

Title	微量の反応性官能基を有するポリプロピレンの複合材料への応用
Author(s)	Kurahashi, Eiji
Citation	
Issue Date	2020-03-25
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16664
Rights	
Description	Supervisor:谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	倉橋 英司		
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 487 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 2 年 3 月 25 日		
論 文 題 目	Application of Functionalized Polypropylene with a Trace Amount of Reactive Functional Groups for Composite Materials		
論 文 審 査 委 員	主査 谷 池 俊 明	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	篠 原 健 一	同	准教授
	松 村 和 明	同	准教授
	都 英 次 郎	同	准教授
	水 門 潤 治	産業技術総合研究所	グループ長

論文の内容の要旨

Polypropylene (PP)-based nanocomposites have been an important class of materials, especially in industry, due to their wide range of potential applications. However, the chemical inertness of PP results in the poor dispersion and weak interfacial bonding for most of fillers, and thus performant nanocomposites are not attained. In my thesis, PP having a trace amount of reactive functional groups was synthesized by means of direct copolymerization, and it was utilized as a reactive matrix for preparing graft-type nanocomposites (Fig. 1). The presence of a trace amount of reactive functional groups, in particular, one or less silicon alkoxy groups per main chain, were expected to solve both the dispersion and interface problems through *in-situ* grafting to fillers during melt-mixing without deteriorating physical properties of PP.

In Chapter 2, the synthetic feasibility was investigated for PP functionalized with a trace amount of reactive functional groups. Propylene was copolymerized with various olefins containing alkoxy silanes having different alkoxy groups and/or different spacer lengths between the alkoxy groups and olefinic bond. It was found that keeping the polar alkoxy groups away from the olefinic bond via a longer spacer was most effective in achieving comonomer incorporation at a reasonable activity. On the other hand, steric hindrance around alkoxy groups mask them to suppress catalytic poisoning but at the cost of incorporation. PP bearing a trace amount of methoxysilane groups in the side chain (defined as PP-OTMS) was successfully synthesized using (7-octen-1-yl)trimethoxysilane as a comonomer. PP-OTMS formed a long-chain branched (LCB) structure by intermacromolecular reaction during melt mixing, resulting in enhanced yield strength and Young's modulus without deteriorating other important properties of PP.

In Chapter 3, PP-OTMS having 0.02–0.12 side chains per main chain was synthesized and melt-mixed with SiO₂ nanoparticles. The consumption of functional groups during melt mixing was found to increase in the presence of SiO₂ nanoparticles, which suggested that PP-OTMS not only reacted with each other but also *in-situ* grafted to the SiO₂ nanoparticles. The obtained PP-OTMS/SiO₂ nanocomposites exhibited properties unique for graft-type nanocomposites such as i) suppression of a viscosity increment caused by the addition of SiO₂ nanoparticles, ii) acceleration of crystallization, and iii) improvement of SiO₂ dispersion. Hence, graft-type nanocomposites were successfully prepared. Combination of the LCB structure and grafting to SiO₂ nanoparticles further enhanced the yield strength and Young's modulus.

In Chapter 4, PP-OTMS was applied for PP/elastomer/SiO₂ nanocomposites to understand the effects of grafting in a ternary system. In the presence of reactive functional groups, the dispersion of SiO₂ nanoparticles in the PP matrix was improved while the dispersion of the droplet phase was not affected. The results of tensile and impact tests indicated that the grafting was advantageous for stiffness but detrimental for the toughness. Based on these results, a guideline to design nanocomposites with balanced toughness and stiffness was proposed.

In conclusion, PP having less than one reactive functional groups per chain was efficiently synthesized by copolymerization, and successfully applied in *in-situ* grafting to fillers during melt mixing. This technical development will greatly contribute to the practical application of PP-based nanocomposites.

Keywords: Polypropylene, functionalization, nanocomposites, silica, *in-situ* grafting

論文審査の結果の要旨

自動車の樹脂部品の大半にはポリプロピレン（PP）が用いられるが、その大部分は剛性や耐熱性を高めるためにタルクやガラス繊維といった無機フィラーと複合化した上で使用されている。しかし、軽量化が重要視される昨今においては、フィラー添加に伴う PP の比重増加を軽視できず、フィラーレスないしは少量フィラーでの高剛性化が求められている。ポリマーナノコンポジットは、少量のナノフィラーの添加によって力学的強度の飛躍的な向上をもたらし得ることから注目されている材料である。しかし、PP はフィラーとの相溶性に乏しく、分散や界面接合が問題となり、高性能なナノコンポジットを容易に得ることは出来ない。これらの改善には、フィラーに末端変性 PP をグラフトさせる方法が有効であるが、フィラーと十分な反応性を有する官能基を PP に導入するに当たり、ルイス塩基である官能基が触媒を著しく失活させること、および、側鎖導入に伴う軟化が課題であった。従って、多くの官能基化方法が検討されてきたにも関わらず、ポリマーグラフトに有効な末端官能基化 PP の効率的な合成には至っていない。

本論文では、共重合におけるモノマーの添加量を極力減らし、触媒の失活を最小限に抑えることで分子鎖あたり 1 個以下の反応性官能基をする PP（微量官能基化 PP）の合成に成功した。まず、アルケニル基を有する様々なアルコキシシランを用いて広範な条件で PP との共重合を行った。オレフィン部位とアルコキシシリル基間に長いスペーサーを有するモノマーを用いることで、触媒の活性を大きく損なうことなく微量官能基化 PP の合成に成功した。反応性のアルコキシシリル基の微量導入は、物性低下を引き起こさないだけでなく、熔融混練時の反応によって長鎖分岐（LCB）構造を形成し、むしろ結晶化速度や力学的強度を向上させることがわかった。過去、高熔融張力 PP を目指して触媒化学的に LCBPP を合成する様々な努力がなされてきたが、

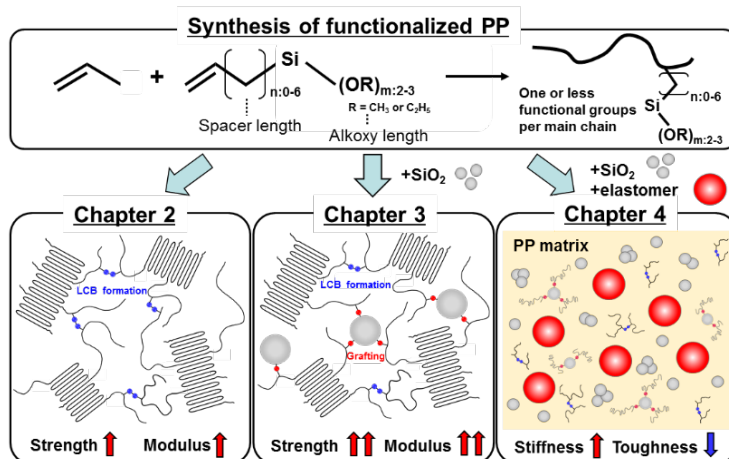


Fig. 1 Schematic summary of this study.

効率的な方法は未だに少なく、本論文が見出した反応性官能基の微量導入は独創的かつ有効な方法と言える。微量官能基化 PP をリアクティブマトリックスとして用いることで、熔融混練において PP 鎖を SiO_2 ナノ粒子へその場グラフトさせることに成功した。得られたナノコンポジットは、ナノ粒子の分散および界面接合に優れ、わずか 0.2-5 wt% の SiO_2 量で結晶化温度・剛性・強度を大きく向上させた。オレフィン系エラストマーおよび SiO_2 との複合系である三元系ナノコンポジットにおいても PP への微量反応性官能基の導入が剛性向上に有用であることが実証された。

以上、本論文では、官能基化 PP を高効率で合成可能な微量官能基化法を通して、少量のナノフィラーの添加によって PP の剛性を大きく改善する技術を示し、自動車樹脂部品のフィラーレス化に係る重要な進展をもたらした。よって、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。