

Title	超臨界二酸化炭素を利用したゾル-ゲル法によるポリプロピレン中でのナノシリカネットワークの設計
Author(s)	竹内, 健悟
Citation	
Issue Date	2015-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12771">http://hdl.handle.net/10119/12771</a>
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	竹内健悟		
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370号		
学位授与年月日	平成27年3月20日		
論文題目	Novel Design of Nano-Silica Network in Polypropylene Using Sol-Gel Method with Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素を利用したゾル-ゲル法によるポリプロピレン中でのナノシリカネットワークの設計)		
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

## 論文の内容の要旨

Properties of polymer based nanocomposites have been dramatically influenced by the introduction of a network structure, which are usually made by either polymer-filler or filler-filler interaction. However, the apolar nature of polypropylene (PP) makes it extremely difficult to construct a network structure, where inorganic fillers tend to severely agglomerate in the PP matrix. In this study, the impregnation of silica precursors using supercritical carbon dioxide (sc-CO<sub>2</sub>) and the sol-gel method were combined to overcome this difficulty. The process is composed by two steps: (1) impregnation of the silica precursor in PP amorphous region using sc-CO<sub>2</sub>, (2) sol-gel reaction of the precursors in the matrix (Figure 1). Since the silica precursor is only impregnated in the amorphous region, it is expected that a filler network forms in continuous amorphous phase as a template.

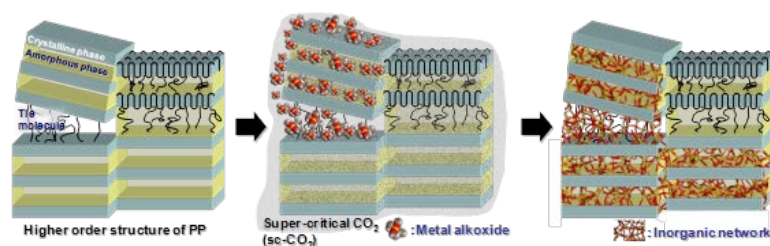


Figure 1. Synthetic images

The silica was synthesized in confined amorphous region of PP, which results in the generation of nano-scale silica, and the establishment of relationship between the structure of formed silica and properties of resultant nanocomposites was tried by changing conditions of sol-gel reaction. Silica network structures were successfully constructed in PP at low silica loading. The relationship between the structure of formed silica network and properties of nanocomposites was established, where formation of silica showing lower mass fractal dimension led to high reinforcement both in solid state and in molten

state.

Since silica is synthesized in only PP amorphous region, it was expected that the morphology of synthesized silica is controlled by the amorphous region as a template. Silica was also synthesized in PP with different higher structure. The size and shape of silica was controlled by amorphous region of PP also due to confinement by PP amorphous region. Sol-gel template synthesis using amorphous region of PP was newly proposed as new method to control morphology of silica synthesized through sol-gel method combined with template approach.

As a final attempt, mimicking nacre structure was performed. Nacre has a hierarchical structure, which induce far excellent mechanical properties in contrast to artificial mixture of their component. To mimic nacre structure, BOPP films were laminated, and then sol-gel reaction was performed after impregnation of BOPP with silicon alkoxide. The drastic reinforcement was obtained by incorporating silica not only into amorphous part of BOPP and interface between laminated thin BOPP films.

It was believed that obtained results contribute not only to academic but also to industrial field. Since the method led to effective network formation, it is expected that various properties such as electro or thermal conductivity are added by incorporating other oxide materials such as tin or alumina oxide. In addition, the films after processing is possible to reinforce by incorporating filler using sol-gel method combined with the impregnation.

Key Words: Polypropylene, Nanocomposite, Sol-gel method, Supercritical carbon dioxide, Network structure

## 論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン (PP) は優れた力学的性質、易成形加工性、軽量といった優れた特長を有していることから、様々な用途で PP が使用されており、今後も生産量が増加し続けると予想されている。そのためには高性能な PP 系材料の開発が不可欠であり、それを達成する手法の一つとして PP のナノコンポジット化が挙げられる。PP 中にナノフィラーを添加し、それがネットワーク構造を形成した場合、劇的な力学的性質の向上や機能性の付与が期待できる。しかし、汎用性ポリマーであるポリプロピレン (PP) の場合、フィラーと PP の親和性の問題から両者の相互作用が乏しく、かつフィラーが著しく凝集するためネットワーク構造の構築が困難であった。

そこで本研究では超臨界二酸化炭素によってシリコンアルコキシドを含浸し、その後ゾル-ゲル反応を行なうという新規ナノコンポジット調製法をもちいることとした。超臨界二酸化炭素によってシリコンアルコキシドは PP の非晶部にのみ含浸されるため、非晶を利用したネットワーク構造の設計や合成されるシリカ自体の構造設計を行なうことができると期待される。

このプロセスを用いてナノコンポジット調製を行なったところ、約 2.5 wt% という少量のシリカ量でネットワークを形成できることが明らかになった。次にゾル-ゲル反応条件を様々に変化

させたところ、合成されるシリカの構造が変化し、それが熔融物性や固体物性などの力学的性質の改善に非常に大きな影響を与えていることが明らかになった。

超臨界二酸化炭素を用いてシリコンアルコキシドを含浸、その後ゾル-ゲル反応を行なう手法ではシリカが PP の非晶部にのみ合成されるため、その構造は鑄型となる PP の非晶部によって制御できると期待される。そこで、PP フィルム作成時の結晶化条件を制御することによって高次構造の異なる PP フィルムを調製し、それをマトリックスとして用いてナノコンポジット調製を行なった。その結果、PP の非晶厚が薄くなるにつれて合成するシリカの形状がより異方的になり、さらにその構造がネットワークの特性に大きく影響することがわかった。

次いで、これらの知見を発展させて、人工的に真珠の構造を模倣した構造を形成させ、力学的性質を向上させるという取り組みを行なった。具体的には結晶が高度に配向した二軸延伸 PP (BOPP) フィルムを熱プレスによって圧着した後、これまでと同様の手法を用いてナノコンポジット化を行なった。この手法を用いることで PP の力学的性質を大きく改善することに成功した。

以上のように超臨界二酸化炭素によるシリコンアルコキシドの含浸と、続くゾル-ゲル反応という一連のプロセスを用いることで高強度 PP 系材料の開発を行なうことに成功した。

これらの知見は、最も広く用いられている汎用樹脂である PP の高性能化に関して非常に重要な指針を与えたものであり、博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。