

Title	カプセル機能および形態制御によるポリプロピレン系材料の長期安定化
Author(s)	片田, 一喜
Citation	
Issue Date	2015-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12767">http://hdl.handle.net/10119/12767</a>
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	片田 一 喜		
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 366 号		
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 20 日		
論文題目	<b>Improvement of Long-term Stability of Polypropylene-based Materials through Encapsulation and Morphology Control</b> (カプセル機能および形態制御によるポリプロピレン系材料の長期安定化)		
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
		山口 政之	同 教授
		松見 紀佳	同 教授
		谷池 俊明	同 准教授
		徳満 勝久	滋賀県立大学 教授

## Improvement of Long-term Stability of Polypropylene-based Materials through Encapsulation and Morphology Control

寺野研究室 1240003 片田 一喜

### 背景

ポリプロピレン (PP) は低コスト、易成形加工性、高耐薬品性、軽量、高融点、バランスの良い力学的性質などの長所を兼備する汎用性樹脂である。また、リサイクル性を含む環境負荷の低さや適応範囲の多様さから今後更なる発展が望まれている。しかしながら、近年のポリオレフィン (PO) 業界において、原料を持たない日本は原料生産の可能な海外企業の生産する安価な PO 材料に対し、市場価格での競争が厳しい状況となっている。そこで、今後我々が目指すのはより付加価値の高い高性能 PO 材料であり、高度な技術力をもって PO 市場を拡大する必要がある。現在、さらなる高付加価値を達成するために様々な研究が行われており、この応用展開法として様々な方法が挙げられるが、おおまかに「触媒性能による一次構造制御」および「複合化・加工による高次構造制御」に大別される。工業的観点から、PP の性能向上手段の近年のブレイクスルーとして注目されたのは後者の手法で、1990 年台に Usuki 等によって報告されたナノコンポジット材料である。ナイロン 6 とクレイとの複合化で調製されたナノコンポジットは、マトリックス中にクレイをナノレベルで分散させることに成功し、力学的性質、ガスバリア性、難燃性などの物性が飛躍的に向上した[1,2]。PP においても自動車用 PP/クレイ ナノコンポジットが開発され[3]、実用面において自動車部品 (タイミングベルトカバー材など) として使用されるまでに至った[4,5]。新規材料がめまぐるしく開発される現在の樹脂市場で、PP の市場規模を考えた際、その発展の有用性は明確である。

元来 PP は紫外線・熱等により酸化劣化しやすく、実用上の安定性を得るためには種々の酸化防止剤の添加が必須であり、様々な酸化防止剤の開発が行なわれてきた。特に PP の長期使用を考慮した場合、酸化防止剤自体の性能だけではなく、酸化防止剤の揮散や溶失 (ブリードアウト現象) などの物理的損失を考える必要があった。工業的には低分子量と高分子量の酸化防止剤を併用するといった、酸化防止剤の性能に頼る方法でこの問題に対応しているのが現状である。さらに、無機材料との複合化には、材料のリサイクル性の低下や酸化劣化の促進が付きまとうため、材料としての寿命を短くすることが知られている。過去に我々は無機フィラーである  $\text{SiO}_2$  を PP 中に添加し、観察を行なったところ、フィラー/マトリックス界面から優先的に酸化防止剤が揮散することを見出した[6]。つまり、このような複合材料系において、酸化防止剤損失の問題はより顕著になるため、早急の改善が求められている。

ハイパーブランチポリマー (HBP) は分子内に多数の分岐構造を有し、従来の直鎖ポリマーと比較して、分子鎖同士の絡みあいの少ない構造を有する。そのため、同分子量であれば、多分岐である HBP は直鎖ポリマーと比較して粘度が極端に低下するといった特徴を有する[7]。精密な多段合成によって調製される dendrimer とは異なり、HBP は一段合成で調製されるため、工業化に向けた期待が寄せられている[8]。こういった多分岐ポリマーは自身の構造内に官能基密度の差が存在するため、分子レベルでの他材料の内包が可能となり、ドラッグデリバリーを始めとした医療分野への応用が期待されている[9]。ドラッグデリバリーの目的は生体中で薬剤を内包し、必要とされる部分にまで運んだ上で徐放することにある。つまり、PP 系材料においてもこの手法は有効であると考えられ、その内包

機能により材料中の酸化防止剤の揮散を抑制しつつ、徐放機能により材料中での酸化防止剤の移動度も維持することが期待できる。これまでに、HBP を用いた材料の長寿命化の研究例として、HBP 表面上に酸化防止剤を固定化するという手法が取られている[10]。これは無機フィラーを表面へ酸化防止剤を担持させる手法と目的は同じであり、大幅な長寿命化を達成した。しかし、従来の高安定化手法からの脱却には至っていない。

## 目的

本研究では、分子カプセル能を有する HBP を PP に添加することで、分子カプセルとして機能させ、酸化防止剤の性能を向上させることを目的とした。上述の通り、PP 系材料の長期寿命化には、酸化防止剤の効率を向上させることが必須となり、その鍵は酸化防止剤の「マトリックスからの揮散抑制」および「マトリックス中での移動性の維持」である。本手法では分子カプセル能を有するこの HBP を用いることで、酸化防止剤の揮散抑制および移動性の維持の両立が達成可能となる。

## 実験結果および考察

本研究では従来の問題点を解決するため、分子カプセル能を利用した。ハイパーブランチポリマー (HBP) は現在、医療分野でドラッグデリバリー等への応用に期待が寄せられている材料であり、分子カプセル能を有するこの HBP を PP に添加することで PP の安定性 (酸化誘導期、OIT) が大幅に向上することを発見した。添加する HBP は高世代である方が低世代のものよりも安定化効率を高める傾向を示し、第二世代 HBP (G2-HBP) では約 3 倍、第四世代 HBP (G4-HBP) では約 6 倍の安定性の向上を達成した (図 1)。酸化防止剤の揮散試験結果から、HBP の分子カプセル能により、PP マトリックスからの酸化防止剤の揮散を大幅に抑制されることを確認した。さらに酸化防止剤の種類を変化させ、検討を進めたところ、用いる酸化防止剤の構造によって HBP による安定化効果は異なり、酸化防止剤の融点および水酸基密度に依存して変化することを確認した。融点が低い、もしくは水酸基密度の低い酸化防止剤であるほど HBP 添加による安定化効果は高く、これらの結果は HBP が酸化防止剤の揮散を抑制している結果と合致する。本手法の利点は、酸化防止剤を新規開発することなく、既存の酸化防止剤の効能を大幅に向上できることにある。

さらに、本研究では上記技術をナノコンポジット材料にも応用展開可能であることを証明し、

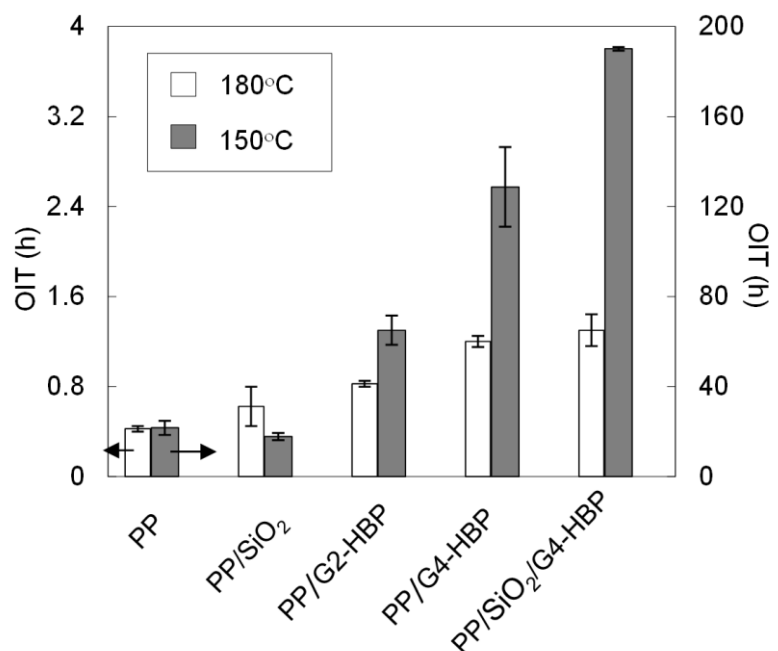


図 1. HBP を添加した PP 系材料の安定性評価

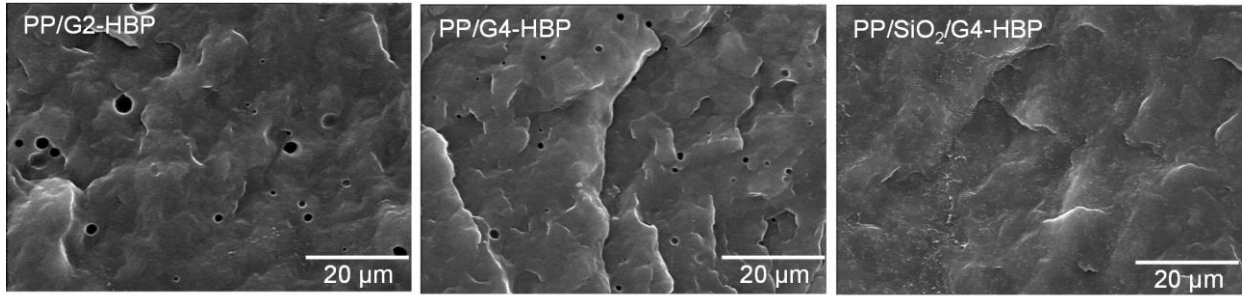


図2. SEMによるPPマトリックス中のHBPの分散性評価

高安定化させることにも成功した。ナノコンポジット化はPPの使用領域を拡大していくための高性能化手法の一つとして期待されている。フィラーのナノスケール化により、従来のマイクロサイズのフィラーでは達成できなかった界面積量を数wt%で達成出来るため、ナノ化によるフィラー間での相互作用により、著しい力学的性質の向上が期待できるためである。しかしながら、高温下での使用や屋外使用において安定性が低下することから、長期使用に問題があることが知られていた。本研究では驚くべきことに、元来劣化を促進させるはずの無機フィラーを添加したにもかかわらず、PP系ナノコンポジットが全系中で最も高安定化するという結果を示し、その向上率は従来のPP系ナノコンポジットと比較して10倍以上となった(図1)。この安定化機構を解明するため、テトラヒドロフランを用いたHBPの抽出試験後の走査型電子顕微鏡による破断面観察を行なった。HBPは[G4-HBPを添加したPP系ナノコンポジット]>[G4-HBPを添加したPP]>[G2-HBPを添加したPP]の順に中に高分散し、PP系ナノコンポジットにおいてはHBPの凝集跡を観察できないほど高分散していることが確認された(図2)。この結果はHBPの安定化効率がマトリックス中の分散性に大きく依存していることを示唆している。

また、PPを熱濾過後、熱重量分析評価から無機フィラー表面にHBPがグラフトしていることを確認した(図3)。このことから、PPナノコンポジット中に添加したG4-HBPは、溶融混練中にフィラー表面上のヒドロキシ基と脱水縮合することでin-situグラフト反応し、PP中での分散性が大幅に向上したと考えられる。分子カプセル能を利用した本手法は酸化防止剤だけでなく、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤といった様々な機能付与剤にも応用が期待でき、高性能PO材料の設計指針の一つとなるといえる。

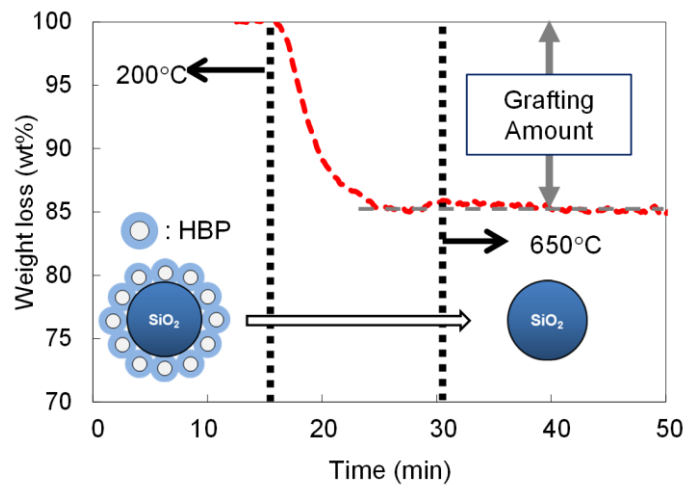


図3. TGによるSiO<sub>2</sub>上のHBPグラフト確認

さらに、高度な技術を必要とする高付加価値PP材料は、コンデンサー用フィルムのような特殊用途フィルムまで応用展開が進んでいる。長期使用を考慮した場合、コンデンサー内の薄肉化されたPPフィルムが絶縁破壊によりフィルム内に穴を生じ、コンデンサーとしての性能を大幅に低下させてしまうことが問題の一つとして知られている。今後、より長期使用可能なコンデンサー用高性能PPフィルムの発展には、PPの構造と電気的安定性の相関関係の解明が重要となる。チャプター5では電気

的安定性（絶縁破壊性能）が PP の結晶格子構造に相関することを発見した。さらに、この結晶格子構造は PP の一次構造設計により制御可能で、今後この分野で必要とされる PP の電氣的安定性の高い結晶構造の設計指針を示す有用な結果を得ることに成功した。

これらの結果は長期使用に向けた PP 系材料の高性能化を達成した結果であり、今後さらなる使用領域を拡大するのに必要な知見と言える。

## 引用文献

- [1] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1179.
- [2] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1185.
- [3] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*, **1997**, 30, 6333.
- [4] H. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, D.R. Paul, *Polymer*, **2005**, 46, 11673.
- [5] H. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, D.R. Paul, *Polymer*, **2006**, 47, 3528.
- [6] T. Taniike, M. Umemori, H. Chiba, K. Takeuchi, M. Terano, *J. Mater. Life Soc.*, **2012**, 24, 102.
- [7] J. Vukovic, S. Jovanovic, M. D. Lechner, V. Vodnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112, 2925.
- [8] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 183.
- [9] P. Kesharwani, K. Jain, N. K. Jain, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, 268.
- [10] H. Bergenudd, P. Eriksson, C. D. Armit, B. Stenberga, E. M. Jonsson, *Polym. Deg. Stab.*, **2002**, 76, 503.

## 論文目次

Chapter 1. General Introduction	1
Chapter 2. Long-term Stability of Polypropylene materials by Hyperbranched Polymer	25
Chapter 3. Generation Effect of Hyperbranched Polymer and Preparation of Highly Stabilized Polypropylene Nanocomposites	47
Chapter 4. Stabilization of Polypropylene Nanocomposites by Dendritic Polyglycidol Modified Nano-Filler	62
Chapter 5. Long-term Stability for Capacitor Applications by Controlling Crystal Morphology	76
Chapter 6. General conclusion	93

## 業績

Ikki Katada, Minoru Terano, Toshiaki Taniike, “Stabilization of Polypropylene Nanocomposites by Dendritic Polyglycidol Modified Nano-Filler” *J. Mater. Life Soc.*, **2014**, accepted.

Ikki Katada, Masahito Toyonaga, Keisuke Goto, Fumihiko Kobayashi, Hibiki Chiba, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, “Role of higher-order structures on the degradation and stabilization of polypropylene-based materials” *Kobunshi Ronbunshu*, **2013**, 70, 693.

キーワード ポリプロピレン, 内包機能, 酸化防止剤, ハイパーブランチポリマー, ナノコンポジット

## 論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン (PP) は最も広く用いられている汎用性樹脂であるが、紫外線・熱等により酸化劣化しやすく、実用上の安定性を得るためには種々の酸化防止剤の添加が必須である。特に PP の長期使用を考えた場合、酸化防止剤の性能だけではなく、揮散や溶失（ブリードアウト現象）などの物理的損失をも考慮する必要があった。

本研究では、分子カプセル能を有するハイパーブランチポリマー (HBP) を PP に添加することで、分子カプセルとして機能させ、酸化防止剤の性能や寿命を向上させる新規手法の確立を目的とした。分子カプセル能を有する HBP を PP に添加することで PP の安定性(酸化誘導期、OIT) が大幅に向上することを発見した。添加する HBP は高世代である方が低世代のものよりも安定化効率を高める傾向を示し、第四世代 HBP (G4-HBP) では約 6 倍の安定性の向上を達成した。酸化防止剤の揮散試験結果から、HBP の分子カプセル能により、揮散を大幅に抑制していることを確認した。さらに、本研究ではこの技術をナノコンポジット材料にも応用展開し、高安定化させることに成功した。元来劣化を促進させるはずの無機フィラーを添加したにもかかわらず、PP 系ナノコンポジットが全系中で最も高安定化されるという結果を得た。安定性の向上率は従来の PP 系ナノコンポジットと比較して 10 倍以上となった。この安定化機構を解明するため、走査型電子顕微鏡による破断面観察を行なったところ、PP 系ナノコンポジットにおいては凝集跡を観察できないほど HBP が高分散していることが確認された。この結果は HBP の安定化がマトリックス中の分散性に大きく依存していることを示唆しており、PP ナノコンポジット中に添加した G4-HBP は、熔融混練中にフィラーと脱水縮合することで in-situ グラフト反応し、PP 中での分散性が大幅に向上したと考えられる。本手法の利点は、酸化防止剤を新規開発することなく、既存の酸化防止剤の効果を大幅に向上できることにある。さらに本手法は酸化防止剤だけでなく、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤といった様々な機能付与剤にも応用が期待でき、高性能ポリオレフィン材料の新たな設計指針となり得る。

一方、高度な技術を必要とする高付加価値 PP 材料は、コンデンサー用フィルムのような特殊用途フィルムにまで応用展開が進んでいる。長期使用を考慮した場合、薄肉化された PP フィルムがコンデンサー内で絶縁破壊し、コンデンサーとしての性能が大幅に低下してしまうことが問題の一つとして知られている。今後、より長期間使用可能なコンデンサー用高性能 PP フィルムの発展には、PP の構造と電氣的安定性の相関関係の解明が重要となる。本研究では電氣的安定性(絶縁破壊性能)が PP の結晶格子構造に相関することを発見した。さらに、この結晶格子構造は PP の一次構造設計により制御可能であり、電氣的安定性の高い構造への設計指針を示す有用な知見を得ることに成功した。

以上の結果は長期使用に向けた PP 系材料の高性能化という社会的なニーズにも対応した成果であり、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値のあるものと認めた。