

令和 2 年 7 月 7 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06003

研究課題名(和文) ポリシランと各種高分子材料との特異的な相互作用発現メカニズムの解明と工業的応用

研究課題名(英文) study of the mechanism on specific interaction between polysilane and various polymer materials and its industrial application

研究代表者

徳満 勝久 (Tokumitsu, Katsuhisa)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：70336717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：当研究室の先行研究ではポリプロピレン(以下PP)にポリシラン(ポリメチルフェニルシラン：以下PMPSと略)を添加することによる「溶融粘度の顕著な低下」と「熱融着特性の大幅な向上」効果を報告している。その要因の一つとして、PMPS添加によるPP中での結晶化速度の遅延効果による可能性が示唆されるが、当該系における結晶化プロセスに関する検討が十分には行われていないのが現状である。そこで本研究では、PPにPMPSを添加することによる結晶化プロセスの影響について検討した。ゴム材料としてシリコンゴム(以下：Q)にPMPS添加する効果について検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PMPS添加PPにおいて、同温度条件下での結晶化速度を遅延させる効果があることが分かった。また、POM観察結果よりPMPSを添加したPPでは、核形成が抑制され、球晶成長速度も低下する傾向が確認されたことより、PMPSは新たなPP改質剤としての利用が期待される。また、PMPS添加効果によるQの柔軟化は、PO架橋時のラジカルに作用するものの架橋プロセスには影響を与えず、PMPS分子がQに可塑化効果を付与していることが考えられる。よって、PMPSは架橋のプロセスを変化させることなく、Qに柔軟性を付与できる可能性があることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In our previous research, the effect of "significantly lowering melt viscosity" and "improving heat-sealing properties" by adding polysilane (polymethylphenylsilane: hereinafter PMPS) to polypropylene (hereinafter PP) is reported. As one of the factors, it is suggested that PMPS addition may be due to the effect of retarding the crystallization rate in PP, but the present situation is that the crystallization process in this system has not been sufficiently investigated. . Therefore, in this study, we examined the effect of crystallization process by adding PMPS to PP. We investigated the effect of adding PMPS to silicone rubber (Q) as a rubber material.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子 ゴム ポリオレフィン シリコンゴム ポリシラン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子の固体力学物性は、結晶化度に依存するため、結晶化速度を制御することは重要な技術的課題である。そのため、各結晶性高分子の結晶化促進・遅延材や結晶核剤等の添加により、成形条件の変更だけでは制御が難しい結晶成長機構を制御する研究が盛んに行われている。特に近年、自動車用バンパー部材のような射出成形管体が大型化するのにもない、樹脂流動性の向上と結晶化プロセスの遅延化により、金型内部での樹脂流動の不安定化の抑制、ウェルド部の固化・結晶化を抑制することにより、外観不良やウェルド強度の著しい低下を抑制するという検討が行われている。

また、シリコンゴム(以下 Q)は、合成ゴム的一种であり、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、生理的安定性などの優れた特性を有している。そのため、自動車部品のみならず電子部品、医療器具等、あらゆる分野で使用されている。しかし、Q にはシリカなどのフィラー添加による柔軟性の低下や、接着性に乏しいという課題がある。これらの特性を改善することで、用途の拡大が期待できる。

2. 研究の目的

当研究室の先行研究ではポリプロピレン (以下 PP) にポリシラン (ポリメチルフェニルシラン: 以下 PMPS と略) を添加することによる「熔融粘度の顕著な低下」と「熱融着特性の大幅な向上」効果を報告している。その要因の一つとして、PMPS 添加による PP 中での結晶化速度の遅延効果による可能性が示唆されるが、当該系における結晶化プロセスに関する検討が十分には行われていないのが現状である。そこで本研究では、PP に PMPS を添加することによる結晶化プロセスの影響について検討した。そこでポリシラン (PMPS) を Q に添加する効果について検討を行ってきた。その結果、PMPS を Q に添加することで、Q の柔軟性および熱融着性が向上する効果を確認した。しかし、どのようなメカニズムによって、物性改質が発現するのかは明らかになっていない。そこで、本研究では PMPS が Q の力学物性や架橋プロセスに与える添加効果のメカニズムに関して検討を行った。

3. 研究の方法

ポリプロピレン (PP) は(株)プライムポリマー製の F113G ($M_w: 6.0 \times 10^5$, $T_m=158^\circ\text{C}$) を用いた。また、添加剤として用いた PMPS は大阪ガスケミカル(株)製 OGSOL SI-10-40 を用いた。PP と PMPS のブレンドには二軸押出機 (L/D= 15) を用い、熔融温度 200°C 、混合割合は PP/PMPS = 0/100, 95/5, 90/10 (wt/wt%) とした。PP の結晶化プロセス解析のために、示差走査熱量 (DSC) 測定、偏光顕微鏡 (POM) 観察を行った。

一方、シリコンゴム Q には、富士高分子工業(株)製のビニル基を 1 mol% 以下含むポリジメチルシロキサン ($M_w=50 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) を用いた。PMPS には、大阪ガスケミカル(株)製の SI-10-40 ($M_w=700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) を用いた。架橋剤は過酸化合物架橋剤のアシル系パーオキシド (以下 P0)、または付加反応架橋剤 (以下 A) を用いた。Q と PMPS のブレンドは、 30°C 、Q に対する添加量 0, 1, 3, 5 wt% で調製した。また、比較試料として Neat Q の P0 量を 100% とし、50, 25, 10 % と減少させた試料 (これらは PMPS 無添加) を用いた。各試料はホットプレス機にて架橋させ、1 mm 厚のシートにした。架橋点間分子量の評価に動的粘弾性測定 (DMA)、力学物性の評価に往復引張試験を行った。また、架橋プロセスの評価に未架橋試料を用いて回転式レオメーター測定を行った。

4. 研究成果

4.1 ポリプロピレンに PMPS を添加した時の結晶化に与える影響把握

4.1.1 結晶化プロセス解析結果

DSC により結晶化温度 T_c と融点 T_m を測定した結果、PMPS 添加量増加に伴い T_c 、 T_m はともに低下する傾向が認められた。特に結晶化ピークは PMPS 添加によりオンセットとともに低温側にシフトしていたことより、結晶核生成の抑制が示唆された。そこで、結晶化速度について次の Avrami の式より詳細に検討を行った。

$$n [-\ln (1-\chi(t))] = \ln K + n \ln t \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで K は速度定数、n は Avrami 指数、 χ は相対結晶化度である。Fig. 1 に 130°C で等温結晶化させた PP/PMPS ブレンド系での相対結晶化度の時間依存性を示した。PMPS 添加により、 χ カーブが長時間側にシフトしたことから、PMPS 添加による結晶化遅延効果が確認された。

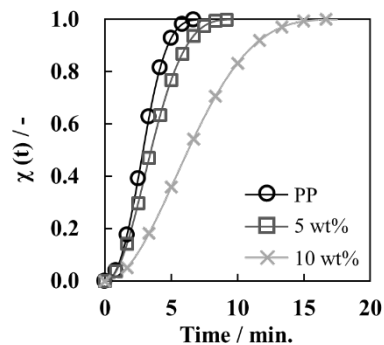


Fig.1 Variation of crystallinity with time of PP with/ without PMPS at 130°C .

4.1.2 球晶成長速度測定結果

次に、温度 130 °Cでの球晶成長速度を計測した POM 写真を Fig.2 に、写真より計測した球晶成長速度の変化を Fig.3 に示した。本結果より、PP の球晶成長速度は PMPS 添加量の増加にともない低下することが分かった。さらに、PMPS 添加 PP 系では長時間側で球晶成長速度の低下する傾向が確認された。これは、PP の球晶が成長する際に PMPS を非晶部に排斥することにより球晶周囲での PMPS 濃度が相対的に増加したため、PP の球晶成長が阻害されたものと考えられる。また、球晶数は PMPS 添加により減少したことから、PMPS には PP の一次核形成を阻害する効果があるものと考えられる。

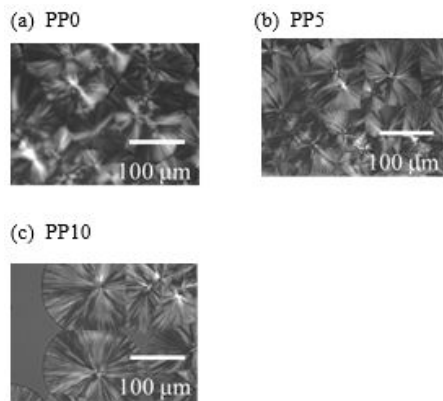


Fig.2 POM of PP with/without PMPS at 130°C.

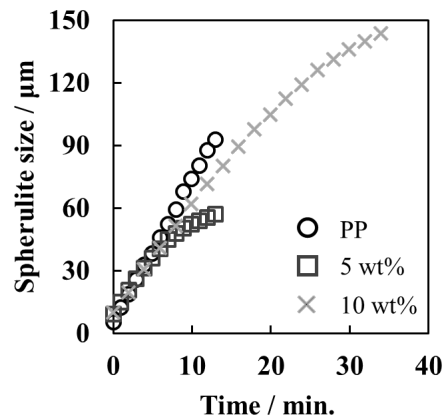


Fig.3 Spherulite growth rate of PP with PMPS..

4.1.3 動的粘弾性測定結果

Fig.4 には、PMPS 添加 PP の固体物性評価として動的粘弾性測定の損失正接 ($\tan\delta$) の結果を示した。本結果より、PP の T_g に帰属される室温付近の $\tan\delta$ の強度が、PMPS 添加により増加する傾向が確認されたことより、PMPS は PP のアモルファス領域における PP の分子運動性を向上させる効果があることが確認された。

以上の結果より、PMPS 添加 PP において、同温度条件下での結晶化速度を遅延させる効果があることが分かった。また、POM 観察結果より PMPS を添加した PP では、核形成が抑制され、球晶成長速度も低下する傾向が確認されたことより、PMPS は新たな PP 改質剤としての利用が期待される。

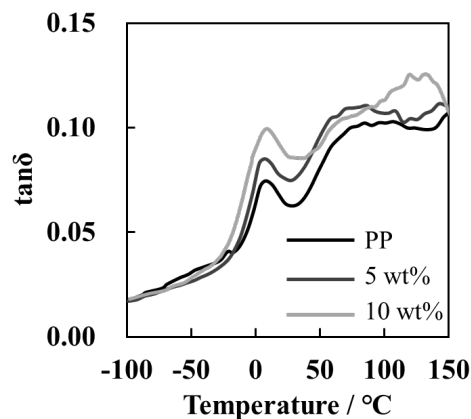


Fig.4 Variation of $\tan\delta$ with temperature of PP with/without PMPS.

4.2 シリコンゴムに PMPS を添加した時の架橋反応に与える影響把握

4.2.1 架橋点間分子量 (Me) の比較

20 °Cでの DMA 測定の貯蔵弾性率から求めた Me と分子運動性 ($\tan\delta$) の関係を Fig.5 に示した。PO 架橋の Q において、PO 量の減少、および PMPS 添加量の増加に伴い Me と $\tan\delta$ が増加する類似したレオロジー的变化が確認された。一方、これらの変化は、付加反応架橋の Q に PMPS を添加した系では確認されなかった。PO 架橋と付加反応架橋の大きな違いは、架橋がラジカルにより進行するか否かである。以上のことから、PMPS は PO 架橋で発生するラジカルに作用することで、架橋を制御し Q を柔軟化させていると考えられる。

また、PO 架橋の系において、PMPS 分子自体の存在が Q の柔軟性に与える影響を評価するために、トルエンで溶媒処理し、PMPS を抽出したシートを作製した。同様の処理を PO 減少系でも行い、溶媒処理前後での Me を比較した結果を Fig.6 に示した。PO 量減少系では溶媒処理前後で Me は顕著に変化しなかった。一方、PMPS 添加系では溶媒処理により Me が顕著に減少した。この結果から、Q 内に存在する PMPS 分子が、見かけの Me 増加を生じさせ、Q に実際の網目以上の柔軟性を付与していることが示唆された。

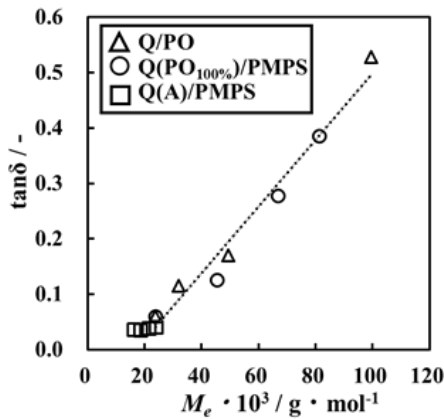


Fig.5 Relationship between $\tan \delta$ and M_e at 20°C .

4. 2. 2 力学物性（伸縮性）の評価

力学物性を評価するために、引張速度 $20\text{ mm}\cdot\text{min}$ 、室温下で往復引張試験を行った。Fig. 7 に結果を示した。PO 減少系では、 M_e 増加に伴い残留伸長比が増加することが確認された。一方、PMPS 添加系では残留伸長比が PO 減少系ほど増加しないことが確認された。この結果より、PMPS による Q の柔軟化は、ゴムとしての伸縮性が保たれることが明らかになった。これは PMPS 添加系の、真の M_e が見かけの M_e より小さいことから明らかであるように、架橋構造が密に形成されていることに起因していると考えられる。

4. 2. 3 架橋プロセスの評価

Q が架橋していく様子を評価するために、回転式レオメーター(時間依存性)で、PO 架橋の未架橋試料を 120°C で架橋させながら測定を行った。得られた複素弾性率から算出した、架橋時間に伴う架橋度を Fig. 8 に示した。PO 量減少系では架橋の立ち上がり完了の遅延が確認された。一方、PMPS 添加系では、架橋の立ち上がりは早くなり、架橋自体の遅延は確認されなかった。この結果より、PMPS は、Q 内の架橋速度に影響を与えないことが確認された。

以上の結果より、PMPS を Q に添加したときの物性改質効果のメカニズムに関して以下のことが明らかになった。

- (1) PMPS 添加による Q の柔軟化は、PMPS が PO 架橋時のラジカルに作用することで架橋を制御することと、PMPS 分子が Q 内に存在することの二つの要因により発現する。
- (2) PMPS 添加により、Q の架橋速度の安定性、およびゴムとしての伸縮性は低減しない。

<引用文献>

- ① The effect of Interfacial Polysilane Coating on Heat Fusion Properties of Polypropylene, Katsuhisa Tokumitsu, Asuka Hayashi, Sakiko Fukunishi, Kazuhumi Kohno, Masami Okamoto, 日本レオロジー学会誌, Vol. 46, No. 3, 123-130, 2018. 6.
- ② Effect of adding polysilane on melt-flow properties of ultra-high molecular weight PE (UHMWPE), K. Tokumitsu, A. Iguchi, S. Nakamura, M. Yamada, M. Nakamura, K. Kobori, Journal of Applied Polymer Science, Vol.126, E403-E409, 2012.
- ③ The effect of adding Polysilane on Heat Fusion Properties of various kinds of Polyethylene, K. Tokumitsu, M. Yamada, M. Nakamura, K. Kobori, Journal of Applied Polymer Science, Vol.126, E188-E194, 2012.

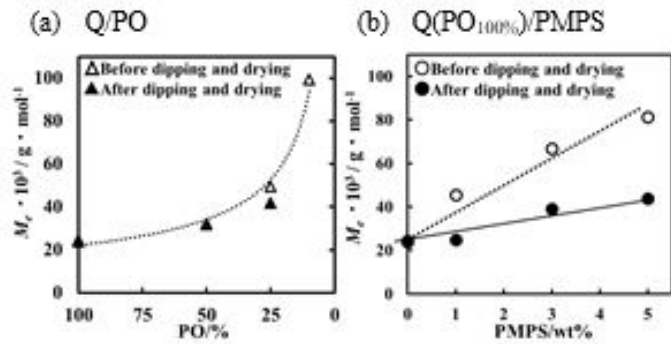


Fig.6 The variation of M_e at 20°C of before [after] dipping and drying vs PMPS or PO content : (a) Q/PO blends (b) Q(PO100%)/PMPS blends.

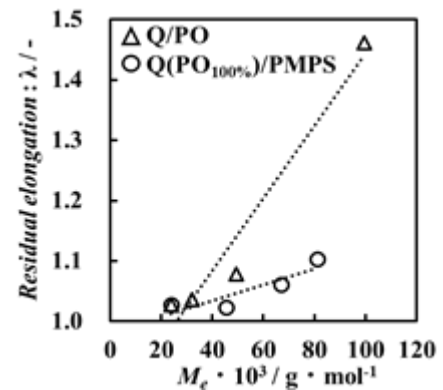


Fig.7 The variation $M_e \cdot 10^3$ at 20°C vs residual elongation of Q/PO and Q(PO100%)/PMPS.

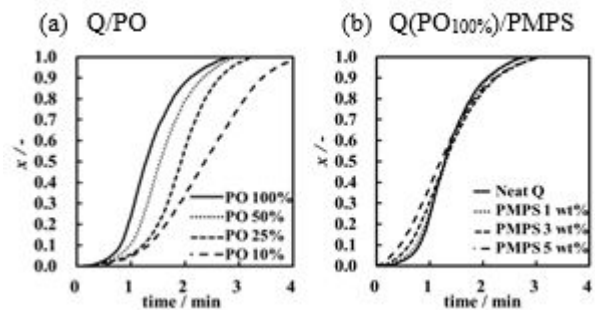


Fig.8 Cross-linking degree with time : (a) Q/PO and (b) Q(PO100%)/PMPS..

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tokumitsu Katsuhisa, Hayashi Asuka, Fukunishi Sakiko, Kohno Kazuhumi, Okamoto Masami	4. 巻 46
2. 論文標題 The Effect of Interfacial Polysilane Coating on Heat Fusion Properties of Polypropylene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 123 ~ 130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1678/rheology.46.123	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 徳満勝久・小杉篤史・竹下宏樹・小林真吾
2. 発表標題 ポリシラン添加によるシリコーンゴムの力学物性改質効果の研究
3. 学会等名 2018年度日本ゴム協会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江崎 匠, 徳満勝久, 竹下宏樹, 小林真吾, 福西佐季子
2. 発表標題 ポリシラン添加シリコーンゴムの物性改質効果に関する研究
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第23 回春季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳満勝久
2. 発表標題 ポリシラン添加シリコーンゴムの物性改質効果
3. 学会等名 第10回長もちの科学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳満勝久、新明茜、福西佐季子、高野一史
2. 発表標題 ポリシラン添加によるPPの融着特性改質効果の研究
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会年次大会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 徳満勝久
2. 発表標題 ポリシラン添加によるポリオレフィン系 材料の熱融着特性改質効果の研究
3. 学会等名 第16回ナノ構造ポリマー交流会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 徳満勝久
2. 発表標題 ポリシラン添加PPのウェルド強度に与える影響について
3. 学会等名 第9回 長もちの科学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018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 分担 者	竹下 宏樹 (Takeshita Hiroki) (80313568)	滋賀県立大学・工学部・准教授 (24201)	