

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15634

研究課題名(和文) ナノフィラー表面修飾官能基が高分子ナノコンポジットの結晶化挙動に及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Investigation of the effect of surface functional group of nanofiller on the crystallization behavior of polymer nanocomposite

研究代表者

引間 悠太(Hikima, Yuta)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50721362

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高分子としてポリプロピレン(PP)、ナノフィラーとしてかご型シルセスキオキサン(POSS)を用い、高過冷却条件下での高分子の結晶化挙動に対するナノフィラー添加効果を超高速DSCを用いて調べた。

POSSをPP中に高分散させた試料を作成し、POSSの添加量を変えてその効果を調べた。冷却過程の結晶化挙動を調べると、POSS添加は冷却速度が10 /s以下のとき結晶化温度を上昇させ、10 /s以上のときに結晶化温度範囲を広げるという奇妙な効果があることを見出した。またこの原因は、POSSが高温ではPPの結晶化を促進し、低温では遅延するという特異な効果を持つことであると明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではかご型シルセスキオキサン(POSS)をポリプロピレン(PP)に添加することで、PPの結晶化の促進効果と遅延効果の両方を示すことを初めて見出した。またPOSSが温度域によって異なる添加効果を示すことにより、高速冷却時に結晶化が起こる温度範囲を高温側にも低温側にも拡張することがわかった。この結果は、結晶化開始温度を上昇させることによる結晶の緻密化と、結晶化終了温度を低下させることによる成形性の向上という相反する効果を両立するような、新たな添加剤としてPOSSが利用できる可能性を示唆している。

研究成果の概要(英文)：In this study, the crystallization behavior of polypropylene (PP) / polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposite was investigated under the rapid cooling condition using the fast scanning calorimetry (FSC). Non-isothermal crystallization analysis revealed a unique additive effect of POSS on PP crystallization. With the cooling rate below 10 K/s, PP/POSS composites crystallized at a higher temperature than neat PP. On the other hand, the crystallization peak became broad by adding POSS with cooling rates above 10 K/s. The crystallization kinetic analysis was conducted with isothermal FSC curves to clarify the unique additive effect of POSS. The crystallization rate constant was obtained by the Avrami model. The rate constant increased above 100 due to the crystal nucleating effect of POSS. Besides, the crystallization retardation effect of POSS was observed at lower temperatures.

研究分野：高分子結晶化，熱分析，分光分析

キーワード：結晶化 超高速DSC POSS 分散性

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子の冷却過程における固化挙動は、材料固有の結晶化速度とプロセスに由来する冷却速度に依存して変化する。したがって、冷却過程における高分子材料の結晶化挙動を理解することは、適切な成形加工プロセス条件を見出し、所望する形状や機能性を有する高分子製品を作製する上で極めて重要である。

示差走査熱量測定(DSC)などの熱分析手法を用い、結晶化速度論解析を行うことで評価が可能であるが、ポリプロピレン(PP)などの結晶化の速い高分子については、従来のDSC装置などで実現できる冷却速度が遅いため、融点に近い高温の温度範囲でのみしか評価を実施できていなかった。一方で、実際の工業プロセスでは高分子材料は毎秒数〜数千°C以上の高速冷却条件下で固化する。そのため、融点から離れ、ガラス転移温度に近いような温度域で結晶化が進行することがある。このような高過冷却度条件の温度域では、わずかな温度域の違いで結晶化機構が大きく変化するため、高温域での実験データからではその結晶化挙動を推定することは不可能であった。しかし、近年開発された超高速DSC(FSC)を用いることで、高速冷却条件下での結晶化挙動や、高過冷却度条件下での結晶化速度論解析が可能になった。

一方で、高分子に物質を添加した際に、その結晶化機構にどのような影響を与えるかについては、あまり研究がなされていない。特にナノサイズのフィラーを高分子に添加した高分子ナノコンポジット材料の内部には、高分子とフィラーの界面が豊富に存在するため、従来のマクロなフィラーを添加した系と比較して、フィラー表面の性質が高分子の結晶化や反応過程に、より大きな影響を及ぼすと考えられるが、その効果についてはこれまで研究がなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、様々な官能基を有するかご型シルセスキオキサン(POSS)誘導体をモデル的なナノフィラーとし、結晶性高分子に添加した際に高分子の結晶化に与える影響を、超高速DSC法を用いて明らかにすることを試みる。特にナノフィラーの界面の影響が現れ、かつ工業的な成形加工条件に相当する、高過冷却度条件における結晶化において、添加効果を詳細に調べ、添加濃度や分散性の影響を体系的に明らかにすることが本研究の目的である。図1にPOSSのメチル基八置換体の化学構造を示す。かご型のシリカ骨格の頂点に結合したRの部分にメチル基以外にも様々な官能基を導入可能である。POSSに導入する官能基を変更することで、導入官能基が結晶化挙動に与える影響を比較、整理し、従来の結晶核剤理論、ポリマーブレンドなどの理論と照らし合わせることで、ナノフィラー添加効果の体系化に取り組む。

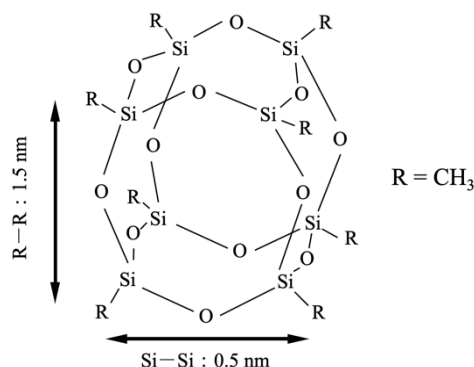


図1 かご型シルセスキオキサンメチル基八置換体(メチルPOSS)の構造

3. 研究の方法

本研究では、POSS誘導体として、完全縮合型のメチル基八置換体、フェニル基八置換体、ビニル基八置換体、シクロヘキシル基八置換体(以下それぞれメチルPOSS、フェニルPOSS、ビニルPOSS、シクロヘキシルPOSS)を用いた。また、ポリプロピレン(PP)およびポリメチルペンテン(PMP)を高分子として用いた。高せん断型のみキサーを取り付けた小型熔融混練機にて熔融混練することで高分子中へとPOSS誘導体を分散させた。また、メチルPOSSを用いて、添加量依存性および混練条件依存性を検討した。

材料の結晶化挙動の評価には超高速DSCを用いた。MEMS技術により作製された小型ヒーター・センサー上に、図2に示すように、厚さ10μm以下にスライスした試料をのせ、測定を行った。測定は、融点以上の高温から様々な冷却速度でガラス転移温度以下まで冷却し、その間の結晶化挙動を測定する日等温結晶化解析と、試料を熔融状態から特定の温度まで急冷し、その温度で保持している間の結晶化時間発展から結晶化速度を算出する等温結晶化解析の2種類の方法で測定を行った。

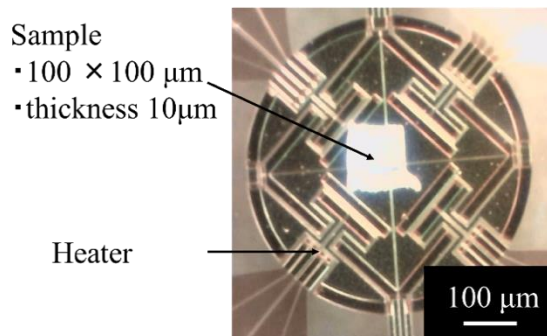


図2 超高速DSCのチップセンサー上の試料

試料内の POSS の分散性を確認するために走査型電子顕微鏡観察 (SEM), 偏光顕微鏡観察を行った。偏光顕微鏡観察においては, ホットステージを用いて, 熔融状態での POSS 分散性について調べた。さらに走査型電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 検出器を利用して, SEM-EDX 観察を行った。

4. 研究成果

(1) POSS の分散性の確認

当初, 低せん断混練用のミキサーを使用して材料を作製していたが, POSS 凝集体が多く見られ, 均一な分散が見られないことがわかった。そこで高せん断混練用のミキサーを採用し, 混練条件が POSS の分散状態に与える影響について詳細に検討した。メチル POSS を 10 wt.%, PP に添加し, 180°C にて 30, 90, 120, 360 rpm の回転速度で 30 分間混練を行った。得られた混練物の断面を SEM 観察した結果を図 3 に示す。ここで, 初期状態のメチル POSS は粉末状であり, 電子顕微鏡にて観察すると, 一辺の長さが 10~20 μm 程度のキューブ状の凝集粒子を形成していることが観察された。図 3 においても混練速度が遅い場合には, サイズの大きな POSS 凝集体が PP 中に観察されたが, 混練速度を大きくすると, 凝集体が小さくなり, やがて均一に近い分布が見られた。

また図 4 にホットステージ上で 190°C まで加熱し, PP の結晶を熔融させた状態で POSS 凝集体のモルフォロジーを偏光顕微鏡観察した結果を示す。偏光顕微鏡においても, 混練速度が大きくなるほど, POSS 凝集体のサイズ, 数が減少することが確認された。したがって, 以降の実験では混練速度が大きい 360 rpm にて検討を実施した。

(2) POSS の添加量依存性

続いて, 熔融混練条件を 180°C, 360 rpm, 30 分間として, POSS の添加量を 5~30 wt.% まで変化させ試料を作製した。得られた試料について, 超高速 DSC を用いて, 非等温結晶化, 等温結晶化解析をそれぞれ行った。

メチル POSS 添加量 0, 10, 20 wt.% の PP/POSS コンポジット材料の熔融状態からの冷却過程において得られた DSC カーブの一例を図 5 に示す。ここで, 結晶化が起こると発熱が見られ, 図 5 中では上側に凸なピークとして観察される。冷却速度 5°C s⁻¹ においては, PP 単体では 100°C から 90°C の間程度の温度範囲で結晶化ピークが見られたが, POSS 添加量の増加とともに結晶化ピークが高温へとシフトする様子が確認された。これは, 結晶核剤効果を持つ物質を添加した際の典型的な挙動である。一方で, 冷却速度 50°C s⁻¹ においては, PP 単体では 75°C 付近にピークトップを持つブロードな結晶化ピークを示した。それに対しメチル POSS を添加すると, 結晶化開始温度は高温側

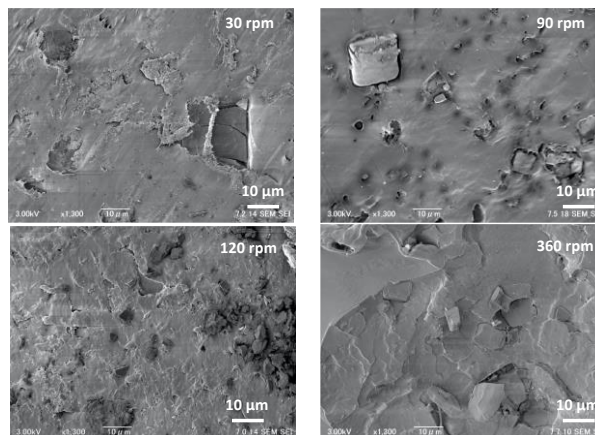


図 3 熔融混練時の回転速度を変化させた際の PP/メチル POSS コンポジットのモルフォロジー(熔融混練物の SEM 観察)

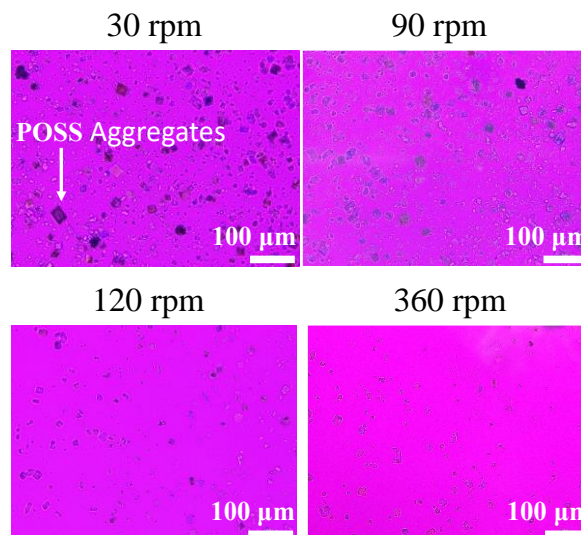


図 4 熔融混練時の回転速度を変化させた PP/メチル POSS コンポジットのモルフォロジー(熔融状態での偏光顕微鏡観察)

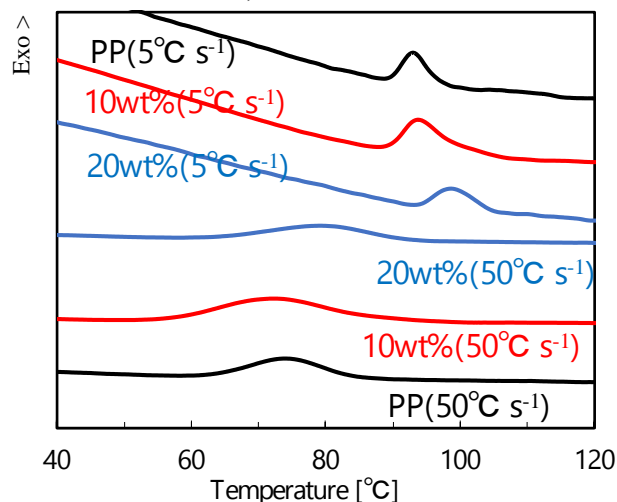


図 5 冷却速度 5°C s⁻¹, 50°C s⁻¹ における, PP/メチル POSS コンポジットの結晶化ピークの POSS 添加量依存性

にシフトするが、結晶化終了温度は低温側へとシフトし、ピークがブロード

化する傾向が見られた。この傾向は、単純な結晶核剤効果では説明がつかず、冷却速度 5°C s^{-1} における結果と整合性が取れない。この奇妙な挙動について確認するために、結晶化ピークから結晶化補外開始温度と結晶化補外終了温度をそれぞれ算出し、その冷却速度依存性を調べた。得られた結果を図6に示す。冷却速度が低い条件での挙動を調べるために、通常の DSC と超高速 DSC (FSC) の両方で測定を行った。結晶化開始温度は、全ての冷却速度において PP 単体よりも PP/POSS コンポジットの方が高い温度を示した。また添加量が増加するほど添加効果は大きかった。一方で結晶化終了温度は、冷却速度 $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 以下ではメチル POSS 添加により PP 単体から上昇したのに対し、 $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 以上の冷却速度では低下するという特異な傾向を示した。すなわち、PP の冷却過程におけるメチル POSS の添加効果を整理すると、冷却速度 $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 以下では PP の結晶化温度域を高温側へとシフトさせるのに対し、冷却速度 $10^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 以下では結晶化開始温度を高温側へ、結晶化終了温度を低温側へとシフトさせるという効果が見られた。

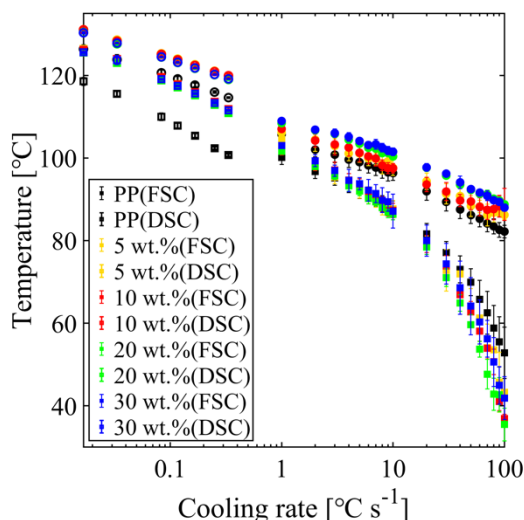


図6 PP/メチル POSS コンポジットの結晶化開始温度、終了温度の冷却速度依存性。

この特異な添加効果について結晶化速度の観点から整理するために、等温結晶化解析を行った。各温度で得られた等温 DSC カーブから相対結晶化度 X の時間発展を算出し、(1)式に示す Avrami 式でフィッティングすることで、全結晶化速度定数 $K[\text{s}^{-1}]$ と Avrami 指数 n を算出した。

$$X(t) = 1 - \exp\{-Kt^n\} \quad (1)$$

図7(a)に $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での全結晶化速度定数 K の温度依存性を示す。また図7(b)に $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ での拡大図を示す。図7(a)に見られるように、PP 及び PP/POSS コンポジットの結晶化速度定数は 45°C 付近を境にして二峰性の温度依存性を示した。この傾向は、結晶核生成頻度および結晶線成長速度の温度依存性がそれぞれ釣鐘型の温度依存性を示すこと、 40°C より高温では不均一核生成の機構で α 晶が、 40°C より低温では均一核生成の機構でメソフェイズが形成することに由来すると言われている (J. E. K. Schawe et al. Journal Thermal Analysis and calorimetry, 116, 1165-1173 (2014))。図7(b)より $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 及び $45 \sim 80^{\circ}\text{C}$ では POSS を添加するほど結晶化速度定数が低下し、 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲ではほぼ PP 単体と同等の結晶化速度定数を示した。また図7(a)に示すとおり、 80°C 以上では結晶化速度定数が急速に減少する。このとき 100°C 以上の温度範囲においては、POSS を添加するほど結晶化速度定数が増加することがわかった。

メチル POSS 添加が PP の結晶化温度依存性に与える影響について温度域ごとにまとめると以下のようなになった。

- 100°C 以上：結晶化速度が増加
- $45 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ：結晶化速度が低下
- $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ：結晶化速度はほぼ変化がない
- $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ ：結晶化速度が低下

このことから、二峰性の結晶化速度の温度依存性におけるそれぞれのピークの低温側において遅延効果が発現していることがわかった。この温度域は分子拡散の影響が結晶化速度に大きく依存する領域である。そこで、ガラス転移温度に対してメチル POSS の添加効果を調べた。

PP が結晶化しない $2000^{\circ}\text{C s}^{-1}$ で冷却した直後の昇温カーブを用いてガラス転移温度を算出した。ガラス転移温度の POSS 添加量依存性を調べた結果を図8に示す。POSS 添加量の増加に伴い、ガラス転移温度の上昇が確認できた。これはメチル POSS と PP が相互作用したことにより、PP の分子拡散を抑制したことを示唆する。よって、結晶化速度が特定の温度域で結晶化速度が低下した原因として、PP の分子拡散が POSS により抑制されたことが考えられる。一方で、 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ では POSS による添加効果がなく、 100°C 以上では結晶化速度の増加が見られた。これは結晶核剤が添加された際に不均一核生成のみが促進された際の挙動に類似している。したがって、POSS を PP 結晶化に対する添加効果のメカニズムとして、高温域での結晶核剤効果と、分子拡散が支配的な温度域における結晶化遅延効果が重畳した可能性が考えられる。

(3) その他の検討項目

当初の目的であった、POSS の修飾官能基の影響については、フェニル POSS、ビニル POSS はメチル POSS と同様の傾向を示した一方で、シクロヘキシル POSS は遅延効果を示す温度範囲が広い傾向が見られた。しかし、添加量依存性と比較して、官能基の種類に対する変化

が小さく、系統的な結果が得られなかった。

また PMP に対してメチル POSS を添加し結晶化速度の温度依存性を調べたが、有意な差が見られなかった。一方で分散不良により POSS の凝集体が多く形成した PMP/POSS コンポジット試料が典型的な結晶核剤効果を示したことから、PMP 中での POSS 分散性を詳細に制御することが詳細な検討にあたって必要であると考えられる。

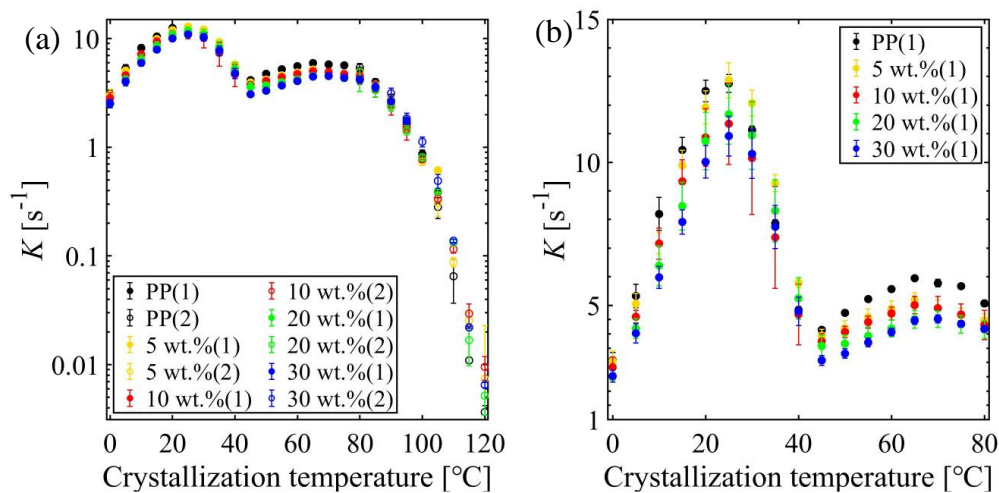


図7 PP/POSS コンポジットの結晶化速度定数の温度依存性

(a) 全測定温度範囲, (b) 0~80°Cの拡大図

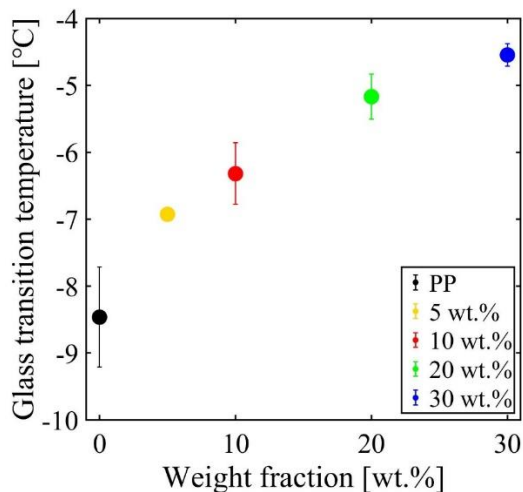


図8 PPのガラス転移温度のメチル POSS 添加量依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松田和士、引間悠太、袖長美南海、大嶋正裕
2. 発表標題 高速冷却場におけるポリプロピレンナノコンポジットの結晶化挙動解析
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第27回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 引間悠太、込山直毅、松田和士、大嶋正裕
2. 発表標題 ナノフィラー添加が高過冷却度条件下でのポリプロピレン結晶化挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田和士、引間悠太、大嶋正裕
2. 発表標題 POSS添加がポリプロピレンの結晶化挙動に与える影響の解析
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田和士、引間悠太、大嶋正裕
2. 発表標題 POSS添加がポリプロピレンの結晶化挙動に与える影響
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田和士, 引間悠太, 大嶋正裕
2. 発表標題 ポリプロピレン/かご型シルセスキオキサンコンポジットの結晶化挙動に対する混練条件の影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第28回秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	松田 和士 (Matsuda Kazushi)	京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生 (14301)	
研究協力者	込山 直毅 (Komiya Naoki)	京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------