

Title	ポリプロピレンナノコンポジット設計のための分散・界面設計方法に関する研究
Author(s)	朱, 冬芝
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/18146">http://hdl.handle.net/10119/18146</a>
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	ZHU, Dongzhi		
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 547 号		
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 日		
論文題目	Dispersion and Interfacial Management for Designing Polypropylene Nanocomposites		
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	教授
	山口政之	同	教授
	松村和明	同	教授
	都英次郎	同	准教授
	SUN, Wen-Hua	中国科学院化学研究所	教授

## 論文の内容の要旨

Along with the worldwide trend toward more energy-efficient structure and reduced emissions in industry and transportation, there is an increasing demand for developing lightweight, high-performance, and low-cost materials. Plastics are among the material of choices, which not only provide the light-weight structure, but also require less energy manufacturing processes into the final products as compared to other materials such as metals and glass. Currently, nanofillers are widely used to enhance mechanical and thermomechanical performances of polymers. However, the addition of nanofillers often results in a considerable loss in the toughness and elongation at break due to the rigidity of the embedded nanoparticles as well as loose interfaces. Thus, it is essential to explore a way to alleviate these problems in order to devise high-performant polymer nanocomposites. In this dissertation, I exploited different strategies, with the aim to fabricate polymer nanocomposites bearing desired properties without sacrificing the toughness. The main research results are as follows:

In **Chapter 2**, organically modified  $\text{SiO}_2$  was used to prepare graft-type polypropylene (PP) nanocomposites, where PP containing less than one functional group per chain prepared by catalyzed copolymerization between propylene and 7-octenyltrimethoxysilane (PP-OTMS) was used as a reactive matrix. It was found that surface modification of  $\text{SiO}_2$  with silane coupling agents enhanced the hydrophobicity of  $\text{SiO}_2$  surfaces to improve the dispersion of  $\text{SiO}_2$ , which in turn promoted the in-situ grafting of PP-OTMS onto filler surfaces via hydrolysis/condensation. The modification with long alkyl chains led to efficient grafting to strengthen the interfacial interaction, and recovered the deterioration in the elongation at break from its plasticizing ability. This provided an opportunity to balance the reinforcement and the toughness of the materials, which is hardly achieved by the in-situ grafting or surface modification alone.

In **Chapter 3**, a novel PP matrix bearing methoxy-phenyl side-functional groups (PP-ADMB) was synthesized by copolymerization of propylene with 4-allyl-1,2-dimethoxybenzene. The introduction of methoxy-phenyl side-functional groups even at a trace amount not only improved the compatibility between the matrix and fillers to promote the dispersion of  $\text{SiO}_2$ , but also softened the polymer, which dramatically improved the elongation at break and the toughness without deteriorating the reinforcement of PP nanocomposites. These functions of PP-ADMB make it advantageous over the homo PP in balancing the mechanical properties of nanocomposites.

In **Chapter 4**, reactor granule technology (RGT), where  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were in-situ formed in the porous structure of PP granules, was used to fabricate biaxially oriented polypropylene (BOPP) nanocomposites. Benefitted from highly dispersed  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, biaxial stretching without breakage was achieved. The permittivity of nanocomposites was greatly enhanced beyond the classical mixing rule by a small amount of  $\text{TiO}_2$ . This suggested the

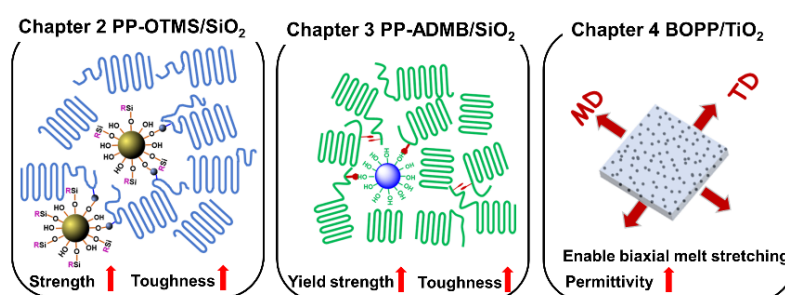


Fig. 1. Materials design implemented in this thesis.

critical role of the interphase around nanoparticles.

In conclusion, three different strategies were successfully implemented to fabricate PP nanocomposites (Fig. 1), which facilitated desired properties without sacrificing the ductility of the material. These developed strategies are believed to be promising for designing high-performance polymer nanocomposites.

**Keywords:** Polymer nanocomposites; Mechanical properties; Reactor granule technology; Biaxially oriented polypropylene; Dielectric properties

## 論文審査の結果の要旨

ポリマー中にナノサイズのフィラーを高分散させた複合材料はポリマーナノコンポジットと呼ばれ、ナノフィラーがもたらす界面積や粒子数密度の劇的な増加が、少添加量での力学・熱的特性の向上を含む機能設計において非常に効果的である。一方、界面積や粒子数密度の劇的な増加は、ポリマーとフィラーの相性の悪さに起因する問題を深刻化させる。特に、分散と界面接合の不良がもたらす靱性の低下はポリマーナノコンポジットの致命的な欠点であるとされる。本論文は、分散と界面接合の改良を基盤とした、靱性を損なわないポリプロピレンナノコンポジットの設計に関する研究成果をまとめたものである。

第二章では、側鎖に反応性のアルコキシシラン基を微量に含むポリプロピレンを合成し、また、 $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の表面を部分的に短鎖アルキル鎖で修飾することで、母材となるポリプロピレンと比べて剛性・引張強度に優れ、同程度の靱性を有するナノコンポジットの調製に成功した。これは、短鎖アルキル鎖が  $\text{SiO}_2$  ナノ粒子の分散を促進したことによるグラフト効率の改善と、短鎖アルキル鎖自体の可塑効果よるものと考えられた。第三章では、非反応性のジメトキシフェニル基を含有するポリプロピレンを初めて合成し、このような官能基が微量にも関わらずベータ晶の形成を促進し、ポリプロピレン自体の靱性を劇的に増大させることを見出した。 $\text{SiO}_2$  とのナノコンポジットは、剛性・強度・靱性の全てにおいてポリプロピレンのそれを大きく上回った。第四章では、ポリプロピレンのリアクター粉末の細孔に含浸させたフィラー前駆体（金属アルコキシド化合物）を熔融混練中に高分散したナノ粒子へと化学変換する、リアクターグラニュール技術を用い、二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）ナノコンポジットを調製することに成功した。BOPP は、絶縁破壊電圧の高さ・誘電損失の少なさのために、車載の薄膜キャパシタとして広く用いられている。誘電率を向上させるためのナノコンポジット化が切望されてきたが、延伸が非常に難しく BOPP ナノコンポジットの研究はほとんど報告例が無かった。本研究では、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を分散させた BOPP ナノコンポジットを調製しその誘電特性を詳細に検討することで、幾つかの有用な知見を導くことに成功した。特に、BOPP ナノコンポジットは理論値を遥かに超えた比誘電率を示し、その鍵がインターフェーズと呼ばれる中間層にあることを突き止めた。

以上、分散や界面を最適設計することで、靱性を損なわないポリマーナノコンポジット設計指針を示すことができた点において、本論文の学術的貢献は極めて大きい。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。