

## 学位論文題名

 $\epsilon$ -カプロラクタムの層状無機化合物へのインター  
カレーション反応とナノコンポジットの調製

## 学位論文内容の要旨

粘土鉱物/有機物複合体を利用した工業製品の中に、タルク等無機化合物をプラスチックの改質材料として用いたものがある。これら粘土鉱物を添加することにより、樹脂の特性の向上(補強)と結晶化速度の向上がみられる。この場合、樹脂の機械的特性は向上するが、成形性が悪くなったり、樹脂の比重が高くなるなどの欠点が生じる。その原因として、添加した粒子同士が樹脂中で凝集し、樹脂に対する補強効率が低下することが考えられる。この問題を解決するため、補強材である粘土鉱物をマトリックス樹脂中でナノメートルサイズに分散させた「ナノコンポジット」の研究が、1990年代に入ってから、盛んに行われている。このナノコンポジットは、粘土鉱物のサイズが小さいためマトリックス樹脂との界面の増大による接着性の向上だけでなく、アスペクト比の向上による補強効果の向上が期待できる。しかし、粘土鉱物(ホスト)および有機物(ゲスト)の選定の問題や、反応機構の複雑さのため製品化された例は数少ない。

本論文は、粘土鉱物の代表的な構造である層状化合物の層間を利用した有機物のインターカレーション反応に関する基礎研究と、その成果をマトリックスポリマー中に無機層状化合物を高度に分散させたナノコンポジットの調製へ応用する2つの研究からなる。

まず、有機物に溶液のpHにより陽イオンにも陰イオンにもなりえる $\epsilon$ -カプロラクタム(以下、 $\epsilon$ -CL)をインターカレートとして選び、ホストとしての層状化合物に層が負電荷を帯びている膨潤性合成フッ素雲母と、層が正電荷を帯びているハイドロタルサイトを選び、インターカレーション反応を利用してそれぞれのインターカレーション化合物を合成した。この過程においてインターカレーション反応が原料雲母中に存在する2種類の層構造を持った雲母に由来する2段階のインターカレーション反応が進行していることやその機構を解明した。また、ハイドロタルサイトへのインターカレーション反応は、予めハイドロタルサイト層間中の炭酸イオンを熱処理により放出させた化合物に対して $\epsilon$ -CLをインターカレーションさ

せる必要があることを見出した。

さらに、層間にインターカレーションした  $\epsilon$ -CL は、重合させるとエンジニアリングプラスチックの 1 種であるポリアミド 6 となることから、インターカレーション化合物の層間で  $\epsilon$ -CL が重合し、そのかさ高さのため層構造をへき開させ得るような  $\epsilon$ -CL の重合方法を検討した。その結果、雲母インターカレーション化合物からは、 $\epsilon$ -CL の重合を促進する酸を添加することにより雲母層がポリアミド 6 中にへき開したナノコンポジットを得ることができた。そして、このナノコンポジットの生成機構を考察した。これらの結果から、ナノコンポジットの調製は(1)  $\epsilon$ -CL のプロトン化、(2) 雲母インターカレーション化合物の生成、および(3) 雲母インターカレーション化合物中への  $\epsilon$ -CL のさらなるインターカレーションと重合の 3 段階に分けられることを明らかにした。しかし、ハイドロタルサイトインターカレーション化合物からは、ナノコンポジットが得られなかった。その理由は、ハイドロタルサイト中では、 $\epsilon$ -CL は陰イオンとして存在しており、 $\epsilon$ -CL の重合が生じ得ないためと考えられた。

ポリアミド 6 / 雲母ナノコンポジットを工業的に生産すべく、調製方法を検討した。その結果、すでに述べた酸を添加する方法や、 $\epsilon$ -CL の加水分解反応を高圧で行うことにより、ナノコンポジットを調製する方法を開発した。これにより得られたポリアミド 6 ナノコンポジットは、そのサンプルの透過型電子顕微鏡観察から原料では  $6 \mu\text{m}$  程度の粒子であった雲母が、長さが  $0.05 \mu\text{m}$  程度で非常に薄い鱗片にへき開し、高度に分散していることが確認された。さらに、このポリアミド 6 ナノコンポジットの曲げ弾性率と雲母のナノコンポジット中でのへき開状態を比較検討することにより、これらは密接な関係があることが判明した。つまり、雲母の添加量が同じである場合、ナノコンポジット中での雲母層がより高度にへき開しているほうが曲げ弾性率が向上することがわかった。そして、酸を添加して雲母層をへき開させる場合、雲母層を完全にへき開させるには、雲母層中に存在する  $\text{Na}^+$  イオンと同量以上の酸を添加する必要があることが判明した。この曲げ弾性率の向上にはポリアミドポリマーと雲母界面での接着性とへき開した雲母層のアスペクト比の向上が寄与していると考えられた。

無機層状化合物のインターカレーション反応を研究することにより、有機物の  $\epsilon$ -CL を層間に存在させたインターカレーション化合物の生成、さらにその層間の  $\epsilon$ -CL を重合させることによってナノコンポジットを調製した。そして、その生成機構を明らかにした。つぎにこの研究成果を工業的に応用できるよう検討した結果、いくつかの改良を加え工業生産が可能となった。1997 年現在ユニチカ(株)から、ポリアミド 6 ナノコンポジットとして上市され、1000 トン/年が生産されている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

## $\epsilon$ -カプロラクタムの層状無機化合物へのインター カレーション反応とナノコンポジットの調製

成形性に優れ、軽量である樹脂の特徴を活かし、その機械的特性を向上させるための一方策として、無機化合物をマトリックス樹脂中にナノメートルサイズで分散させたいわゆるナノコンポジットとすることが提案され、多くの研究がなされている。

本論文では、樹脂として広く用いられているポリアミド6樹脂を選び、そのモノマーである $\epsilon$ -カプロラクタム分子を、層状構造を持つ雲母およびハイドロタルサイト層間へインターカレーションさせたドナー型およびアクセプター型インターカレーション化合物の合成、さらに、雲母層間の $\epsilon$ -カプロラクタム分子を重合させることによって、ナノコンポジットの合成に成功している。そのインターカレーション反応ならびにその層間での重合反応に関する基礎的研究を行うとともに、マトリックスポリアミド6樹脂中に雲母を高度に分散させたナノコンポジットを工業的規模で生産するプロセスを確立した。

$\epsilon$ -カプロラクタム（以下、 $\epsilon$ -CL）は、溶液のpHにより陽イオンにも陰イオンにもなり得るため、層が負電荷を帯びている膨潤性合成フッ素雲母にも、層が正電荷を帯びているハイドロタルサイトにも、インターカレーションさせることができることを実験的に証明し、その反応過程および最適反応条件を明らかにした。同一の分子を用いてドナー型およびアクセプター型インターカレーション化合物を作成した研究は他に例を見ない。

層間にインターカレーションした $\epsilon$ -CLの重合を、酸を添加することによって促進させ、主としてそのかさ高さのため雲母粒子が劈開し、雲母がアスペクト比のきわめて高い鱗片状の微細粒子としてポリアミド6中に高度に分散することを明らかにした。層間にインターカレーションした有機分子を重合させる試みはすでいくつか報告されているが、インターカレート重合反応を、マトリックスを劈開させ、鱗片状粒子として高分散化させるために積極的に利用することは初めての試みである。透過型電子顕微鏡観察から、原料段階では6  $\mu$  m程度大きさで厚みのある粒子であった

雲母が、長さが0.05  $\mu$  m程度で非常に薄い鱗片状に劈開し、高度に分散していることが確認された。そして、雲母層を完全に劈開させるためのインターカレーションおよび重合反応の詳細な条件を確定した。これに対して、ハイドロタルサイト層間に陰イオンとして存在している $\epsilon$ -CLは重合が生じ得ず、ナノコンポジットとすることができなかった。

さらに、この雲母粒子を高いアスペクト比を持つ鱗片状粒子として高分散したポリアミド6樹脂（ナノコンポジット）の調製方法を検討し、酸を加えることに換えて、反応を高圧下で行うことによって、全く同様の $\epsilon$ -CLのインターカレーション反応および重合反応を行わせ得ることを見出した。これによって、ナノコンポジットを大量に生産することが可能となり、そのプロセスを工業的な生産工程として確立した。ナノコンポジットの曲げ弾性率は雲母の劈開状態に強く依存しており、より高い曲げ弾性率を得るにはフィラーとしての雲母粒子をより高度に劈開させることが必要であることを明らかにした。著者の開発した雲母を補強材としたナノコンポジットはポリアミド6ナノコンポジットとして上市され、毎年1000トンの規模での生産がされ、工業材料として多くの分野で使用されている。

これを要するに、著者は無機層状化合物である雲母およびハイドロタルサイトへの $\epsilon$ -CLイオンのインターカレーション反応を研究することにより、 $\epsilon$ -CLを層間に存在させたドナー型およびアクセプター型のインターカレーション化合物を合成することに成功し、その詳細な反応条件を確立した。さらに、雲母の層間にインターカレーションした $\epsilon$ -CLを高圧下で重合させることによって鱗片状の雲母微細粒子が高度に分散したナノコンポジット（ポリアミド6ナノコンポジット）を合成することに成功し、その詳細な機構を明らかにするとともに、そのナノコンポジットを工業的に生産する工程を確立した。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。