2) M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- 5) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 4) A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119 (1995).

- 5) R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- 6) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
- 7) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359 (1999).
- 8) 鈴木啓三, *Filler*, **4**, 144 (1999).
- 9) 深堀美英, *日ゴム協誌*, **75**, 233 (2002).

第IV章 ステアリン酸処理有機化クレーの構造と物性

4.1 緒言

クレーは、ナノコンポジットの調製において、そのまま用いられることはほとんどなく、多くの場合にはポリマーとの親和性を高めるため、何らかの有機変性がなされる。モンモリロナイト (Mt) などのクレーは、層間に交換性のカチオンを有しているため¹⁾、アルキルアンモニウムイオンなどの有機カチオンとのイオン交換が可能であり、容易に有機化クレーが調製できる²⁻⁴⁾。しかしながら、有機化したクレーであっても、調製方法やポリマーとの組み合わせによってはナノ分散が達成できないことも多く、これらに対して、それぞれに応じたさらなる表面処理が必要である。

第II章では、ステアリルアミン変性モンモリロナイト (C18Mt) とポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) とのコンポジット化を検討し、その調製法が諸物性に及ぼす影響を明らかにしたが、熔融混練法による SBS コンポジット中には C18Mt の凝集塊が多数残存し、微分散が達成できなかった⁵⁾。第III章では、C18Mt をステアリン酸 (SA) でさらに処理し、新たに SA 処理 C18Mt (C18Mt(SA)) を調製して、SBS とのコンポジット化を再度試みたところ、C18Mt(SA)が微分散した SBS ナノコンポジットが得られ、さらに、機械的物性に優れることを認めた⁶⁾。すなわち、C18Mt(SA)は SBS のナノコンポジット形成用フィラーとして優れていることを示した。

アルキルアミンなどとのイオン交換により調製された有機化クレーに関する報告⁵⁻⁷⁾は多いが、第III章で調製した C18Mt(SA)のように、有機化クレーをさらに別の有機物で処理した検討例はあまり見られず⁷⁻⁹⁾、また、熱可塑性エラストマーのナノコンポジット形成用フィラーとしての応用例はない。

本章では、第III章でナノコンポジット形成用フィラーとしての有効性が確認された C18Mt(SA)について、その構造や SA の吸着状態を明らかにするため、SA 処理量を種々変えて調製した C18Mt(SA)、及びこれらをトルエンで洗浄したものに対して、X線回折測定、示差走査熱量測定、強熱減量測定を行った。ここでは、SA 処理量と C18Mt(SA)の構造、及び C18Mt(SA)中の SA の吸着状態との関係を検討した結果について述べると共に、前章の考察として、SBS マトリックス中での C18Mt(SA)の分散性、及び C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの機械的物性に対する SA の作用機構について言及する。

4.2 実験

4.2.1 試料

Mt, ステアリルアミン, SA, トルエン, 及び塩酸は, 先の章と同様ものを使用した.

4.2.2 有機化クレーのステアリン酸処理

C18Mtの調製, 及びそのSA処理は, 先の章^{5,6)}と同様に行った.

4.2.3 ステアリン酸処理有機化クレーのトルエン洗浄

C18Mt(SA)中のSAの吸着状態についての知見を得るため, 調製したC18Mt(SA)に対してトルエンによる洗浄を行い, 物理吸着しているSAを除去した. トルエン洗浄の具体的な手順は次のとおりである. まず, C18Mt(SA) 3.0gをトルエン 60ml中に加え, 超音波照射下で30分間攪拌することにより, C18Mt(SA)のトルエン分散液を調製した. C18Mt(SA)はトルエンに極めて良く分散して微細な粒子となるため, この分散液をろ過することは困難であった. そこで, 遠心分離機 (10,000rpm, 10分間) を用いて, 分散液を上澄み液と沈殿物に分離した後, SAの溶出した上澄み液を除去することにより洗浄を行った. これら一連の操作を計5回繰り返した後, 得られた沈殿物をトルエンに加えて再び分散液とし, 数日間かけてキャストした後, 減圧乾燥することで, トルエン洗浄後のC18Mt(SA)を得た.

4.2.4 X線回折測定

X線回折 (XRD) 測定は, X線回折装置 RINT2400V 型 (理学電機製) を用いて回折角 (2θ) $1.5\sim 10^\circ$ の範囲, X線源 Cu-K α , 電圧 40kV, 電流 30mA の条件下で行った. 調製したC18Mt(SA)は板状の固形物であったため, 乳鉢で適度に粉碎したものを測定用試料に用いた. 得られたXRDパターンにおいて, Mtの(001)面に帰属される回折角から, Braggの反射条件の式によりC18Mt(SA)のMt層の面間隔を算出した.

4.2.5 示差走査熱量測定

示差走査熱量 (DSC) 測定は, 示差走査熱量計 DSC-60 型 (島津製作所製) により室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲を窒素雰囲気下, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った. 測定用試料は破碎したフィルム状のC18Mt(SA)を用いた. 得られたDSC曲線のピーク位置及び面積から, それぞれC18Mt(SA)中に含まれる過剰のSAの融点 (T_m) 及び融解エンタルピー (ΔH_m) を求めた.

4.2.6 強熱減量測定

強熱減量 (Ig.loss) 測定を行い, 未処理C18Mt及び各C18Mt(SA)のIg.loss値を(1)式から求めた. さらに, これらの値を用いて, (2)式によりC18Mt(SA)中に含まれる全SA量 (g/g-C18Mt)を見積もった.

$$\text{Ig.loss 値(wt\%)} = \frac{(1000^\circ\text{Cで1時間加熱後の質量(g)} - 150^\circ\text{Cで1時間乾燥後の質量(g)})}{(150^\circ\text{Cで1時間乾燥後の質量(g)})} \times 100 \quad \cdots (1)$$

$$\text{C18Mt(SA)中の SA 量(g/g-C18Mt)} = \frac{(\text{各 C18Mt(SA)の Ig.loss 値} - \text{未処理 C18Mt の Ig.loss 値})}{(100 - \text{各 C18Mt(SA)の Ig.loss 値})} \quad \cdots (2)$$

(1)式から求められる C18Mt(SA)の Ig.loss 値には、SA の熱分解による減量ほかに、ステア
 リルアミンの熱分解による減量や Mt の層構造の崩壊¹⁰⁾による減量が含まれる。しかし、(2)
 式では、未処理 C18Mt の Ig.loss 値を用いることによって、ステアシルアミンの熱分解によ
 る減量と Mt の層構造の崩壊による減量が相殺され、SA の熱分解による減量、すなわち、
 C18Mt(SA)中の SA 量を算出することができる。

4.3 結果と考察

4.3.1 ステアリン酸処理有機化クレーの構造

はじめに、調製した C18Mt(SA)に対して XRD 測定を行った。Figure 4-1 に、未処理の C18Mt
 及び SA 処理量の異なる C18Mt(SA)の XRD パターンをまとめて示す。図から、未処理の
 C18Mt が 1 つのピークを示すのに対して、SA 処理した各 C18Mt(SA)は測定範囲内に複数の
 ピークを示し、また、SA 処理量の増加とともに最も低角のピークがさらに低角に移動しな
 がら、強度が増加しているのがわかる。C18Mt に見られる $2\theta = 4.3^\circ$ のピーク、及び
 C18Mt(SA)に見られる最も低角のピーク (図中●印) は、C18Mt 及び各 C18Mt(SA)の(001)
 面に対応したピークであり、SA 処理量の増加にともなうピークの低角へのシフトは、SA
 処理による C18Mt の層間の広がりという意味している。(なお、SA 処理量 0.05g/g-C18Mt の
 C18Mt(SA)に認められる $2\theta = 4.5^\circ$ 付近のショルダーは一部に残存する C18Mt によるものと
 考えられ、処理量 0.125、及び 0.25g/g-C18Mt の C18Mt(SA)に見られる $2\theta = 5.5^\circ$ 付近、及び
 $2\theta = 8.5^\circ$ 付近のブロードなピークはそれぞれの(002)面、(003)面に対応したピークと考えら
 れる。)

SA 処理量と C18Mt(SA)の面間隔の関係を示した Figure 4-2 から、C18Mt(SA)の面間隔は
 SA 処理量の増加と共に増大し、処理量 0.15g/g-C18Mt 以上で一定値を示した。面間隔は、
 C18Mt の 2.1nm に対して、処理量 0.15g/g-C18Mt 以上の各 C18Mt(SA)は 3.0nm となり、SA
 処理によって面間隔は 0.9nm 増大した。SA 処理による面間隔の増大は、用いた SA が

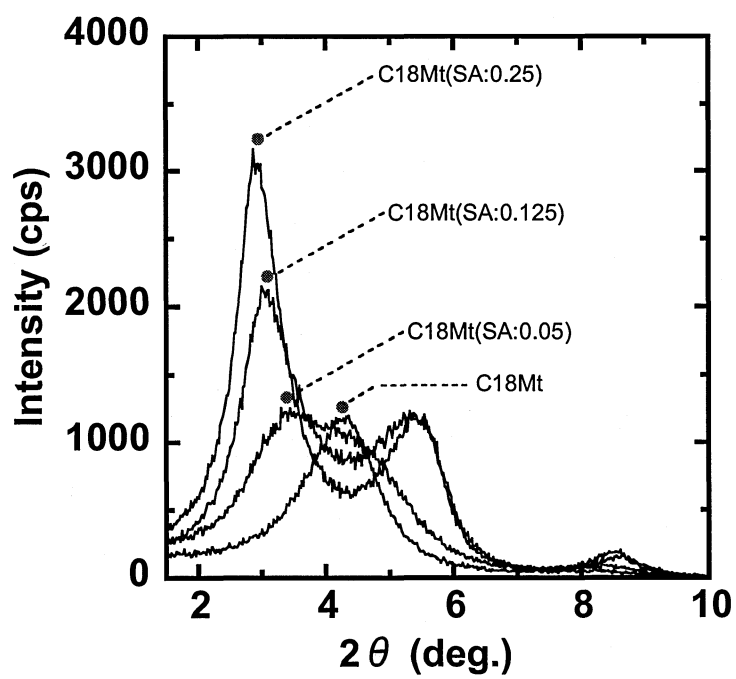


Figure 4-1. XRD patterns of C18Mt and C18Mt(SA).

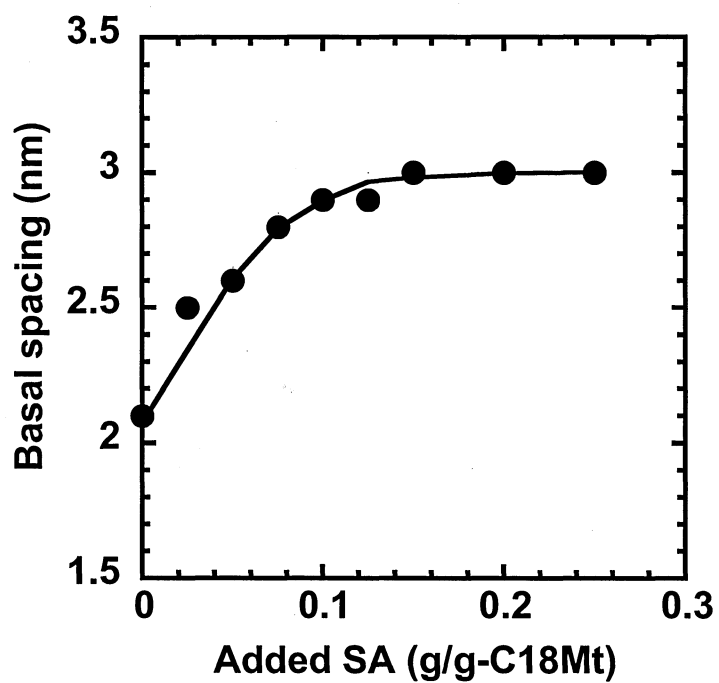


Figure 4-2. Relationship between the amount of SA added to C18Mt and the basal spacing of C18Mt(SA) determined by XRD measurement.

C18Mt の層間に侵入して層間を押し広げたためと考えられ、SA 処理量がおよそ 0.15g/g-C18Mt までは SA は層間に取り込まれて面間隔が増加するが、それ以上の処理量では SA は取り込まれず、その層間は広がらないといえる。これは層間に吸着される SA 量には飽和値があり、面間隔の変化から見ると、SA 処理量がおよそ 0.15g/g-C18Mt で飽和に達するものと考えられる。

Lagaly⁹⁾は、アルキルアミンでイオン交換したクレーの構造についての単純なモデルを示している。このモデルによるとアルキルアミンはクレーのシリケート層に傾きを持って単分子状に配列している。本研究で調製した C18Mt、及び処理量 0.15g/g-C18Mt 以上の C18Mt(SA)の層間距離は、各々の面間隔からシリケート層の厚み約 1.0nm⁴⁾を差し引くことにより求められ、それぞれ 1.1nm、及び 2.0nm である。また、ステアリアルアミン、及び SA の分子の長さを 2.5nm 程度¹¹⁾として、これらの傾きを求めると、それぞれ約 30°、及び約 60° となる。これらより、SA 処理による層間の拡大は次のように考えることができる。すなわち、層間に取り込まれた SA はシリケート層との相互作用やステアリアルアミンの炭化水素鎖との相互作用によってステアリアルアミンの分子間に配列する。層間の SA 量が増加すると、ステアリアルアミン、及び SA のパッキングがより密になるため、これらの傾斜角が増加して、その層間を押し広げるものと考えることができる。しかしながら、実際には炭化水素鎖のコンホメーションについても考慮する必要があり、さらに詳細な検討が必要である。

以上のことより、C18Mt の SA 処理によって、SA は C18Mt の層間に吸着され、その吸着量には飽和値があることを認めた。

次に、調製した各 C18Mt(SA)の DSC 測定を行い、Figure 4-3 に DSC 曲線をまとめて示した。図から、SA 処理量が 0.10g/g-C18Mt 以上になると、69°C 付近にシャープな吸熱ピークが見られるようになり、SA 処理量の増加にともないこれらのピークは増大していることがわかる。SA 処理量の多い各 C18Mt(SA)に見られる 69°C 付近のピークは、SA 単体の融解ピーク（実測値：約 71°C）とほぼ同じ位置にあり、SA の結晶の融解ピークであると考えられる。

これらの融解ピークから得られる C18Mt(SA)の融解エンタルピー (ΔH_m) と SA 処理量との関係を示した Figure 4-4 から、 ΔH_m は SA 処理量が 0.10g/g-C18Mt 以上で急激に増加している。先に示した Figure 4-2 との対比から、 ΔH_m が増大する領域 (0.10~0.25g/g-C18Mt) では、C18Mt(SA)の面間隔 (2.9~3.0nm) はほとんど変化しておらず、0.10g/g-C18Mt 以上の SA 処理量の C18Mt(SA)中には、層間に取り込まれなかった過剰の SA が存在しているこ

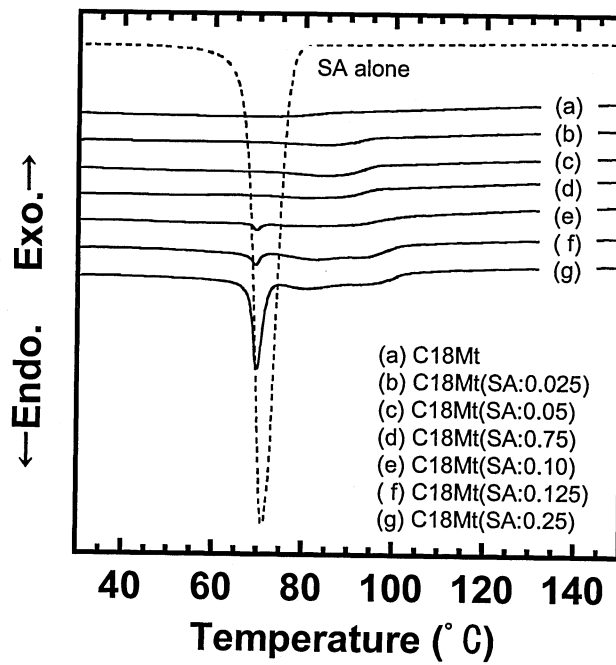


Figure 4-3. DSC curves of C18Mt and C18Mt(SA).

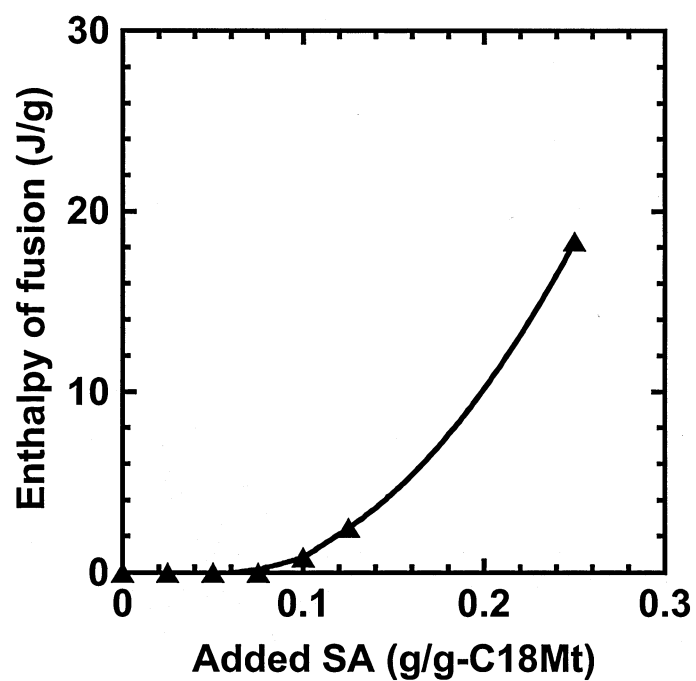


Figure 4-4. Relationship between the amount of SA added to C18Mt and the enthalpy of fusion of C18Mt(SA) determined by DSC measurement.

とを示しており、過剰の SA は C18Mt(SA)の粒子表面に多結晶として吸着し、また、その量は SA 処理量の増加にともない増加している。 ΔH_m の変化と面間隔の変化と合わせて考えると、C18Mt の層間に吸着される SA 量の飽和量はおよそ 0.10~0.15g/g-C18Mt の範囲にあるといえる。以上より、C18Mt の SA 処理で、処理量 0.10g/g-C18Mt 以上の各 C18Mt(SA)には、過剰の SA が C18Mt(SA)表面に微結晶として吸着しており、その吸着量は処理量の増加にともない増加することがわかる。

上述した XRD 及び DSC 測定結果をもとに、SA による C18Mt の表面処理プロセスを次のように推定した。

C18Mt(SA)中の SA には、C18Mt の層間に吸着したものと C18Mt(SA)の粒子表面に吸着したのものがある。処理に用いた SA は、はじめに C18Mt の層間へ吸着し、これに続いて C18Mt(SA)の粒子表面へ吸着が始まる。層間への吸着は処理量が 0.15g/g-C18Mt になるまで続くが、粒子表面への吸着は処理量が 0.10g/g-C18Mt から始まっており、C18Mt の層間への SA 吸着飽和量はおよそ 0.10~0.15g/g-C18Mt の範囲にあるといえる。これを概念図として Figure 4-5 に示した。なお、処理量 0.10g/g-C18Mt 未満では、SA は C18Mt の層間にのみ吸着し、C18Mt に拘束されている。それ以上では SA はさらに C18Mt(SA)の粒子表面にも弱い相互作用で吸着しているが、易動性が大きいため微結晶となる。

4.3.2 ステアリン酸の吸着状態

C18Mt(SA)中の SA の吸着状態についての知見を得るため、調製した C18Mt(SA)に対してトルエンによる洗浄を行い、物理吸着している SA を除去した後、XRD 測定、DSC 測定、及び Ig.loss 測定を行い、洗浄前後の結果を比較した。

Figure 4-6 にトルエン洗浄前後の C18Mt(SA)の XRD パターン変化を、Figure 4-7 に DSC 曲線変化の一例として C18Mt(SA:0.25)の結果を示した。まず、Figure 4-6 から、洗浄前の XRD パターンには C18Mt(SA)の(001)面によるピークが $2\theta=2.9^\circ$ (面間隔: 3.0nm) に認められるのに対して、洗浄後の同ピークは 3.6° 付近 (面間隔: 2.5nm) に見られ、洗浄によってピークは高角側にシフトし、面間隔が減少したことがわかる。これは、層間に吸着した SA がトルエン洗浄により脱着したことを示しており、層間の SA の多くは吸着力が弱い物理的な吸着であり、C18Mt の炭化水素鎖と SA の炭化水素鎖間の疎水的な相互作用により吸着しているものと考えられる。また、十分に洗浄した後の C18Mt(SA)であっても、そのピーク位置 ($2\theta=3.6^\circ$, 面間隔: 3.0nm) は、未処理 C18Mt のピーク位置 ($2\theta=4.3^\circ$, 面間隔: 2.1nm) までは戻らず、一部の SA は C18Mt 層に強く吸着しているものと考えられる。

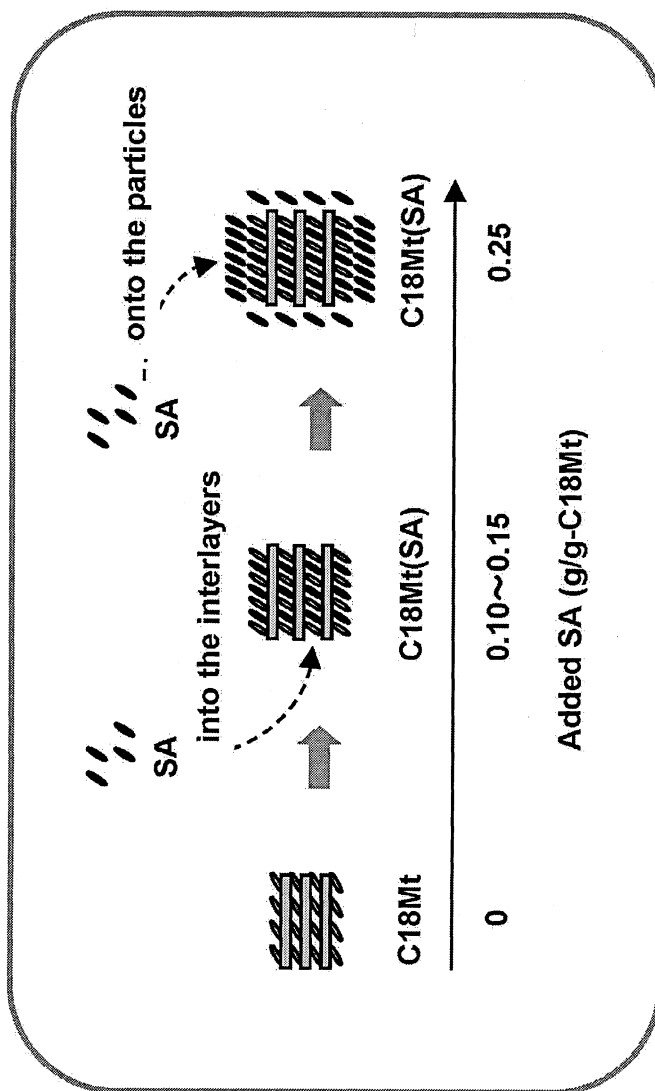


Figure 4-5. Schematic representation of the surface treatment of C18Mt with SA.

Brindley¹²⁾らは SA を含む各種の脂肪酸が Mt の層間に吸着されることを示し、その吸着には脂肪酸のカルボキシル基とシリケート層の表面の酸素原子との水素結合が関与することを指摘している。また、Usuki⁹⁾らは、 ω -アミノ酸のアミノ基が Mt とイオン交換した有機化 Mt を調製し、その層間で ω -アミノ酸の末端カルボキシル基はシリケート層の表面酸素原子と水素結合を形成するとしている。C18Mt(SA)の場合も同様に、SA と C18Mt 層との間には水素結合などの強い結合が生じているものと推測され、一部の SA は層間に残存するものと考えている。次に、Figure 4-7 から、洗浄前の DSC 曲線には 69°C 付近にシャープな吸熱ピークが見られるものの、洗浄によって同ピークは消失していることがわかる。これは、粒子表面に吸着した過剰の SA が洗浄によって除去されたことによると考えられる。これらのことより、SA 処理した C18Mt(SA)中に含まれる SA の一部は C18Mt の層間に強く吸着しているものの、残りの多くの SA は C18Mt の層間や C18Mt 粒子表面に物理的に吸着していると考えられる。

Figure 4-8 に C18Mt(SA)中の SA 量と SA 処理量との関係を示した。C18Mt(SA)中の SA 量は Ig.loss 測定から求め、図中■印は洗浄前の C18Mt(SA)のものであり、□印はトルエン洗浄後のものである。図から、洗浄前の C18Mt(SA)中の SA 量は SA 処理量とともに増加しており、当然の結果ではあるが、SA 処理量とその定量値はほぼ合致した。一方、洗浄後の C18Mt(SA)中に含まれる SA 量は、処理量によらず 0.02~0.04g/g-C18Mt 程度とほぼ一定の範囲内であった。先の XRD 及び DSC の結果と合わせて考えると、洗浄後の C18Mt(SA)中の SA 量はその層間で C18Mt 層に強く吸着している SA の量を表しており、洗浄前後の SA 量の差は層間や粒子表面に物理的に吸着している SA の量を表していると考えられる。これらのことから、C18Mt 層に強く吸着した SA は処理量によらずほぼ一定であるが、層間や粒子表面に物理吸着した SA は処理量がおおよそ 0.03g/g-C18Mt 以上の領域に見られ、処理量の増加にともない増加することがわかった。

以上より、総括として、C18Mt(SA)中の SA の吸着状態を Figure 4-9 に示す。ここで、図中 A は C18Mt 層に強く吸着した SA、B は C18Mt 層間に物理的に吸着した SA、C は C18Mt 粒子表面に物理的に吸着した SA を表している。また、C18Mt に添加した SA は、I の領域 (0~0.03g/g-C18Mt) では C18Mt 層に強く吸着し、II の領域 (0.03~0.10g/g-C18Mt) では C18Mt 層間に物理的に吸着し、III の領域 (0.10~0.25g/g-C18Mt) では C18Mt 粒子表面にも物理的に吸着している。

C18Mt(SA)を SBS に添加すると、未処理 C18Mt の場合と比較して、分散性が飛躍的に改

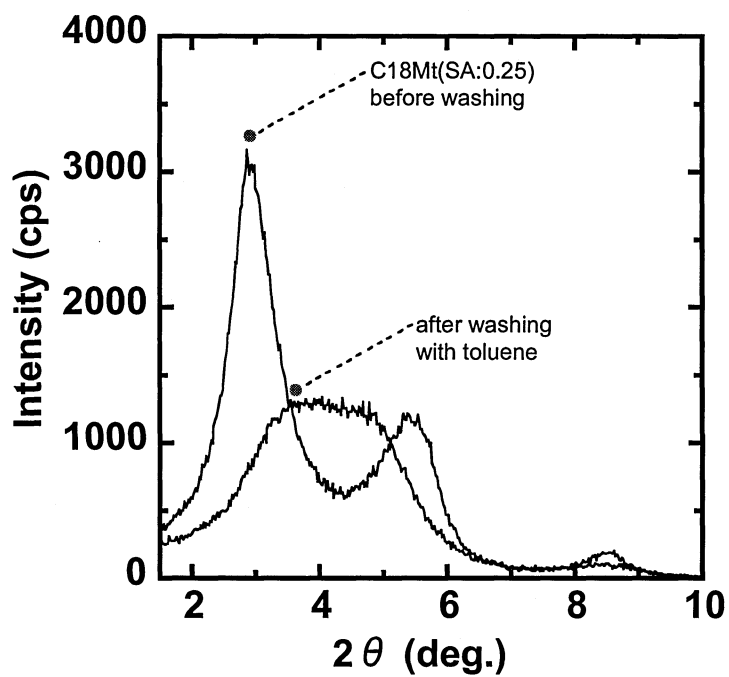


Figure 4-6. XRD patterns of C18Mt(SA:0.25) before and after washing with toluene.

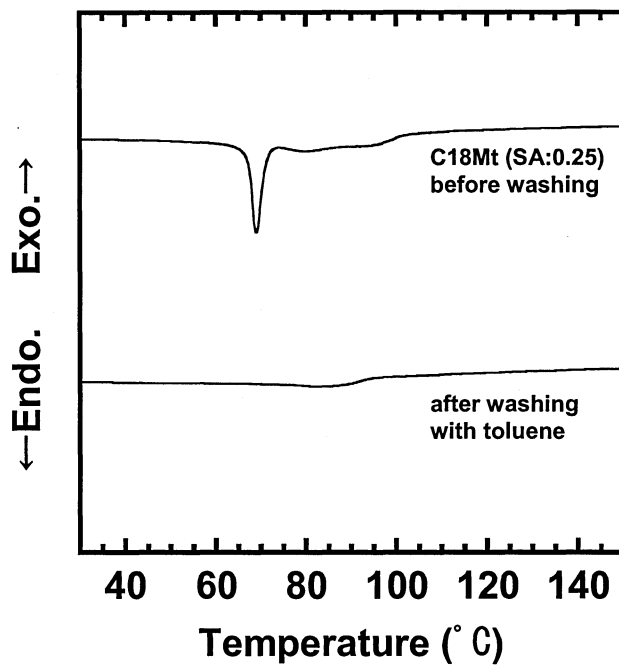


Figure 4-7. DSC curves of C18Mt(SA:0.25) before and after washing with toluene.

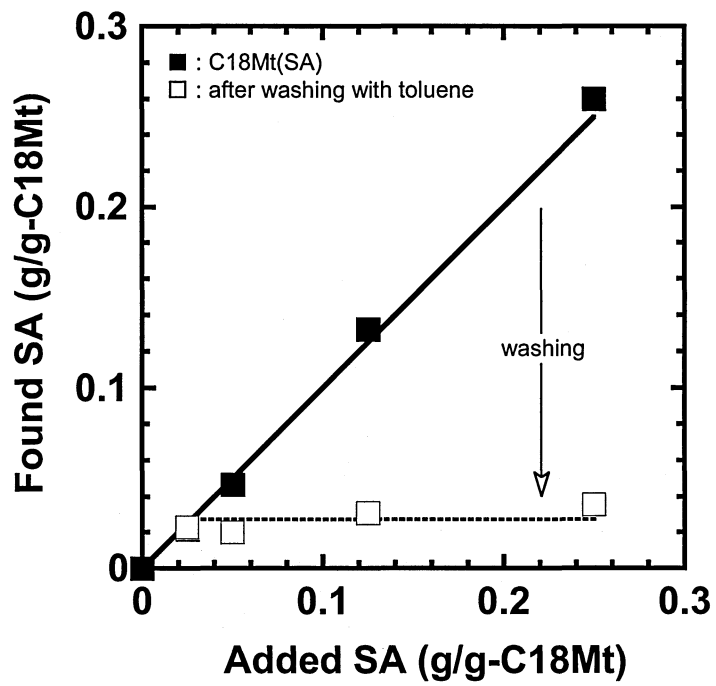


Figure 4-8. Relationship between the amount of SA added to C18Mt and the amount of SA found on C18Mt before and after washing calculated by lg.loss measurement.

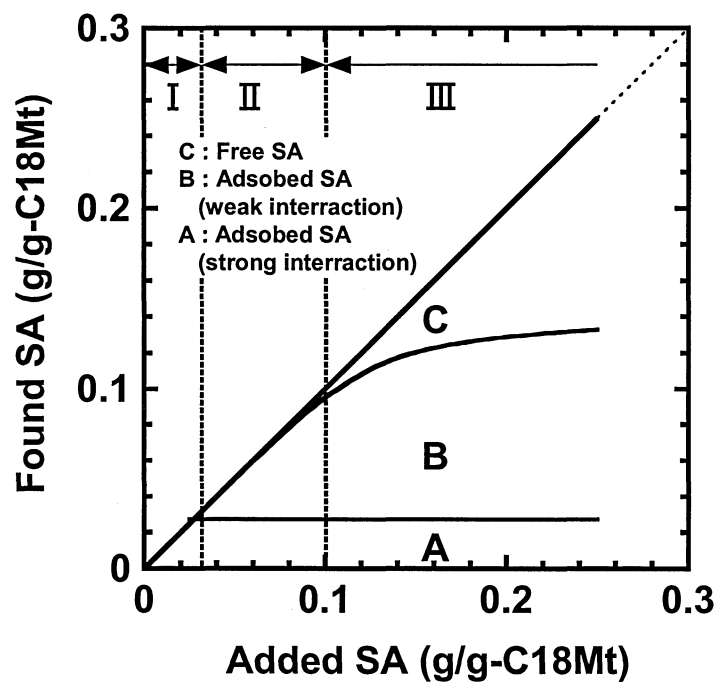


Figure 4-9. The adsorption state of SA in C18Mt(SA).

善し、機械的物性に優れた SBS ナノコンポジットが得られる⁶⁾。その分散性や諸物性の向上には、これらの SA が大きな役割を果たしていると推定され、C18Mt(SA)は SBS のナノコンポジット形成用フィラーとして有効である。

4.4 まとめ

SA を用いて C18Mt の処理を行い、得られた C18Mt(SA)について、XRD 測定及び DSC 測定を行ったところ、以下の知見が得られた。

XRD 測定から、C18Mt(SA)の面間隔は SA 処理量の増加にともない増加し、処理量 0.15g/g-C18Mt 以上で一定値を示し、このとき面間隔は 2.1nm から 3.0nm まで増大した。また、DSC 測定から、0.10g/g-C18Mt 以上の処理量で、SA の融解ピークが 69°C 付近に出現し、その ΔH_m 値は処理量の増加と共に増加することがわかった。

これらのことから、SA による C18Mt の表面処理プロセスを次のように推定した。

処理に用いた SA は、処理量が 0.15g/g-C18Mt になるまでは、先に C18Mt の層間へ吸着し、続いて C18Mt(SA)の粒子表面へ吸着するが、粒子表面への吸着は 0.10g/g-C18Mt から始まっており、C18Mt の層間へ吸着飽和量は、約 0.10~0.15g/g-C18Mt の範囲にある。得られた C18Mt(SA)は、SA 処理量 0.10g/g-C18Mt 未満では、C18Mt の層間にのみ SA を吸着し、充てん量の増加によって層間を拡大した構造であるが、それ以上の処理量では、その層間及び C18Mt(SA)の粒子表面にも SA を吸着した構造となる。

さらに、C18Mt(SA)のトルエン洗浄前後 SA 量を Ig.loss 測定から見積もった結果は、層間に取り込まれた SA の一部は、C18Mt の層間に強く吸着しているが、多くはトルエン洗浄で脱離する程度の相互作用で、C18Mt の層間や C18Mt 粒子表面に物理的に吸着していることを示唆している。これらのことから、C18Mt(SA)中の SA の吸着状態が明らかになった。

既に第三章で述べたように、C18Mt(SA)を SBS に添加すると、未処理 C18Mt の場合と比較して、分散性が飛躍的に改善し、機械的物性に優れた SBS ナノコンポジットが得られる⁶⁾。上述の結果に基づいて、SBS マトリックス中での C18Mt(SA)の分散性、及び C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの機械的物性に対する SA の作用機構について、次のように考えた。

C18Mt(SA)の分散性の向上には、C18Mt(SA)中の SA が重要な役割を果たしていると推定される。すなわち、C18Mt の層間に強く吸着した SA は、クレー層の表面に存在する活性点を遮蔽し、クレーと SBS マトリックスの間の親和性を向上させる。また、C18Mt の層間や

C18Mt(SA)の粒子表面に物理吸着した SA は、熔融混練時には C18Mt(SA)から脱着し、分散剤として効果的に作用するため、微分散が達成される。これによって SBS コンポジットの機械的物性は向上するが、C18Mt(SA)から脱着した SA は C18Mt(SA)微粒子と SBS マトリックスの界面での相互作用を阻害するため、SA 高添加域での 100%引張応力、及び 300%引張応力の低下を引き起こす。また、C18Mt(SA)から脱着した SA は、その滑剤作用により、伸長時間における応力集中を緩和するため、微粒子添加による引張強さ、及び破断伸びの低下を抑制する。このようにして、C18Mt をさらに SA で処理した C18Mt(SA)は、SBS のナノコンポジット形成用フィラーとして有効に働くものと考えられ、他のポリマーへの適用が期待される。

参考文献

- 1) 鈴木啓三, *Filler*, **4**, 144 (1999).
- 2) G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).
- 3) G. F. Walker, *Clay Minerals*, **7**, 129 (1967).
- 4) A. Weiss, *Chem. Ber.*, **91**, 487 (1958).
- 5) 山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **76**, 399 (2003).
- 6) 山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **77**, 238 (2004).
- 7) 水渡英二, 荒川正文, 近藤三二, *工化*, **66**, 1628 (1963).
- 8) 山口道広, *油化学*, **39**, 100 (1990).
- 9) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
- 10) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 技報堂出版, p.63-65 (1987).
- 11) 稲葉恵一, 平野二郎編著, “脂肪酸化学”, 幸書房, p.49 (1997).
- 12) G. W. Brindley, W. F. Moll, *Am. Mineral.*, **50**, 1355 (1965).

第V章 ステアリン酸含有有機化クレーの調製法の検討

5.1 緒言

クレー／ポリマー系ナノコンポジットの調製法の内，溶融混練法は工業的に有利な製法といえるが^{1,2)}，単純なブレンド法であるがゆえに，ポリマーとクレーの組合せによっては，ナノ分散が達成できないことも多い．特に，ポリマーとしてオレフィン系やスチレン系などの極性を持たないポリマーを用いる場合，通常のクレーの高分散は極めて困難であるのが実状である³⁻⁷⁾．高シエアによる混練，高温下での混練，及び長時間の混練は，一般に，クレーの微分散を達成するための手段として有効であると考えられるが⁸⁾，SBSの場合，分子内のポリブタジエン成分中に残存する二重結合のため，耐熱老化性に乏しく，その混練条件を過酷にできない．

第III章，及び第IV章では，C18で有機化したC18MtをさらにSAで処理し，新たにSAを含有したC18Mt(SA)を調製した^{9,10)}．このC18Mt(SA)を用いて，SBSとのコンポジット化を試みたところ，分散性が飛躍的に改善しC18Mt(SA)が微分散したSBSナノコンポジットが得られ，C18Mt(SA)/SBSナノコンポジットは，優れた機械的物性を有することを実証した¹⁰⁾．このように，C18Mt(SA)は極性のないSBSのようなポリマー中においても分散性に優れるという特徴を持った新しいタイプのナノコンポジット用フィラーといえるが，工業的な見地からすると，その調製方法において，未だ解決すべき課題が残されている．第一は，C18Mt(SA)の調製手順が煩雑なことである．C18Mt(SA)は，現状では，有機化したC18MtをさらにSAで処理することにより調製しているが，このような二段階の工程を経る作製方法は最終的に得られるコンポジットの製造コストを増大させることになる．第二は，C18Mt(SA)の調製過程において多量のトルエンを使用することである．トルエンは塗料，接着剤，印刷インキなどの成分として用いられているが，常温で揮発しやすく，大気中へ放出されると，人の健康や動植物の生態系に深刻な影響が出るおそれがあるため，各種の法的な規制によりその使用が制限されており¹¹⁾，製造工程でのトルエンの使用は安全衛生面や環境面での負荷が大きいといえる．上述したように，C18Mt(SA)は優れたナノフィラーであるが，これらのことが一因となり，C18Mt(SA)/SBSナノコンポジットの工業化を妨げているものと考えられる．したがって，水系でのより簡便な方法によるC18Mt(SA)の調製が実用化にとっての急務であるといえる．

本章では，C18Mt(SA)/SBSナノコンポジットの実用化を目指して，C18Mt(SA)の水系での

より簡便な調製法を確立するとともに、その調製法が SBS ナノコンポジットの物性に及ぼす影響を評価して有効性を検証する。

5.2 実験

5.2.1 試料

SBS, 及び Mt は, 先の章と同様のものを用いた。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

5.2.2 ステアリン酸含有有機化クレーの調製法

C18Mt(SA)は, 次に示す異なる 4 つの方法で調製した。これらの調製法を, 便宜上, W 法, E 法, T 法, 及び B 法と名付け, 以下に詳しく述べる。

W 法は, Mt による C18 のイオン交換と C18Mt による SA の吸着を同時に行う方法であり, 一段階の反応によって Mt から C18Mt(SA)が調製できるため簡便で, また, トルエンなどの有機溶媒を一切使用しない。W 法の基本的な調製手順は, 第 II 章に示した C18Mt の調製法と類似しているが, 所定量の SA をあらかじめ C18 の塩酸水溶液に添加しておく点が異なる。

E 法は, Mt による C18 のイオン交換の直後に, C18Mt に SA を吸着させる方法で, W 法と同様に, 一段階の反応によって Mt から C18Mt(SA)が調製できるため簡便であり, 第 II 章に示した C18Mt の調製法と類似しているが, 所定量の SA のエタノール溶液を C18 のイオン交換の直後に添加する点が異なる。

T 法は, トルエン中で C18Mt による SA の吸着を行う方法で, 第 III 章, 及び第 IV 章で用いた調製法である。T 法では, あらかじめ調製した C18Mt と所定量の SA をトルエン中で混合した後, トルエンを留去して C18Mt(SA)を得た。

B 法は, 調製した C18Mt と SA を単純に混合する方法で, 単に C18Mt と SA の混合物であり, 比較対照として用いた。

各法での C18Mt(SA)の調製手順の詳細を Figure 5-1 に示した。ここで, 添加した SA 量は, 第 IV 章と同様に, 0~0.25 g/g-C18Mt までとした。なお, W 法, E 法, 及び T 法で調製した C18Mt(SA)に対しては, 第 IV 章に示した手順に準じて, Ig.loss 測定から SA 量を求めた。また, SA の吸着状態を検討するため, トルエン洗浄を実施した。その手順は第 IV 章に示したとおりである。

5.2.3 SBS ナノコンポジットの調製

コンポジットの調製は, 第 III 章で示したのと同じの条件で, 熔融混練法により行った。

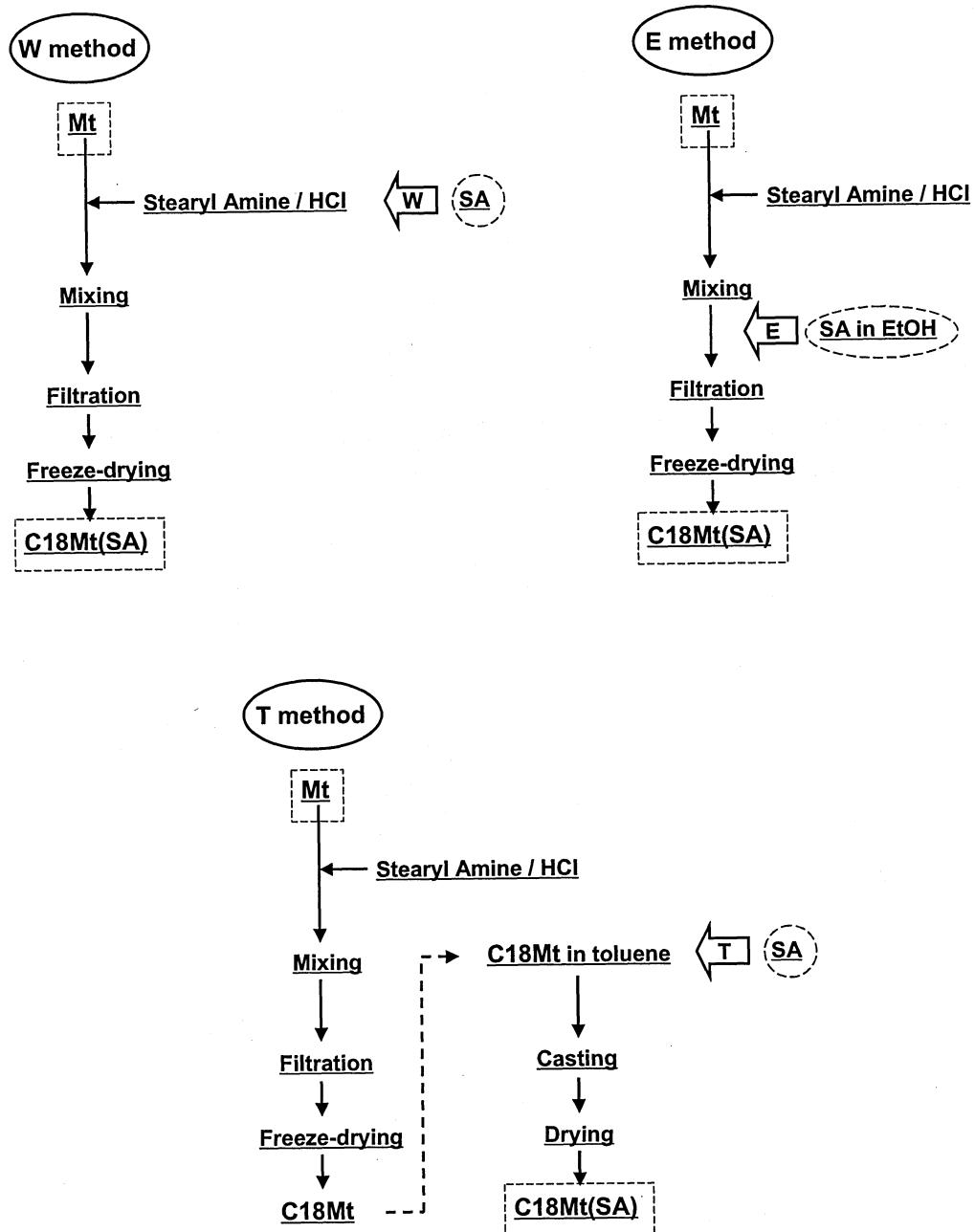


Figure 5-1. Procedure for the synthesis of organoclays.

5.2.4 物性測定

FE-SEM 観察, XRD 測定, DSC 測定, 及び各種の引張物性測定は, 先の章の方法に準じて行った.

5.3 結果と考察

5.3.1 ステアリン酸含有有機化クレーの物性の比較

Figure 5-2 に, 各種の方法で調製した SA 量が 0.05 の C18Mt(SA)の FE-SEM 写真を一例として示す. W 法で調製した C18Mt(SA) (a-1, a-2) は, 直径が数十~数百 μm のややいびつな球状をした粒子であり, この粒子は数 μm 程度の大きさを持った薄片状の微粒子が二次凝集したものである. E 法で調製した C18Mt(SA) (b-1, b-2) も, また, 薄片状の微粒子が凝集してできた球状粒子であり, それらの形状や大きさは W 法のものともあまり変わらない. 一方, T 法で調製した C18Mt(SA) (c-1, c-2) は, 厚さが数十 μm 程度のフィルム状の凝集体であり, 厚さ数十 nm 程度の板状の微粒子が幾重にも積み重なってできている. W 法, 及び E 法は各々の微粒子が明確に区別できず, 強く凝集しているのに対して, T 法は各微粒子が個別に分離しており, 隙間の多い構造となっている. これらの差は調製法の違いから生じているものと考えられる.

次に, 各調製法で得られた C18Mt(SA)の XRD パターンをそれぞれ Figure 5-3 に W 法, Figure 5-4 に E 法, 及び Figure 5-5 に T 法を示す. Figure 5-3 から, C18Mt が $2\theta = 4.3^\circ$ に 1 つのピークを示すのに対して, W 法では測定範囲内に複数のピークを持ち, SA 量の増加とともに最も低角のピークがさらに低角に移動しているのがわかる. Figure 5-4, 及び Figure 5-5 から, E 法, 及び T 法についても同様に, 低角側のピークは SA 量の増加とともにさらに低角に移動した. しかし, 各調製法間で比較すると, 例えば, SA 量が 0.25 の場合, W 法, 及び E 法の低角ピークは $2\theta = 2.7^\circ$ に見られるのに対して, T 法では, 低角ピークは $2\theta = 2.9^\circ$ に見られ, ピークの位置に若干の差が見られる. これらのピークはいずれも (001) 面反射によるものであり, それぞれの面間隔に対応していることから, この差は調製法による面間隔の差である. Figure 5-6 に各法で調製した C18Mt(SA)の面間隔と SA 量の関係を示す. いずれの C18Mt(SA)の場合も, その面間隔は SA 量の増加とともに増大し, SA 量が多い領域では一定の値に近づく傾向にあることがわかる. また, C18Mt の面間隔が 2.1nm であるのに対し, SA 量 0.25 で比較すると, W 法, 及び E 法の面間隔は 3.3nm, T 法の面間隔は 3.0nm であり, SA 量が 0.25 の C18Mt(SA)の面間隔は, SA を含まない C18Mt の面間隔に対して,

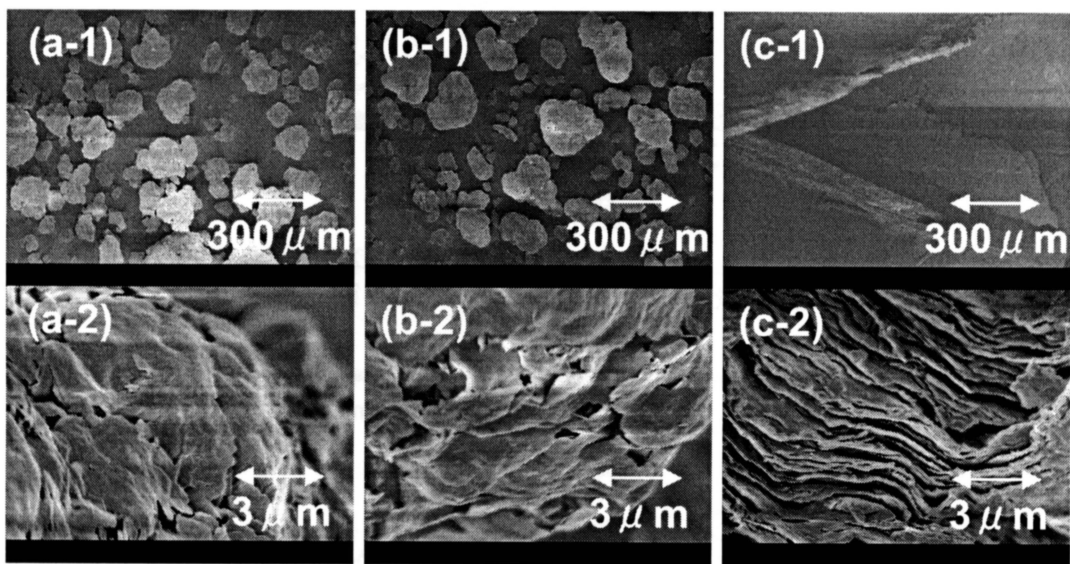


Figure 5-2. FE-SEM photographs of organoclays. (a) W method, (b) E method, (c) T method.

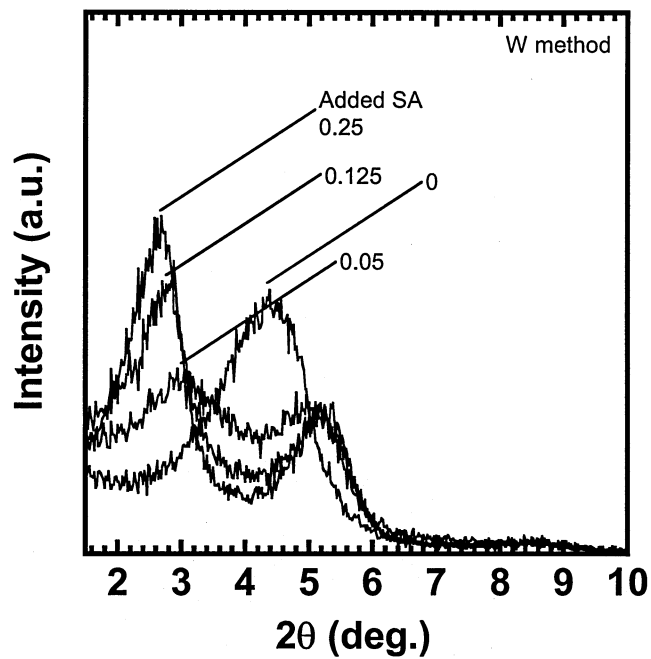


Figure 5-3. XRD patterns of organoclays synthesized by W method.

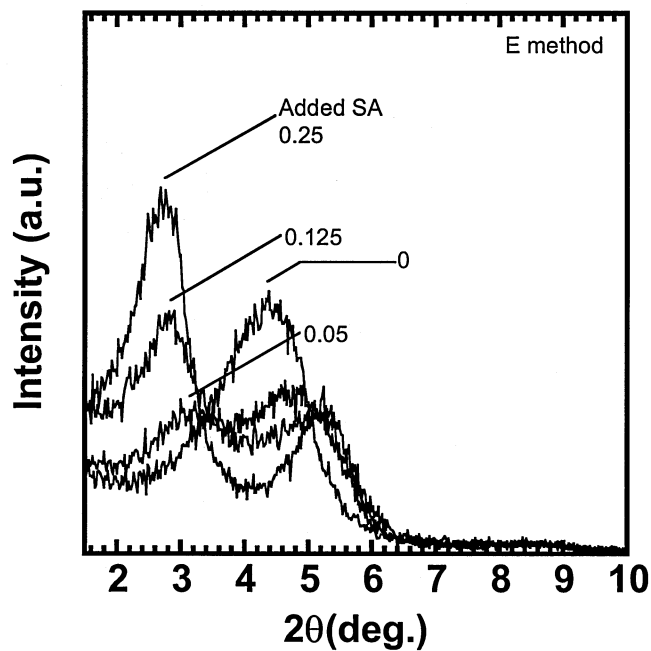


Figure 5-4. XRD patterns of organoclays synthesized by E method.

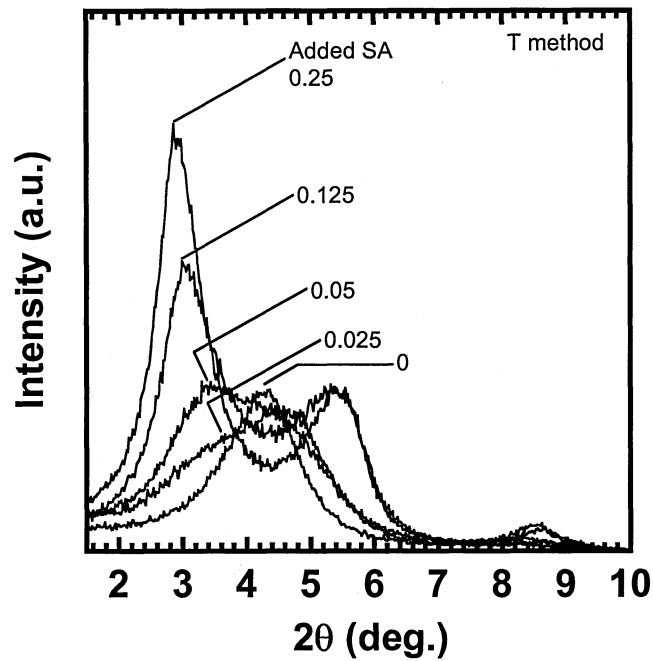


Figure 5-5. XRD patterns of organoclays synthesized by T method.

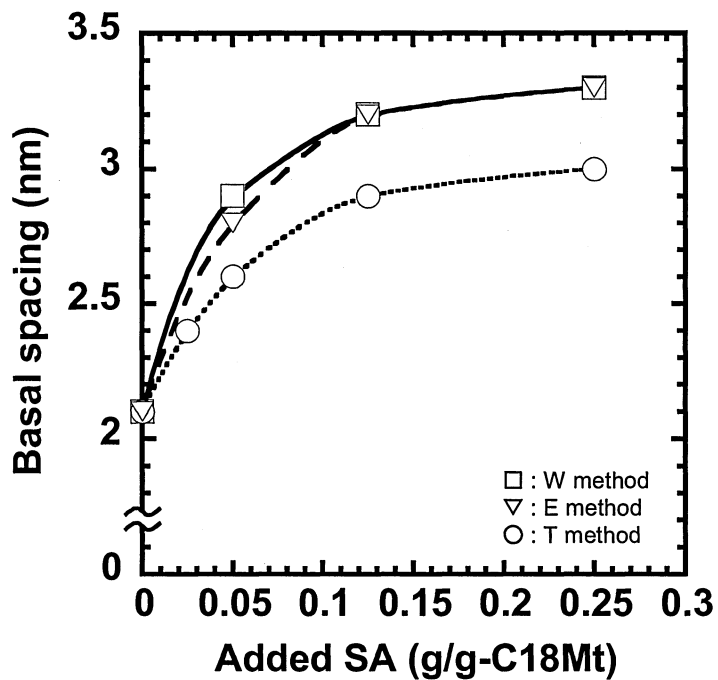


Figure 5-6. Relationship between the amount of SA added and the basal spacing of organoclays determined by XRD measurement. □: W method, ▽: E method, ○: T method.

W 法, 及び E 法で 1.2nm, T 法で 0.9nm, 増大している. これら面間隔の増大は, SA 分子が C18Mt の層間に侵入して層間を押し広げた⁹⁾ためであり, いずれの調製法の場合でも, SA は C18Mt の層間に取り込まれていると考えられる. なお, W 法, 及び E 法と T 法で面間隔が異なるのは, 調製法の違いに起因すると推定される.

さらに, 各試料の DSC 曲線をそれぞれ Figure 5-7 に W 法, Figure 5-8 に E 法, 及び Figure 5-9 に T 法を示す. Figure 5-7, 及び Figure 5-8 から, W 法, 及び E 法には, SA 量が増加しても, 破線で示した SA 単体の融点 (約 71°C) 付近にピークは見られないが, Figure 5-9 の T 法では, SA 量が 0.125 以上になると, 69°C 付近にピークが見られた. このピークは SA 単体によるものであり, C18Mt(SA)の粒子表面に存在する SA の微結晶によるものである⁹⁾. Figure 5-10 に各法で調製した C18Mt(SA)の SA 量と SA 結晶に起因するピークの ΔH_m の関係を示す. ΔH_m は T 法の SA 量が 0.125 以上の C18Mt(SA)でのみ求められ, その値は SA 量とともに増加している. すなわち, T 法では, SA 量が 0.125 以上になると, その粒子表面に SA 結晶が析出するが, W 法, 及び E 法では, SA 量が多くなっても, 粒子表面には SA 結晶は析出せず, SA 分子のほとんどは層間に存在すると考えられ, W 法, E 法の方が T 法よりも SA の取り込み量が多いものと推定される.

各法で調製した C18Mt(SA)中の SA 量を Ig.loss 測定から求め, 各々の C18Mt(SA)中の SA の吸着状態をトルエンによる洗浄によって検討した. Ig.loss 測定から求めた SA 量とこれらの調製時に用いた SA 添加量の関係をまとめて Figure 5-11 に示す. なお, 図中にはトルエン洗浄前後の値を併記してある. 図より, 黒印の洗浄前の各 C18Mt(SA)中の SA 量は SA 添加量とともに増加し, 添加量とその SA 量はほぼ一致している. 一方, 白印の洗浄後の各 C18Mt(SA)中の SA 量は, 添加量によらず 0.020~0.046 で, 一定の範囲内にあった. 洗浄後の SA 量は C18Mt 層に強く吸着している SA の量であり, 洗浄前後の SA 量の差は, その層間あるいは粒子表面に物理的に吸着している SA の量である⁹⁾. すなわち, 各 C18Mt(SA)中において, C18Mt 層に強く吸着した SA は SA 添加量によらずおよそ一定の範囲内にあるが, 層間あるいは粒子表面に物理的に吸着した SA は SA 添加量が 0.125 以上のいずれの C18Mt(SA)にも見られ, SA 添加量の増加にともない増加する. また, C18Mt 層に強く吸着している SA 量, 及び物理的に吸着している SA 全体量は調製法によってあまり変わらない.

以上のことから, 調製法の違いによって, C18-Mt(SA)の二次凝集形態や SA の吸着形態に若干の差が認められるものの, いずれの調製法で作製した場合も, より簡便な E 法や W 法においても, T 法に類似した C18-Mt(SA)の調製が可能であった.

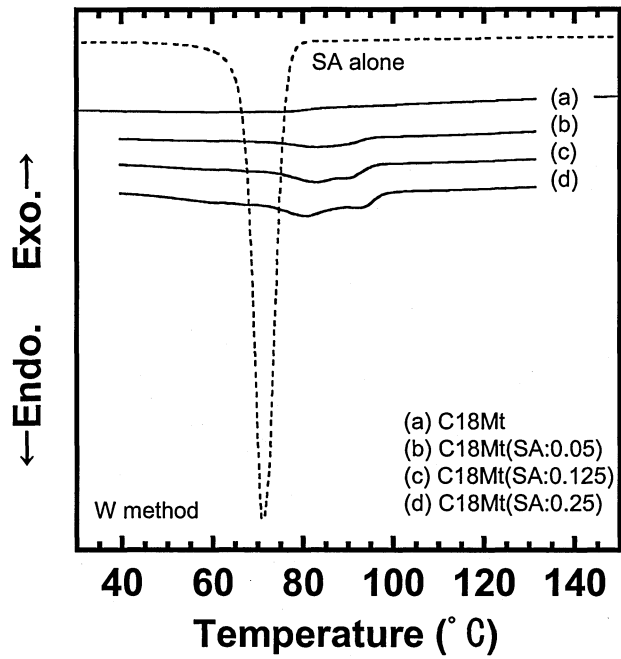


Figure 5-7. DSC curves of organoclays synthesized by W method.

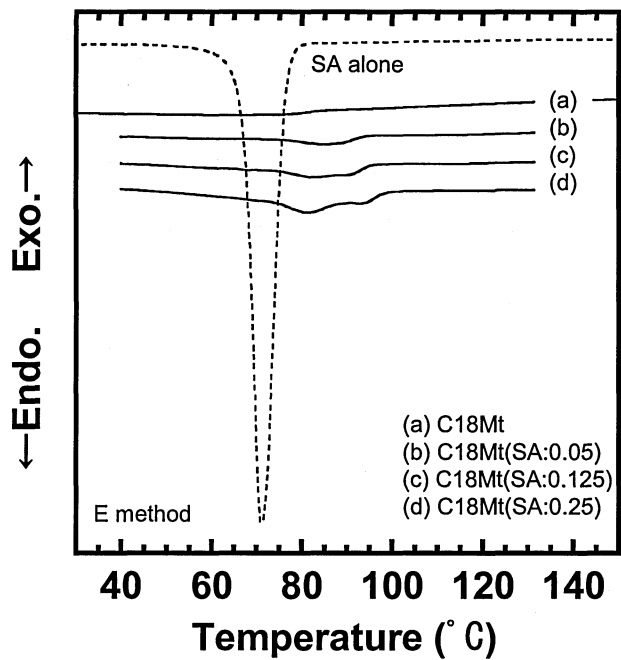


Figure 5-8. DSC curves of organoclays synthesized by E method.

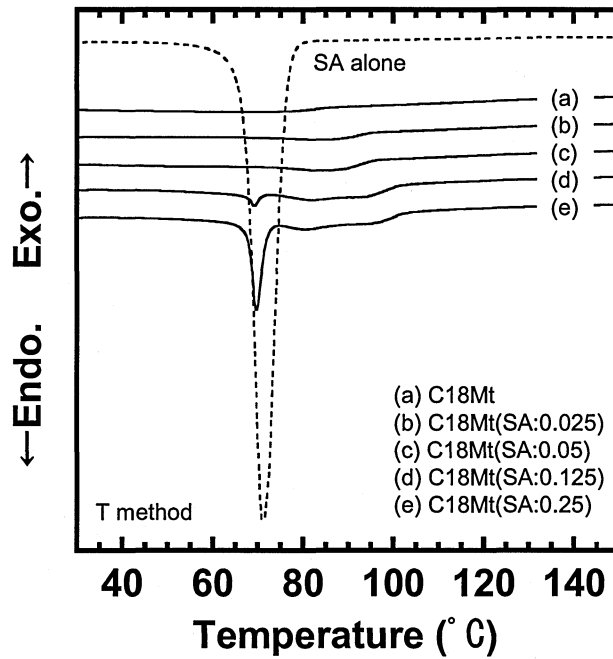


Figure 5-9. DSC curves of organoclays synthesized by T method.

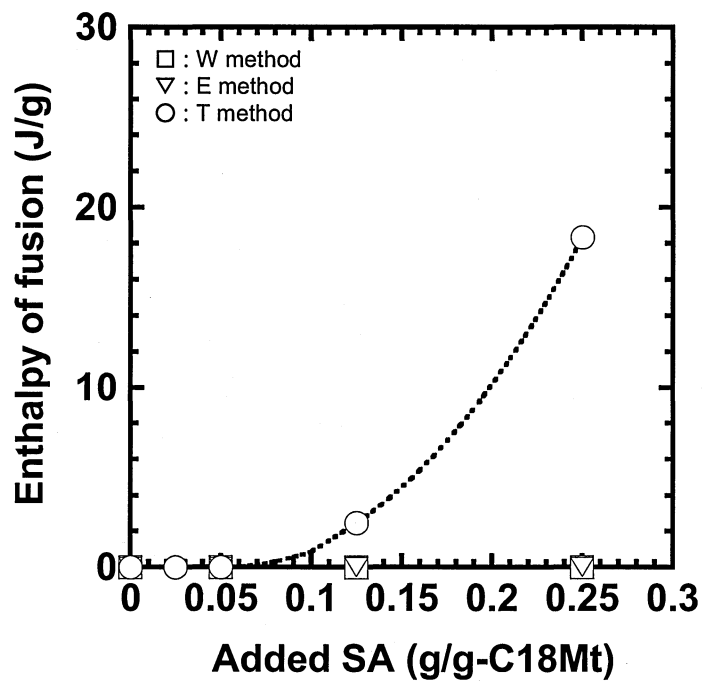


Figure 5-10. Relationship between the amount of SA added and the enthalpy of fusion of organoclays determined by DSC measurement. □: W method, ▽: E method, ○: T method.

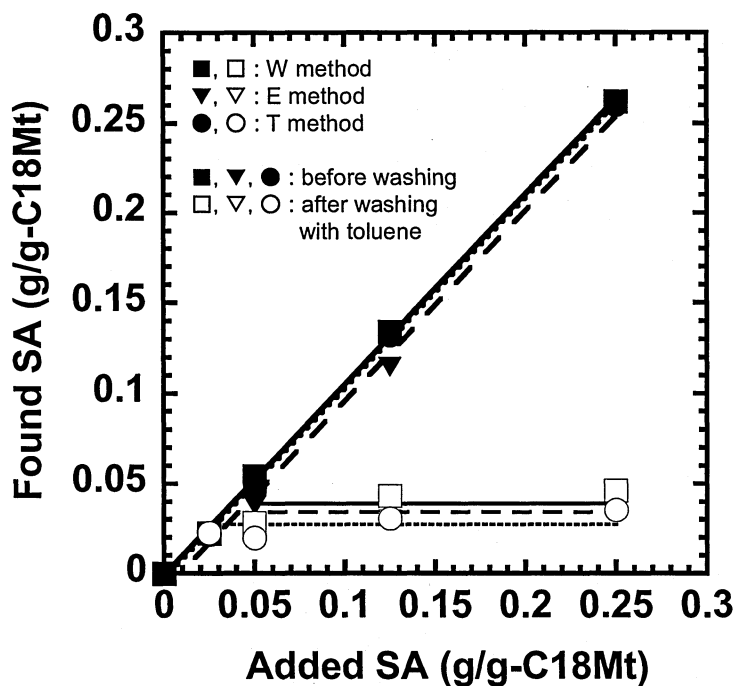


Figure 5-11. Relationship between the amount of SA added and the amount of SA found before and after washing calculated by lg.loss measurement. ■, □: W method, ▼, ▽: E method, ●, ○: T method, ■, ▼, ●: before washing, □, ▽, ○: after washing.

5.3.2 SBS ナノコンポジットの分散性の比較

次に、各調製法で得た C18Mt(SA)を用いて SBS とのコンポジットを熔融混練法により作製した。SBS コンポジットの外観写真を Figure 5-12 に示す。サンプルはいずれも添加量が 5%の 1mm 厚シートであり、白く見える粒子は有機化クレーの凝集塊である。各調製法を比べると、SA 量が少ない C18Mt(SA:0.05)を用いた場合、T 法 (c-1) は最も凝集塊が少なく、W 法 (a-1) や E 法 (b-1) には多数の凝集塊が見られ、B 法 (d-1) ではさらに多いが、比較のために示した SA を含まない C18Mt を用いたコンポジット (e) よりは少なく、いずれも SA により分散性が改善されている。SA 量が多い C18Mt(SA:0.25)を用いた場合では、その差はさらに明確になり、T 法 (c-2) や W 法 (a-2) では凝集塊は全く見られず、E 法 (b-2) においてわずかに見られ、比較対照として行った B 法 (d-2) ではまだかなり凝集塊が残っている。このように SA は分散性の改善に有効であるが、調製法における差があり、おおよそ T 法 > W 法 ≒ E 法 > B 法の順に効果が高いといえる。これらの差は、C18Mt(SA)の二次凝集の強さや SA の吸着形態の差によるところが大きいと考えられる。つまり、T 法では、混練前から既に板状の微粒子が個別に分離した状態であり、また、その微粒子の表面には SA が結晶として存在するため、分散性に最も優れるが、W 法、及び E 法では、その層間に混練時に遊離可能な物理吸着した SA が含まれるが、薄片状の微粒子同士の凝集力が強いために、分散性は T 法よりも劣る。また、B 法は、C18Mt と SA との混合物であり、C18Mt と SA は分離して存在していると考えられ、SA は効果的には作用せず、最も分散性に劣っている。

また、先と同じ SBS コンポジットの FE-SEM 像の一例を Figure 5-13 に示す。図中で白く見える板状の微粒子は C18Mt(SA)であり、黒く見える個所は C18Mt(SA)の微粒子が抜け落ちてできた穴と考えられる。いずれの場合も、長さが 100~800nm 程度、厚さが数十 nm の板状の微粒子がほぼ均一に分散しており、ナノコンポジットを形成していることがわかる。しかしながら、先に示したように、C18Mt(SA)の凝集粒子の分散性には、調製法によりかなりの差があり、B 法を除き、SA 量 0.125 ではほぼ凝集のない SBS ナノコンポジットが作製できるといえる。

5.3.3 SBS ナノコンポジットの物性の比較

各法で調製した C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットの初期モジュラス (M_{100} , M_{300}) と添加量の関係を Figure 5-14, Figure 5-15 に示す。Figure 5-14 は、SA 量 0.05 の C18Mt(SA)を用いた場合であり、Figure 5-15 は SA 量 0.25 の C18Mt(SA)を用いた場合である。なお、

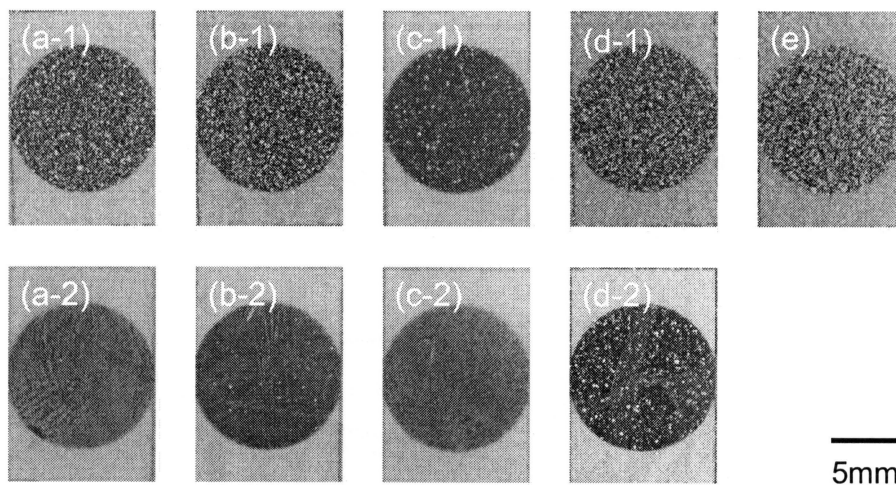


Figure 5-12. Optical micrographs of 5wt% organoclay/SBSs. (a-1), (a-2) W method, (b-1), (b-2) E method, (c-1), (c-2) T method, (d-1), (d-2) B method, (e) C18Mt without SA, (a-1), (b-1), (c-1), (d-1) SA:0.05, (a-2), (b-2), (c-2), (d-2) SA:0.25.

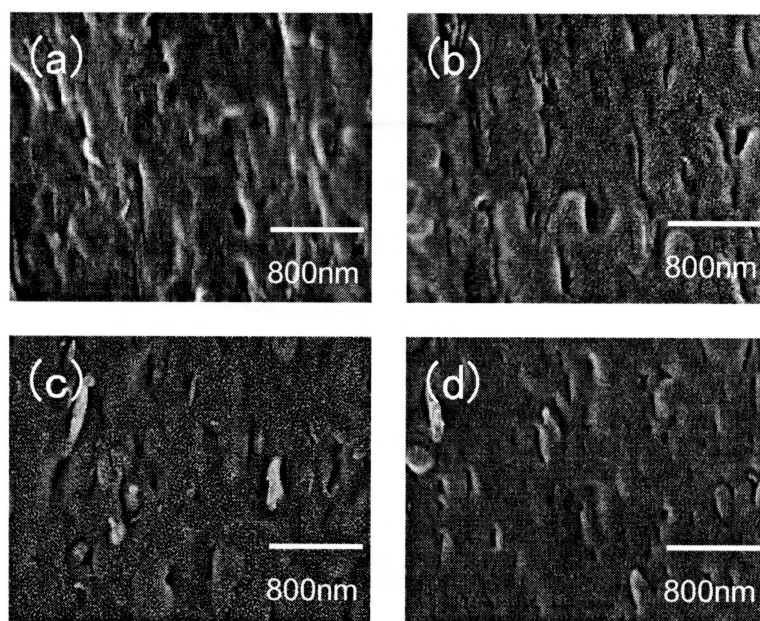


Figure 5-13. FE-SEM photographs of 5wt% organoclay/SBSs. (a) W method, (b) E method, (c) T method, (d) B method.

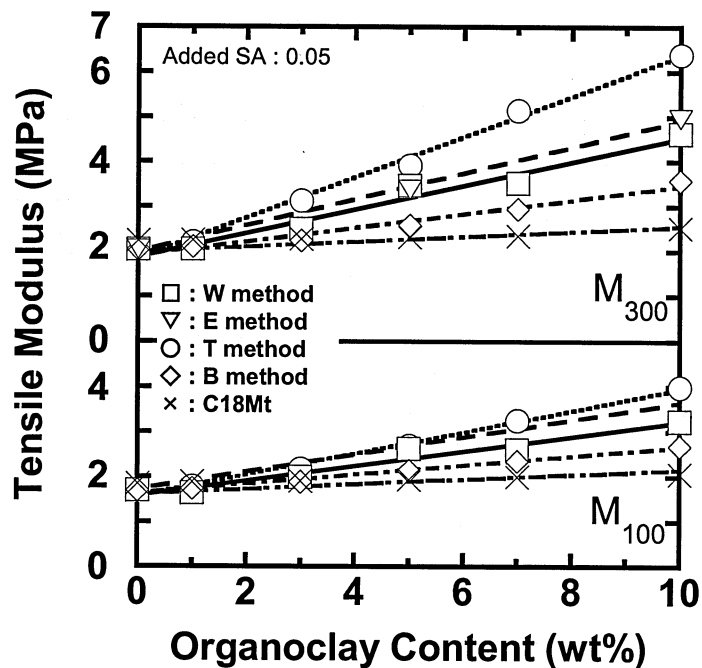


Figure 5-14. Effect of organoclay content on the tensile moduli of C18Mt(SA:0.05)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

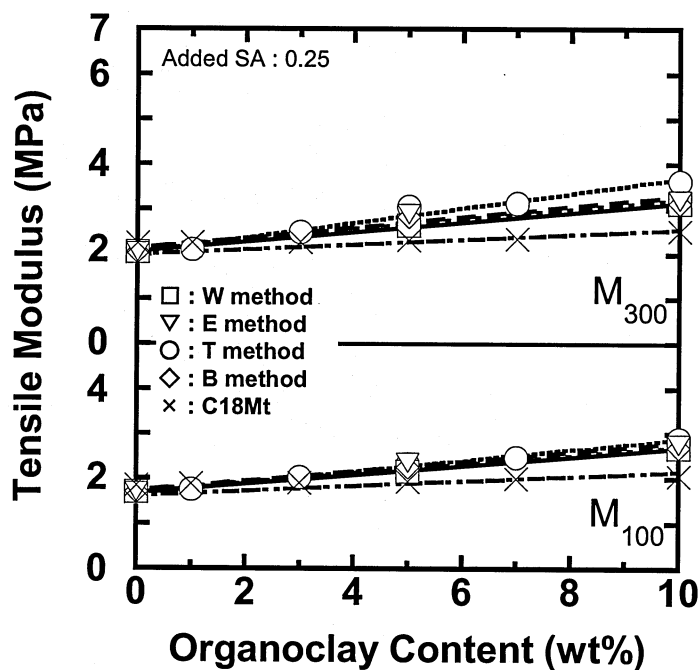


Figure 5-15. Effect of organoclay content on the tensile moduli of C18Mt(SA:0.25)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

比較のため、SA を含まない C18Mt と SBS とのコンポジットについても図中に併記した。SA 量が 0.25 の場合では、いずれの調製法の C18Mt(SA)を用いても、添加量とともに M_{100} , M_{300} はどちらも増加した。しかしながら、その補強効果には調製法間で差が見られ、同一添加量で比較すると、T 法が最も高く、次に、W 法、E 法が同じくらいであり、B 法が続き、SA を含まない C18Mt が最も低い。また、SA 量が 0.25 の場合、添加量とともに M_{100} , M_{300} はどちらも増加するものの、その補強効果は SA 量が 0.05 の場合に比べてかなり小さく、また、各調製法間の差も小さいが、SA を含まない C18Mt よりは大きい。SA 量が同一で比較すると、各調製法間の差は、先に示した分散性の程度と良く合致しており、分散の高いものほど補強効果が大きいといえる。

Figure 5-16 に、各法で調製した C18Mt(SA)を 10wt%用いた SBS コンポジットの初期モジュラスに及ぼす SA 量の影響を示す。図からわかるように、コンポジットの M_{100} , M_{300} は、SA 量の増加にともない 0.05 までは急激に増加するものの、これ以上になると飽和もしくは徐々に減少する傾向にある。これは主に C18Mt(SA)中に物理的に吸着していた過剰量の SA が脱離し、C18Mt(SA)微粒子と SBS マトリックスとの界面での相互作用を阻害するためと考えられる¹⁰⁾。また、SA 量 0.05~0.125 における各調製法間の差は主に分散性の違いによるものと考えられ、分散性の差が比較的小さい SA 量 0.25 においてはその差も小さくなる。

次に、各法で調製した C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットの破断時の物性 (T_B , E_B) と添加量との関係を Figure 5-17, Figure 5-18, Figure 5-19, Figure 5-20 に示す。Figure 5-17, Figure 5-18 から明らかなように、SA 量が 0.05 の場合、 T_B , E_B は、いずれも添加量とともに減少した。各調製法で比較すると、 T_B は、T 法 > E 法 = W 法 > B 法 > SA を含まない C18Mt の順に、 E_B は、T 法 = E 法 = W 法 > B 法 = SA を含まない C18Mt の順に低下が抑制されている。これもまた分散性の結果と良く一致している。また、SA 量が 0.125 では、SA を含まない C18Mt は、 T_B , E_B ともに、添加量とともに大きく低下する。B 法も同様な傾向にあるが、W 法、E 法、T 法では、 T_B , E_B は、いずれも添加量が増加してもほとんど低下せず、SBS コントロールに近い値を保持した。各法で調製した C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジット (添加量 10wt%) の破断時の物性に及ぼす SA 量の影響を Figure 5-21, Figure 5-22 にまとめて示す。SA を含まない C18Mt の場合には、 T_B , E_B ともに、SBS コントロールに比べて著しく低いが、SA 量の増加に従い増加し、SA 量 0.125 では、B 法を除き、SBS コントロールに近い値に戻り、いずれも SA 量の増加による物性の改善効果は顕著であった。SA 量が少ないとき、破断時物性の低下は、コンポジット中に残存する凝集塊が高伸張時にボイド発

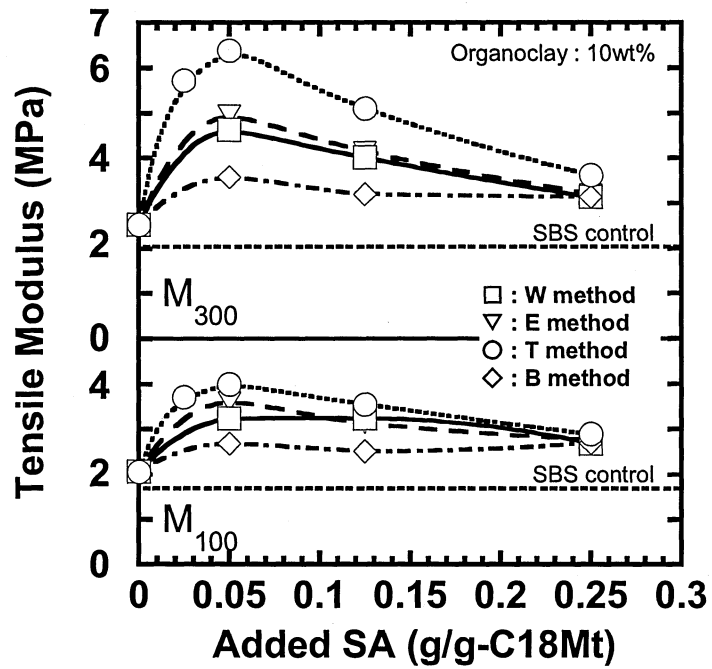


Figure 5-16. Effect of the amount of SA added on the tensile moduli of 10wt% C18Mt(SA)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method.

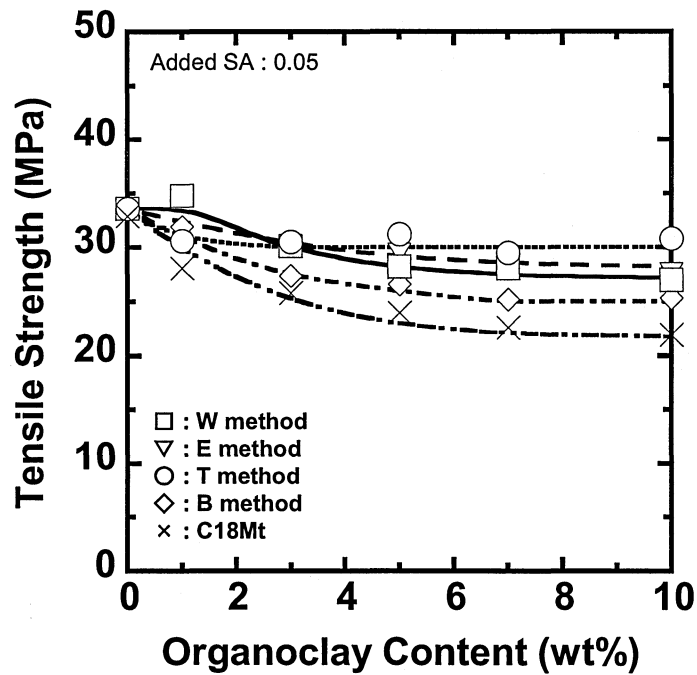


Figure 5-17. Effect of organoclay content on the tensile strength of C18Mt(SA:0.05)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

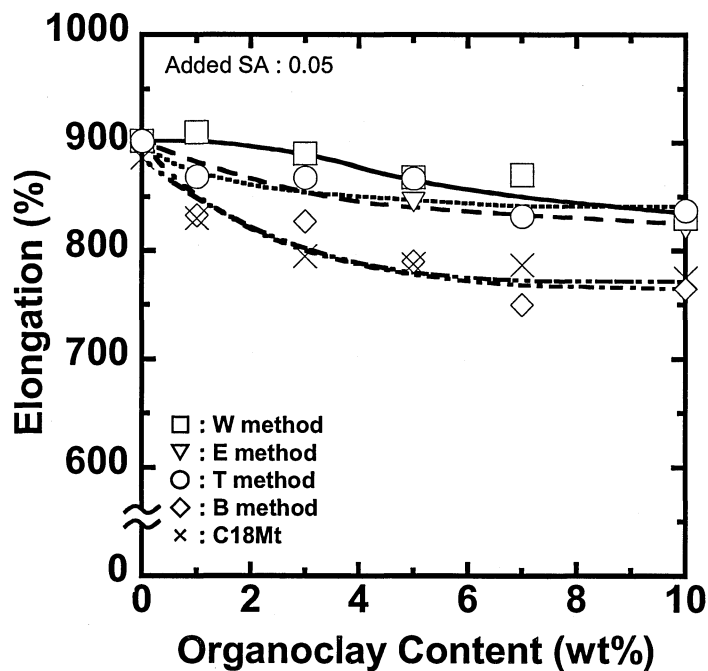


Figure 5-18. Effect of organoclay content on the elongation at break of C18Mt(SA:0.05)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

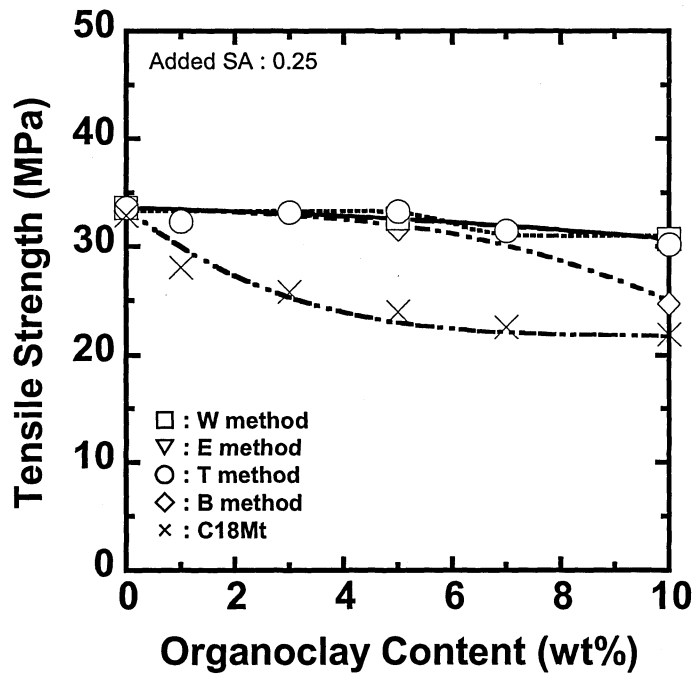


Figure 5-19. Effect of organoclay content on the tensile strength of C18Mt(SA:0.25)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

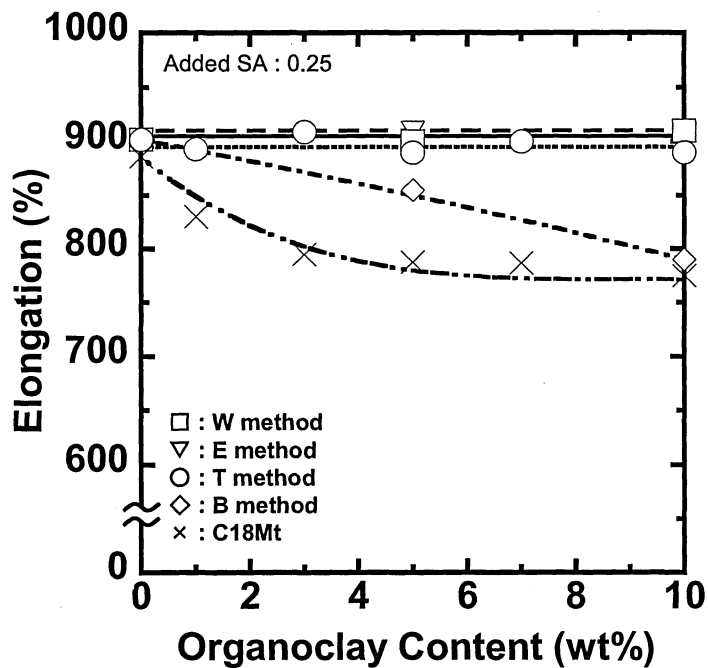


Figure 5-20. Effect of organoclay content on the elongation at break of C18Mt(SA:0.25)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method, ×: C18Mt without SA.

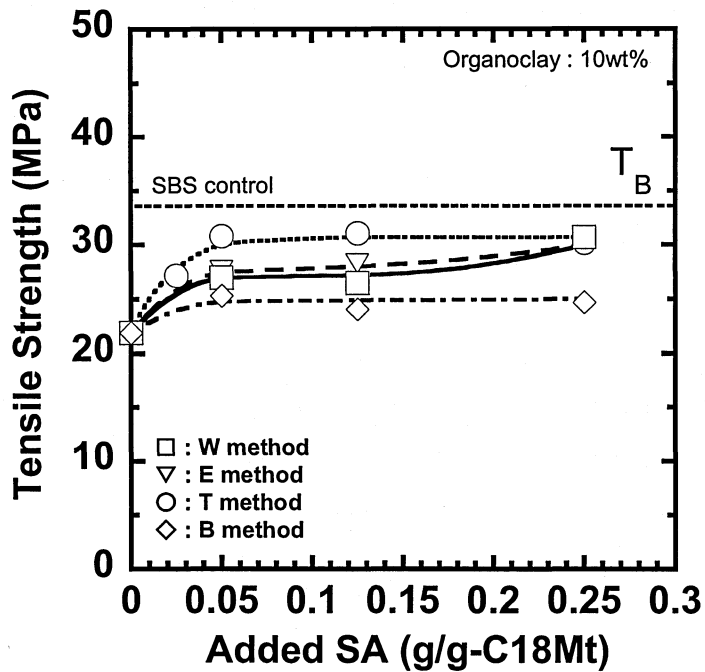


Figure 5-21. Effect of the amount of SA added on the tensile strength of 10wt% C18Mt(SA)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method.

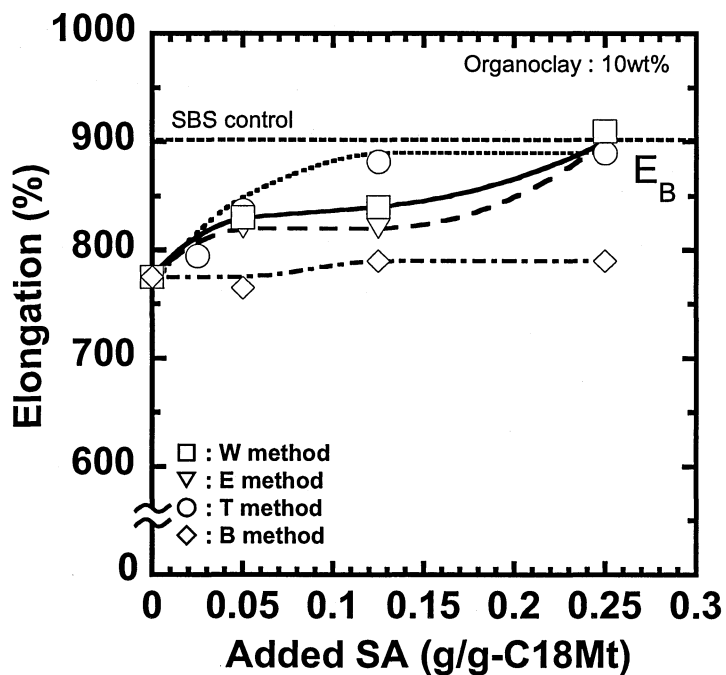


Figure 5-22. Effect of the amount of SA added on the elongation at break of 10wt% C18Mt(SA)/SBS. □: W method, ▽: E method, ○: T method, ◇: B method.

生源となることが主たる原因と考えられ¹⁰⁾、分散性が良いものほど物性低下が抑制される傾向にあるといえる。一方、SA量が多いときには、C18Mt(SA)から脱離したSAの分散作用によって凝集塊が微細化されて消失し、さらに、遊離した過剰のSAの滑剤作用によって応力集中が緩和されるため、これら破断時の物性低下を抑制できたものと考えられる¹⁰⁾。

5.4 まとめ

C18Mt(SA)の簡便で実用的な調製法を確立するとともに、C18Mt(SA)の調製法がSBSナノコンポジットの物性に及ぼす影響を比較検討し、新たな調製法により作製したC18Mt(SA)の有効性について実証した。

W法、E法で調製したC18-Mt(SA)は、T法で調製したC18-Mt(SA)とは二次凝集形態やSAの吸着形態に若干の差異が認められるものの、いずれもSA含有量はSA添加量に比例しており、より簡便なW法、E法においても、T法と類似したC18Mt(SA)の調製が可能であった。

いずれの調製法のC18-Mt(SA)を用いたSBSコンポジットにおいても、初期モジュラスは増加し、破断物性はその低下を抑制できた。このとき、W法、E法の物性改善効果は、T法よりは小さいものの、B法よりは優れていた。

以上より、水系において一段で調製できるW法、E法においても、T法と同様な効果を持つC18Mt(SA)の調製が可能であり、これらは工業的に使用する場合に環境への負荷が小さく、非常に有利な調製法といえる。

参考文献

- 1) 中條澄, “ポリマー系ナノコンポジット”, 工業調査会 (2003).
- 2) 中條澄, “ナノコンポジットの世界”, 工業調査会 (2000).
- 3) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- 4) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
- 5) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 6) Y.W. Chang, J.Y. Shin, S.H. Ryu, *Polym. Int.*, **53**, 1047 (2004).
- 7) D. Merinska, L. Kovarova, A. Kalendova, J. Vaculik, Z. Weiss, M. Chemielova, J. Malac, J. Simonic, *J. Polym. Eng.*, **23**, 241 (2003).
- 8) W.K. Seong, H.J. Won, S.L. Moo, B.K. Moon, Y.J. Jae, *Polym. J.*, **34**, 103 (2002).

- 9) 山口知宏, 山田英介, *日本接着学会誌*, **41**, 11 (2005).
- 10) 山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **77**, 238 (2004).
- 11) 化学物質排出移動量届出 (PRTR) 制度をはじめ, 大気汚染防止法, 悪臭防止法, 労働安全衛生法, 消防法など.

第VI章 有機化クレー／SEBSナノコンポジットの構造及び物性に及ぼす有機化率の影響

6.1 緒言

第II章から第V章では、クレーとポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SBS) とのナノコンポジット化について検討し、SBS に対しては有機化クレーとしてステアリルアミン (C18) で変性したモンモリロナイト (Mt) は有効ではないが、これをさらにステアリン酸 (SA) で処理したものは分散性が飛躍的に改善し、また、このとき得られた SBS ナノコンポジットは機械的物性に優れていることを示した¹⁻⁴⁾。このように、クレーのナノ分散を達成し、優れた物性を持ったナノコンポジットを得るためには、単に、クレーを修飾しただけでは不十分であり、それぞれのマトリックスポリマーに応じたクレーの表面処理が必要であると考えられる。すなわち、クレー／ポリマー系ナノコンポジットの構造や物性には、クレーの表面が重要な役割を果たすといえる。

スチレン系の熱可塑性エラストマー (TPE) は、各種の TPE の中で最も需要の多い TPE (総需要の約 50%) であり⁵⁾、その代表例には、先に検討を行った SBS のほか、ポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (以下、SEBS と略記) が挙げられる。この SEBS は、SBS の欠点である耐候性や耐熱老化性などの特性を改良するために、SBS のポリブタジエン中にある二重結合を水素添加によって飽和し、1,4 結合部分をポリエチレンに、また、1,2 結合部分をポリブチレンにしたものである⁶⁾。SEBS は、SBS と同様に、工業的に重要な TPE の一つであり、機械的物性のバランスが良く、生産性やリサイクル性にも優れていることから、自動車部品、スポーツ用品、医療用具、及び食品容器などのほか、電線の被覆材やポリオレフィン、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂の改質剤などの様々な用途で多量に使用されている。しかしながら、今後、益々進展する工業的用途での様々な要求に対処するためには、諸物性のさらなる向上が必要であり、また、その物性改善の手法として、クレーとのナノコンポジット化技術が期待されている。

クレー／ポリマー系ナノコンポジットに関する研究は、これまでに数多く行われ⁷⁻²¹⁾、クレーの表面修飾に着目した報告も幾らか散在する²²⁻²⁵⁾。しかしながら、クレーの表面修飾の程度、すなわち有機化処理剤によるクレーの有機化率がナノコンポジットの構造や物性に及ぼす影響を系統的に検討した例はほとんどない^{26,27)}。特に、マトリックスとして TPE を用いたナノコンポジットに関しては、このような報告は見当たらない。

SEBS を用いたクレ－ナノコンポジットについて、Krishnamoorti らは、溶液混合法によりクレ－/SEBS ナノコンポジットを調製し、マイクロドメイン構造におけるクレ－層のテンプレート効果について記述している^{28,29)}。Hasegawa らは、また、熔融混合法によりクレ－/SEBS ナノコンポジットを調製し、クレ－層により誘起された規則正しいマイクロドメイン構造について明示した³⁰⁾。さらに、Jeon らは、相溶化剤として無水マレイン酸変性 SEBS を用いて、クレ－/SEBS ナノコンポジットを調製し、そのナノコンポジットが機械的物性に優れていることを報告した³¹⁾が、これらはクレ－の有機化率とコンポジットの構造や物性との関係を論じていない。

第Ⅱ章から第Ⅴ章では、有機化処理剤に C18 を用いたが、極性の少ない SBS との親和性が十分ではなく、SA を併用する必要があった。この SA の一部は有機化クレ－から脱着して、分散性の向上に対して有効に作用すると考えられる。また、遊離した SA は、内部滑剤としても作用して、成形加工性を容易にするなどのメリットも併せ持つ。しかしながら、ポリマーマトリックス中の過剰の SA は、例えば、医療用途などの特殊な応用分野では、薬剤等への極微量の混入の可能性を否定できず、また、接着剤としての利用においては、密着性能を低下させることも懸念されるため、その使用が制限されるおそれがある。

本章では、TPE としては、耐候性や耐熱老化性などに優れることから、近年、工業的に重要性を増している SEBS を取り上げた。また、有機化処理剤として、炭素数 18 の長鎖アルキル基を分子内に 2 つ有するジステアリルジメチルアンモニウム（以下、D18 と略記）塩を用いることにした。これは、同様の長鎖アルキル基を分子内に 1 つしか持たない C18 に比べて、クレ－表面の疎水化に対し、より効果的であると予測され、SA は不要になることが期待される。まず、D18 塩を用いて、Mt とのイオン交換反応によって、有機化率の異なる有機化クレ－（以下、D18Mt と略記）を合成した。さらに、この D18Mt を用いて、熔融混練法により SEBS とのナノコンポジットを調製した。ここでは、D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造、及び機械的物性に及ぼすクレ－の有機化率の効果について検討した結果を述べるとともに、ナノコンポジットの構造、及び物性に対する D18Mt の作用機構について論じる。

6.2 実験

6.2.1 試料

SEBS は旭化成社製 H1041 を用いた。スチレン含量は 30wt%、平均分子量 (Mn) は 50,000

である。Mt は先の章と同様のものを用いた。D18 塩酸塩，及びその他の試薬は市販品をそのまま使用した。

6.2.2 有機化率の異なる有機化クレーの調製

有機化率の異なる D18Mt は次のように合成した。有機化率とは有機化処理剤によるクレーの表面修飾の程度を示す指標となるものであり，ここでは Mt の CEC (115meq/100g) に対する D18 量 (mol) の割合 (%CEC. 以下，単に%と表記する.) と定義した。まず，Mt 20.0g を 80℃の熱水 1000mL 中に分散して Mt 分散液を調製した。別に，D18 塩酸塩 6.74g (11.5mmol, Mt の CEC の 50%に相当)，9.44g (16.1mmol, CEC の 70%)，及び 13.5g (23.0mmol, CEC の 100%) をそれぞれ 80℃の 0.03N 塩酸塩溶液 1000mL 中に溶解し，濃度の異なる 3 種の D18 塩酸塩溶液を調製した。次に，各 D18 塩酸塩溶液をそれぞれ，30 分間激しく攪拌しながら，Mt 分散液に加えた。生成した沈殿物をろ過して，熱水 (1000mL, 80℃) で 5 回洗浄した後，凍結乾燥することにより有機化率の異なる D18Mt を得た。これら D18Mt の有機化率は 50, 70, 及び 100%であり，順に，D18Mt(50), D18Mt(70), 及び D18Mt(100)と記す。各々の見かけの有機分量を 1000℃で 1 時間加熱した前後の質量差から測定したところ，それぞれ 32.3, 38.1, 45.8wt%であった。

6.2.3 SEBS ナノコンポジットの調製

D18Mt/SEBS ナノコンポジットは熔融混練法により調製した。混練はラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 150℃, 5min, 150rpm の条件下で行った。添加量は 0, 2, 5, 7, 及び 10wt%とし，比較対照に未処理の Mt を用いた。各種クレーと SEBS を熔融混練した後に，180℃, 3min, 10MPa の条件下で熱プレスし，さらに，減圧下 120℃で 1 日アニーリングしたものを試料とした。なお，シート状試料の厚みは 1 あるいは 6mm となるように成形した。

6.2.4 SEBS ナノコンポジットの物性測定

電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察，X線回折 (XRD) 測定，動的機械分析 (DMA)，硬度，及び各種引張物性の測定は，先の章と同じである。

6.3 結果と考察

6.3.1 SEBS ナノコンポジットの構造

Figure 6-1(a-d)に D18Mt/SEBS コンポジット (添加量 5wt%) の光学顕微鏡写真を示す。試験片は 1mm 厚シートである。図中で白く見える粒子はクレー (Mt, あるいは D18Mt) の凝集塊である。Figure 6-1(a)からわかるように，比較対照として用いた Mt/SEBS シートは白濁

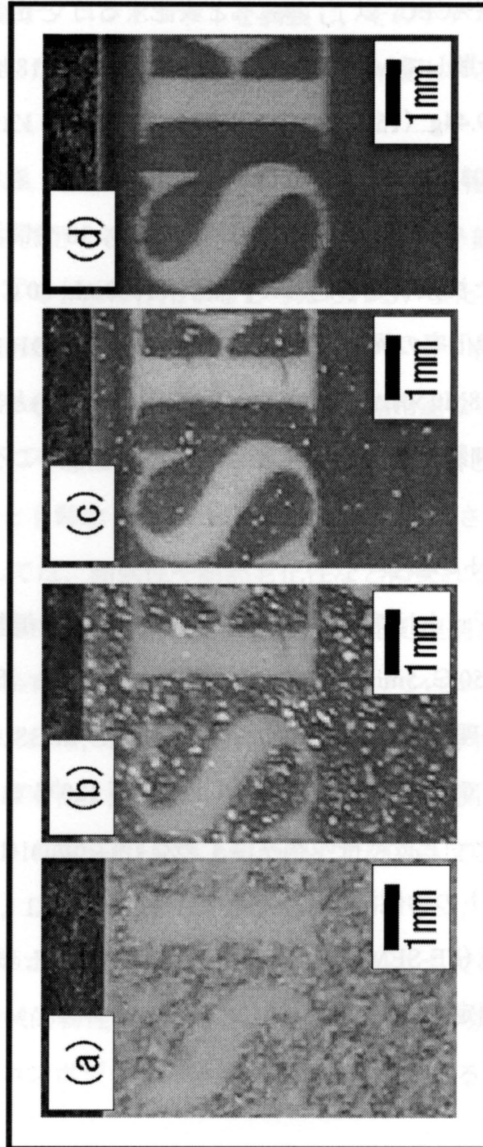


Figure 6-1. Optical micrographs of 5wt% D18Mt/SEBSs. (a) Mt/SEBS, (b) D18Mt(50)/SEBS, (c) D18Mt(70)/SEBS, (d) D18Mt(100)/SEBS.

しており、SEBS マトリックス中には多数の凝集塊が見られる。これら凝集塊は、有機化率の増加にともない微細化され、その結果、シートの透明性は著しく向上しており[Figure 6-1(b, c)], Figure 6-1(d)から明らかなように、有機化率が 100%に達したとき、SEBS マトリックス中の凝集塊は完全に消失して、コロイド粒子となり、シートは光学的に透明になった。これらのことから、クレーの有機化率の増加は SEBS マトリックス中のクレーの分散性を大いに改善するといえる。

Figure 6-2(a-d)に D18Mt/SEBS コンポジット(添加量 5wt%)の凍結破断面の FE-SEM 像(撮影倍率: 10,000 倍)を示す。図中に明るく見える板状の微粒子はクレーであり、暗く見える細孔はクレー微粒子が抜け落ちた痕を表している。これらの図からわかるように、クレーの微粒子はいずれも長さが 100~500nm で、厚さが数十 nm である。このことは、クレー層一枚の厚み(約 1nm)を考慮すると、クレー微粒子はおよそ数十枚のクレー層から構成されていることを意味し、クレー層は、用いた条件下の熔融混練後においても、まだなお、マトリックス中でスタックした状態にある。Mt/SEBS では、マトリックス中に多数の大きな凝集塊があり[Figure 6-1(a)], そのため、クレーの微粒子はわずかしか見られない[Figure 6-2(a)]. しかし、有機化率が増加すると、クレー微粒子が増加しており[Figure 6-2(b, c)], D18Mt(100)/SEBS では、クレー微粒子は、凝集もなく[Figure 6-1(d)], マトリックス中に厚さ数十ナノメートルレベルで均一に分散している[Figure 6-2(d)].

Mt の表面は、元来、親水性であり、このために、SEBS のような極性のないポリマーとは親和性がない。しかし、D18 のような長鎖のアルキルアンモニウムカチオンによって Mt を修飾することにより、その表面を疎水化させることができる。Mt 表面の疎水化はクレー-クレー間の相互作用を減少させるとともに、クレーとポリマーの親和性を増加させる。したがって、有機化率の増加によって、SEBS マトリックス中でのクレーの分散性が改善したと考えられる。

Figure 6-3 に、D18Mt 粉体(A), 及び D18Mt/SEBS コンポジット(B)の XRD パターンをそれぞれ示す。Figure 6-3(A)は、有機化率の異なる D18Mt の XRD パターンをまとめており、図中のメインピークはクレーの(001)面反射に相当する。XRD パターンから、未修飾の Mt は $2\theta = 7.2^\circ$ に特徴的な 1 つのピークを持っており、これは 1.2nm の面間隔に相当している。また、D18Mt(50), D18Mt(70), 及び D18Mt(100)は、それぞれ、 $2\theta = 3.6, 3.4,$ 及び 2.8° に(001)面のピークを示し、これらは 2.5, 2.6, 及び 3.1nm の面間隔に相当する。このように D18Mt のピークは、未修飾の Mt に比べて、低角側にシフトし、D18 の分子がクレーの層間に挿入

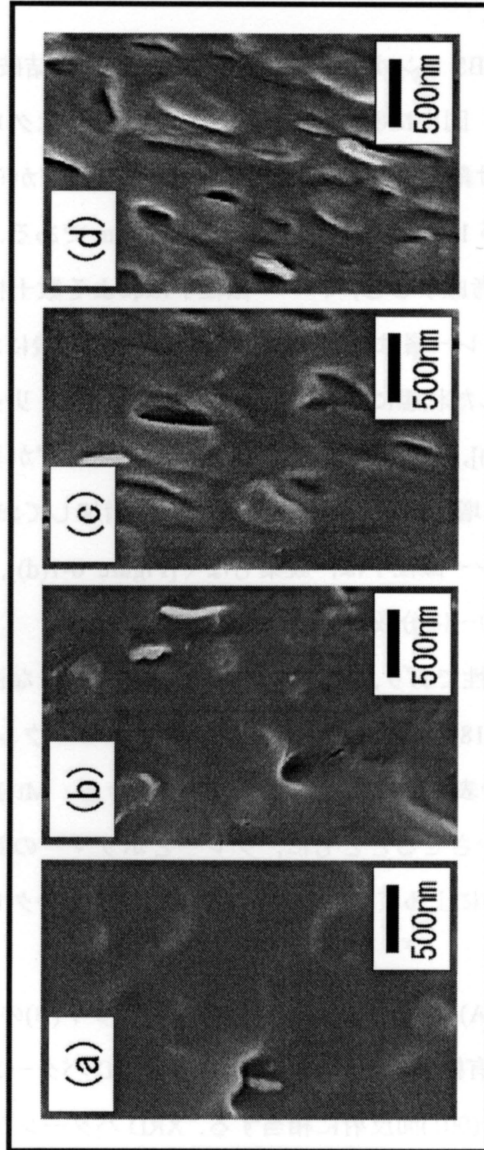


Figure 6-2. FE-SEM images of 5wt% D18Mt/SEBSs. (a) Mt/SEBS, (b) D18Mt(50)/SEBS, (c) D18Mt(70)/SEBS, (d) D18Mt(100)/SEBS.

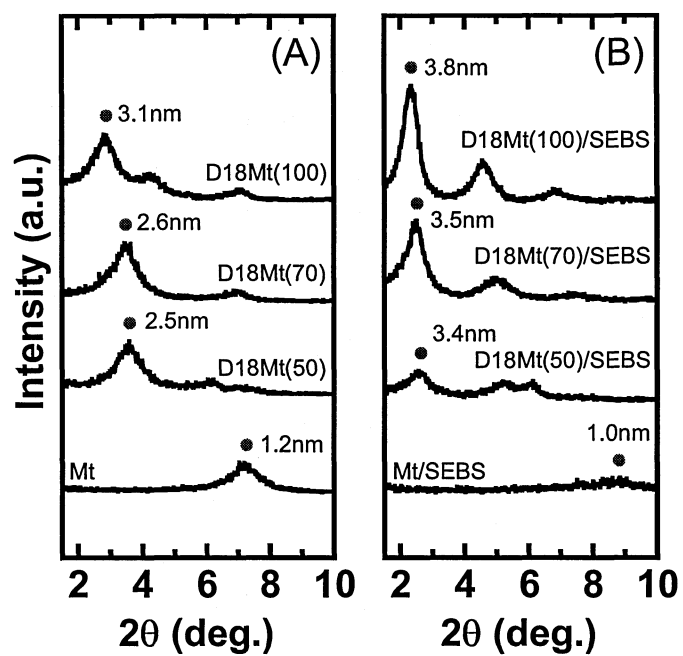


Figure 6-3. XRD patterns of (A) D18Mts and (B) 5wt% D18Mt/SEBSs.

され、有機化率の増加とともに層間が拡大したと考えられる。Lagaly³²⁾によれば、アルキルアンモニウムカチオンは、そのパッキング密度によって、クレーの層間で種々の分子配列をとり、パッキング密度が増加するほど、アルキル鎖はより空間的に広がったコンフォメーションをとる。したがって、それぞれの D18Mt の面間隔の広がり層間のアルキル鎖の構造に基づいているといえる。

Figure 6-3(B)は、5wt% D18Mt/SEBS コンポジットの XRD パターンである。XRD パターンから、Mt/SEBS は $2\theta=8.8^\circ$ に特徴的なピークを持ち、これは 1.0nm の面間隔に相当し、熔融混練を通して Mt の層間水の脱水のために、元の Mt より減少している。つまり、未修飾の Mt と SEBS は混和性がないといえる。一方、D18Mt/SEBS では、有機化率とともに、 $2\theta=2.6, 2.5,$ 及び 2.3° に特徴的なピークを示し、これらは 3.4, 3.5, 及び 3.8nm の面間隔に相当する。熔融混練後、D18Mt/SEBS の面間隔は、元の D18Mt に対して、有機化率が 50, 70% では 0.9nm, 100%では 0.7nm 広がっており、D18Mt の層間に SEBS の分子鎖が挿入されたことを示し、層間挿入型のナノコンポジットが形成されたことを意味する。すなわち、D18Mt と SEBS は混和性が良いといえる。

6.3.2 SEBS ナノコンポジットの動的機械特性

Figure 6-4 に、D18Mt/SEBS (10wt%)、及び SEBS の貯蔵弾性率 (E')、及び損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。D18Mt/SEBS、及び SEBS の E' は、いずれも、温度の上昇にとともに、 -50°C 付近より急激に値が低下し、 0°C 付近よりゴム状平坦領域となり、さらに、 100°C 付近より流動領域に入って再び急激な低下を示した。低温側はポリ(エチレン-co-ブチレン) (以下、PEB と略記) ブロックマトリックスのガラス転移に、高温側はポリスチレン (以下、PS と略記) ブロックドメインのガラス転移に相当する。ゴム状平坦域では、D18Mt/SEBS の E' はいずれも未添加の SEBS の値よりも高い値を示し、有機化率の順となっているが、Mt/SEBS の E' は SEBS よりも低い。先に述べたように、D18Mt は、未修飾の Mt と比較して、SEBS マトリックス中での分散性が良く、また、SEBS マトリックスとの混和性も良いことから、これらの違いが生じたと考えられる。また、これとは別に、流動域では、D18Mt/SEBS の E' は SEBS や Mt/SEBS よりもかなり高い値を保持し、高温下における流動をかなり抑制し、有機化率 70%で最大となっている。このような高温下での流動抑制は、XRD 結果を考慮すると、D18Mt の層間に SEBS が挿入されたことによるものと、現時点では考えられるが、より明解な説明のためには、さらに詳細な検討が必要であると考えている。

SEBS の $\tan \delta$ 温度分散曲線には主分散に起因する 2つのピークが見られ、そのピーク温

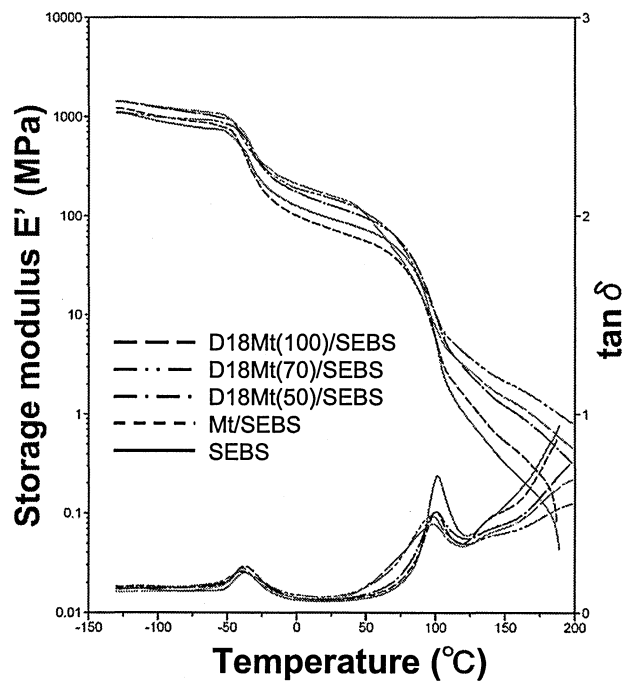


Figure 6-4. DMA curves of 10wt% D18Mt/SEBSs and pure SEBS.

度をガラス転移温度 (T_g) とすると, SEBS の PEB ブロックマトリックス, 及び PS ブロックドメインの T_g は, それぞれ, -37 , 及び 101°C にある. D18Mt/SEBS では, 有機化率の増加によって, PEB マトリックスの T_g は基本的には変化しないが, PS ドメインの T_g はわずかながら低温側にシフトし, また, PEB マトリックスによるピーク値及び幅はほとんど変わらないものの, PS ドメインによるピークはブロードになりながら小さくなって, さらに, より低温側にショルダーが見られ, 新しい相が生じている. 例えば, D18Mt(100)/SEBS の PS ドメインの T_g は 97°C であり, SEBS よりも 4°C 低い値を示している. これらのことは, D18 による Mt の表面修飾は PEB ドメインには影響しないが, PS ドメインには何らかの影響を与えていることを意味している. Krishnamoorti ら^{28,29)}, 及び Hasegawa ら³⁰⁾によれば, SEBS の PS セグメントは有機化した Mt の表面に優先的に吸着する. したがって, この挙動はクレー表面に存在する D18 鎖が PS ドメインの凝集を乱していることを示唆しており, D18 鎖は PS ドメインの可塑剤としての役割を果たす, あるいは, 凝集を阻害していると考えられる. これに対して, Mt/SEBS の 2 つの T_g はそれぞれ SEBS の値と全く変化がなく, 10wt% 程度の添加量では, 未修飾の Mt は基本的に SEBS の PEB ドメインにも, また, PS ドメインにも影響せず, これは Mt と SEBS が全く混和しないためと考えられる.

6.3.3 SEBS ナノコンポジットの機械的物性

D18Mt/SEBS の応力-ひずみ曲線から初期モジュラス (M_{100} , M_{300}), 引張強さ (T_B), 破断伸び (E_B), 及び引裂強さ (T_R) について検討した. Figure 6-5, Figure 6-6, 及び Figure 6-7 に, D18Mt/SEBS の機械的物性とクレー添加量の関係を示す. Figure 6-5 からわかるように, Mt/SEBS の場合, M_{100} , M_{300} は, 添加量の増加にともない増加するものの, その増加量は小さい. 一方, D18Mt/SEBS の場合では, その初期モジュラスは添加量の増加によって, 大きく増加している. このことは, クレーによる補強効果は, D18Mt/SEBS において, より顕著であることを示している.

次に, Mt/SEBS の T_B は, Figure 6-6 からわかるように, クレー添加量が増加すると減少している. 有機化率 50% と 70% の系では, クレー添加量が 0~5wt% の範囲ではほとんど一定であるが, それを越えると減少する. 一方, D18Mt(100)/SEBS の T_B は, 添加量が測定範囲内で, SEBS の値をほぼ保持している. また, D18Mt(100)/SEBS を除いて, それぞれの E_B は, クレー添加量が増加するにつれて減少する傾向にあるが, D18Mt(100)/SEBS の E_B は, 添加量が 0~10wt% の範囲内で, 基本的に一定の値を保っている.

Figure 6-7 から, Mt/SEBS の T_R は, クレー添加量の増加によってわずかに減少するが,

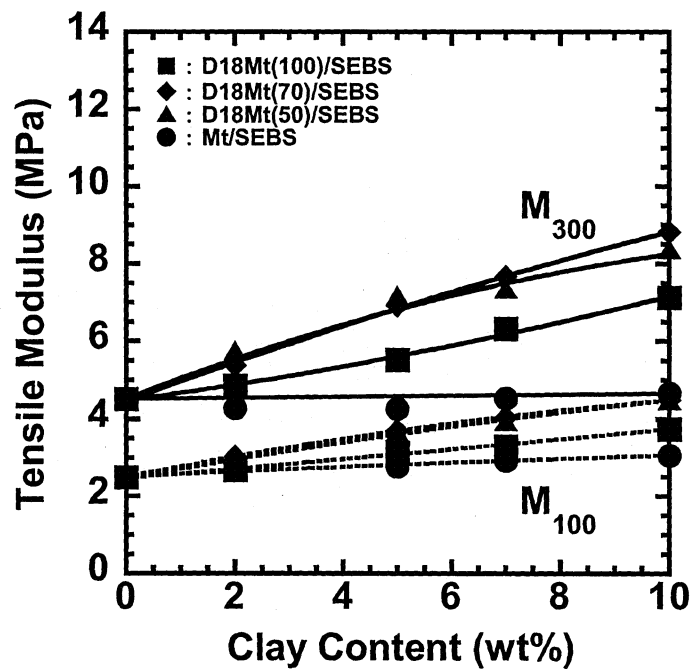


Figure 6-5. Effect of clay content on the tensile moduli of D18Mt/SEBS, recorded at 100% of elongation and 300% of elongation.

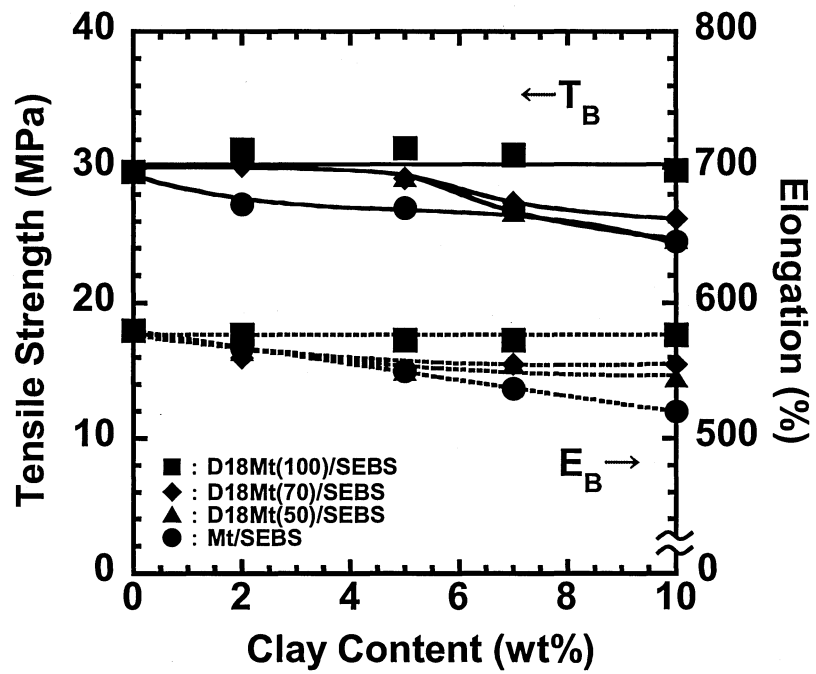


Figure 6-6. Effect of clay content on the tensile properties of D18Mt/SEBS.

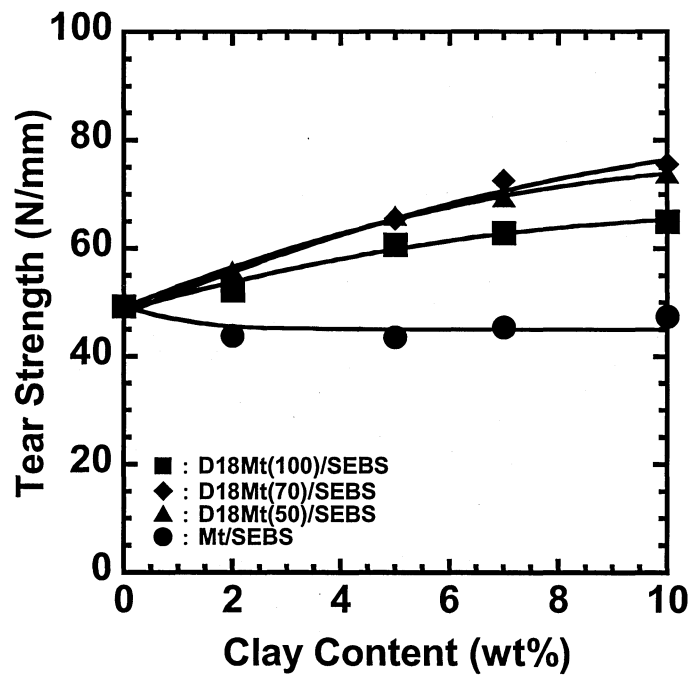


Figure 6-7. Effect of clay content on the tear strength of D18Mt/SEBS.

D18Mt/SEBS のそれはいずれも大きく増加し、初期モジュラスと同様な関係を示している。

D18Mt/SEBS コンポジット (添加量 10wt%), 及び SEBS の機械的物性を Table 6-1 にまとめた。クレール/SEBS の硬さ (H_s) の変化はあまり大きくなく (3 ポイントの増加), 有機化率 50~100%で最大となる。クレール/SEBS の初期モジュラスは有機化率が 0 から 70%に増加すると著しく向上している。例えば, Mt/SEBS の M_{300} は 4.67MPa と, SEBS の値 (4.51MPa) に近いが, 有機化率が 70%では SEBS の 2.0 倍 (8.82MPa) に増大する。クレールによる補強効果は, 有機化率の増加にともない, より顕著になっている。このような補強効果は D18Mt の微粒子と SEBS マトリックスの間の相互作用に起因するものと考えられる。既に述べたように, SEBS の PS セグメントは有機化した Mt の表面に優先的に吸着する²⁸⁻³⁰ことから, この相互作用とは, D18Mt の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメントの間の疎水的な相互作用であると推定される。ところで, 表から, D18Mt(100)/SEBS の M_{300} は 7.12MPa であり, SEBS の値よりは大きい, D18Mt(70)/SEBS の値より減少しているのがわかる。この初期モジュラスの減少は, D18Mt(100)微粒子と SEBS マトリックスとの界面における滑りに起因すると考えており, D18Mt(100) (45.8wt%) は, D18Mt(70) (38.1wt%) に比べて有機分量がかなり多く, そのため, D18Mt(100)/SEBS では, D18Mt(100)微粒子と SEBS マトリックスとの界面では滑りが生じやすいものと考えられる。

また, コンポジットの破断時の物性は, 有機化率が増加するにつれて増加しており, D18Mt(100)/SEBS の T_B , E_B (29.8MPa, 577%) は, SEBS の値 (29.7MPa, 580%) にほとんど等しく, クレール/SEBS のそれらは, D18 による Mt の表面修飾によって改善される。これは, ボイドなどの欠陥の発生原因と成り得る大きな凝集塊が消失するとともに, クレールマトリックス界面の滑りが応力集中を適度に緩和したためと考えられる。

クレール/SEBS の T_R は, 有機化率が 0~70%の範囲で著しく増加するが, 70%からさらに増加すると減少している。Mt/SEBS の T_R は 47.5MPa であり, SEBS の値 (49.3MPa) よりわずかに小さい。これとは対照的に, D18Mt(70)/SEBS の T_R は 75.6MPa であり, SEBS の値より 1.5 倍程大きい。これらの結果より, クレールの有機化率は, クレール/SEBS の機械的物性に大きく影響することがわかり, 特に, D18Mt(100)を用いた SEBS ナノコンポジットは, SEBS に比較して, 破断時物性の低下もなく, 改善された H_s , 初期モジュラス, 及び T_R を示した。

6.4. まとめ

Table 6-1. Mechanical properties of 10wt% D18Mt/SEBSs and pure SEBS

D18Mt/SEBS	Hardness (Shore A)	Tensile modulus at 100% elongation (MPa)	Tensile modulus at 300% elongation (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)
SEBS	80	2.49	4.51	29.7	580	49.3
Mt/SEBS	81	3.07	4.67	24.5	520	47.5
D18Mt(50)/SEBS	83	4.49	8.37	24.7	545	73.9
D18Mt(70)/SEBS	83	4.49	8.82	26.2	555	75.6
D18Mt(100)/SEBS	83	3.75	7.12	29.8	577	65.1

Mt と D18 塩酸塩のカチオン交換反応により、有機化率の異なる D18Mt を合成した。これらと SEBS を熔融混練することにより、ナノコンポジットを調製した。D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造及び機械的物性に及ぼす有機化率の影響を検討した結果、次のことが明らかになった。

SEBS マトリックス中のクレーの分散性は、クレーの有機化率の増加にともない改善された。得られた D18Mt/SEBS ナノコンポジットは、いずれも層間挿入型であった。D18Mt は、PS ドメインに影響を与え、その T_g は有機化率が増加するほど低下した。また、D18Mt/SEBS の H_s 、初期モジュラス、 T_R は、SEBS や Mt/SEBS よりもさらに向上し、有機化率 70% で最大となった。D18Mt/SEBS の破断物性は、Mt/SEBS より改善し、クレーの表面修飾は T_B 、 E_B の低下を抑制した。その効果は、有機化率の増加にともない向上し、有機化率 100% では破断時物性の低下が全く認められず、SEBS と同等の値を保持した。このようにクレーの D18 による表面修飾は、SEBS マトリックス中でのクレーの分散性、及びクレー/SEBS の機械的物性を効果的に改善し、その有機化率は、クレー/SEBS の構造、及び物性を決定付ける重要な因子であることがわかった。

ナノコンポジットの構造、及び物性に対する D18Mt の作用機構を以下のように考え、Figure 6-8 にその概念図を示した。D18Mt 表面の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメントの間には弱い疎水的な相互作用が存在すると考えられる。クレーの有機化率の増加は、クレー-クレー間の凝集力を減少させると同時に、マトリックスとの親和性を増加させるため、マトリックス中でのクレーの分散性を向上させるが、クレー-マトリックス間の相互作用は弱く、層間挿入型のナノコンポジットになる。このとき、クレー表面の D18 鎖は SEBS の PS セグメントに作用して、PS ドメインの可塑剤として働くため、その T_g を低下させる。しかし、引張伸張時においては、クレー-マトリックス界面の滑りが応力集中を適度に緩和するため、有機化率 100% の D18Mt/SEBS の破断物性は元の SEBS の値を維持する。また、有機化率の増加は、分散性を向上させ、クレー-マトリックス間の補強効果を顕著にし、D18Mt/SEBS の H_s 、初期モジュラス、 T_R を向上させるが、過度の有機化は、クレー-マトリックス間での滑りを生じやすくし、これらを低下させ、有機化率の最適値は 70% となる。このように、D18Mt 表面の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメントの間の疎水的な相互作用が D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造、及び物性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

得られた D18Mt/SEBS ナノコンポジットの内、特に、D18Mt(100)/SEBS ナノコンポジット

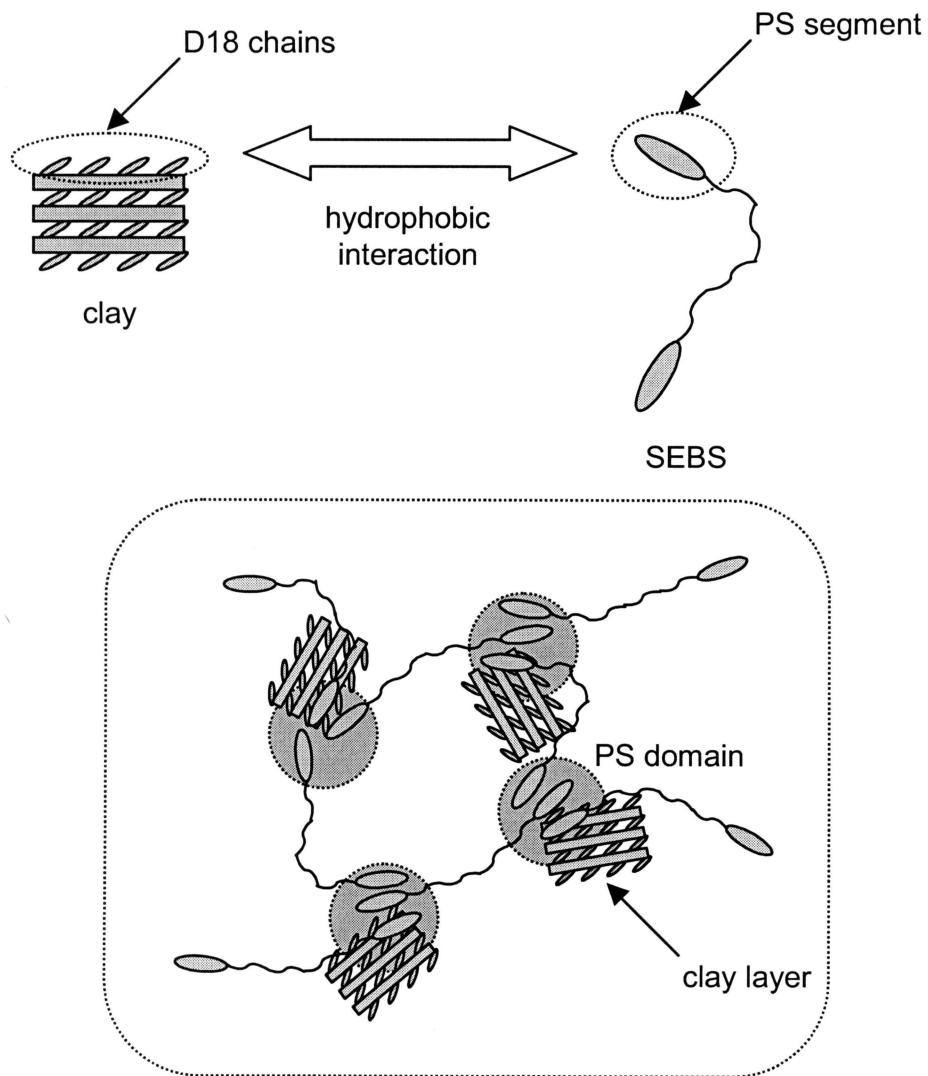


Figure 6-8. Conceptual representation of the interaction between D18Mt and SEBS.

トは、SEBS に比較して、破断物性の低下もなく、改善された H_S 、初期モジュラス、及び T_R を示し、実用材料としても優れているといえる。

参考文献

- 1) 山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **76**, 399 (2003).
- 2) 山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **77**, 238 (2004).
- 3) 山口知宏, 山田英介, *日本接着学会誌*, **41**, 11 (2005).
- 4) T. Yamaguchi, E. Yamada, *Polym. Int.* **55**, 662 (2006).
- 5) 秋葉光雄, “熱可塑性エラストマーのすべて”, 工業調査会 (2003).
- 6) 大柳康, 榎谷信三, “熱可塑性エラストマーの新展開”, 工業調査会 (1993).
- 7) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- 8) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 9) R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).
- 10) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359 (1999).
- 11) C. Zeng, L. J. Lee, *Macromolecules*, **34**, 4098 (2001).
- 12) D.C. Lee, L.W. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1117 (1996).
- 13) X. Huang, W.J. Brittain, *Macromolecules*, **34**, 3255 (2001).
- 14) Y. Ke, C. Long, Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1139 (1999).
- 15) C.F. Ou, M. T. Ho, J.R. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 140 (2004).
- 16) J.J. Lin, I.J. Cheng, C.C. Chu, *Polymer Journal*, **35**, 411 (2003).
- 17) Y.T. Vu, J.E. Mark, L.H. Pham, M. Engelhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1391 (2001).
- 18) M.L. Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polym. Int.*, **52**, 1070 (2003).
- 19) L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000).
- 20) Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
- 21) J. Ma, P. Xiang, Y.W. Mai, L.Q. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1692 (2004).
- 22) H. Shi, T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
- 23) P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, K. Okamoto, *Chem. Mater.*, **14**, 4654 (2002).
- 24) C.H. Jeon, S.H. Ryu, Y.W. Chang, *Polym. Int.*, **52**, 153 (2003).
- 25) J.T. Kim, T.S. Oh, D.H. Lee, *Polym. Int.*, **52**, 1058 (2003).
- 26) Z. Zhao, T. Tang, Y. Qin, B. Huang, *Langmuir*, **19**, 7157 (2003).

- 27) S. Limpanart, S. Khunthon, P. Taepaiboon, P. Supaphol, T. Sriksirin, W. Udomkichdecha, Y. Boontongkong, *Mater. Lett.*, **59**, 2292 (2005).
- 28) A.S. Silva, C.A. Mitchell, M.F. Tse, H.C. Wang, R. Krishnamoorti, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7166 (2001).
- 29) R. Krishnamoorti, A.S. Silva, C.A. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7175 (2001).
- 30) N. Hasegawa, A. Usuki, *Polym. Bull.*, **51**, 77 (2003).
- 31) Y.W. Chang, J. Y. Shin, S.H. Ryu, *Polym. Int.*, **53**, 1047 (2004).
- 32) G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **22**, 43 (1986).

第VII章 有機化クレ－／SEBS ナノコンポジットの構造及び物性に及ぼす無水マレイン酸変性の効果

7.1 緒言

第VI章では、モンモリロナイト (Mt) とジステアリルジメチルアンモニウム (D18) 塩から、有機化率の異なる有機化クレ－ (D18Mt) を合成し、さらに、これらを用いて、熔融混練法により、クレ－／SEBS ナノコンポジットを調製して、クレ－／SEBS ナノコンポジットの構造、及び機械的物性に及ぼすクレ－修飾の効果について検討した。その結果、クレ－の D18 による表面修飾は、SEBS マトリックス中でのクレ－の分散性、及びクレ－／SEBS の機械的物性を効果的に改善することを見出し、さらに、クレ－の有機化率は、クレ－／SEBS の構造、及び物性を決定付ける重要な因子であることを明らかにした。このように、クレ－／ポリマー系ナノコンポジットの構造や物性には、クレ－の表面が関与しており、本質的には、クレ－マトリックス間の相互作用が大きな影響を及ぼしていると考えられる。しかしながら、これらの結果は、ポリマーとして、極性をほとんど持たないポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) を用いた場合であり、極性のあるポリマーでは、その構造や物性は異なったものになることが予測される。

一般に、クレ－／ポリマー系ナノコンポジットの調製において、極性を持つポリマーは、極性のない、あるいは小さいポリマーと比較して、クレ－の高分散を達成するのに有利と考えられる¹⁾。そのため、極性のないポリマーに極性基を導入して²⁾、あるいは、極性のないポリマーに、相溶化剤として極性基を持ったポリマーを添加して³⁻⁵⁾、クレ－／ポリマー系ナノコンポジットを調製することがしばしば行われている。例えば、このような手法により、クレ－／ポリスチレン系ナノコンポジット^{1,2)}やクレ－／ポリプロピレン系ナノコンポジット³⁻⁵⁾などが作製されている。しかしながら、これらの多くはマトリックスとして樹脂が対象であり、熱可塑性エラストマー (TPE) をマトリックスに用いて、その極性がクレ－の分散性に及ぼす影響を検討した報告はあまり見られない⁶⁻⁸⁾。

無水マレイン酸変性 SEBS (以下、SEBSMA と略記) は、SEBS のポリ (エチレン-*co*-ブチレン) ブロックセグメントに無水マレイン酸基をグラフトすることにより、従来の SEBS の物性を改良したものである。このような極性基を SEBS に導入することによって、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、

不飽和ポリエステル，エポキシ樹脂などの極性を有したポリマーとの相溶性が格段に向上し，結果として，これらの耐衝撃性は著しく向上する⁹⁻¹¹⁾。この SEBSMA をクレ－／ポリマー系ナノコンポジットのマトリックスとして用いた場合，ナノコンポジットの機械的物性は SEBS 系より向上すると推測されるが，未だ十分に明らかにされていない。

本章では，TPE として，第VI章で用いた SEBS に替えて，SEBSMA を用い，さらに，第VI章と同じ有機化率の異なる D18Mt を用いて，熔融混練法により SEBSMA とのナノコンポジットを調製した。ここでは，D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットの構造，及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸変性の効果を，第VI章の D18Mt/SEBS ナノコンポジットとの比較から検討した結果を述べるとともに，前章までに得られた結論を踏まえ，ナノコンポジットの構造，及び物性に対する SEBSMA の作用機構について論じる。

7.2 実験

7.2.1 試料

SEBSMA は旭化成社製 M1913 を用いた。スチレン含量は 30wt%，マレイン酸変性量は 2wt%，平均分子量 (Mn) は 50,000 である。Mt, D18 塩酸塩，及びその他の試薬は先の章と同様のものを用いた。なお，有機化率の異なる D18Mt は第VI章で調製した試料と同一のもの，すなわち D18Mt(50), D18Mt(70), 及び D18Mt(100)を用いた^{12,13)}。

7.2.2 SEBSMA ナノコンポジットの調製

D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットは第VI章と同様に調製した^{12,13)}。

7.2.3 SEBSMA ナノコンポジットの物性測定

電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 測定，X線回折 (XRD) 測定，動的機械分析 (DMA)，及び各種引張物性測定は，第VI章と同様に行った^{12,13)}。

7.3 結果と考察

7.3.1 SEBSMA ナノコンポジットの構造

Figure 7-1(a-d)に D18Mt/SEBSMA コンポジット (添加量 5wt%) の光学顕微鏡写真を示す。試験片は 1mm 厚シートであり，白く見える粒子はクレ－の凝集塊である。Figure 7-1(a)からわかるように，Mt/SEBSMA シートは白濁しており，SEBSMA マトリックス中には多数の凝集塊が見られ，SEBS 系と変化ない。これら凝集塊は，有機化率の増加にともない，微細化され，その結果，シートの透明性は著しく向上している [Figure 7-1(a-d)]。有機化率が 70%を

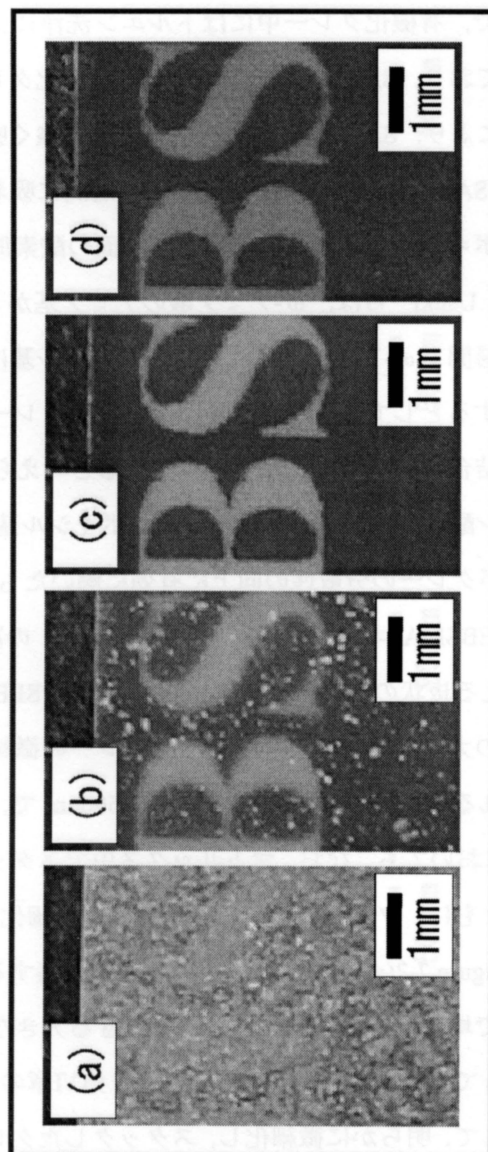


Figure 7-1. Optical micrographs of 5wt% clay/SEBSMA. (a) Mt/SEBSMA, (b) D18Mt(50)/SEBSMA, (c) D18Mt(70)/SEBSMA, (d) D18Mt(100)/SEBSMA.

越えると、Figure 7-1(c)から明らかなように、マトリックス中の凝集塊は完全に消失し、クレール粒子の高分散によって、シートは光学的に透明になる。第VI章のSEBS系コンポジットでは、有機化率が100%においてのみ、マトリックス中の凝集塊は消失したが、SEBSMA系では、有機化率が70%でも凝集塊は完全に消失している。この違いは、SEBSMAの無水マレイン酸残基に起因しているといえる。第IV章でのステアリン酸処理有機化クレールの構造と物性についての検討の中で、有機化クレール中にはトルエン洗浄によっても脱着しないステアリン酸(SA)が存在しており、SAのカルボキシル基と有機化クレールのシリケート層表面の酸素原子との水素結合により、SAの一部は有機化クレールに強く吸着していると推定された¹⁴⁾。また、Brindley¹⁵⁾らはSAを含む各種の脂肪酸がMtの層間に吸着されることを示し、その吸着には脂肪酸のカルボキシル基とシリケート層の表面の酸素原子との水素結合が関与することを指摘しており、Usuki¹⁶⁾らは、 ω -アミノ酸のアミノ基がMtとイオン交換した有機化Mtを調製し、その層間で ω -アミノ酸の末端カルボキシル基はシリケート層の表面酸素原子と水素結合を形成するとしている。このように有機化クレールのシリケート層表面にはカルボキシル基などと結合可能な活性点が存在していると考えられ、D18Mt/SEBSMAの場合、SEBSMAのマレイン酸残基が開裂して生じたカルボキシル基がD18Mt層表面の活性点に強く結合して、これがクレールの分散性の向上に有効に働いたものと考えられる。

Figure 7-2(a-d)にD18Mt/SEBSMAコンポジット(添加量5wt%)の凍結破断面のFE-SEM像を示す。図中に明るく見える板状の微粒子はクレールである。Mt/SEBSMA [Figure 7-2(a)]では、マトリックス中に多数の大きな凝集塊があるため、クレールの微粒子はわずかしは見られない。また、図中に見られるクレールの微粒子は長さが約500nmで、厚さが数十nmであり、クレール層は熔融混練後においても、なお、マトリックス中でスタックした状態にある。しかし、有機化率の増加とともに、クレール微粒子数が増加して微細化しており[Figure 7-2(b, c)], D18Mt(100)/SEBSMA [Figure 7-2(d)]では、クレール微粒子は凝集することなく、マトリックス中にナノメートルレベルで均一に分散し、図中で確認できる大きなクレールでも、長さが100~200nm、厚さが数十nmである。このクレール微粒子は、第VI章のFigure 6-2(d)で示したD18Mt(100)/SEBS系と比較して、明らかに微細化し、スタックしたクレール層もわずかながら残存するが、クレール層の剥離が起こっていると考えられる。また、D18Mt(100)/SEBSMA系では、SEBS系とは異なり、クレール微粒子が抜け落ちた痕と推定される細孔は認められず、クレール微粒子とSEBSMAマトリックス間の密着性は良好である。有機化率の増加によって、クレールの分散性が改善したのは、Mt表面の疎水性の増加により、さらに微細化し、また、

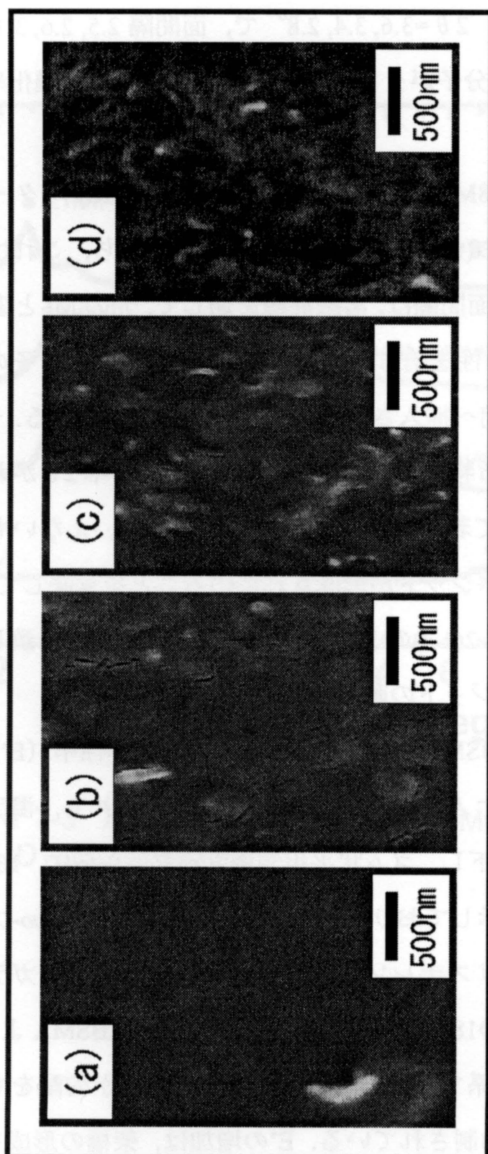


Figure 7-2. FE-SEM images of 5wt% clay/SEBSMA. (a) Mt/SEBSMA, (b) D18Mt(50)/SEBSMA, (c) D18Mt(70)/SEBSMA, (d) D18Mt(100)/SEBSMA.

マトリックスのマレイン酸残基による密着性に起因すると考えられ、これらの FE-SEM 結果もまた、クレーと SEBSMA マトリックス間の強い相互作用の存在を示唆している。

Figure 7-3 に、D18Mt 粉体(A)、及び D18Mt/SEBSMA コンポジット(B)の XRD パターンをそれぞれ示す。Figure 7-3 (A)は D18Mt の XRD パターンで、メインピークはクレーの(001)面反射に対応し、Mt は $2\theta = 7.2^\circ$ であり、面間隔 1.2nm に相当している。また、有機化率 50, 70, 100%では、それぞれ、 $2\theta = 3.6, 3.4, 2.8^\circ$ で、面間隔 2.5, 2.6, 3.1nm に相当する。このように D18Mt では、D18 の分子がクレーの層間に挿入され、有機化率の増加とともに面間隔が拡大している。

Figure 7-3 (B)は、5wt% D18Mt/SEBSMA コンポジットの XRD パターンである。XRD パターンから、Mt/SEBSMA は $2\theta = 7.2^\circ$ に特徴的なピークを持ち、これは 1.2nm の面間隔に相当している。Mt/SEBSMA の面間隔は、溶融混練を通して、元の Mt と変化がなく、(SEBSMA マトリックスが多少の吸湿性を有するため、Mt 層間への水分子の吸着は起こるが、) SEBSMA の分子鎖は Mt 層間へ挿入されなかったことを示している。一方、D18Mt/SEBSMA には、(001)面反射に相当する特徴的なピークは見られないが、 2θ がおよそ 3° 以下の XRD 強度はベースラインに比べて若干高い。これは、完全とはいえないものの、クレー層が剥離した層剥離型のナノコンポジットが形成されていることを意味しており、これらの XRD 結果は、先に示した Figure 7-2(c-d)の FE-SEM 像の結果とも良く一致している。

7.3.2 SEBSMA ナノコンポジットの動的機械特性

Figure 7-4 に、D18Mt/SEBSMA、及び SEBSMA の貯蔵弾性率 (E')、及び損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。ナノコンポジットの E' は、いずれも、温度の上昇にともない、 -40°C 付近より急激に値が低下し、ゴム状平坦領域となり、さらに、 100°C 付近より流動領域に入って再び急激な低下を示しており、それぞれポリ(エチレン-co-ブチレン) (PEB) ブロックマトリックス、及びポリスチレン (PS) ブロックドメインのガラス転移に相当している。ゴム状平坦域の E' は、D18Mt 系において、いずれも SEBSMA よりも高く、SEBS 系よりも高い。さらに、D18Mt 系では、いずれもゴム状平坦域が勾配をもち、相混合状態となり、高温下の流動がかなり抑制されている。 E' の増加は、架橋の形成を示唆しており、分散性の改良とともに、新たに生成した表面に存在する活性点にマレイン酸残基に由来するカルボキシル基が吸着されて架橋点として作用することが考えられる。この架橋により、SEBSMA の分子運動性が阻害され、相混合及び高温下における流動抑制が生じたと推察される。その効果は有機化率 70%で最も大きいといえる。

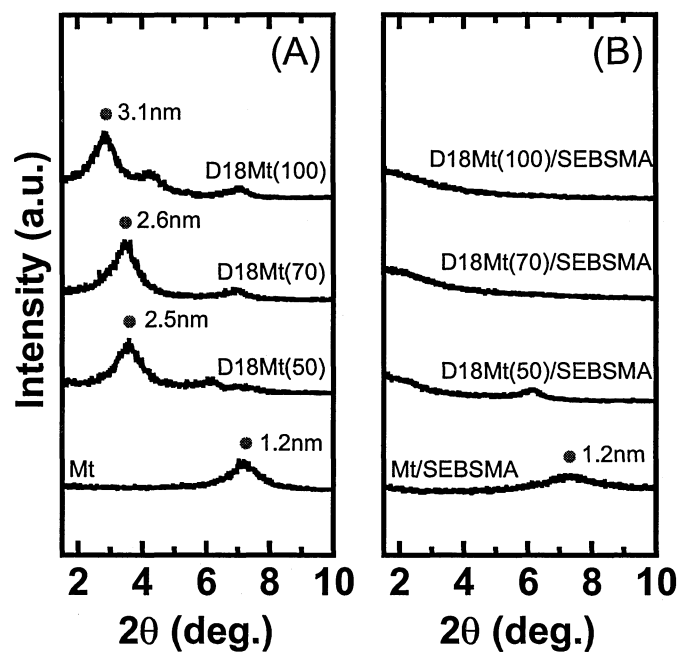


Figure 7-3. XRD patterns of (A) D18Mts and (B) 5wt% D18Mt/SEBSMAs.

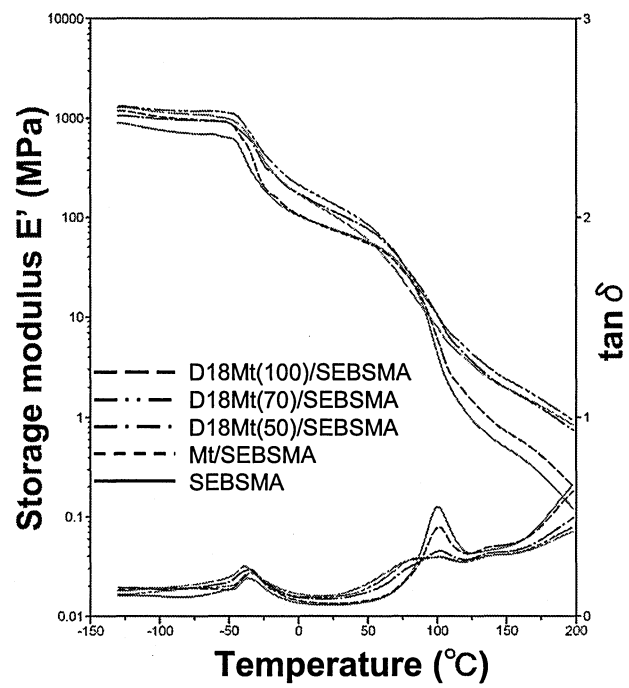


Figure 7-4. DMA curves of 10wt% D18Mt/SEBSMAs and pure SEBSMA.

また、Figure 7-4 中の $\tan \delta$ 温度分散曲線からわかるように、SEBSMA の PEB ブロックマトリックス及び PS ブロックドメインの T_g は、それぞれ、-36、及び 101°C である。SEBSMA 系の T_g は、SEBS 系とは異なり、有機化率の増加によって変化し、D18Mt(70)では PEB マトリックスの T_g は -34°C であり、SEBSMA よりも 2°C 高く、D18Mt(100)では -39°C であり、SEBSMA よりも 3°C 低い値を示している。また、PS ドメインの T_g は、有機化率の増加にともない、低温側に大きくシフトしており、また、そのピークの形も著しくブロードとなった。このとき、D18Mt(100)の PS ドメインの T_g は 83°C であり、SEBSMA よりも 18°C も低い値を示した。このように、D18Mt/SEBSMA の PS ドメインの T_g が低下し、ピークがブロードになるのは、PS ドメインの凝集阻害を意味し、いい換えると相混合状態の構造になるといえる。第 VI 章でも述べたように、SEBS の PS セグメントは有機化した Mt の表面に優先的に吸着する¹⁷⁻¹⁹⁾ことがわかっており、SEBSMA の PS セグメントについても本質的には同様であると考えられるが、さらに E' で推察したようにカルボキシル基との架橋の生成の考慮と有機化率の増加による活性点の遮蔽や可塑化の効果の兼ね合いによって影響されるといえる。そのバランスが有機化率 70% のとき、この系では最大となると考えられる。

7.3.3 SEBSMA ナノコンポジットの引張物性

D18Mt/SEBSMA の機械的物性を検討した。Figure 7-5, Figure 7-6, 及び Figure 7-7 に、D18Mt/SEBSMA の引張物性に及ぼすクレー添加量の影響を示す。Figure 7-5 からわかるように、未修飾 Mt と SEBSMA を混練した場合、初期モジュラス (M_{100} , M_{300}) は、クレー添加量の増加にともない増加するが、その増加量は小さい。一方、有機化した Mt と SEBSMA の場合では、初期モジュラスはクレー添加量の増加によって著しく増加しており、特に、有機化率 70% で突出している。また、これら D18Mt/SEBSMA の初期モジュラスは、第 VI 章で示した SEBS 系と比較して大きな値を示しており、クレーによる補強効果は、SEBSMA 系において、より顕著に現れた。例えば、10wt%D18Mt(70)/SEBS の M_{300} は 8.82MPa であり、SEBS (4.51MPa) の 2.0 倍であるのに対して、10wt%D18Mt(70)/SEBSMA の M_{300} は 12.80MPa であり、SEBSMA (4.93MPa) の 2.6 倍であった。このように、SEBSMA 系において、クレーの補強効果が高いのは、SEBSMA マトリックス中の D18Mt の高い分散性、及び D18Mt と SEBSMA マトリックス間の強い相互作用に起因すると考えられる。

次に、Mt/SEBSMA の引張強さ (T_B) は、Figure 7-6 からわかるように、クレー添加量が増加すると減少しており、D18Mt/SEBSMA の T_B も、また、添加量の増加とともに減少するが、クレー添加にともなう T_B の低下の程度は D18Mt 系の方が大きい。また、クレー/

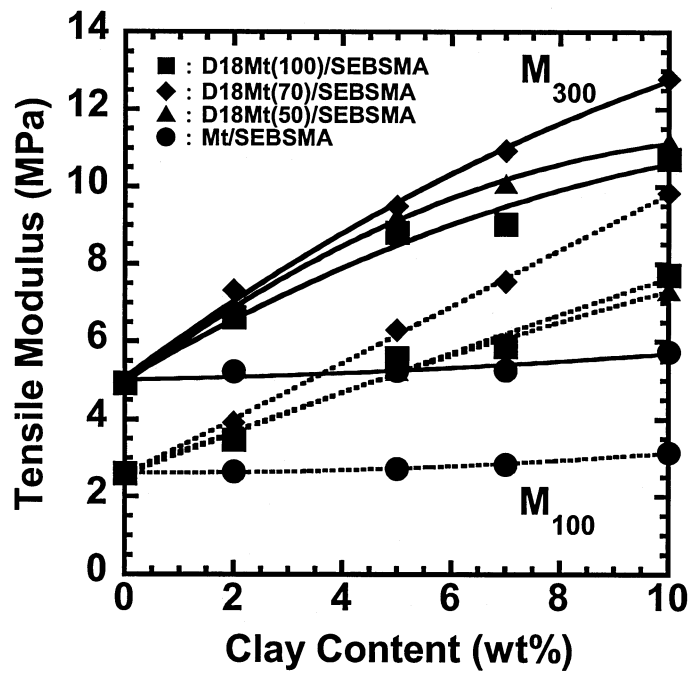


Figure 7-5. Effect of clay content on the tensile moduli of D18Mt/SEBSMA, recorded at 100% of elongation and 300% of elongation.

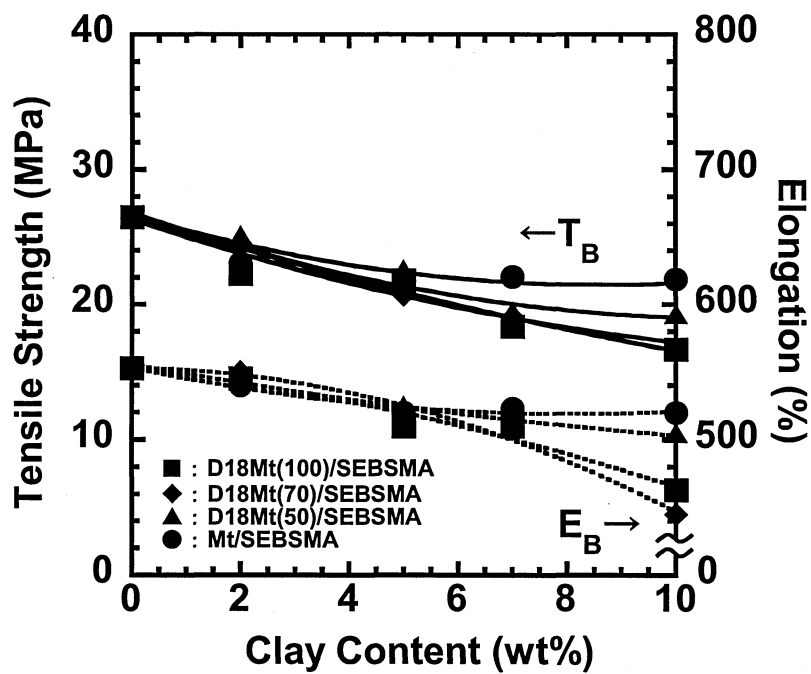


Figure 7-6. Effect of clay content on the tensile properties of D18Mt/SEBSMA.

SEBSMA の破断伸び (E_B) も同様に、クレー添加量が増加するにつれて減少するが、その低下量は D18Mt 系で著しい。これら挙動は SEBS 系とは全く異なっている。例えば、SEBS 系の場合、D18Mt(100)/SEBS の破断物性は 29.8MPa, 577%であり、Mt/SEBS (24.5MPa, 520%) より大きく、SEBS (29.7MPa, 580%) にほぼ等しいが、SEBSMA 系の場合では、D18Mt(100)/SEBSMA のそれらは 16.7MPa, 463%であり、Mt/SEBSMA (21.9MPa, 520%) や SEBSMA (26.5MPa, 553%) と比べて著しく小さい。SEBS 系では、クレーの有機化によって、ポイドなどの欠陥の発生原因と成り得る大きな凝集塊が消失するとともに、クレーマトリックス界面の滑りが応力集中を適度に緩和するため、破断物性が改善されたと考えられるが、SEBSMA 系では、クレーの有機化による分散性の向上とともに、D18Mt 微粒子の表面に新たに生成した活性点に SEBSMA にあるマレイン酸残基由来のカルボキシル基が強く結合するため、クレーマトリックス界面では応力集中が生じやすく、これらの破断物性が低下したと考えられる。

また、クレー/SEBSMA の引裂強さ (T_R) は、Figure 7-7 に示すように、クレー添加量の増加によっていずれも増加するが、その増加は Mt 系ではわずかであり、D18Mt 系で著しい。これら SEBSMA 系の T_R もまた、初期モジュラスと同様に、SEBS 系に比較して大きな値を示している。

D18Mt/SEBSMA コンポジット (添加量 10wt%)、及び SEBSMA の機械的物性を Table 7-1 にまとめた。表からわかるように、クレー/SEBSMA の硬さ (H_S) の変化は大きく (9 ポイント増加)、有機化率 70%で極大となる。これと同様に、クレー/SEBSMA の初期モジュラスは有機化率が 0 から 70%に増加すると著しく向上している。例えば、Mt/SEBSMA の M_{300} は 5.75MPa であり、SEBSMA の値 (4.93MPa) よりもわずかに高いのみであるが、有機化率が 70%になると、SEBSMA の 2.6 倍 (12.80MPa) にまで増加する。しかしながら、有機化率が 70%を越えると、クレー/SEBSMA の初期モジュラスは減少し、D18Mt(100)系では 10.73MPa となる。また、有機化率が増加するにつれて、クレー/SEBSMA の破断物性は低下し、有機化率 70%で最小となり、100%でやや回復する。D18Mt(70)系の T_B , E_B は、それぞれ、16.6MPa, 445%であり、SEBSMA (26.5MPa, 553%) や Mt/SEBSMA (21.9MPa, 520%) に比べて、著しく低い。さらに、クレー/SEBSMA の T_R は、有機化率が 0~70%の範囲で著しく増加するが、有機化率が 70%より増加すると減少している。Mt/SEBSMA の T_R は 53.6MPa であるのに対して、D18Mt(70)/SEBSMA の T_R は 97.4MPa であり、SEBSMA の値 (47.9MPa) より 2.0 倍程大きい。これらの挙動は D18Mt 表面上に存在する活性点に起因す

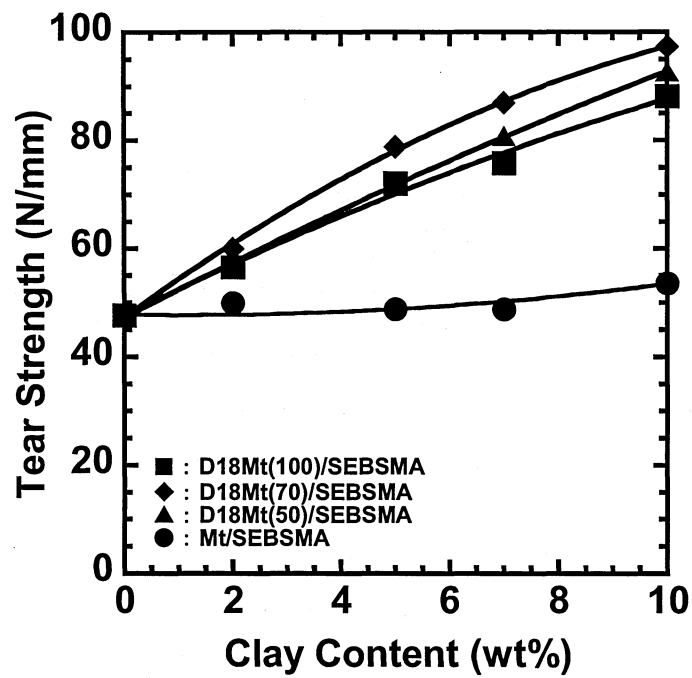


Figure 7-7. Effect of clay content on the tear strength of D18Mt/SEBSMA.

Table 7-1. Mechanical properties of 10wt% D18Mt/SEBSMA

Clay/SEBSMA	Hardness (Shore A)	Tensile modulus at 100% elongation (MPa)	Tensile modulus at 300% elongation (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (kN/m)
SEBSMA	81	2.60	4.93	26.5	553	47.9
Mt/SEBSMA	82	3.14	5.75	21.9	520	53.6
D18Mt(50)/SEBSMA	88	7.32	11.15	19.3	505	92.7
D18Mt(70)/SEBSMA	90	9.83	12.80	16.6	445	97.4
D18Mt(100)/SEBSMA	88	7.71	10.73	16.7	463	88.2

ると考えられる。この活性点は上述のごとく SEBSMA と結合することが可能であり、有機化率の増加によって、分散性が向上するために増加するが、過度の有機化により遮蔽されて減少し、結果として、有機化率 70%で、これらの物性は極値をとると考えられる。これらの結果より、SEBS の無水マレイン酸変性は、その機械的物性に大きく影響することがわかり、特に、D18Mt(70)を用いた SEBSMA ナノコンポジットは、SEBSMA に比較して、初期モジュラスが 2.6 倍に、引裂強さが 2.0 倍に向上し、さらに、硬さが 9 ポイント増加しており、SEBS 系よりも優れた補強効果を示した。

7.4. まとめ

有機化率の異なる D18Mt と SEBSMA を熔融混練することにより、ナノコンポジットを調製した。D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットの構造、及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸変性の効果を、D18Mt/SEBS ナノコンポジットとの比較から検討した結果、次のことが明らかになった。

SEBSMA マトリックス中のクレーの分散性は、クレーの有機化率の増加にともない改善された。SEBS 系では有機化率 100%においてのみマトリックス中の凝集塊は消失したが、SEBSMA 系では有機化率 70%でも凝集塊は完全に消失した。得られた D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットはいずれも層剥離型となり、SEBS 系の層間挿入型とは異なった。D18Mt は、SEBS 系では PS ドメインにのみ影響を与えたが、SEBSMA 系では PS ドメインと PEB マトリックスの双方に影響を与えて、SEBSMA マトリックスは相混合状態になった。このとき、PS ドメインの T_g は有機化率が増加するほど低下したが、PEB マトリックスの T_g は有機化率 70%まで増加した後 100%で減少した。また、D18Mt/SEBSMA の H_s 、初期モジュラス、 T_R は、SEBSMA や Mt/SEBSMA よりもさらに向上し、有機化率 70%で最大となった。これらの挙動は、SEBS 系と類似するが、その補強効果は SEBSMA 系の方が優れていた。D18Mt/SEBSMA の破断物性は、Mt/SEBSMA よりも低下し、SEBS 系とは全く異なり、無水マレイン酸変性は T_B 、 E_B を大幅に減少させた。その効果は、有機化率の増加にともない増大し、有機化率 70%で最大となった。このように SEBS の無水マレイン酸による変性は、SEBSMA マトリックス中でのクレーの分散性を著しく向上させ、クレー/SEBSMA の破断物性を減少させるものの、 H_s 、初期モジュラス、 T_R を SEBS 系と比較して飛躍的に改善し、無水マレイン酸変性は、クレー/SEBSMA の構造、及び物性に大きな影響を及ぼす重要な因子であることがわかった。

ナノコンポジットの構造、及び物性に対する SEBSMA の作用機構を以下のように考え、Figure 7-8 にその概念図を示した。D18Mt のシリケート層表面にはカルボキシル基などと結合可能な活性点が存在し、SEBSMA の PEB セグメントにグラフトしたマレイン酸残基に由来するカルボキシル基と強く結合すると考えられる。クレーの有機化は、SEBS 系と同様に、マトリックス中でのクレーの分散性を向上させるが、SEBSMA 系では、クレーマトリックス間の強い結合によって、分散性をさらに向上させ、有機化率 70%でも凝集塊は完全に消失し、層剥離型ナノコンポジットになる。クレーを修飾した D18 鎖は SEBSMA の PS セグメントに作用して、PS ドメインの可塑剤として働き、また、クレー層表面にある活性点は SEBSMA の PEB セグメントにあるカルボキシル基と強く結合し、PEB マトリックスの分子運動性を制限するため、D18Mt は SEBSMA の PS ドメインと PEB マトリックスの双方に影響を及ぼすが、これらの影響は、SEBS 系より著しく、SEBSMA 系では相混合状態になる。このとき、クレーの有機化率の増加は分散性を向上させて、クレーマトリックス間の界面を増加させるため、PS ドメインの T_g を低下させ、クレーの層表面にある活性点を増加させるため、PEB ドメインの T_g を増大させるが、過度の有機化は活性点を遮蔽し、その T_g を低下させる。また、引張伸張時においては、クレーの有機化率の増加は、分散性の向上によって活性点を増大させ、クレーマトリックス間の強い結合に基づく補強効果を顕著にし、D18Mt/SEBSMA の H_s 、初期モジュラス、 T_R を D18Mt/SEBS よりもさらに向上させ、破断物性を低下させるが、過度の有機化は、活性点を遮蔽し、 H_s 、初期モジュラス、 T_R を低下、破断物性を向上させて、結果、有機化率 70%で極値をとる。このように、D18Mt のシリケート層表面に存在する活性点と SEBSMA の PEB セグメントに生じたカルボキシル基の間の強い結合が D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造、及び物性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

得られたクレー/SEBSMA ナノコンポジットの内、特に、D18Mt(70)/SEBSMA ナノコンポジットは、元の SEBSMA に比較して、破断物性は低下するものの、硬さが 9 ポイント、初期モジュラスが 2.6 倍に、引裂強さが 2.0 倍に向上し、SEBS 系よりも補強効果に優れているといえる。

参考文献

- 1) R.A. Vaia, K.D. Jandt, E.J. Kramer, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 2628 (1996).
- 2) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3359 (1999).

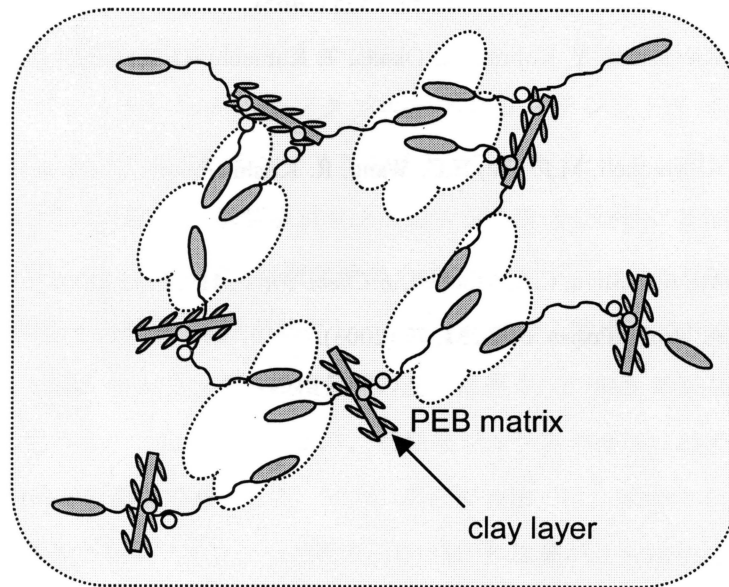
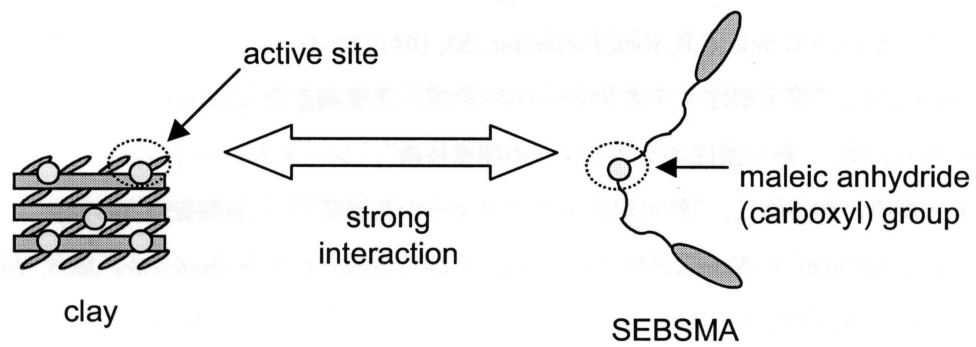


Figure 7-8. Conceptual representation of the interaction between D18Mt and SEBSMA.

- 3) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
- 4) A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
- 5) N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 87 (1998).
- 6) C.H. Jeon, S.H. Ryu, Y.W. Chang, *Polym. Int.*, **52**, 153 (2003).
- 7) N. Hasegawa, H. Okamoto, A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 758 (2004).
- 8) Y.W. Chang, J.Y. Shin, S.H. Ryu, *Polym. Int.*, **53**, 1047 (2004).
- 9) 秋葉光雄, “熱可塑性エラストマーのすべて”, 工業調査会 (2003).
- 10) 浅井治海, “熱可塑性エラストマーの開発技術”, シーエムシー (1999).
- 11) 大柳康, 糴谷信三, “熱可塑性エラストマーの新展開”, 工業調査会 (1993).
- 12) T. Yamaguchi, E. Yamada, *Full text of the International Rubber Conference 2005*, Yokohama, Japan, 24-28 October 2005.
- 13) T. Yamaguchi, E. Yamada, *e-J. Soft Mater.* **2**, 1 (2006).
- 14) 山口知宏, 山田英介, *日本接着学会誌*, **41**, 11 (2005).
- 15) G. W. Brindley, W. F. Moll, *Am. Mineral.*, **50**, 1355 (1965).
- 16) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
- 17) A.S. Silva, C.A. Mitchell, M.F. Tse, H.C. Wang, R. Krishnamoorti, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7166 (2001).
- 18) R. Krishnamoorti, A.S. Silva, C.A. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, **115**, 7175 (2001).
- 19) N. Hasegawa, A. Usuki, *Polym. Bull.*, **51**, 77 (2003).

第Ⅷ章 総括

本論文は、「クレ－／熱可塑性エラストマー系ナノコンポジットの構造と物性に関する研究」と題し、新世紀を担う先端材料として世界レベルで実用化が期待されているナノコンポジット研究の一環として、クレ－によるナノコンポジット化技術を熱可塑性エラストマー（TPE）に適用した。高性能なナノコンポジット材料を開発することを目指して、クレ－／TPE 系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因について検討した結果を取りまとめたものである。

以下に、本研究で得られた知見について総括する。

第Ⅰ章は序論であり、本研究の目的と背景、及び本論文の構成について述べた。本研究の背景として、ナノコンポジット、及び熱可塑性エラストマーについて概説した。ナノコンポジットに関しては、その定義に始まり、クレ－及び有機化クレ－の構造と物性から、クレ－／ポリマー系ナノコンポジットの分類、熱力学、製法、キャラクタリゼーション、物性、実例までを述べ、また、熱可塑性エラストマーに関しては、その定義と特徴を始め、種類と分類、構造と物性、用途について述べた。

第Ⅱ章では、ポリスチレン-*b*-ポリブタジエン-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体（SBS）とステアリルアミン変性モンモリロナイト（C18Mt）とのコンポジットを熔融混練法、及び溶液混合法で調製し、調製法がコンポジットの構造や物性に及ぼす影響について比較検討した結果について述べた。熔融混練法では、コンポジット中に C18Mt の凝集塊（約 30 μ m）と板状微粒子（数百 nm）が共存し、一部に層間挿入型構造が形成されたモルフォロジーであった。SBS マトリックスの相分離の進行は遅く、C18Mt の添加が相分離に及ぼす効果は顕著に現れなかった。これらより、初期モジュラスの増加はわずかであり、引張強さと伸びは C18Mt の添加で減少した。一方、溶液混合法では、球状粒子（約 1 μ m）のみがほぼ均一に分散したモルフォロジーをとり、C18Mt 添加量が 1~3wt% と少ない場合は、アズキャスト試料でも容易に層間挿入型構造を形成したが、添加量が 5~10wt% と多い場合は、熱プレスによって層間挿入型構造の形成が促進された。また、SBS マトリックスの相分離の進行は早いものの、C18Mt の添加により PS ドメインの凝集が阻害された。これらより、初期モジュラスは大きく向上したが、引張強さと伸びは C18Mt の添加で減少傾向にあった。このように、熔融混練法は、簡便な方法であるが、引張物性の改善に有効とはいえず、また、溶液混合法は、引張強さと伸びの改善には効果はないが、初期モジュラスの改

善には効果が認められることを示した。これらの差は、調製法による分散性の差に起因すると推定され、熔融混練法においても SBS 中の C18Mt の分散性を向上できれば、高い物性改善効果が得られることが示唆された。

第III章では、まず、C18Mt をステアリン酸 (SA) でさらに処理し、新たに SA 処理 C18Mt (C18Mt(SA)) を調製した。次いで、この C18Mt(SA)を用いて、SBS とのナノコンポジットを熔融混練法により試みるとともに、C18Mt の SA 処理が C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの構造や機械的物性に及ぼす影響について検討した結果について述べた。C18Mt の SA 処理は SBS とのナノコンポジット化を促進することを確認した。特に、SA 処理量 0.25 (g/g-C18Mt) の C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットには、凝集塊が認められず、厚み数十 nm、長さ数百 nm の板状微粒子のみがほぼ均一に微分散し、一定方向に配向したナノコンポジットを形成することが明らかになった。C18Mt(SA)を用いた SBS コンポジットの硬さ (H_S)、100%モジュラス (M_{100})、300%モジュラス (M_{300})、及び引裂強さ (T_R) は、SBS コントロールや未処理 C18Mt 系コンポジットに比較して値が向上し、添加量とともに増大したが、SA 処理量には最適値が存在し、その SA 処理量はおよそ 0.025~0.125 (g/g-C18Mt) であった。SA 処理量 0.05 (g/g-C18Mt) の C18Mt(SA)/SBS コンポジットは、添加量 10wt% で SBS コントロールと比較して、 H_S は 11 ポイント増加し、 M_{100} 、 M_{300} 、 T_R はそれぞれ 2.4 倍、3.1 倍、2.0 倍増加した。また、C18Mt(SA)/SBS コンポジットの破断時の物性は、未処理 C18Mt を用いたものより大きく向上した。C18Mt に対する SA 処理は引張強さ (T_B)、及び破断時の伸び (E_B) の低下を抑制し、その効果は SA 処理量が多いものほど大きくなった。特に、SA 処理量が 0.125 (g/g-C18Mt) 以上で、C18Mt(SA)添加量 5wt%以下のコンポジットでは、 T_B 、 E_B の低下は認められなかった。このように、C18Mt の SA 処理は、熔融混練法において過酷な混練条件を用いることなく、SBS ナノコンポジットの形成を促進し、さらに機械的物性の改善に有効な手段であることを明らかにした。

第IV章では、第III章においてナノコンポジット形成用フィラーとしての有効性が確認された C18Mt(SA)について、SA 処理量と C18Mt(SA)の構造変化や C18Mt(SA)中の SA の吸着状態変化との関係を検討した結果について述べるとともに、第III章の考察として、SBS マトリックス中での C18Mt(SA)の分散性、及び C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの機械的物性に対する SA の作用機構について言及した。C18Mt(SA)の面間隔は SA 処理量の増加ともない増加し、処理量 0.15 (g/g-C18Mt) 以上で一定値を示し、このとき面間隔は 2.1nm から 3.0nm まで増大した。また、0.10 (g/g-C18Mt) 以上の処理量で、SA の融解ピークが 69°C付

近に出現し、その融解エンタルピー (ΔH_m) 値は処理量の増加とともに増加した。これらのことから、SA による C18Mt の表面処理プロセスを次のように推定することができた。処理に用いた SA は、処理量が 0.15 (g/g-C18Mt) になるまでは、先に C18Mt の層間へ吸着し、続いて C18Mt(SA)の粒子表面へ吸着するが、粒子表面への吸着は 0.10 (g/g-C18Mt) から始まり、C18Mt の層間へ吸着飽和量は、約 0.10~0.15 (g/g-C18Mt) の範囲にある。得られた C18Mt(SA)は、SA 処理量 0.10 (g/g-C18Mt) 未満では、C18Mt の層間へのみ SA を吸着し、充てん量の増加によって層間を拡大した構造であるが、それ以上の処理量では、その層間及び C18Mt(SA)の粒子表面にも SA を吸着した構造となる。さらに、層間に取り込まれた SA の一部は、C18Mt の層間に強く吸着しているが、多くはトルエン洗浄で脱離する程度の相互作用で、C18Mt の層間や C18Mt 粒子表面に物理的に吸着していると考えられた。このように、C18Mt(SA)について、SA 処理量と C18Mt(SA)の構造や C18Mt(SA)中の SA の吸着状態との関係について明らかにした。また、これらの結果に基づいて、SBS マトリックス中の C18Mt(SA)の分散性、及び C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの機械的物性に対する SA の作用機構について、次のように考えた。C18Mt(SA)の分散性の向上には、C18Mt(SA)中の SA が重要な役割を果たしていると推定される。すなわち、C18Mt の層間に強く吸着した SA は、クレー層の表面に存在する活性点を遮蔽し、クレーと SBS マトリックスの間の親和性を向上させる。また、C18Mt の層間や C18Mt(SA)の粒子表面に物理吸着した SA は、熔融混練時には C18Mt(SA)から脱着し、分散剤として効果的に作用するため、微分散が達成される。これによって SBS コンポジットの機械的物性は向上するが、C18Mt(SA)から脱着した SA は C18Mt(SA)微粒子と SBS マトリックスの界面での相互作用を阻害するため、SA 高添加域での 100%引張応力、及び 300%引張応力の低下を引き起こす。また、C18Mt(SA)から脱着した SA は、その滑剤作用により、伸長時における応力集中を緩和するため、微粒子添加による引張強さ、及び破断伸びの低下を抑制する。このようにして、C18Mt をさらに SA で処理した C18Mt(SA)は、SBS のナノコンポジット形成用フィラーとして有効に働くものと推定された。

第V章では、C18Mt(SA)/SBS ナノコンポジットの実用化を目指して、第三章、及び第四章で用いた C18Mt(SA)の水系でのより簡便な調製法を確立するとともに、その調製法が SBS ナノコンポジットの物性に及ぼす影響を評価して有効性を検証した結果について述べた。W 法 (モンモリロナイト (Mt) によるステアリルアミン (C18) のイオン交換と C18Mt による SA の吸着を同時に行う方法)、E 法 (Mt による C18 のイオン交換の直後に C18Mt によ

る SA の吸着を行う方法) で調製した C18-Mt(SA)は, T 法 (第 II 章から第 IV 章までで行ったトルエン中で C18Mt による SA の吸着を行う方法) で調製した C18-Mt(SA)とは二次凝集形態や SA の吸着形態に若干の差異が認められるものの, いずれも SA 含有量は SA 添加量に比例しており, より簡便な W 法, E 法においても, T 法と類似した C18Mt(SA)の調製が可能であることを明らかにした. いずれの調製法の C18-Mt(SA)を用いた SBS コンポジットにおいても, 初期モジュラスは増加し, 破断物性はその低下を抑制できた. このとき, W 法, E 法で調製した C18-Mt(SA)の物性改善効果は, T 法の C18-Mt(SA)よりは小さいものの, B 法 (C18Mt と SA を単純に混合する方法) の C18Mt(SA)よりは優れていた. このように, 水系において一段で調製できる E 法, W 法においても, T 法と同様な効果を持つ C18Mt(SA)の調製が可能であることを明らかにした.

第 VI 章では, 有機化率の異なるジステアрилジメチルアンモニウム変性モンモリロナイト (D18Mt) を合成し, ポリスチレン-*b*-ポリ (エチレン-*co*-ブチレン) -*b*-ポリスチレントリブロック共重合体 (SEBS) とのナノコンポジットを熔融混練法により調製した. ここでは, D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造, 及び機械的物性に及ぼすクレーの有機化率の効果について検討した結果を述べるとともに, D18Mt のナノコンポジットの構造, 及び物性に対する作用機構について論じた. SEBS マトリックス中のクレーの分散性は, クレーの有機化率の増加にともない改善された. 得られた D18Mt/SEBS ナノコンポジットは, いずれも層間挿入型であった. D18Mt は, PS ドメインに影響を与え, その T_g は有機化率が増加するほど低下した. また, D18Mt/SEBS の H_s , 初期モジュラス, T_R は, SEBS や Mt/SEBS よりもさらに向上し, 有機化率 70%で最大となった. D18Mt/SEBS の破断物性は, Mt/SEBS より改善し, クレーの表面修飾は T_B , E_B の低下を抑制した. その効果は, 有機化率の増加にともない向上し, 有機化率 100%では破断時物性の低下が全く認められず, SEBS と同等の値を保持した. このようにクレーの D18 による表面修飾は, SEBS マトリックス中でのクレーの分散性, 及びクレー/SEBS の機械的物性を効果的に改善し, その有機化率は, クレー/SEBS の構造, 及び物性を決定付ける重要な因子であることがわかった. また, ナノコンポジットの構造, 及び物性に対する D18Mt の作用機構を次のように考えた. D18Mt 表面の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメントの間には弱い疎水的な相互作用が存在すると考えられる. クレーの有機化率の増加は, クレー-クレー間の凝集力を減少させると同時に, マトリックスとの親和性を増加させるため, マトリックス中でのクレーの分散性を向上させるが, クレー-マトリックス間の相互作用は弱く, 層間挿入型のナノコンポジットになる. この

とき、クレー表面の D18 鎖は SEBS の PS セグメントに作用し、PS ドメインの可塑剤として働くため、その T_g を低下させる。しかし、引張伸張時においては、クレーマトリックス界面の滑りが応力集中を適度に緩和するため、有機化率 100% の D18Mt/SEBS の破断物性は元の SEBS の値を維持する。また、有機化率の増加は、分散性を向上させ、クレーマトリックス間の補強効果を顕著にし、D18Mt/SEBS の H_S 、初期モジュラス、 T_R を向上させるが、過度の有機化は、クレーマトリックス間での滑りを生じやすくし、これらを低下させ、有機化率の最適値は 70% となる。このように、D18Mt 表面の D18 アルキル鎖と SEBS の PS セグメントの間の疎水的な相互作用が D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造、及び物性に大きな影響を及ぼしていると推定された。得られた D18Mt/SEBS ナノコンポジットの内、特に、D18Mt(100)/SEBS ナノコンポジットは、SEBS に比較して、破断物性の低下もなく、改善された H_S 、初期モジュラス、及び T_R を示し、実用材料としても優れていることが明らかになった。

第 VII 章では、無水マレイン酸変性 SEBS (SEBSMA) とのナノコンポジットを、第 VI 章と同じ D18Mt を用いて溶融混練法により調製した。ここでは、D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットの構造、及び機械的物性に及ぼす無水マレイン酸変性の効果を、第 VI 章の D18Mt/SEBS ナノコンポジットとの比較から検討した結果を述べるとともに、前章までに得られた結論を踏まえ、SEBSMA のナノコンポジットの構造、及び物性に対する作用機構について論じた。SEBSMA マトリックス中のクレーの分散性は、クレーの有機化率の増加にともない改善された。SEBS 系では有機化率 100% においてのみマトリックス中の凝集塊は消失したが、SEBSMA 系では有機化率 70% でも凝集塊は完全に消失した。得られた D18Mt/SEBSMA ナノコンポジットはいずれも層剥離型となり、SEBS 系の層間挿入型とは異なった。D18Mt は、SEBS 系では PS ドメインにのみ影響を与えたが、SEBSMA 系では PS ドメインと PEB マトリックスの双方に影響を与えて、SEBSMA マトリックスは相混合状態になった。このとき、PS ドメインの T_g は有機化率が増加するほど低下したが、PEB マトリックスの T_g は有機化率 70% まで増加した後 100% で減少した。また、D18Mt/SEBSMA の H_S 、初期モジュラス、 T_R は、SEBSMA や Mt/SEBSMA よりもさらに向上し、有機化率 70% で最大となった。これらの挙動は、SEBS 系と類似するが、その補強効果は SEBSMA 系の方が優れていた。D18Mt/SEBSMA の破断物性は、Mt/SEBSMA よりも低下し、SEBS 系とは全く異なり、無水マレイン酸変性は T_B 、 E_B を大幅に減少させた。その効果は、有機化率の増加にともない増大し、有機化率 70% で最大となった。このように SEBS の無水マレイン酸による変性は、

SEBSMA マトリックス中でのクレーの分散性を著しく向上させ、クレー/SEBSMA の破断物性を減少させるものの、 H_S 、初期モジュラス、 T_R を SEBS 系と比較して飛躍的に改善し、無水マレイン酸変性は、クレー/SEBSMA の構造、及び物性に大きな影響を及ぼす重要な因子であることがわかった。また、ナノコンポジットの構造、及び物性に対する SEBSMA の作用機構を次のように考えた。D18Mt のシリケート層表面にはカルボキシル基などと結合可能な活性点が存在し、SEBSMA の PEB セグメントにグラフトしたマレイン酸残基に由来するカルボキシル基と強く結合すると考えられる。クレーの有機化は、SEBS 系と同様に、マトリックス中でのクレーの分散性を向上させるが、SEBSMA 系では、クレーマトリックス間の強い結合によって、分散性をさらに向上させ、有機化率 70%でも凝集塊は完全に消失し、層剥離型ナノコンポジットになる。クレーを修飾した D18 鎖は SEBSMA の PS セグメントに作用して、PS ドメインの可塑剤として働き、クレー層表面にある活性点は SEBSMA の PEB セグメントにあるカルボキシル基と強く結合し、PEB マトリックスの分子運動性を制限するため、D18Mt は SEBSMA の PS ドメインと PEB マトリックスの双方に影響を及ぼすが、これらの影響は、SEBS 系より著しく、SEBSMA 系では相混合状態になる。このとき、クレーの有機化率の増加は分散性を向上させて、クレーマトリックス間の界面を増加させるため、PS ドメインの T_g を低下させ、クレーの層表面にある活性点を増加させるため、PEB ドメインの T_g を増大させるが、過度の有機化は活性点を遮蔽し、その T_g を低下させる。また、引張伸張時においては、クレーの有機化率の増加は、分散性の向上によって活性点を増大させ、クレーマトリックス間の強い結合に基づく補強効果を顕著にし、D18Mt/SEBSMA の H_S 、初期モジュラス、 T_R を D18Mt/SEBS よりもさらに向上させ、破断物性を低下させるが、過度の有機化は、活性点を遮蔽し、 H_S 、初期モジュラス、 T_R を低下、破断物性を向上させて、結果、有機化率 70%で極値をとる。このように、D18Mt のシリケート層表面に存在する活性点と SEBSMA の PEB セグメントに生じたカルボキシル基の間の強い結合が D18Mt/SEBS ナノコンポジットの構造、及び物性に大きな影響を及ぼしていると推定された。得られたクレー/SEBSMA ナノコンポジットの内、特に、D18Mt(70)/SEBSMA ナノコンポジットは、元の SEBSMA に比較して、破断物性は低下するものの、硬さが 9 ポイント、初期モジュラスが 2.6 倍に、引裂強さが 2.0 倍に向上し、SEBS 系よりも補強効果に優れていることが明らかになった。

以上のように、本章（第八章）では、クレー/TPE 系ナノコンポジットの構造と物性に影響を及ぼす諸要因についての検討結果を要約した。本研究によって、高性能を発現する

ための諸要因を明らかにし、さらに、物性の発現機構を提示したことは、学術的にも意義があり、また、その結果として、当初の目標の一つであった機械的物性に優れたクレー/TPE 系ナノコンポジットを得るに至ったことは、工業的にも意義が大きいといえる。しかしながら、もう一つの目標である熱的物性に優れたクレー/TPE 系ナノコンポジットは未だ得られておらず、将来、解決しなければならない大きな課題であるといえよう。この問題の解決にあたっては、本研究で得られた研究成果が大いに役立つものと確信している。例えば、第VI章の結果から、クレー表面の D18 鎖は PS ドメインの可塑剤として働き、その T_g を低下させると考えられたが、これは D18 鎖の融点 (T_m) (あるいは、 T_g) が PS ドメインの T_g よりも低いのが一つの要因であると推測される。それでは、本研究で使用した D18 塩に替えて、より T_m の高い有機化処理剤を用いれば、PS ドメインの T_g を向上させることができるのではないだろうか。また、第VII章の結果から、PEB セグメントにあるカルボキシル基はクレー層表面にある活性点と強く結合して、PEB マトリックスの分子運動性を制限し、結果として、SEBSMA マトリックスの相分離を阻害して相混合状態となり、PS ドメイン T_g を大きく低下させると考えられた。それでは、PS セグメントにカルボキシル基などの極性基を導入すれば、PS ドメインの分子運動性を制限して、その T_g を向上させることが可能ではないだろうか。いずれについても、今後、検討していきたいと考えている。さらに、これら機械的・熱的物性の高性能化にとどまらず、新しい機能を付与したクレー/TPE 系ナノコンポジットの開発も、また、今後の課題の一つである。例えば、本研究で使用した Mt に替えて、難燃効果が期待できるハイドロタルサイト類などの無機層状化合物をナノフィラーとして用いることにより、優れた機械的物性を維持したまま、さらに、難燃性を付与したナノコンポジットができないであろうか。もし、これが可能であるならば、より付加価値の高い素材となり、その工業的な利用は一気に加速するであろう。

近年、ポリマーの高性能化という観点で、クレー/ポリマー系ナノコンポジットが盛んに研究されている。近い将来、これらの研究の中から、実用レベルのナノコンポジットが数多く創製されると考えている。クレーによるポリマーのナノコンポジット化技術が、今後、一般的な複合化手法として、構造材料から機能材料まで幅広く展開していくことを期待している。

最後に、本論文がクレー/TPE 系ナノコンポジット分野での今後の研究、開発の進展への一助になれば幸いである。

謝辞

本研究の計画，遂行，並びに本論文の執筆にあたり，指導教授として，終始ご指導，ご教示，並びにご激励を賜りました愛知工業大学 工学部 応用化学科 山田英介教授に心より御礼申し上げます。また，本論文に関して，ご精査，並びにご指導を賜りました愛知工業大学 副学長 稲垣慎二教授，愛知工業大学 工学部 応用化学科 尾之内千夫教授，並びに長崎大学大学院 生産科学研究科 物質科学専攻 古川睦久教授に厚く御礼申し上げます。さらに，本研究（第IV章）に関して，ご助言を賜りました岡山県工業技術センター 材料技術部 有機材料研究室 室長 永田員也博士，並びに同研究室の皆様に深く御礼申し上げます。そして，実験に惜しみない協力を頂きました愛知工業大学 学生の皆様，並びに愛知県産業技術研究所 職員の皆様に深く感謝します。

本研究の一部（第V章）は，独立行政法人科学技術振興機構（JST）研究成果活用プラザ 東海の平成17年度プラザ育成研究調査（FS 研究調査）「新規ナノコンポジット用フィラーの創製と熱可塑性エラストマーへの応用研究」（研究推進者：愛知工業大学 工学部 応用化学科 山田英介教授）のもとで行われました。

公表論文リスト

- (1) “有機化クレー／熱可塑性エラストマーコンポジットの構造と物性に関する研究（第1報）有機化クレー分散SBSの物性に及ぼすブレンド法の影響”，
山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **76**, 399 (2003).
- (2) “有機化クレー／熱可塑性エラストマーコンポジットの構造と物性に関する研究（第2報）ステアリン酸処理有機化クレーを用いたSBSコンポジットの調製と機械的物性”，
山口知宏, 山田英介, *日ゴム協誌*, **77**, 238 (2004).
- (3) “有機化クレーのステアリン酸処理効果”，
山口知宏, 山田英介, *日本接着学会誌*, **41**, 11 (2005).
- (4) “Preparation and mechanical properties of clay/polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-polystyrene triblock copolymer (SBS) intercalated nanocomposites using organoclay containing stearic acid”，
Tomohiro Yamaguchi, Eisuke Yamada, *Polym. Int.* **55**, 662 (2006).
- (5) “Preparation and Properties of Clay/SEBS Intercalated Composites”，
Tomohiro Yamaguchi, Eisuke Yamada, *e-J. Soft Mater.* **2**, 1 (2006).
- (6) “Preparation and Properties of Organoclay/SEBS Nanocomposites”，
Tomohiro Yamaguchi, Eisuke Yamada, *Full text of the International Rubber Conference 2005*,
Yokohama, Japan, 24-28 October 2005.