

研究課題名 環境調和型無機・有機ポリマーハイブリッドの開発に関する研究  
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所  
研究者氏名 今井 祐介

## 1. 研究計画の概要

### 研究の趣旨・目的

自動車、電機・電子機器等に工業用材料として用いられる高分子材料は、必要な熱的・力学的特性を得るため、通常、種々の無機強化材を添加した状態で使用されている。代表的な無機強化材としては、ガラス繊維、無機鉱物等が挙げられる。これらの無機強化材を 30～50wt% 添加することにより、耐熱性、強度、剛性等の物性が向上するが、一方で比重が大きくなって軽量性が損なわれる、リサイクルの過程で大幅な物性低下が起こるためリサイクルが困難、等の問題点も抱えている。そこで、これらの問題点を克服するための技術開発が求められている。

そのための方法論の一つとして、無機ナノ粒子とのナノメートルレベルでの複合化(ハイブリッド化)が注目を集めている。無機材料による高分子材料の強化においては、高分子/無機界面における相互作用が極めて重要な役割を果たす。無機ナノ粒子との複合化は、高分子/無機界面積を飛躍的に増大させ、効率的な物性向上を図ることを目指すものである。しかしながら、一般に高分子材料と無機材料とを均一に混合することは困難であり、無機ナノ粒子を高分子中に機械的に混合するだけでは、無機ナノ粒子は強く凝集してしまうため、効率的な物性向上が図られないことが多い。そこで、高分子/無機ハイブリッドを合成する方法としては、高分子と無機ナノ粒子との界面での相互作用を考慮した、化学的な方法を利用することが必要となる。

そのような手法のうち、厚さ約 1 ナノメートルの二次元性結晶構造を持つ層状珪酸塩への有機物質の挿入反応を利用した高分子/層状珪酸塩ハイブリッドは、1993 年に(株)豊田中央研究所によりナイロン系ハイブリッドの開発が世界で始めて報告され、自動車のエンジンカバー等への実用化にも成功したことから、大きな注目を集め、その後種々の高分子への展開が試みられてきた。中でも、ポリエチレンテレフタレート(PET)系ハイブリッドの開発は、実用的な重要性から世界的にその開発が強く求められており、軽量性を保ったまま、曲げ弾性率 1.5 倍以上の高性能化を達成することが出来れば、十分な市場性を持つと期待されている。しかしながら、ナイロン系と異なり、無機ナノシートによる PET の高性能化には後述するように困難な点が非常に多く、未だ成功した例はない。

本研究では、層状珪酸塩を PET のナノ強化材として数重量%用いることにより、軽量性を保ったまま PET を高性能化し、かつ、ナノ分散化により、リサイクル可能な材料とすることを目指した。

### 研究計画の概要

本研究では、無機ナノ強化材として、厚さ約 1 ナノメートルの二次元性結晶を持つ珪酸塩ナノシートを用い、これを PET 中にナノレベルで均一に分散させることを目指した。珪酸塩ナノシートは、イオニックな性質を持ち、層間に交換性陽イオンを挟んで積層した構造(層状珪酸塩)で存在している。このような珪酸塩ナノシートを PET 中に剥離した状態で分散させるため、珪酸塩ナノシートの表面と PET との親和性を高める役割を担う相溶化剤を新規に設計・合成した。新規相溶化剤を用いて層状珪酸塩表面を修飾し、得られる相溶化剤/層状珪酸塩複合体の存在下で、PET の重合を行なうことにより、PET/層状珪酸塩ハイブリッドの合成を行なった。得られたハイブリッド内の層状珪酸塩の分散性評価を行ない、相溶化剤の構造と層状珪酸塩の分散性との関連性について考察した。ハイブリッドの力学特性、熱特性の評価を行ない、層状珪酸塩の分散性とハイブリッドの特性との関連性について考察した。

・研究計画の詳細報告

(単位：百万円)

研究項目	所要経費					
	12年度	13年度	14年度			合計
1. 新規相溶化剤を用いたPET/層状珪酸塩ハイブリッドの合成	2.5	2	3			7.5
(1)新規相溶化剤の設計・合成	← 1.5	0.5	1 →			3
(2)新規相溶化剤を用いたハイブリッドの合成条件の検討	← 0.5	0.5	1 →			2
(3)ハイブリッドの構造評価	← 0.5	1	1 →			2.5
	10.5	11	6			27.5
2. PET/層状珪酸塩ハイブリッドの物性評価	← 0.5	0.5	1 →			2
(1)曲げ試験	← 10	1	1 →			12
(2)動的粘弾性試験		← 9.5	4 →			13.5
(3)PETの分子量評価			6			6
3. ハイブリッド中のPETの高分子量化に関する検討			← 5 →			5
(1)ハイブリッドへの固相後重合法の適用			← 1 →			1
(2)結晶化挙動の検討						
所要経費(合計) (管理費を含む)	13	13	15			41

## ・研究成果の概要

### 研究成果の概要

相溶化剤として、同一分子内に、PET と親和性が高く、反応性を有する部位と、珪酸塩ナノシートとイオン結合を形成する部位とを併せ持ち、全体として PET の重合温度(275 )に耐えうる高い耐熱性を有する構造を設計・合成した。数種類の相溶化剤を用いて PET とのハイブリッドを合成し、PET 中への珪酸塩ナノシートの分散性を比較した結果、前述の二つの官能部位を併せ持ち、かつ、それらを結合するアルキル鎖が長い相溶化剤が、珪酸塩ナノシートの分散性向上に有効であることがわかった。最も分散が進んだ場合、層状珪酸塩は、約 20nm の厚さにまで剥離した状態で、PET 内に分散された。

相溶化剤を用いたハイブリッドの力学特性を、PET、相溶化剤を用いない PET / 層状珪酸塩複合体と比較した結果、ハイブリッドは、数重量%の無機添加量にも関わらず、PET の2倍を越える非常に高い曲げ弾性率や貯蔵弾性率を示した。ハイブリッド合成時に PET の分子量が十分に高くないことによる、曲げ強度の低下が問題となったが、固相重合法を適用することにより、PET の分子量を上昇することに成功し、曲げ強度に関しても、ハイブリッドは PET を上回る値を示した。また、珪酸塩ナノシートは、PET の優れた結晶核剤として働き、結晶化が非常に加速されることが示された。

このように、新規に開発した相溶化剤を用いることにより、珪酸塩ナノシートを PET 中にナノ分散させることに、世界に先駆けて成功した。

### 波及効果、発展方向、改善点等

本研究の基本的な考え方は、ポリマーと無機材料とのナノレベルでの複合化、および、その界面での相互作用を制御することを通じて、ポリマーハイブリッドのマクロな物性を制御すること、であり、そのための方法として、相溶化剤の開発を行なった。この考え方は、本研究で対象とした PET と層状珪酸塩(層状珪酸塩)以外のものにも適用可能であると考えられるので、様々なポリマーと無機材料との組み合わせへの展開を考えている。本研究で開発した、PET / ケイ酸塩ナノシートポリマーハイブリッドの研究発表の反響として、複数の企業から問い合わせを受け、現在、3社と実用化を目指した共同研究を開始している。目的とする用途や、対象とする材料組成がそれぞれ異なるので、本研究で得た知見を生かして、それぞれの目的に応じた材料を開発し、実用化を達成することを目指す。

## . 研究成果公表等の状況

### (1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	0件	3件	7件	10件
国際	4件	0件	4件	8件
合計	4件	3件	11件	18件

### (2) 特許等出願件数

合計 2件 (うち国内2件、国外1件)

### (3) 受賞等

0件 (うち国内0件、国外0件)

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

\* 発表者氏名, 「発表題目」, 文献名, 巻(号), 頁, (掲載年)の順

国内誌(国内英文誌を含む)

なし

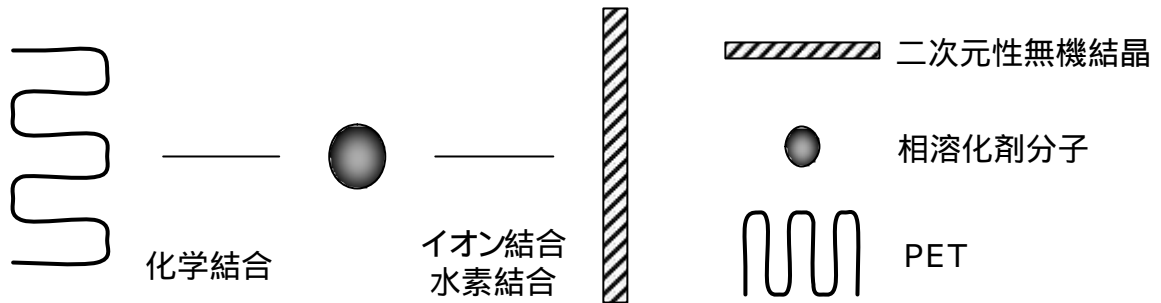
国外誌

1. Y. Imai, S. Nishimura, E. Abe, H. Tateyama, A. Abiko, A. Yamaguchi, T. Aoyama, H. Taguchi: 「 High Modulus PET/Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer 」, Chemistry of Materials, 14(2), 477-479, (2002)
2. C. B. Saujanya, Y. Imai, H. Tateyama: 「 Structure and thermal properties of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites 」, Polymer Bulletin, 49(1), 69-76, (2002)
3. Y. Imai, Y. Inukai, H. Tateyama : 「 Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Two-Step Polymerization Procedure」, Polymer Journal, 35(3), 230-235, (2003)
4. C. B. Saujanya, Y. Imai, H. Tateyama: 「 Structure development and isothermal crystallization behaviour of compatibilized PET/expandable fluorine mica nanocomposites 」, Polymer Bulletin, submitted.

(5) 主要雑誌への研究成果発表

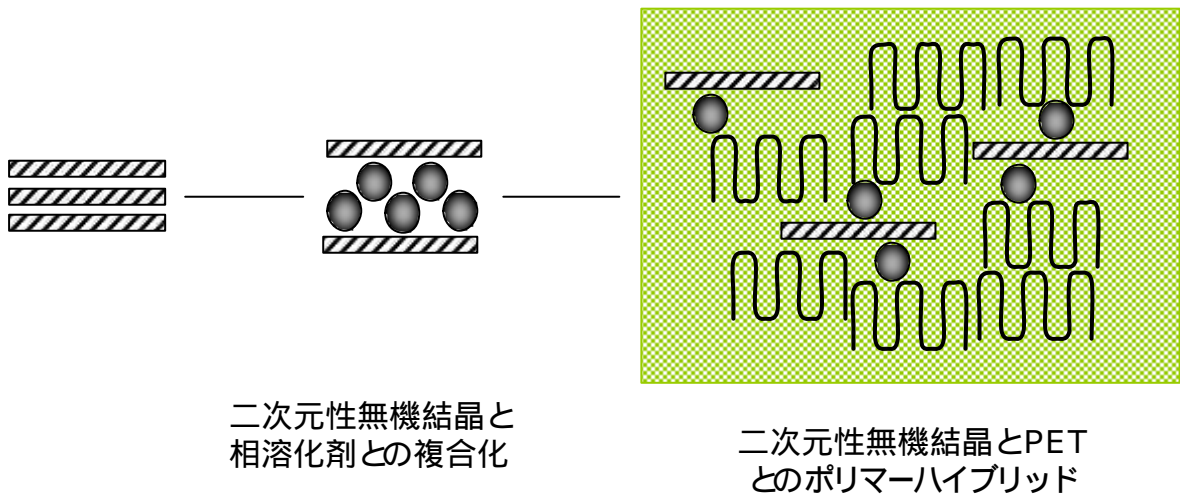
Journal	Impact Factor
Chemistry of Materials	3.967
Polymer Journal	0.881
Polymer Bulletin	0.711

### 二次元性無機結晶とPET界面における相互作用の制御



二次元性無機結晶と高分子との界面の親和性を高める相溶化剤分子を開発することにより、二次元性無機結晶の分散性を向上し、さらに力学的特性、耐熱性、ガスバリア性の向上を図る。

### PET/二次元性無機結晶ポリマーハイブリッドの開発



二次元性無機結晶とPETとのナノレベルでの複合化技術の開発  
軽量かつリサイクル可能な高性能複合材料の開発  
高いガスバリア性を持つ材料の開発