

硬化触媒を層間に挿入した酸無水物硬化エポキシ／ クレイナノコンポジット

原田 美由紀*・青木 政徳*・越智 光一*

概 要

酸無水物硬化に用いられる硬化触媒を層間に挿入したオルガノクレイを調製し、層間反応開始型のエポキシ／クレイナノコンポジットを設計した。硬化温度を 80 °C、130 °C と設定し、触媒作用の有無を確認したところ、80 °C では硬化反応の促進はほとんど観察されなかったが、130 °C においては著しい効果が確認された。さらに促進効果が現れた 130 °C における硬化で、クレイ層内部にのみ硬化触媒を挿入した系とクレイ層内部とマトリックスの両者に硬化触媒を存在させた系の二種類とした。層間にのみ硬化触媒を存在させた系では、得られたコンポジット中には凝集構造がほとんど観察されず、優れた分散性を示した。

1. 緒言

層状クレイは、1nm 程度の極薄のシリケート層が積層した構造¹⁾を持っており、このシリケート層をマトリックス中で完全に剥離し、均一分散することができれば非常に大きな表面積を持つナノフィラーとしての働きが期待できる。近年のナノテクノロジーへの期待の高まりから、このような層状クレイを用いたナノコンポジット材料の開発が非常に注目されている。特に、熱可塑性樹脂をマトリックスとした研究はすでに実用化されており、白杵らのナイロン／クレイナノコンポジットをはじめとして様々な研究が報告されている²⁻⁵⁾。白杵ら⁶⁻⁷⁾の手法は、層間に存在する Na⁺ などの陽イオンとアルキル長鎖を持つアンモニウムイオンをイオン交換反応させ、クレイの層間距離の拡大を図るというものであり、有機化処理法として現在では広く用いられている。また、層間挿入されたアルキル鎖の片末端に存在するカルボン酸を起点として、ε-カプロラクタムと反応させナイロンをその場重合することでクレイを単層にまで剥離させている。

しかしながら、熱硬化性樹脂をマトリックスとした場合

においては、完全にクレイが剥離・分散した Exfoliate 型コンポジットについての成果はほとんど報告されておらず、大部分は層間拡大のみが達成された、いわゆる Intercalate 型コンポジットに留まっている。また、そのほとんどが層間拡大のために分子鎖の長い有機物の挿入に留まっており、層間からの反応を積極的に設計した系は多くない。その中でも、Triantafillidis ら^{8,9)}は層間にクレイの修飾と硬化剤の両者の役割を果たす α, ω-ジアミンを挿入することで、クレイ層内に反応開始点を導入したコンポジットの調製について報告している。しかしながら、この硬化系では反応は層間内部で停止してしまうため、それほど優れた分散性は得られていない。

我々は、硬化触媒に三級アミンが用いられる酸無水物硬化系¹⁰⁾に注目し、層間に長鎖のアルキル基を有する三級アミンを層間挿入したオルガノクレイを調製した。これをエポキシ／酸無水物硬化系に組み合わせることにより、層間反応開始型のナノコンポジット材料の開発を試みた。

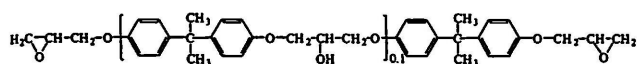
2. 実験

2.1 試薬

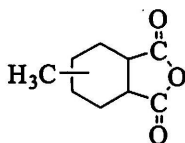
エポキシ樹脂は汎用のビスフェノール A 型エポキシ

* 関西大学 化学生命工学部
〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

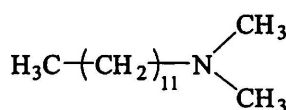
樹脂 (JER828EL; ジャパンエポキシレジン(株)製, Mw = 370),



硬化剤にはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物 (MeHHPA と略記; HN-5500, 日立化成工業(株)製, Mw = 168),



硬化触媒には, N, N'-ジメチルドデシルアミン (東京化成(株)製, Mw = 189) を用いた。



クレイは, ベントナイト (クニピア F; クニミネ工業(株)製, カチオン交換容量 119 mg 当量 / 100g, 平均アスペクト比 320) を用い, 上記の硬化触媒で有機化処理した。これらの試薬は市販品を精製せずに用いた。

2.2 層状クレイの有機化処理

セパラブルフラスコに蒸留水 560 ml と未処理のクレイ 7 g を加え, 80 °C で 2 時間攪拌・分散させた。同時に, 別のセパラブルフラスコで 0.07 mol/l の塩酸約 170 ml と N, N'-ジメチルドデシルアミン 2.64 g を 80 °C で 2 時間攪拌し, アルキルアンモニウムイオンとなったものをクレイ分散液に加え, 引き続き 80 °C で 2 時間攪拌し有機化処理を行った。この後, クレイ分散溶液を吸引濾過で取り出し, 蒸留水とエタノール (1:1) の混媒で洗浄した。洗浄後に取り出された溶液に硝酸銀水溶液を加えることによって塩が完全に除去されていることを確認した。得られたオルガノクレイを減圧下 75 °C で 10 時間かけて乾燥させた後, 乳鉢で 2 分間粉碎したものを試料とした。

2.3 エポキシ/クレイナノコンポジットの調製 (有機化処理法)

セパラブルフラスコにオルガノクレイ 5.02 g (コンポジット中のクレイ含有量が 5 wt% に相当, 層内の硬化触媒はエポキシ樹脂の約 2 phr に相当) とエポキシ樹脂 40 g (0.108 mol) を加え室温下 500 rpm で 10 時間攪拌混合した。さらに, 系内の水分と気泡を完全に除去するため, 減圧下で 80 °C ・ 2 時間攪拌した。その後, この

混合物をアルミカップに流し出し, 引き続き 80 °C の減圧恒温槽中で 2 時間乾燥させた。その後, 室温で化学当量の硬化剤を加え均一に攪拌した後, ガラス板注型法により 130 °C ・ 4 時間で硬化させた。マトリックスにも触媒を存在させた系は, 硬化剤を加える際に 1 phr の N, N'-ジメチルドデシルアミンを添加した。

2.5 測定方法

クレイ層間への促進剤の挿入確認は, 示差熱重量同時測定装置 (EXSTAR6000 TG/DTA 6200, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製) を用いて行った。測定にはプラチナパンを用い, 試料重量 10 mg, 昇温速度 20 °C/min, 測定温度範囲 25 °C ~ 800 °C, N₂ 雰囲気下で行った。

硬化反応追跡はフーリエ変換赤外吸収装置 (SPECTRUM2000, PERKIN ELMER 社製) を用いた。測定域 4000 cm⁻¹ ~ 450 cm⁻¹, 積算回数 4, 分解能 4 cm⁻¹ で KBr 法により行なった。エポキシ基の確認には通常 910 cm⁻¹ のピークを用いるが, 本硬化系では酸無水物環 (C-O-C) のピークと重なり正確な測定が出来ないため, 4500 cm⁻¹ のピークを用いて硬化追跡を行った。内部標準には 1500 cm⁻¹ 付近の芳香環のピークを用い, これらの面積比から反応率を算出した。

クレイの層間距離の確認は X 線回折測定装置 (RINT ULTIMA-III, 株式会社リガク製) を用いて行った。測定は平行ビームにより透過法で行った。管電圧・管電流は 40 kV, 40 mA, サンプリング幅 0.01° とし, X 線源には Cu を用いた。

コンポジット中におけるクレイの分散性は, 透過型電子顕微鏡 (JEM-1210, JEOL 製) により評価した。試料はウルトラマイクローム (REICHERT ULTRA-CUTE, ライカ製) を用いて 50nm の超薄切片とし, 加速電圧 120kV で観察した。

3. 結果及び考察

3.1 クレイ層間への硬化触媒の挿入

未処理層状クレイを N, N'-ジメチルドデシルアミンで有機化処理した。N, N'-ジメチルドデシルアミンは酸無水物硬化系の触媒として作用する三級アミンであり, クレイ層間を拡大するためのアルキル長鎖を持つ。図 1 に窒素雰囲気下で測定された, 有機化処理前後のクレイの熱重量分析測定結果を示す。未処理クレイは, 約

100 °C 付近で 2 % の重量減少を示した後、600 °C 付近からさらに大きな重量減少を示した。これは各々層状クレイ結晶層間に吸着されている水分の脱水とクレイの八面体構造中に存在する水酸基（構造水）の脱水反応によって生じる現象であることが知られている¹¹⁾。こ

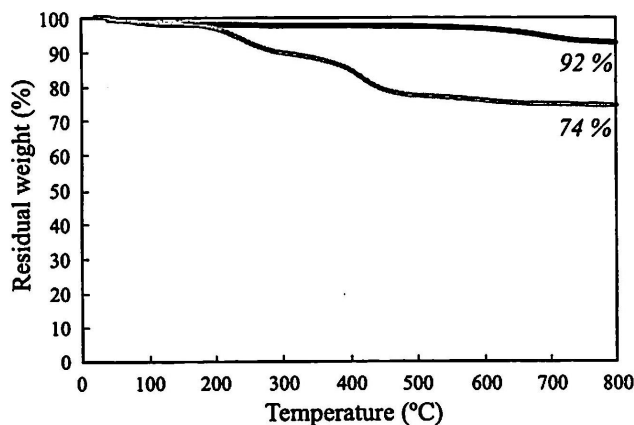


Fig.1 Thermo-gravimetric analysis curves of (—) untreated clay, and (—) tertiary-amine organoclay.

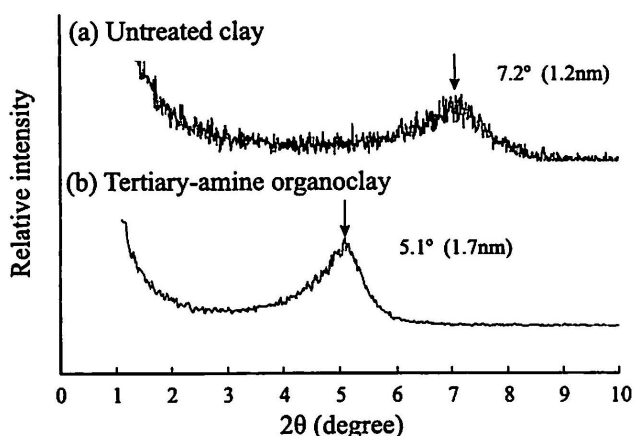


Fig.2 XRD patterns of untreated clay and tertiary-amine organoclay.

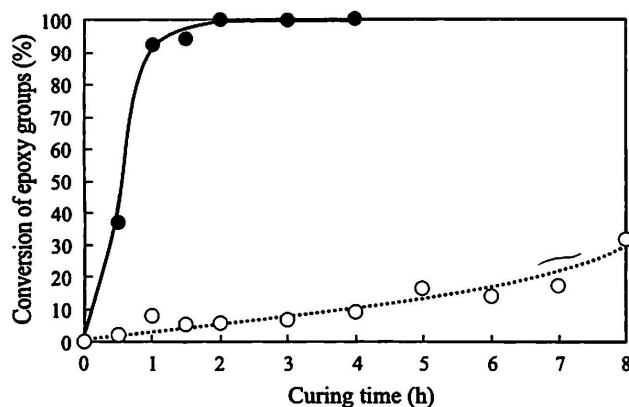


Fig.3 Conversion of epoxy groups (4550 cm^{-1}) in the epoxy/tertiary-amine organoclay nanocomposites on the curing process. Curing temperature ; (○) 80 °C, and (●) 130 °C.

れに対して、アルキル長鎖を持つ三級アミンで有機化処理したオルガノクレイは、100 °C 付近の重量減少は未処理クレイの場合の約半分の 1 % となった。これは、層間に有機物が挿入されたことにより疎水性が強くなり、水分を吸着しにくくなったためと考えられる。また、200 °C ~ 500 °C 付近にかけて大幅な重量減少が観察されたが、これは層間に挿入されたアルキル長鎖を持つ三級アミンが熱分解したことに起因するものと考えられる。ここからオルガノクレイの層間には重量の約 18 % (水分量は除外： $92 - 74 = 18\%$) を占める三級アミンが挿入されているものと推定される。未処理クレイのイオン交換容量が 119 mg 当量 / 100 g であることから理論値を算出すると、オルガノクレイ中には 20 % の三級アミンが挿入されることとなる。このことから、重量減少した全量がイオン交換されていると仮定すると、今回の有機化処理によるイオン交換率は約 90 % となり、ほぼ全体に有機物が挿入されたものと考えられる。

次に、有機化処理によってクレイの層間拡大がどの程度達成されたかを調べるために粉末 X 線回折測定を行った。図 2 に示されるように、有機化前の未処理クレイにおいては単一のピークが 7.2° 付近に観察され、その層間距離は 1.2 nm となった。これに対して、有機化処理後のオルガノクレイではそのピークが低角度側 (5.1°) へシフトし、1.7 nm まで 0.5 nm 分の層間拡大が観察された。この処理に用いたアルキル長鎖三級アミンの分子長は 1.5 nm であることから、長鎖がクレイ層間に直交して挿入されているとは考えにくく、むしろ水平に近い状態で挿入されているものと推測される。

3.2 硬化温度による反応性の差異

層状クレイ内に挿入されたアルキル長鎖を持つ三級アミンの硬化促進性について検討するため、このオルガノクレイをエポキシ/酸無水物系に充填した際の硬化反応追跡を行った。図 3 に硬化温度の異なる系のエポキシ基 (4550 cm^{-1}) の反応率の経時変化を示す。一般に、酸無水物硬化における反応は、硬化触媒非存在下においてはほとんど進行しないことが知られている。これと同様に 80 °C 硬化系においては、硬化触媒を層間に挿入しているにも関わらずほとんど進行しない¹⁰⁾。これに対して、130 °C 硬化系においては初期から急激な反応率の上昇が観察され、反応約 2 時間でほぼ全てのエポキシ基の反応が確認された。

ところで Park ら¹²⁾ は、アルキル長鎖 (C16) を持つ 1 級アミン塩酸塩を 156 °C 付近まで加熱すると、アルキルアミンと塩酸に解離することを DSC と TGA 測定の結果から考察している。本硬化系においても、80 °C の反応温度では挿入されたアルキル長鎖三級アミンが解離しないために硬化触媒としての作用をほとんど示さなかったのではないかと推測される。これに対して、130 °C で硬化を行った場合には層間の三級アンモニウムイオンがアミンとして解離し、酸無水物硬化の触媒としての効果を発現したものとする。

3.3 エポキシ/クレイコンポジットにおけるクレイの分散性

先の結果から、層間内部のアミンが触媒効果を示す温度である 130 °C を硬化温度と設定し、バルク硬化物の調製を行った。硬化物の調製は、①クレイ層間にのみ硬化触媒 (三級アンモニウムイオンとして) を存在させたもの、②クレイ層間 (三級アンモニウムイオンとして) とマトリックス (三級アミン) の両者に硬化触媒を存在

させたものの二系とした。①では層間内部で解離した三級アミンが酸無水物による硬化反応を促進すると考えられるため、クレイ層内部及びその周辺から硬化が進行するものと推定され、層剥離型のコンポジットを得やすいと考えられる。これに対して、②ではマトリックスも同時進行で硬化促進されるため、クレイの積層構造が崩れにくくなるものと考えられる。

実際に、クレイ含有量を 5 wt% として得られた硬化物の外観写真を図 4 に示す (①②とも、層間内には 2 phr 相当、②のみマトリックスには 1 phr の触媒が含まれている)。クレイ層間とマトリックスの両者に硬化触媒を存在させた系 (図 4 (b)) で、硬化物全体に褐色の着色が見られたものの、両硬化系ともに比較的透明性の高い硬化物となった。このことから、クレイが沈降するなどのマクロオーダーでの層状クレイの凝集は存在していないものと考えられるが、クレイ層間とマトリックスの両者に硬化触媒を存在させた系 (図 4 (b)) では、相対的には透明性が若干低く観察された。そこでより詳細にクレイの分散性を評価するため、X 線回折測定と TEM 観察を行った。図 5 に X 線回折測定の結果を示す。クレイ層間にのみ硬化触媒が存在する系では 2.0° 付近からブロードな回折ピークが観察されており、約 4 nm 以上の層間距離を持つことが分かる。一方、クレイ層間とマトリックスの両者に硬化触媒を存在させた系では、約 5 nm 以上の層間距離を持つことから、両系の層間距離にそれほど大きな差異は認められない。しかしながら、検出限界 (0.2° ; 40 nm) までの範囲における、クレイ未充填エポキシ樹脂と本硬化系のピークの囲む面積をそれぞれの系に対して算出したところ、両者に硬化触媒を存在させた系の方が約 1.5 倍の面積となった。両系ともに 5 wt% のクレイを充填していることから、クレイ層間にのみ硬化触媒が存在する系では、検出限界以上にまで高度に剥離したクレイが存在するものと考えられる。したがって、クレイの層間距離は大きなバラツキが存在するものの、層間内に触媒を存在させた場合にはより層間拡大が生じるものと考えられる。

次に、TEM 観察を図 6 に示す。上段の低倍率写真においては、コンポジット中でのクレイの凝集構造に明らかな違いが見られ、クレイ層間にのみ硬化触媒が存在する系 (図 6 (a)) では、クレイが数層単位で系内になんまり均一な状態で存在している。これに対して、層間・マトリックスの両者に硬化触媒を存在させた系 (図 6 (b))

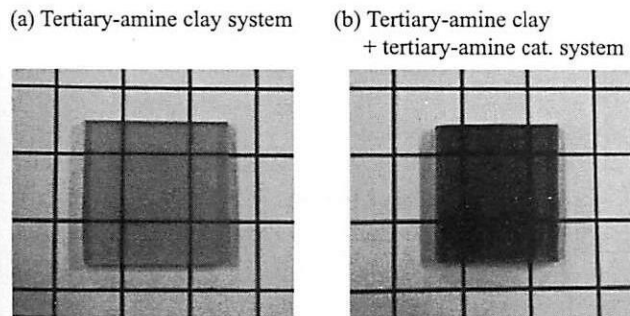


Fig.4 Optical photographs of the epoxy / tertiary-amine organoclay nanocomposites (Clay content: 5 wt%) cured at 130 °C.

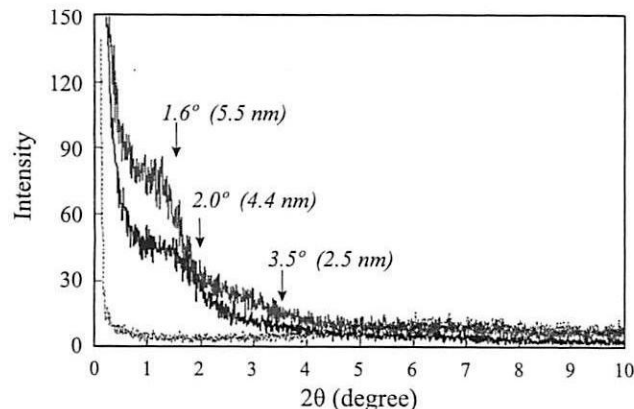


Fig.5 XRD patterns of epoxy / organoclay nanocomposites cured at 130 °C. (···): Neat epoxy resin system, (—): tertiary-amine clay system, and (---) tertiary-amine clay + tertiary-amine cat. system.

(a) Tertiary-amine clay system



(b) Tertiary-amine clay + tertiary-amine cat. system

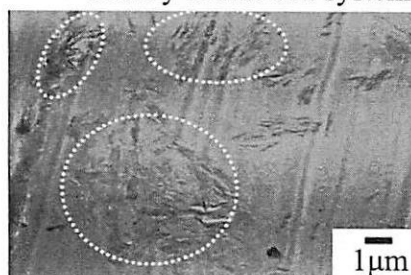


Fig.6 TEMs of the epoxy / tertiary-amine organoclay nanocomposites (Clay content: 5 wt%) cured at 130 °C.

では数 μm 程度の凝集体が多く存在しており、分散性に劣っていることが確認できる。高倍率の写真においては、凝集体内部の層間距離は X 線回折測定の結果と同様に大きな差異は認められないが、層間にのみ硬化触媒が存在する系では一部で大きく層間が拡大している様子も観察される。

以上のことから、クレイ層間に硬化触媒を挿入し、優先的に層間内部もしくはその周辺部から硬化反応を進行させることで、クレイの積層構造を数十 nm 程度まで剥離・分散出来ることが示された。

4. 結論

層間にアルキル長鎖を持つ三級アミンを挿入したオルガノクレイを用いてエポキシ/クレイナノコンポジットを調製した。硬化温度を 130 °C とした場合、挿入された三級アミンが硬化触媒としての作用を示した。この硬化温度において、クレイ層間にのみ触媒を存在させた系と、クレイ層間とマトリックスの両者に触媒を存在させた系の 2 系を調製したところ、層間にのみ触媒を存在させた系でクレイの分散性に優れたコンポジットが得られた。

5. 謝辞

本研究成果の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構のナノテクノロジープログラム「ナノテク・先端部材実用化研究開発；環境調和型電力

機器実現のためのナノコンポジット絶縁材料の研究開発」の助成により実現された。

参考文献

- 1) ポリマー系ナノコンポジットの新技术と用途展開, 2004, シーエムシー出版, (2004)
- 2) N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3359-3364 (1999).
- 3) A. Usuki, A. Tsukigase, M. Kato, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93, 758-764 (2004).
- 4) L. Biasci, M. Aglieetto, et al., *Polymer*, 35, 3296-3304 (1994).
- 5) K. Yano, A. Usuki, et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493-2498 (1993).
- 6) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, et al., *J. Mater. Res.*, 8, 1174-1178 (1993).
- 7) A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, et al., *J. Mater. Res.*, 8, 1179-1184 (1993).
- 8) C. Triantafillidis, P. Lebaron, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, 14, 4088-4095 (2002).
- 9) C. Triantafillidis, P. Lebaron, T. Pinnavaia, *J. Solid. State Chem.*, 167, 354-362 (2002).
- 10) 総説エポキシ樹脂, エポキシ樹脂技術協会, 第一巻基礎編 I (2003).
- 11) プラスチックエージ, 5月号 (2004).
- 12) J. Park, S. C. Jana, *Polymer*, 45, 7673-7679 (2004).

[Original]

Epoxy / Clay Nanocomposites Cured with Acid Anhydride and Intercalated Curing Catalyst

Miyuki HARADA*, Masanori AOKI* and Mitsukazu OCHI*

*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University
(3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka, 564-8680 Japan)

Synopsis

The curing catalyst for an acid anhydride curing system was intercalated into an organoclay and used for preparing of epoxy/clay nanocomposites which the curing reaction starts from the clay interlayer. When the different two curing temperature, 80 °C and 130 °C, was selected, the curing acceleration was observed only at 130 °C. Therefore, epoxy/clay nanocomposites was prepared only at 130 °C which is the curing acceleration temperature. Moreover, two types of epoxy/clay nanocomposites were prepared at this temperature; one is the composite that the curing catalyst was intercalated only into the clay, and the other is the curing catalyst was intercalated into both the clay and the epoxy resin as a matrix. The clay dispersibility in the former type nanocomposite was superior to that in the latter.

(Received January 9, 2008)