

高分子-ヨウ素錯体を前駆体とした ナイロン6/ヨウ化銀コンポジット繊維の創製

信州大学繊維学部 藤森良枝・後藤康夫・奈倉正宣・大越 豊
京都大学原子炉実験所 川口昭夫
NBC 株式会社 本島信一・中山鶴雄

Fabrication of Nylon 6 / Silver Iodide Composite Fiber from Polymer-Iodine Complex

Yoshie Fujimori^{*1}, Yasuo Gotoh^{*1}, Masanobu Nagura^{*1}, Yutaka Ohkoshi^{*1}, Akio Kawaguchi^{*2},
Nobukazu Motojima^{*3}, and Tsuruo Nakayama^{*3}

^{*1} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

^{*2} Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori, Sennan-gun, Osaka 590-0494, Japan

^{*3} NBC Inc., 2-50-3 Toyoda, Hino, Tokyo 191-0053, Japan

Abstract: In this study, the structure and properties of an organic-inorganic composite fiber, prepared from nylon 6 doped with fine particles of silver iodide (AgI), were examined. The preparation of the composite fiber involved the complexation of nylon 6 with polyiodide ions such as I_3^- and I_5^- by immersion in an iodine-potassium iodide (I_2 -KI) aqueous solution, followed by reaction in an $AgNO_3$ aqueous solution, resulting in the *in-situ* precipitation of β -AgI fine particles within the nylon 6 fiber. AgI was formed as anisotropic particles, and displayed crystallite orientation in the oriented nylon 6 fiber. This is attributed to the orientation of polyiodide ions, as the precursor of AgI, in the orientated nylon 6 chain. The composite exhibited conductivity of approximately $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

(Received 25 September, 2007 ; Accepted 30 November, 2007)

1. 緒 言

近年、材料の高機能化が様々な分野で求められており、従来のマクロレベルでの複合材料では、なし得ない特性を持つ、新たな材料が求められるようになった。このような背景のもと、有機高分子中に無機成分をハイブリッドさせた有機/無機コンポジットが、両者を相補する関係のみならず、それぞれの素材とは全く異なる機能を持つ新規な材料として、現在盛んに研究されている[1-3]。我々は、無機成分を高分子マトリックス中にハイブリッド化させる一つの手法として、高分子とポリヨウ素イオンからなるコンプレックスを利用してきた[4,5]。ポリヨウ素イオン I_n^- ($n=3,5, \dots$) は、ナイロン6やポリビニルアルコール、アミロースなど種々の極性高分子の分子鎖間にインターカレートして錯形成する。このヨウ素成分を前駆体とし、高分子マトリックス内で金属イオンと反応させることによって、金属ヨウ化物粒子を *in-situ* で形成させて、有機/無機コンポジットを作製することができる。我々は、現在、金属ヨウ化物成分としてヨウ化銀(AgI)に着目し、有機/無機コンポジットのフィラー成分として、種々の検討を行っている。AgIは主として銀塩写真用

感光材、あるいはイオン伝導物質として、その合成方法や特性について活発に研究されてきた機能性無機化合物である[6-8]。通常、温度によって γ (面心立方晶系、セン亜鉛型構造)、 β (六方晶系、ウルツ鉱型構造)、 α (体心立方晶系、乱れた構造)の3つの結晶型をとる[9,10]。146°C以上になると β 型から α 型へと結晶転移し、固体でありながら電解質溶液と同等のイオン伝導性を示すユニークな特性を有する。このようなAgIの物理特性は粒子サイズや結晶構造に大きく依存するため、AgIナノ粒子の作製手法と特性について数々の検討がなされてきた[11-16]。また超急冷法によってガラスマトリックス中に α -AgIを常温凍結した無機系コンポジットガラスが作製され、室温においても高いイオン伝導度($\sim 10^0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)を示すことも報告されている[15]。

本報では、よく配向したナイロン6繊維とコンプレックスを形成したポリヨウ素イオンを、銀イオンと反応させることによって、ナイロン6/AgI微粒子コンポジット繊維の作製を行い、マトリックス中に形成させたAgI粒子の構造、ならびに制電・導電繊維としての可能性を検討するため帯電・導電特性について調べた結果を述べる。

2. 実験

2.1 コンポジット繊維の作製

ナイロン6繊維(直径285 μm)はユニチカ株式会社より提供されたものを使用した。ヨウ素(I_2)、ヨウ化カリウム(KI)および硝酸銀(AgNO_3)は和光純薬工業株式会社製特級グレードをそのまま用いた。

ナイロン6とヨウ化銀のコンポジット繊維の作製方法は以下の通りである。まずナイロン6繊維を I_2 -KI水溶液(I_2 : 0.15mol/L, KI: 3.3mol/L)に室温で2時間浸せきする。このとき、ナイロン6とポリヨウ素イオンがコンプレックスを形成したこげ茶色の繊維となる。次にこのコンプレックス繊維を1mol/Lの AgNO_3 水溶液に室温で2時間浸せきさせて、ヨウ素成分と銀イオンを反応させる。その後、得られた黄白色の繊維を蒸留水で良く洗浄した。この際、形成されたAgIは水に難溶であるため、洗浄過程でほとんど溶出しない。上記の一連のプロセスで作製した試料を以下 nylon6/AgI と、またナイロン6単体を nylon6 と表記する。

2.2 測定

2.2.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察と元素分析

SEM観察は、日本電子(株)製 JEOL JSM-6340F を用いた。元素分析は、SEMに付属したエネルギー分散型X線分析装置(EDX)JED-2200を使用した。

2.2.2 X線回折写真

株式会社製 CN4036A1型X線発生装置を用いて、X線回折像の撮影を行った。カメラ距離36.4mm、出力電圧は40kV、出力電流は20mA、露光時間15分で撮影した。撮影は作製したコンポジット繊維を10本程度並べた状態で行った。

2.2.3 ラマン測定

100mWのArレーザー(波長514.5nm)を使って、トリプルモノクロメーターを備えたJasco NRS-2100を用いて行った。分解能2.02 cm^{-1} 、露光時間5秒、積算回数1回である。

2.2.4 体積抵抗率測定

アイティー計測制御(株)製の粘弾性装置DVA225に付属の電気抵抗測定システムを用いて、周波数1krad/secの交流にて測定した。サンプルは長さ3cm、幅1cmとし、電極間距離を1cm、電極との密着性を上げるためにイオンスパッタによるPtコーティングを施した。

2.2.5 摩擦帯電圧測定

日本スタティック(株)製静電気測定器SV-73A型を用いて、JIS L 1096, 1094に準拠して測定を行った。標準状態にて10cm角サンプルを毛ばたき(羽毛)にて10回摩擦後、帯電圧を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1は、nylon6/AgIコンポジット繊維を繊維軸に対し

て平行に切り出した断面のSEM像(a)、およびEDXにより得られた炭素(b)、銀(c)、ヨウ素(d)の各元素のマッピング像を示す。あわせて繊維軸に対し垂直に切り出した繊維断面の光学顕微鏡像をFig.1(a)に挿入図として示した。Fig.1(a)において繊維の表面近傍にある白い相は、Fig.1(c)、(d)において銀またはヨウ素が偏在している部分と対応していることから、両元素で構成された化合物、すなわちAgIが形成していることが示唆される。実際に広角X線回折測定を行ったところ、 β 型AgI(γ 型AgIが共存する可能性もある)であることが確かめられた。このAgIを含む相の厚さは I_2 -KI水溶液への浸せき時間に依存する。 I_2 -KI水溶液へ浸せきが2時間では、表面から約50 μm の深さまで形成されており、内部はnylon6単体で構成されている。 I_2 -KI水溶液への浸せき時間を変化させてAgIを形成させた繊維の重量変化を測定したところ約6時間で飽和に達し、AgIを導入する前と比較して繊維の重さは2.3倍となり、多量のAgI成分が導入できることが分かった。また、Fig.1に使用した試料も1.7倍と比較的多量に導入されているが、テンシロン引張試験機により測定した破断強度は666MPaであり、nylon6単体の強度827MPaと比べて、若干の低下は見られるが、十分な強度を保持したままであった。

次にコンポジット繊維の構造を詳細に検討するために、より高倍率でのSEM観察、およびX線回折像の測定を行った。Fig.2に、AgIを含む相を拡大観察したSEM像を示す。図中の白色の部分がAgI粒子である。繊維中に生成したAgIは、nylon6の繊維軸方向に沿って、幅約500nm、長さ数 μm の異形状を有する粒子となっている。このような構造を有することより、本試料が繊維軸方向にイオンあるいは電気を通しやすいコンポジット繊維となると期待される。また次に示すようにAgIの結晶配向性も確認された。

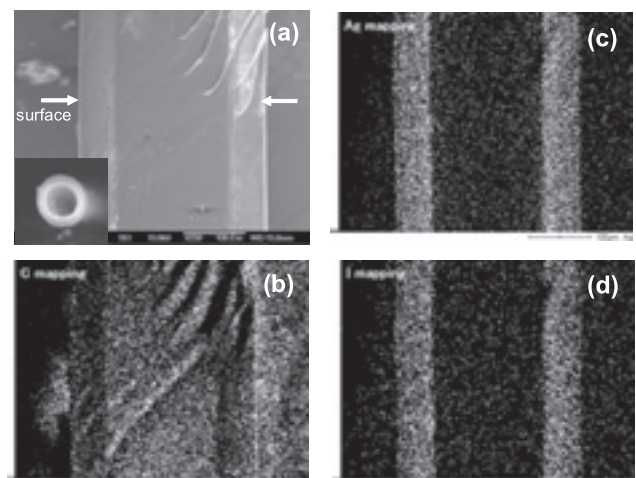


Fig. 1 Cross-sectional SEM image (a), and the EDX mappings of carbon (b), silver (c), and iodine (d) of nylon6/AgI fiber. The immersion time of nylon6 in I_2 -KI solution was 2h.

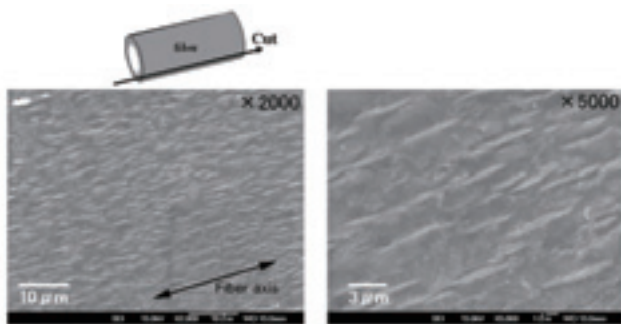


Fig. 2 SEM images of the AgI-containing phase in nylon6 /AgI fiber.

Fig.3 に、nylon6 繊維単体(a)と nylon6/AgI コンポジット繊維(b)の X 線回折写真を示す。X 線は繊維軸に対して垂直入射している。Fig.3(a)には α 型 nylon6 に帰属される回折像が観察され、一方、Fig.2(b)は α 型 nylon6 に加えて、矢印で示した結晶配向した β -AgI の回折線が観察された。この回折線より六方晶である β -AgI の配向方向を調べると、002 面の面法線は繊維軸に対して 30° および 90° 傾いており、2 種類の配向状態があることが分かった。AgI 粒子の異形状ならびに結晶配向の原因の考えられる可能性として、前駆体であるポリヨウ素イオンの配向が挙げられる。I₂-KI 水溶液に浸せきすることで nylon6 中に導入したヨウ素は、主に I₃⁻や I₅⁻などのポリヨウ素イオンとして、nylon6 とコンプレックスを形成する[17-19]。また nylon6 とポリヨウ素イオンの配向状態を調べた報告があり、Murthy らは、I₅⁻は nylon6 と強く結合して分子鎖方向に配向し、I₃⁻は相対的に弱く結合して分子鎖に対し垂直に配向すると述べている[20]。さらに川口らは、I₅⁻は分子鎖方向のみに存在し、I₃⁻は分子鎖方向および分子鎖軸と垂直方向の両方に存在していると報告している[21]。上記のように、ポリヨウ素イオンは nylon6 とイオンコン

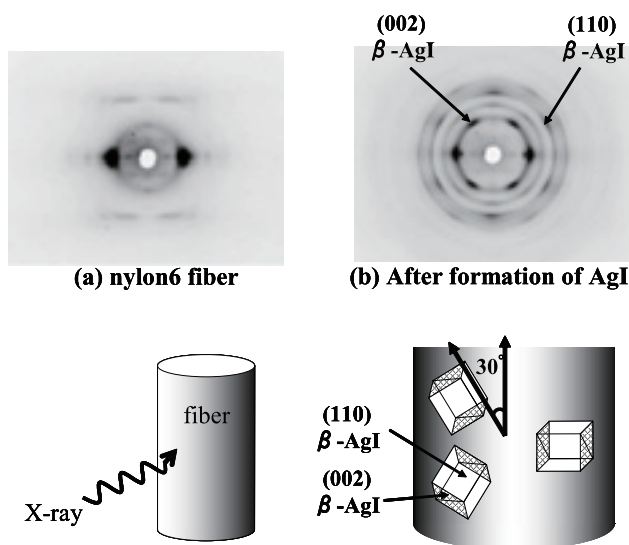


Fig. 3 X-ray fiber photographs of the neat nylon6 and nylon6/AgI fibers.

プレックスを形成する際に異方性を持つため、それを核として生成した AgI も、異方性を持った可能性が考えられる。そこで AgI の核となるポリヨウ素イオンの配向状態を調べるために、偏光ラマン測定を行った。

Fig.4 に、ポリヨウ素イオンとコンプレックスを形成した nylon6 繊維の偏光ラマン測定の結果を示す。図中の角度は、nylon6 の繊維軸方向とラマンレーザーの偏光面とのなす角を示している。両者が平行の 때가 0° であり、 90° のとき垂直の関係となっている。I₅⁻に帰属される 170cm^{-1} のラマンバンドは 0° のときに最も散乱強度が強く、垂直 (90°) のときにはほとんど観察されなかった。一方、I₃⁻に帰属される 115cm^{-1} のラマンバンドではどの角度でも散乱が現れているが、平行 (0°) よりもむしろ垂直 (90°) に近い角度で強い散乱を示し、過去の研究結果と一致する特徴が見られた。特に注目した点としては、Fig.4 では分かりにくい、 115cm^{-1} のラマンバンドの場合、 60° 付近でもっとも強い散乱強度を示した。nylon6 繊維中に生成した AgI は、002 面の面法線が繊維軸に対して 30° と 90° の 2 種類の傾きを持っていることを Fig.3 で述べた。これらの結果を踏まえ、AgI 結晶の配向形成機構は次のよう推定している。ポリヨウ素イオンは鎖状であり、鎖側面方向から Ag⁺イオンと反応した場合、ポリヨウ素鎖が AgI の 002 面内にあるヨウ素イオンとして結晶格子を形成し、Fig.4 下図

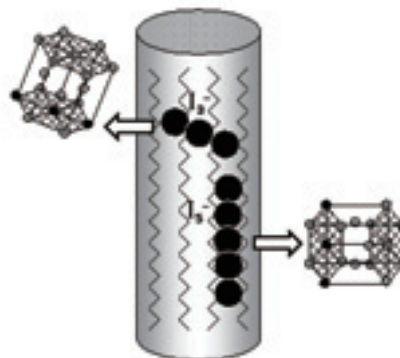
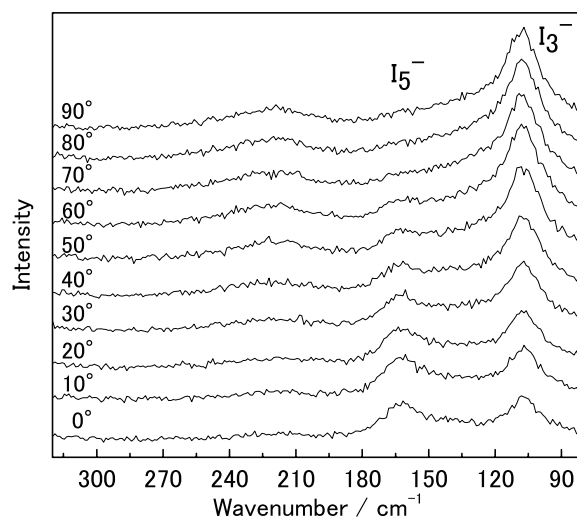


Fig. 4 Raman spectra of iodine-doped nylon6 fiber.

のように変換される。その結果、002面の面法線が繊維軸に対して90°傾いて存在するAgI結晶は、分子鎖軸方向に配向したI₃⁻を核として形成されたものであり、一方、30°傾いたAgIはI₃⁻を核としたものではないかと考えている。

次に nylon6/AgI コンポジット繊維の電気的特性として、摩擦帯電特性を調べた結果について述べる。コンポジット繊維に形成されたAgIは、 α 型結晶と比較してイオン伝導度が低い β 型であるが、それでも単体で $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の伝導度を有する半導体であるため[11,22]、nylon6繊維に導入することで、帯電防止を付与できるレベルの性能は期待できる。そこで、実際に nylon6 メッシュ(90メッシュ/2.54cm)にAgIを導入し、摩擦帯電圧測定を行った。その結果、nylon6単体からなるメッシュは摩擦帯電圧が7.5kVであったのに対し、AgIを導入した試料は、0.0kVと全く帯電せず、良好な制電効果が得られた。メッシュでは評価が難しかったので、厚さ15 μm のnylon6フィルムを使って nylon6/AgI フィルム(浸せき条件は、室温でI₂-KI水溶液に1時間、AgNO₃水溶液に1時間であり、AgI導入による重量増加率は2.1倍であった)を作製し、電気伝導率を求めた。この nylon6/AgI フィルムの電気伝導率は $3 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり、帯電防止材料として使用するレベルの特性を有することが判明した。興味深いことに、nylon6/AgI フィルムの電気伝導率は、 β -AgI単体より2桁も高い導電性を有していた。この点については、粒子サイズや低い結晶性が関係していると考えられ、現在検討中である。

4. 結 論

nylon6とポリヨウ素イオンのコンプレックスを利用して nylon6/AgI コンポジット繊維を作製し、構造を調べた。nylon6中のAgIは異形状ならびに配向結晶を有する粒子として形成された。この原因は、前駆体であるポリヨウ素イオンの配向性が関係していることが示唆された。また nylon6/AgIは、摩擦帯電圧測定の結果より制電性を有する材料であることが示された。前駆体であるポリヨウ素イオンと得られたコンポジット中のAgIの形成機構や結晶配向の直接的な関連は明らかではなく今後の課題としたいが、本手法は、後加工工程として繊維・織物基材に容易に多量の無機成分を導入し、制電性を付与できる技術として興味深い。

謝 辞

試料をご提供いただいたユニチカ株式会社、およびSEM観察に協力された甲南大学赤松謙祐先生に感謝の意を表す。本研究は文部科学省グローバルCOEプログラムの助成を受けた。

文 献

1. L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302-1317(1997).
2. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705-722 (2000).
3. N. Kajiwar, "Muki-yuki Haiburiddo zairyuu no Kaihatu to Ouyou", CMC, Tokyo, 2001. (in Japanese)
4. Y. Gotoh, T. Kanno, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, M. Mizuhata, and S. Deki, *Proceedings of International Symposium on Small Particles and Inorganic Cluster*, **11**, 11, B-XII-8, Strasbourg (2002).
5. Y. Fujimori, Y. Gotoh, N. Tamaki, Y. Ohkoshi, and M. Nagura, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4816-4822 (2005).
6. R. H. Otterwill and R. F. Woodbridge, *J. Colloid Sci.*, **16**, 581-94 (1961).
7. C. R. Berry, *Phys. Rev.*, **161**, 848-51 (1967).
8. H. Saijo, M. Iwasaki, T. Tanaka, and T. Matsubara, *Photogr. Sci. Eng.*, **26**, 92-7 (1982).
9. P. V. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 589-597 (1976).
10. "Kagakujiten", 1st ed. (M. Oki, T. Osawa, M. Tanaka, and H. Senbara, Ed.), Tokyo Kagaku Dozin, Tokyo, p.1470 (1994). (in Japanese)
11. T. Ida and K. Kimura, *Solid State Ionics*, **107**, 313-18 (1998).
12. I. Lj. Validžić, V. Jokanović, D. P. Uskoković, and J. M. Nedeljković, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 927-29 (2007).
13. H. He, Y. Wang, and H. Chen, *Solid State Ionics*, **175**, 651-654 (2004).
14. N. F. Uvarov, E. F. Hairtdinov, B. B. Bokhonov, and N. B. Bratel, *Solid State Ionics*, **86-88**, 573-576 (1996).
15. M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, and T. Minami, *Nature*, **354**, 217-18 (1991).
16. S. H. Chen, T. Ida, and K. Klimura, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6169-176 (1998).
17. H. Arimoto, M. Ishibashi, and M. Hirai, *J Polym Sci*, **3**, 317- 326 (1975).
18. I. Matsubara and J. Magill, *Polymer*, **7**, 199-215 (1966).
19. J. Maillo, P. Pages, E. Vallejo, T. Lacorte, and J. Gacén, *Euro. polym. J.*, **41**, 753-759 (2005).
20. N. S. Murthy, *Macromolecules*, **20**, 309-316 (1987).
21. A. Kawaguchi, *Polymer*, **33**, 3981-3984 (1992).
22. K. Shahi and J. B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 6-13 (1981).