

高アスペクト比ナノフィラーが ポリアミド6複合材料の構造と物性に与える影響 および新規機能開拓

守谷（森棟）せいら，澁谷龍星*

Effects of High-Aspect-Ratio Nanofillers on the Structure, Properties, and Functional Development of Polyamide 6 Composites

Seira Morimune-Moriya, Ryusei Shibuya*

In this study, PA6 nanocomposites filled with graphene oxide (GO) or organically modified clay were prepared using in-situ polymerization. GO was well-dispersed and aligned in the in-plane direction, whereas the clay formed aggregates. The incorporation of various nanofillers significantly enhanced the mechanical and thermal properties of the composites. Notably, the nanocomposites filled with GO exhibited the greatest improvement. In addition to dispersion, interfacial interactions between PA6 and the fillers were suggested to have a substantial impact. Furthermore, the intrinsic properties of the fillers themselves were also found to play a significant role.

Keywords : Polyamide 6, Clay, Graphene oxide, Structure, Properties

1. はじめに

近年、急速に進行する地球温暖化に対し、世界中で温室効果ガス削減に関する様々な取り組みが行われている。なかでも、自動車産業や航空宇宙産業などの多様な産業分野における内部材料の軽量化は、温室効果ガス排出量の削減に大きく寄与することから急務となっている。そこで、従来用いられてきた金属やセラミックスなどに替わる材料として高分子材料が注目されてきた。従来材料に比べて高分子材料は、軽量で加工しやすいといった特徴を有している。一方で、耐熱性や強度の低さなどからその代替としての用途展開は制限されている。そこで、高分子と異種材料を複合化することで、各種材料の短所を補いつつ長所を活かした高分子複合材料という形で高機能化・高性能化が図られてきた。

近年、高分子複合材料のなかでも、とくにナノメートルオーダーのフィラーを分散させた高分子ナノ複合材料が注目されている。高分子ナノ複合材料は、有機・無機分子が分子レベルで複合化されることから、飛躍的に物性が向上することや新しい特性が発現することがこれまでの研究で明らかにされてき

た. [1,2] マクロやミクロなフィラーを充てんした従来の高分子複合材料では、フィラー充てん量が数十パーセントと比較的多く、軽量性や柔軟性などの高分子材料特有の性質を維持することが困難であった。これに対し、フィラーサイズが小さい高分子ナノ複合材料では、フィラーの比表面積が大きいいため、極少量の充てんでも物性の向上が期待できる。

高分子ナノ複合材料において、フィラーのアスペクト比は、補強性に関わる重要な要素の一つである。これまで高アスペクト比を有するフィラーは大きな補強性を示すことが報告されている。世界で初めて実用化された高分子ナノ複合材料も、高アスペクト比を有するクレイ (clay) をフィラーとして用いたものであった。[3] Clay とは、粘土鉱物の主成分であり、一般には、モンモリロナイトを代表とする層状のスメクタイト系アルミニウムシリケートクレイが多く用いられている。世界で初めて成功した高分子系ナノ複合材料は、ポリアミド 6 (PA6) 中に、clay のシリケート層を十分に剥離した状態で均一に分散させたものである。それ以前に開発された層状 clay を分散した PA6 複合材料と比較して、少量の充てん量で飛躍的に力学物性、耐熱性およびバリア性などの諸物性が向上したことが報告されている。[4] 現在も、カーボンナノチューブやナノファイバーなどの高アスペクト比を有する様々なナノフィラーについて、その特性を活かしたナノ複合材料の研究開発が数多く行われている。

2004 年に A. K. Geim ら[5]に発見されたグラフェンは、高アスペクト比を有する板状のナノカーボンであり、高分子ナノ複合材料のフィラーとして近年盛んに研究されている。[6]グラフェンは大きな比表面積をもつことや高弾性率、高強度および優れた熱伝導性、導電性などの特性を有することから、透明導電膜、太陽電池、バイオセンサなどへの実用化も期待されている。これまでに機械的剥離法や化学気相成長法 (CVD) など、様々なグラフェンの製造方法が確立されてきた。中でも、W. S. Hummers ら[7]によって開発された Hummers 法を基にした手法は、グラファイトを原料として、汎用溶媒を用いることから、従来の合成法に比べ安価で、効率的にグラフェンを合成することができる。Hummers 法で生成する酸化グラフェン (GO) は、表面にカルボキシ基、ヒドロキシ基やエポキシ基などの含酸素官能基を豊富に有しているため極性が高く、水などの極性溶媒中にてナノ次元で分散する。さらに、含酸素官能基を有するため化学修飾が容易であり、GO に様々な特性を付与することが可能である。

従来、高分子複合材料の製造法として溶液混合法や溶融混練法など、高分子溶液または高分子融体中にフィラーを機械的に分散させる方法が用いられてきた。しかし、ナノ粒子を用いる場合、粒子間距離が小さいことや、van der Waals 力、特にナノカーボンでは π - π 相互作用などにより凝集しやすいという問題があった。そこで、高分子中での充てん材の分散性を向上させるために、フィラー存在下で高分子合成を行う *in-situ* 重合法がしばしば用いられている。*In-situ* 重合法では、予めフィラーが高分散した状態で重合が進行するため、従来法と比較して、フィラーが均一に分散した複合材料を作製することができる。さらに、フィラー表面に官能基が存在する場合、重合反応系にフィラーが直接関与するため、その官能基が活性化され、界面で共有結合を形成し、強い界面相互作用の発現が期待できる。本研究では、*in-situ* 重合法を用いて、エンジニアリングプラスチックとして広く用いられているポリアミド 6 (PA6) に GO あるいは clay 充てんナノ複合材料を作製し、構造および物性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1. 試料作製方法

2.1.1 使用試薬

PA6 の原料には、 ϵ -カプロラクタム (富士フィルム和光純薬工業株式会社、特級) および 6-アミノヘキサ酸 (富士フィルム和光純薬工業株式会社、一級) を使用した。フィラーには GO (株式会社仁科マテリアル、Rap eGO(TQ-11)-10) および clay (クニミネ工業株式会社、クニビス-110) を用いた。

2.1.2 PA6 ナノ複合材料の作製

セパラブルフラスコに ϵ -カプロラクタム 40 g, 6-アミノヘキサン酸 10 g および各充てん量の GO または clay を加え, 80 °C で 30 分, 100 °C で 30 分加熱攪拌し, 熔融させた. その後, 130 °C で 30 分, 180 °C で 30 分, 230 °C で 3 時間加熱攪拌し重合させた. 得られた生成物を熱水中で十分に洗浄した後, 40 °C の恒温乾燥機で 24 時間, 真空乾燥機で十分乾燥させた. 手動油圧加熱プレス機 (IMC-180C 型)を用いて 270 °C に得られた複合体のメルトプレスを行い, 厚み約 200 μm の PA6 ナノ複合材料を得た. なお, 充てん率は PA6 に対して, 0.1, 0.3, 0.5 wt%とした.

2.1.3 測定

試料断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社, JSM-IT700HR)を用いて, 加速電圧 15 kV にて観察した. スパッタコータ (株式会社日立製作所, E-1030)を用いて白金を蒸着した. UV-vis スペクトルを紫外可視赤外分光光度計 (日本分光株式会社, V-550)を用いて作製したフィルムの透明性を測定した. 測定範囲 200 nm ~ 900 nm, バンド幅 2.0 nm, 走査速度 400 nm/min とした. X 線回折装置 (株式会社リガク, MiniFlex600-C)により, X 線 ($\text{CuK}\alpha$ 線; $\lambda=1.5418\text{\AA}$, 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA)照射を行い, プロファイルを得た. 走査速度 3 °/min, ステップサンプリング 0.01 °, 走査範囲 $2\theta = 3^{\circ} \sim 60^{\circ}$ とした. 力学物性は, 引張試験機 (株式会社島津製作所, AGS-X)を用いて測定した. 測定試料は 40 mm $\times$ 5 mm に切り出し, チャック間距離 20 mm, クロスヘッドスピード 2 mm/min で測定した. 差動型示差熱天秤 (株式会社リガク製, Thermo plus EVO2 TG8121)を用いて, 窒素ガス (流量 300 mL/min)雰囲気下で熱重量測定を行った. 昇温速度 10 °C/min で 500 °C まで昇温した. 5%重量減少温度を $T_{5\%}$, 10%重量減少温度を $T_{10\%}$ とした. 示差走査熱量計 (株式会社リガク, Thermo plus EVO2 DSC8231)を用いて, 窒素ガス (流量 300 mL/min)雰囲気下で示差走査熱量 (DSC)測定を行った. 30 °C ~ 300 °C の温度範囲で昇温速度 10 °C/min, 降温速度 10 °C/min で測定した.

3. 結果および考察

3.1. 構造

図 1 には, PA6, PA6/GO ナノ複合材料および PA6/clay ナノ複合材料の断面の SEM 画像を示した. PA6 はなめらかな断面であった一方, ナノ複合材料は充てん材の存在を示す凹凸が多く見られた. GO は材料全体に分散し, 面内方向に配列している様子も観察した. 試料成形にてメルトプレスを行い, 面外方向から応力を加えたことにより, 全体に均一分散していた GO 全体にも応力が加わり, 配列が促されたと考えられる. 一方, clay は顕著な凝集体が見られた. 局所的に存在し, かつ凝集体を形成したことから, clay においては配列が観察されなかった.

図 2 には, PA6, (A) PA6/GO ナノ複合材料および(B) PA6/clay ナノ複合材料の X 線回折プロファイルおよび結晶化度を示した. 結晶化度は, 各種ナノフィラー充てんにより, 増加した. ナノフィラーは結晶核材としてはたらくことはこれまでに多く報告されている. また, より高分散したナノフィラーはより大きな核材効果をもたらすことから, PA6/clay ナノ複合材料と比較して, PA6/GO ナノ複合材料は高い結晶化度を示した.

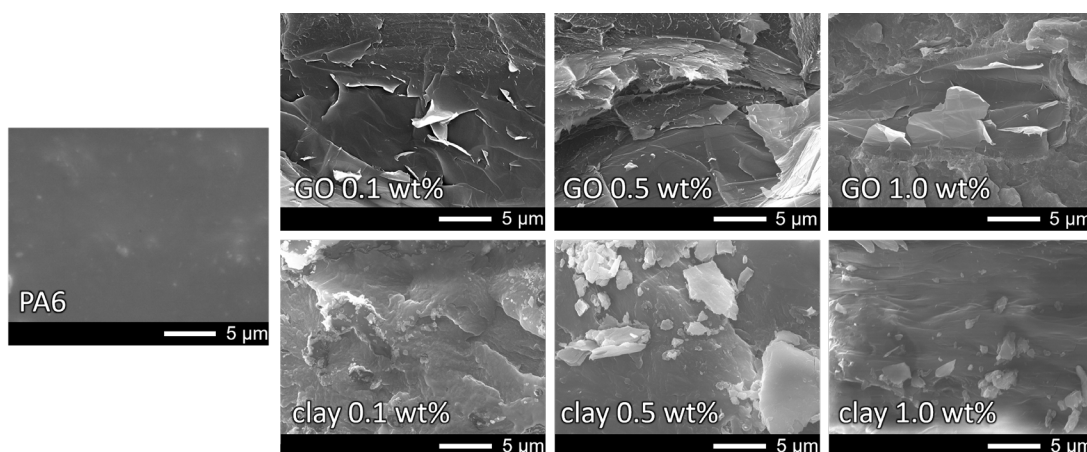


Figure 1. SEM images of PA6, PA6/GO nanocomposites and PA6/clay nanocomposites.

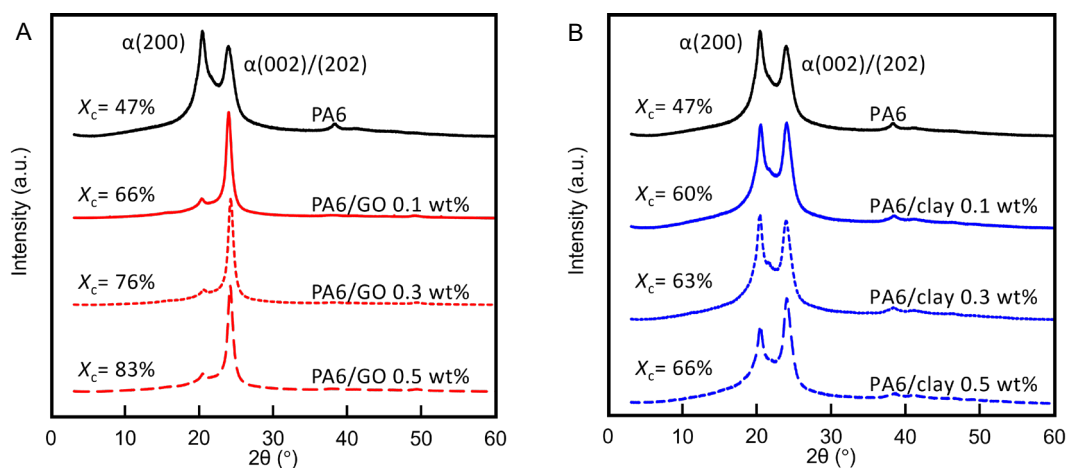


Figure 2. X-ray diffraction profiles of PA6, (A) PA6/GO nanocomposites and (B) PA6/clay nanocomposites.

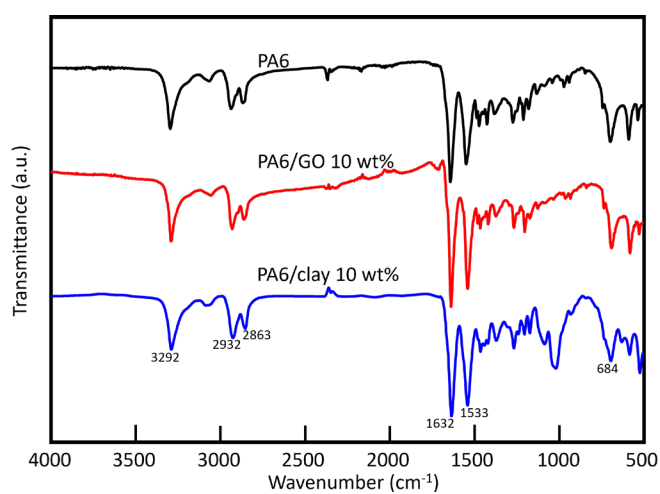


Figure 3. FTIR spectra of PA6, PA6/GO nanocomposites and PA6/clay nanocomposites.

プロファイルに関して、 $2\theta=20.5^\circ, 24^\circ$ にそれぞれ(200), (002)/(202)に対応する鋭いピークが見られた。PA6/GO ナノ複合材料では、GO 充てん量の増加に伴って、(200)に対する (002)/(202)の強度比が大きく増加したことから、GO 充てんにより、PA6 の結晶構造が大きく変化したことが示唆された[8]。これまでに、小林ら[9] は、高配列したグラファイト基盤を用いることで、PA6 のメチレンさがエピタキシャル配向することを配向することを報告した。これは、グラファイトと PA6 の結晶面間隔のマッチングによるものである。本研究において、 $\alpha_1(200)$ が $2\theta = 20.5^\circ$ に検出したことから、PA6 α 晶の d-spacing は 0.433 nm であった。これは、GO の(100)のは d-spacing ($2\theta = 42.9^\circ$, 0.211 nm) の約 2 倍であり、マッチングしているといえる。すなわち、並行に配列した GO により、PA6 のエピタキシャルな配向が促進されたといえる。また、PA6 では $2\theta = 21.5^\circ$ に PA6 γ 晶に由来するピークが現れたものの、PA6/GO ナノ複合材料では現れなかった。[10] GO が γ 晶より安定な結晶構造である α 晶への成長を誘起したと推測される。

PA6/clay ナノ複合材料においても、clay 充てんにより、(200)に対する (002)/(202)の強度比が増加した。ただし、PA6/GO ナノ複合材料と比較すると、その増加率は低い。Clay の主成分である Montmorillonite 由来の回折ピークが $2\theta=20^\circ$ 付近と一致していることから、clay においても d-spacing のマッチングによるエピタキシャル成長が生じていると考えられる。しかし、図 1 の SEM 像から明らかなように、clay は比較的大きな凝集体を形成していることから、面内における配列もわずかであったため、配向の効果も小さかったといえる。また、 γ 晶由来のピークも十分に残存していることから、GO と比較して、clay による PA6 結晶構造への影響は低いことが明らかとなった。

図 3 には、PA6, PA6/GO ナノ複合材料および PA6/clay ナノ複合材料の FTIR スペクトルを示した。フィルム充てんによる化学構造への効果を明らかにするため、充てん量は過剰量である 10 wt%とした。3292 cm^{-1} には N-H 伸縮振動による吸収が見られた。CH₂ 非対称伸縮振動および CH₂ 対称伸縮振動に由来する吸収がそれぞれ 2932 cm^{-1} , 2863 cm^{-1} に現れた。1459 cm^{-1} ~1415 cm^{-1} および 1362 cm^{-1} の吸収は、CH₂ はさみ振動および CH₂ 縦ゆれ振動に帰属される。[11] PA6 内のアミド結合由来の吸収は、1632 cm^{-1} (C=O 伸縮振動 (Amide I)), 1533 cm^{-1} (N-H 曲げ振動および C-N 伸縮振動 (Amide II)), 1261 cm^{-1} (N-H 伸縮振動, C-H 伸縮振動(Amide III)) および 835 cm^{-1} / 684 cm^{-1} (O=C-N 変形振動 (Amide IV)および N-H 面外変角振動 (Amide V)) に現れた。[12] 作製した試料の原料重量が一定であることから、PA6 の N-H 伸縮振動 (3292 cm^{-1})による吸収の強度を一定であると仮定できる。この吸収を基準として、各吸収強度を比較すると、PA6 と比較して GO 充てん率 10 wt%のナノ複合材料の Amide I および Amide II の強度が大きくなった。ここから、*in-situ* 重合プロセスにて、PA6 のアミノ基と GO のカルボキシ基が活性化され、界面にてアミド結合を形成したと推測される。

PA6/clay ナノ複合材料のスペクトルにおいては、1010 cm^{-1} に新たな吸収が現れた。これは clay 由来の Si-O 伸縮振動に対応している。上記と同様に、アミド結合由来の強度比を比較したところ、amide I および amide II の強度比はわずかに変化した。GO は表面に豊富にカルボキシ基を有しているのに対し、clay は PA6 と結合できる官能基量が少ないこと、さらに、凝集体形成により比表面積が小さくなったことから、PA6/GO ナノ複合材料と比較して、PA6/clay ナノ複合材料内における界面相互作用は弱いと考えられる。

3.2. 物性評価

図 4 (A)には、PA6, PA6/GO ナノ複合材料および PA6/clay ナノ複合材料の応力-ひずみ曲線を示した。初期勾配に対応する弾性率、および最大応力に対応する引張強度は、いずれも clay を充てんしたナノ複合材料と比較して、GO を充てんしたナノ複合材料が高い値を示した。破断ひずみにおいては、PA6/clay ナノ複合材料が大きな値を維持していたのに対し、PA6/GO ナノ複合材料では大きく低下した。

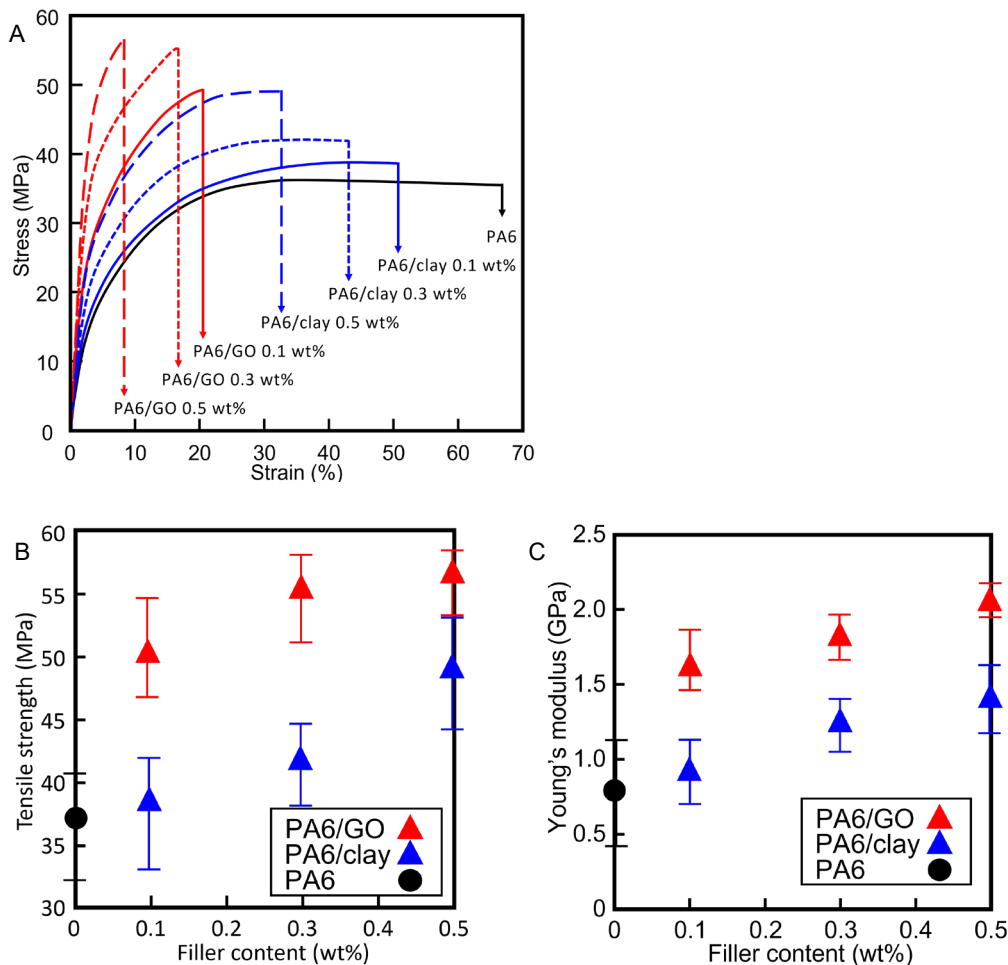


Figure 4. (A) Stress-strain curves, (B) Young's modulus and (C) tensile strength of PA6, PA6/GO nanocomposites and PA6/clay nanocomposites.

図 4 (B)および(C)にはそれぞれ弾性率および引張強度を示した。いずれもナノフィラー充てん率の増加に伴い、値が増加した。PA6と比較して、GO 充てん率わずか 0.1 wt%で弾性率は約 2 倍となった。GO が高分散したと同時に面内方向に配列し、PA6 分子鎖が GO の面方向に配向したことにより、効率的な応力伝達が起こったと考えられる。また、上述の X 線回折プロファイルより、GO 充てんにより PA6 の結晶化度が大きく増加したことから、ナノ複合材料内のマトリックスの弾性率が増加し、GO の補強効果と併せて高い弾性率および引張強度を実現したといえる。

GO を充てんしたナノ複合材料と比較して、clay を充てんしたナノ複合材料の弾性率および引張強度の増加率は小さかった。この結果は、結晶化度の増加率と対応することから、マトリックスの弾性率増加が大きく影響していると考えられる。PA6とGOとの界面ではアミド結合および水素結合により強い界面相互作用がはたらいたことから、応力伝達により GO の応力担持体としての機能を十分に発揮し、優れた補強効果が発現した。一方、PA6/clay 間での相互作用は乏しかったため、スムーズな応力伝達が生じず、clay 由来の補強性が十分に発現しなかったといえる。さらに、GO の弾性率は 200 ~ 250 GPa[13]である一方で、モンモリロナイトの弾性率は乾燥状態で 5 ~ 10 GPa, 含水状態で 1 ~ 5 GPa[14]であるため、フィラー自身の補強能力の違いもナノ複合材料の力学物性として現れたといえる。

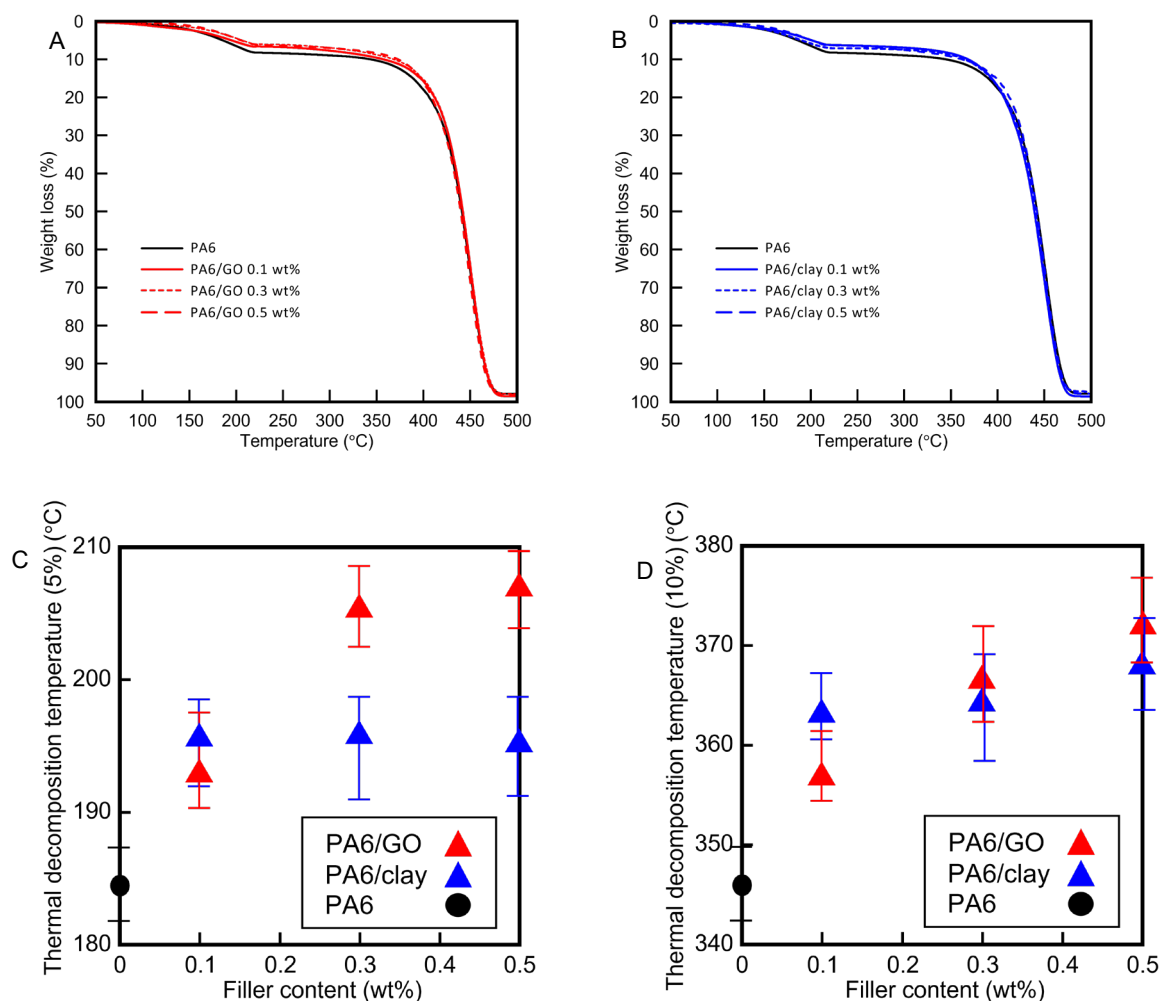


Figure 5. Thermal gravimetric traces of (A) PA6/GO nanocomposites and (B) PA6/clay nanocomposites and thermal decomposition temperatures at (C) 5% weight loss and (D) 10% weight loss of PA6, PA6/GO nanocomposites and PA6/clay nanocomposites.

図 5(A) および(B)には、それぞれ PA6/GO ナノ複合材料および PA6/clay ナノ複合材料の熱重量曲線を示した。いずれも 150~250 °C に第一段階、も 350~450 °C に第二段階の重量減少が見られた。第一段階の重量減少は、主に脱水および低分子量生成物の分解によるものであり、第二段階の重量減少が主に PA6 分子鎖の熱分解を示すものである。[15] 図 5 (C) および(B)には、それぞれ 5%重量減少温度および 10%重量減少温度をプロットした。いずれのナノ複合材料においても、充てん量の増加に伴って 5%重量減少温度および 10%重量減少温度は上昇した。とくに、PA6 と比較して、GO 充てん率 0.5 wt%のナノ複合材料では、5%重量減少温度は 21 °C、10%重量減少温度は 30 °C と著しく上昇した。GO が均一に分散したことで、界面積が増加し、水素結合およびアミド結合による化学的な相互作用が強くなったため、昇温に伴う PA6 分子鎖の運動を大きく抑制したと考えられる。さらに、GO は高熱伝導性を有することから、熱エネルギーの拡散が効率的に生じ、局所的な熱集中による熱分解の発生が減少したと推測される。Clay を充てんしたナノ複合材料では、界面相互作用が不十分であるにも関わらず、GO を充てんしたナノ複合材料と同様の優れた耐熱性を示した。GO は、昇温により、比較的低温域にて表面の含酸素官能基の分解が起こる一方で、その温度域では clay 自身の分解は生じない。したがって、ナノフィラー自身の耐熱

性がナノ複合材料としての優れた耐熱性として発現したといえる。

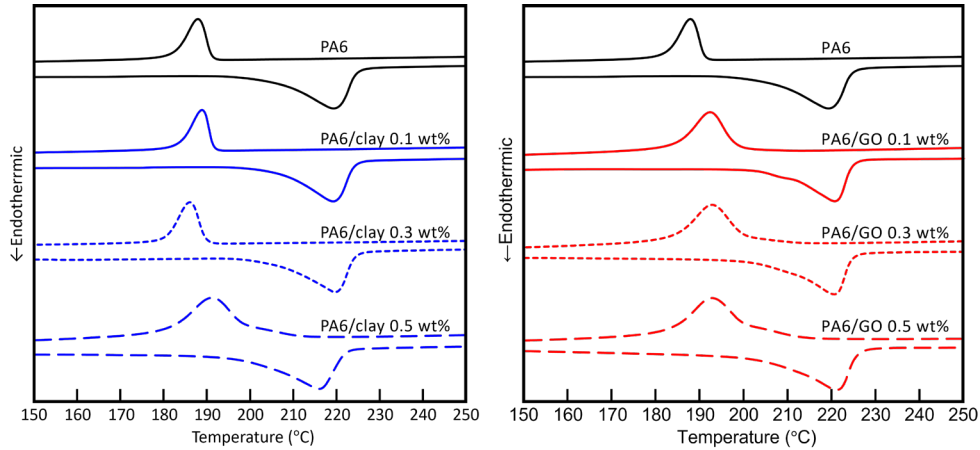


Figure 6. DSC thermograms of (A) PA6/GO nanocomposites and (A) PA6/clay nanocomposites.

図 6 には, (A) PA6/GO ナノ複合材料および(B) PA6/clay ナノ複合材料の DSC サーマグラムを示した. 各種ナノフィラー充てんにより結晶化温度が上昇した. 前述のとおり, 結晶核材としてはたらいことが示唆された. 一方, 融点においては大きな変化は生じなかった. X 線回折プロファイルより, (200), (002)/(202)のピーク強度比や α 晶, γ 晶の存在比などにおいて, 各種フィラー充てんにより変化が見られたことから, PA6 結晶構造に変化があったと予測した. 融点は結晶構造に由来する物性であることから, これに変化がないということは, 理論的には, 結晶構造の変化がないということに対応する. しかしながら, 一般に, DSC 測定により検出される融点は, 純粋な結晶の融解のみならず, 融液の粘度等も大きく影響することが知られている. ナノフィラーを充てんすると, 融液の粘度は上昇し, ナノフィラーが高分散し, かつ強い界面相互作用がはたらいした場合, 粘度はさらに大きく上昇する. 粘度が上昇することにより, 高分子の融解は阻害されるため, 高い融点を示す.[16]したがって, 本測定においては, 結晶核材となって結晶化度を上げるというはたらきと, 融液粘度を上げて結晶化を阻害するという相反する働きが拮抗した状態となり, このような結果になったと考えられる.

4. 結論

本研究では, *in-situ* 重合法を用いて GO または clay を充てんした PA6 ナノ複合材料を作製した. GO は高分散し, かつ面内方向に配列した一方で, clay は凝集体を構成した. 各種ナノフィラー充てんにより弾性率および引張強度が増加した. Clay を充てんしたナノ複合材料と比較して, GO を充てんしたナノ複合材料が特に大きな増加率を示した. PA6/GO 界面にてアミド結合および水素結合が生じた一方で, clay を充てんしたナノ複合材料では十分な界面相互作用が得られなかったことから, 応力伝達に差が生じたと考えられた. 耐熱性においては, PA6/GO ナノ複合材料および PA6/clay ナノ複合材料はいずれも優れた熱分解温度を示した. 効率的に PA6 分子鎖運動が抑制されたことに加え, GO の熱伝導性や clay 自身の耐熱性が影響したことが示唆された. フィラー自身の物性に加え, 界面相互作用の強さや分散性がナノ複合材料における補強性に大きな影響を与えることが示された.

5. 謝辞

本研究は中部大学先端研究センター 2024 年度プロジェクト 1 の援助を受け遂行されたものであり，ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) S. Morimune-Moriya, R. Haga, T. Kato, R. Shibuya, Hydrophobization of nanodiamond for polypropylene nanocomposites, *Diamond Relat. Mater.* 130 (2022) 109441.
- 2) S. Morimune-Moriya, T. Nishino, Strong, tough, transparent and highly heat-resistant acrylic glass based on nanodiamond, *Polymer* 222 (2021) 123661.
- 3) M. Kichise, S. Zhu, A. Usuki, M. Kato, Temperature Influence on Fatigue Fracture of Nylon 6 Clay Hybrid Composite Materials, *J. Soc. Mater.* 60 (2011) 457 - 463.
- 4) A. Okada, A. Usuki, Twenty Years of Polymer - Clay Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 1449–1476.
- 5) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (2004) 666 - 669.
- 6) S. Morimune-Moriya, S. Ito, K. Miura, M. Fuseya, R. Shibuya, Development of Multifunctional Graphene-based Nanocomposites with Synergistic Effects of Chemical and Physical Interactions, *Eur. Polym. J.* 214 (2024) 113147.
- 7) W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- 8) F. T. Johra, J. Lee, W. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution-based platform. *J Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2883–2887
- 9) D. Kobayashi, A. Takahara, Interphase crystal structure of polyamide 6 on carbon materials revealed by grazing incidence X-ray diffraction with synchrotron radiation. *Polymer* 97 (2016) 174–178.
- 10) L. Shang, X. Li, Y. Wang, Application of high-resolution transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy in the characterization of polymer nanotubes. *e-Polym.* 13 (2013) 008.
- 11) J. C. Farias-Aguilar, M. J. Ramírez-Moreno, L. Téllez-Jurado, H. Balmori-Ramírez, Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na as catalyst. *Mater. Lett.* 136 (2014) 388–392
- 12) F. Mindivan, Effect of Crystalline Form (γ) of Polyamide 6 / Graphene Nanoplatelets (PA6/GN) Nanocomposites on Its Structural and Thermal Properties. *Mach., Technol., Mater.* 10 (2016) 56–59.
- 13) A. Méndez-Reséndiz, O. E. Vega-Becerra, S. A. Pérez-García, L. L.-Jiménez, Controlling oxidation degree and crystallinity to achieve high Young's modulus of graphene derivatives. *Diamond and Related Materials*, 151, 111847 (2025).
- 14) P. Cosenza, R. Giot, S. Hedan, Elastic moduli of clay minerals and their aggregates: A review, *Applied Clay Science*, 236, 106878 (2023).
- 15) A. Kurima, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, Spin-Trapping Analysis of the Thermal Degradation Reaction of Polyamide 66. *Polymers* 2022, 14(21), 4748.
- 16) C. Li, M. Xiang, L. Ye, Intercalation structure and highly enhancing tribological performance of monomer casting nylon-6/graphene nano-composites. *Composites, Part A* 95 (2017) 274–285.