

Title	チーグラ-・ナツタ触媒を用いた官能基化によるポリプロピレンの物性改良
Author(s)	永井, 健
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/14261
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	永井 健		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 424 号		
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日		
論文題目	Improvement of physical properties of polypropylene through functionalization with Ziegler-Natta catalyst		
論文審査委員	主査	寺野 稔	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		江 東林	同 教授
		松村和明	同 准教授
		谷池俊明	同 准教授
		徳満 勝久	滋賀県立大学 教授

論文の内容の要旨

Polypropylene (PP) has well-balanced physical properties, and features excellent characteristics such as good moldability, currently making it the most common plastic with diverse uses that include packaging film, food containers, automobile parts, and electronic components. In addition, it has low environmental impact due to being lightweight, easy-to-recycle, and halogen-free, and its use is therefore expected to expand to even more fields.

Functionalization is very important to improve properties of PP. Maleic anhydride is the most widely used functionalized PP, which prepared by chemical modification. However, since the tertiary macroradicals formed in the main chain due to the addition of peroxide simultaneously advance the β -scission of the PP main chain, a decrease in the molecular weight of the PP is unavoidable. Functionalization through the copolymerization is also important way to improve PP properties. It is well-known that random incorporation of alkyl side chains in the main chain inhibits the crystallization behavior such as crystallinity and melting temperature, in which a longer side chain offers a stronger inhibitory effect. This leads to decrease physical properties. Random introduction of functional group also decreases crystallization properties, while nucleation effect can be observed through interaction among the functional groups. It is considered that improvement of PP properties without deteriorating the base properties of PP can be achieved to optimize the kind and amount and of functional groups.

In this study, firstly, PP with a small amount of aromatic functional groups was synthesized using Ziegler-Natta catalyst and its crystallization behavior was investigated. In the presence of a small amount of styrene or 1-allylnaphthalene was used as a comonomer during polymerization of propylene. Characterization using ^1H NMR showed that less than 0.10 mol% of functional groups was incorporated into PP chain. Base properties such as melting temperature, crystallinity and tensile property were almost same as homo-PP. On the other hand, crystallization rate was significantly affected by a small amount of

functional groups. Observation using polarized optical microscopy (POM) showed that this improvement of crystallization rate came from nucleation effect.

Trimethoxy(7-octen-1-yl)silane (OTMS) was used as reactive functional comonomer to obtain more improvement of PP properties. Obtained PP-OTMS were melt-mixed after polymerization. Almost no change was observed in the melting temperature and crystallinity with a small amount of functional groups incorporated into PP chains. On the other hand, crystallization rate after melt-mixing was dramatically enhanced. Nucleation rate and tensile properties were also clearly improved. Crystallization rate of PP-OTMS without melt-mixing was same as homo-PP. Therefore, it was indicated that these properties were enhanced by reaction between the reactive functional groups. Silica nanocomposite with PP-OTMS showed large improvements of nucleation effect and tensile properties.

This research demonstrated that crystallization rate of PP can be enhanced by a small amount of functional group without disrupting base properties of PP. Dramatic enhancement of crystallization and physical properties can be observed when a small amount of reactive functional groups was incorporated into PP. Moreover, PP nanocomposite with reactive functional group can greatly improve the physical properties of PP through the reaction between reactive functional groups and fillers. Consequently, this research is believed to provide very beneficial to the development of industrial materials.

Key Words: Polypropylene, Functionalization, Copolymerization, Ziegler-Natta catalyst, Nucleation effect

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン (PP) は、物性バランスがよく、成形加工性に優れ、軽量、低環境負荷といった優れた特性を有するため、更なる使用範囲の拡大に向けた物性改良に関する研究が盛んに行われている。その1つである官能基化は、PPの物性改良に重要な異種ポリマーや無機フィラーとの相容性の改善等に非常に重要な手法である。市場で最も多く用いられている無水マレイン酸変性PPは、一般にPPに過酸化物を処理することで調製されるが、その過程において分子切断の進行による分子量低下が起こる。

そこで本研究では、PPの大幅な物性改良を目的として、PPの融点、結晶化度を維持できる微量の官能基がPPの物性へ与える影響について検討を行なった。また、反応性官能基をPP鎖へ導入し、官能基同士の反応やフィラーとの反応を通じた物性改良について検討を行なった。本研究ではZiegler-Natta (ZN) 触媒を用いたが、これは現在生産されるPPの99%以上がZN触媒により合成されていることによる。

まず、微量の官能基の結晶化挙動への影響を検討するために、微量のスチレン、1-アリルナフタレンをモノマーとして用い、PP鎖への芳香環導入を検討した。触媒活性の低下を抑制するため、0.10 mol%以下という非常に少ないモノマー含有量で官能基化PPを合成し

た。その結果、融点、結晶化度、力学的性質が低下することなく造核効果による結晶化の促進が可能であることが明らかになった。

次いで、更なる物性への効果を期待し、モノマーとして trimethoxy(7-octen-1-yl) silane (OTMS) を用いて、PP 鎖への反応性官能基の導入、および熔融混練による官能基の反応について検討を行った。 $1.3 \times 10^{-3} \sim 4.4 \times 10^{-3}$ mol% という非常に少ないモノマーを含有する PP-OTMS は、熔融混練後、劇的な造核効果に基づく結晶化の促進がなされ、また熔融混練時の荷重の増加、熔融混練によるメトキシ基の含有量の低下等により PP 鎖に導入されたメトキシシリル基間の反応が進行し架橋構造が形成されていることが明らかとなった。これらの知見を発展させ、微量の反応性官能基を含有する PP に対して 5.0 wt% の SiO_2 ナノ粒子を添加し、熔融混練を実施することで直接的なナノコンポジット化を試みた。その結果、結晶化速度が約 1.7 倍に向上し、ヤング率、引張強度ともに向上した。

以上、本研究では、PP 鎖への微量の官能基導入によって、PP の優れた特性を損なうことなく結晶化速度や力学的特性の向上が可能であることを示した。特に、反応性官能基の導入とそのナノコンポジットへの応用によって、微量の官能基であっても物性を大きく向上させることが可能であることを示した。

本研究で得られた知見は、最も広く用いられている汎用樹脂である PP だけでなく、すべての高分子の高性能化に対して新たな知見を与えるものであり、したがってこの成果は博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。