

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760521

研究課題名（和文）

ポリプロピレン／無機系ナノコンポジット材料の環境調和型調製法の確立と耐衝撃性評価

研究課題名（英文）

Environmentally-Friendly Fabrication Process and Impact Property of Polypropylene/Inorganic Nanocomposite Materials

研究代表者

棚橋 満 (TANAHASHI MITSURU)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：70314036

研究成果の概要（和文）：無機ナノフィラーの表面改質を要しない簡便なポリプロピレン（PP）／無機系ナノコンポジットの創製と耐衝撃性に関する基礎研究である。シリカをフィラーとした場合、ナノサイズのシリカゾルを用いて孔構造を制御した易解砕性シリカナノ粒子凝集体を予め作製し、PP融体との高せん断混練により、一次粒子レベルまでシリカ凝集体を解砕・分散させる手法を用いて、190 nmのシリカ一次粒子単位で均一分散させることに成功した。こうして得られたナノコンポジットの耐衝撃性は、フィラー無添加のPPと比べて向上することが分かった。PPの耐衝撃性向上に対するシリカナノ分散の効果として、シリカ分散によりPP母相の結晶組織が微細化し、衝撃試験により生じる亀裂の伝播が妨げられたこと、PP母相と濡れ性の悪いシリカとの界面近傍でのボイドの生成・成長により衝撃エネルギーが吸収されたことが挙げられた。

研究成果の概要（英文）：Relation between crystalline morphology and impact property of polypropylene (PP)/inorganic filler nanocomposites fabricated by the simple method without any hydrophobic treatment of filler surfaces was investigated. Up to 5 vol% 190-nm silica nanoparticles without surface modification could be dispersed uniformly through mechanical breakdown of loosely packed agglomerates of silica nanoparticles with low fracture strength in a PP melt during direct melt-compounding. When 190-nm silica nanoparticles were used as filler, the Charpy impact strength of the nanocomposites could be obtained to be higher than that of PP without silica addition. The refinement of the crystal grains in the PP matrix by silica nano-dispersion may enlarge the resistance of crack propagation, resulting in the improvement of impact toughness of the nanocomposites. The other effect of nano-silica addition on the improvement of impact toughness was found to be the release of the concentrated strain and the absorption of the impact energy by the void formation around the silica nanoparticles with surfaces exhibiting poor wettability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：コロイダルシリカ、ポリプロピレン、無機塩、ナノコンポジット、粒子凝集体、分散、結晶組織、耐衝撃特性

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガス排出量や有限の化石エネルギー資源の消費の大幅な削減は喫緊に達成すべき課題の一つである。近年、この課題達成に向けて自動車等モビリティの燃費向上に直結する軽量化に資する材料の技術開発が注目されている。自動車用軽量材料としてバンパやインパネ等の外装・内装部品等に用いられているポリプロピレン (PP) については、一層のコスト低減ならびに更なる適用範囲の拡大・安全性能の強化を可能とする特性向上に関する技術開発が試みられている。この開発方針の一つとして、無機フィラーのナノ分散による耐衝撃性の向上が挙げられるが、無極性高分子である PP 中への親水性の無機フィラーのナノ分散は、フィラー母相界面の濡れ性の悪さと微粒子の凝集特性により、実現に困難を伴う技術であり、無機ナノフィラーの濡れ性か以前を目的とした表面改質処理が必要不可欠となっている。ただし、この処理工程はプロセスの生産性の観点からも、環境調和性の観点からも可能な限り省略することが望まれており、未だナノ分散の実用プロセスの確立には至っていないのが現状である。この様な背景から、優れた耐衝撃性を有する PP/無機系ナノコンポジットの簡便な調製を可能とする環境調和型の実用プロセスの確立が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、フィラー表面改質処理を用いない PP/無機系ナノコンポジット簡易調製プロセスとして、粒子状フィラーのナノ分散を想定し、可能な限り空隙を有する粒子配列構造とした易解砕性 (低強度) シリカナノ粒子凝集体 (シリカ多孔質凝集体) の予備調製工程を前工程として付設したブレンド法の一つの熔融混練法を提案した。

第一の目的として、提案プロセスによる本系ナノコンポジット調製の可能性を検討した。さらに、調製したコンポジットをモビリティ用途の耐衝撃性軽量化構造材料として適用することを想定し、コンポジット試料の耐衝撃性を評価すると同時に、この特性に多大な影響を及ぼすと予想されるシリカ分散性、PP 母相の結晶組織、破壊形態等の観点から結果を考察することにより、ハイコストパフォーマンス PP 樹脂の量産化に向けての不可欠な基礎的知見とすることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 提案プロセスによる PP/シリカ系ナノコンポジットの調製

提案プロセスは、図 1 に示されるように、大きく分けてシリカ多孔質凝集体の予備調製工程 (第 1 工程) および熔融混練法による

この凝集体と PP のナノコンポジット化工程 (第 2 工程) の 2 つの工程からなっている。

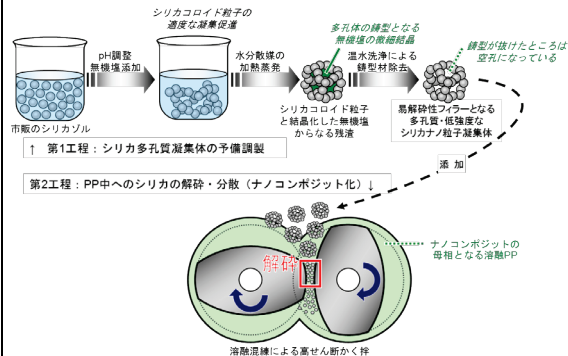


図 1 提案した PP/無機系ナノコンポジット簡易調製プロセス (無機フィラーをシリカナノ粒子とした場合)

第 1 工程の出発原料として、アルカリ性水溶液に一次粒径 57 nm, 190 nm あるいは 450 nm のシリカコロイド粒子が安定に分散した市販の 3 種類のシリカゾル (日産化学工業株式会社) を用いた。これらのシリカナノ粒子水分散系の不安定化によるシリカ粒子の疎な 3 次元ネットワークの形成を目的とし、KBr をはじめとした各種無機塩を所定濃度となるようシリカゾルに添加し、硝酸や水酸化ナトリウムを用いて種々の pH に調整する操作を施した。この混合溶液を加熱・乾燥することで、シリカ粒子のネットワークの空隙にて添加した無機塩の結晶が生じ、この結晶の成長が孔形成・拡大の鑄型としての役割を果たすため、シリカ粒子と無機塩結晶の混合した残渣を温水で洗浄することにより鑄型材の無機塩成分のみを溶出除去することで、多孔構造を有するシリカ凝集体を調製した。得られた凝集体については、比表面積・細孔分布測定による粒子間の接触状態と粒子の配列構造を評価すると同時に、微小圧縮試験により凝集体の圧壊強度も測定し、解砕性を評価した。

第 1 工程で得られたシリカ凝集体と母相となる PP のナノコンポジット化を行う第 2 工程では、2 軸ローターのセグメントミキサ KF15V が付設されたバッチ式混練装置を用いた。装置内温度を 180 °C に設定して、アイソタクチック PP ペレットを熔融混練しておき、予備調製後 100~200 μm 程度に分級したシリカ軟集合体を徐々に所定量添加して、種々の回転数、時間で混合・攪拌することで集合体を解砕・分散した。本研究では、ローター回転数を 45 rpm、混合・かく拌時間を 20 min としてコンポジット化を行った。

(2) 調製した本系コンポジットのシリカ分散性、衝撃強度及び結晶組織の評価法

得られた PP/シリカ系コンポジットのシリカ分散性は、コンポジット試料を凍結破断

して得た断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察することで評価した。

コンポジットの耐衝撃性については、JIS K7111-1 に準拠したノッチ付きシャルピー衝撃試験により評価した。試験片は、プレス成型機を使用し 250 °C の加熱条件において最大 10 MPa で加圧成形した後、空冷して作製した。

コンポジットにおける PP 母相の結晶化挙動については、X 線回折分析による PP 相の結晶構造の同定、ならびに示差走査熱量分析 (DSC 分析) による結晶化温度の評価を行った。なお、DSC 測定条件としては、窒素ガス気流中とし、PP の融点以上に保持した後、10 °C・min⁻¹ の一定速度での降温過程における非等温測定とした。さらに、ホットステージ上で一旦熔融状態に保持した試料を結晶化開始温度以下の 130°C まで冷却した後の等温結晶化現象を偏光顕微鏡によりその場観察した。

4. 研究成果

(1) シリカ凝集体の粒子配列構造と強度

第 1 工程にて出発原料である一次粒径 57 nm のシリカゾルの pH や添加無機塩の種類・濃度を变化させた各条件で、予備調製したシリカ凝集体の粒子配列構造と強度特性の結果の例として、pH を 4 に調製した場合に得られる凝集体の空孔率と各種添加無機塩の添加量との関係を図 2 に、KBr を 1.1 M となるよう添加した調製条件での凝集体の空孔率、比表面積ならびに解砕性の機械的特性指標としての圧壊強度の結果と pH 調整条件の関係を図 3 にそれぞれ示す。

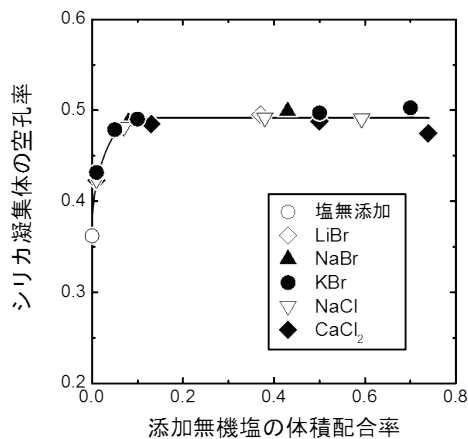


図 2 pH 4 のシリカゾルに種々の無機塩を添加して予備調製されたシリカ凝集体の空孔率とシリカに対する添加無機塩の体積配合率の関係

図 2 より、pH を適切に調整し、必要最小限の塩添加により、添加無機塩の種類・価数によらず、おおむね同等の空孔率のシリカ凝

集体が得られることが分かった。この結果から、原料シリカゾルに pH 調整および無機塩添加操作を施すことにより、ゾル水溶液中のナノサイズを有するコロイダルシリカの粒子間に作用する静電斥力を制御でき、ファンデルワールス引力や水和斥力等の作用力とのバランスが変化してコロイダルシリカの液中での凝集・分散挙動に大きく影響を及ぼすことが分かった。さらに、凝集体の孔構造が添加無機塩の種類・価数には依存しないことから、ゾル水溶液の乾燥過程ですることによって生じる無機塩結晶が、物理的に孔形成の鋳型材として作用したことを支持した結果とも判断された。

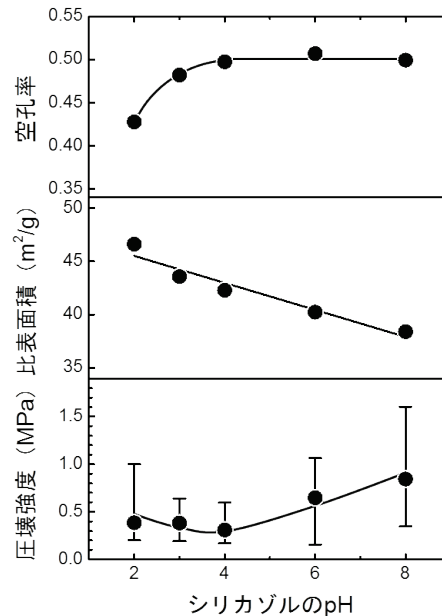


図 3 KBr を 1.1 M の濃度となるよう添加したシリカゾルから予備調製されたシリカ凝集体の粒子配列構造および強度とゾルの pH の関係

一方、図 3 の結果から、凝集体の空孔率が大きくても、圧壊強度が逆に大きくなる傾向が認められた。すなわち、凝集体の易解砕性は、空孔率等の孔分布のみで決定されるのではなく、比表面積も重要な支配因子となることが明らかとなった。具体的には、pH の上昇に伴い、空孔率も増加するが、pH 4 以上の高 pH 条件では、空孔率の増加は頭打ちになる一方で比表面積が著しく低下している。これは、pH が高くなると、隣接するシリカ粒子間の表面でのシロキサン結合が顕著に生じ、粒子が点接触から面接触に変化していることを意味しており、凝集体全体の圧壊強度が増加したものと考えられる。

これらの結果から、無機塩は孔形成に必要な最小限添加し、ゾル pH としては、比表面積の著しい低下が認められず、尚かつ空孔率が

最大限増加する pH 4 程度に調整することが、易解砕性の低強度なシリカ多孔質凝集体の調製には最適であることが予想された。

(2) コンポジットのシリカ分散性

各々の一次粒径のシリカゾルを用い、異なる pH 調整条件、無機塩添加条件で予備調製したシリカ凝集体を所定の体積配合率 V_f となるように熔融 PP と共に混練し、得られたコンポジットサンプルの分散性を評価したところ、粒径 57 nm のシリカでは完全解砕（一次粒子単位分散）状態でのナノコンポジット化には至らなかったものの、研究(1)にて提案した最適調製条件での凝集体を用いた場合が最も良好な分散状態であったことが実証された。シリカ分散性の結果として、pH 4 とし、無機塩として KBr を 2.57 M 添加して調製した、一次粒径 190 nm および 450 nm のシリカ多孔質凝集体の PP 中での解砕・分散例（SEM 像）を図 4 (a), (b) に示す。190 nm の一次粒径の場合はミクロンサイズの未解砕凝集体の残存が極少量認められたものの、(a) 図に示されるように、良好に凝集体の解砕が進行し、おおむね一次粒子単位での分散が達成された。450 nm の粒径の場合は、 $V_f = 0.2$ と高配合条件であるにもかかわらず、完全解砕を達成し、提案プロセスにより、表面改質処理を施すことなく PP/シリカ系ナノコンポジットを調製することに成功した。

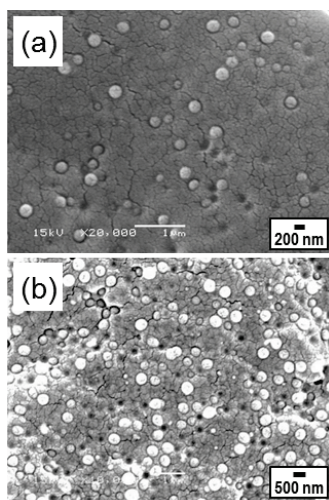


図 4 予備調製された一次粒径(a) 190 nm と (b) 450 nm のシリカ多孔質凝集体の PP 中での解砕・分散性 ((a) $V_f = 0.05$, (b) $V_f = 0.2$)

(3) コンポジットの結晶化挙動

シリカ無添加 PP および調製したコンポジットの粉末 X 線回折により、PP 結晶相はシリカナノ粒子の分散の有無や分散性によらず全て α 晶（単斜晶）と同定された。次に、非等温 DSC 測定結果から、シリカ配合率が増

加するにしたがい、結晶化に伴う顕著な発熱が生じる結晶化開始温度がより高温へと変化することが明らかとなった。

さらに、コンポジットの PP 相の偏光顕微鏡観察結果として、一次粒径 190 nm のシリカナノ粒子が分散した PP 系ナノコンポジットを熔融状態から結晶化開始温度以下の 130 °C まで温度を低下させた後、この温度で恒温保持した場合の結晶化開始直後と結晶化終了時での PP 相の結晶組織の様子を図 5 に、画像解析により推定した結晶サイズの平均値の時間変化（結晶成長速度）を図 6 にそれぞれ示す。両図共に、比較結果として、シリカ凝集体を添加せずに PP の混練操作のみ施して作製したシリカ無添加 PP サンプルの場合も併せて示されている。

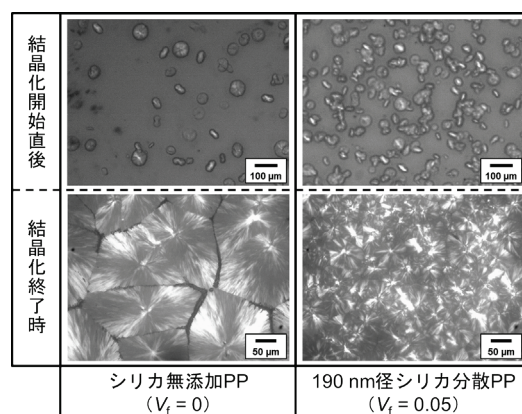


図 5 シリカナノ分散が PP 相の結晶組織に及ぼす影響（左図）シリカ無添加 PP、（右図）一次粒径 190 nm のシリカナノ粒子 ($V_f = 0.05$) が一次粒子単位分散したシリカ/PP 系ナノコンポジット

図 5 より、シリカナノ粒子の分散の有無によらず、PP 融体相に発生する結晶は、おおむね球晶 (α 晶) であり、シリカ無添加 PP の球晶サイズは 100 μm を遙かに上回るほど巨大であり幅広い粒界が観測されたのに対し、シリカがナノ分散することにより、結晶化開始直後の球晶の発生数の大幅な増加と結晶化終了時の結晶組織の微細化が認められた。シリカ球晶の発生数の増加は、熔融状態で高い運動性を有する PP 分子鎖が、フィラーとして分散しているシリカナノ粒子により、粒子近傍での分子鎖の運動性が失われるため、シリカ無添加の場合に比べて結晶が生じやすくなった造核剤としての効果によるためであると考えられる。本項にて先に述べたシリカ分散による結晶化開始温度の高温側へのシフトも、分散シリカが近傍での PP 分子鎖の運動性を抑制する造核剤としての役割によるものとして説明することができ、図 5 の上段に示した結晶化開始直後の偏光顕微鏡観察結果を支持している。

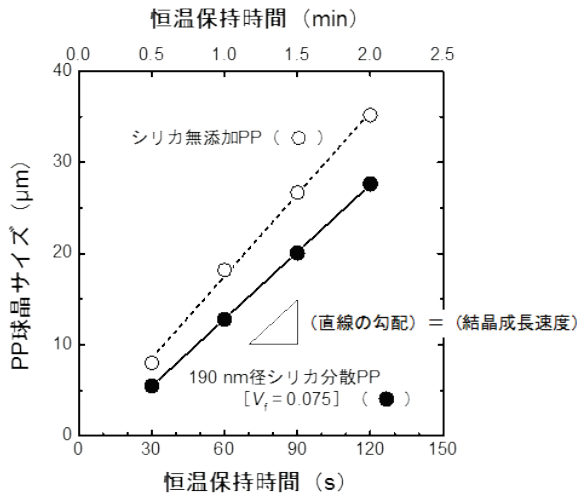


図6 シリカ無添加 PP および一次粒径 190 nm のシリカナノ粒子 ($V_f=0.075$) が一次粒子単位分散した PP 系ナノコンポジットの PP 球晶サイズの時間変化

図6に示されたPP球晶サイズの時間変化より、シリカ分散の有無にかかわらず、PP球晶は恒温保持時間に対して見かけ上直線的にサイズが増加していることから、最小二乗法より近似直線を求め、その勾配を結晶成長速度として評価することとした。この図から明らかなように、シリカ分散により、結晶成長速度が低下しており、分散シリカナノ粒子が球晶の成長を阻害することが分かった。

図5および図6の結果から、シリカナノ粒子を分散させることにより、シリカフィラーが界面近傍のPP分子鎖の運動性を拘束することで結晶化を促す造核剤としての効果に起因する結晶化開始時の球晶発生数の増加、ならびに発生した球晶の成長の阻害効果に起因する球晶成長速度の低下が生じたと考えられる。これらの効果の結果として、図5の下段に示した結晶化終了時の開始直後の偏光顕微鏡観察結果に示されるように、ナノシリカ分散によるPP相結晶組織の微細化に繋がったと推察される。さらに、本系ナノコンポジットのPP結晶化挙動については、分散シリカサイズではなく、シリカ個数(分散密度)やシリカ粒子間距離に支配されることも示唆され、ナノフィラー分散によるPP結晶組織制御技術の確立に資する知見を得た。

(4) コンポジットの耐衝撃特性

粒径450 nmおよび190 nmのシリカが各々一次粒子単位で分散したPP系ナノコンポジットの耐衝撃特性として、シリカ無添加PPのシャルピー衝撃値との比として各コンポジットの衝撃値を規格化した比衝撃強度を、シリカ体積配合率に対してプロットし、図7に示す。さらに、シリカ無添加PPサンプルと、2種類の粒径のシリカがそれぞれ一次粒子単位で分散したナノコンポジットサン

ルの衝撃破断面のSEM像を図8に示す。

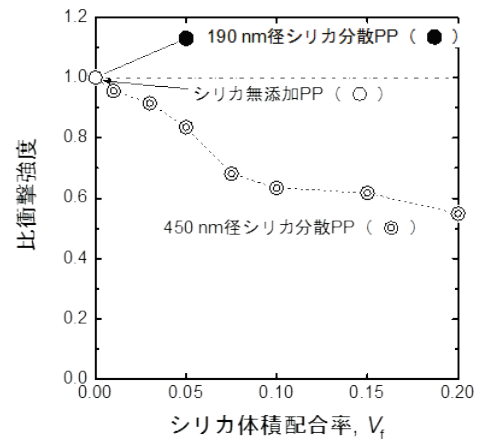


図7 一次粒径450 nmおよび190 nmのシリカが各々一次粒子単位分散したPP系ナノコンポジットの耐衝撃特性とシリカ体積配合率の関係

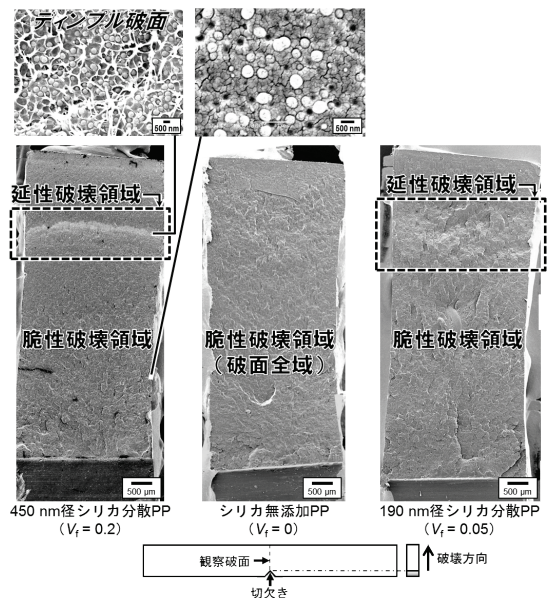


図8 シリカ無添加PPと粒径450 nmおよび190 nmのシリカが各々一次粒子単位分散したPP系ナノコンポジットの衝撃破断面のSEM像

図7より、粒径450 nmのシリカが一次粒子単位分散した場合には、配合率が高くなるにしたがって耐衝撃性は低下し、190 nmの一次粒径単位のナノ分散が達成された場合には、フィラー無添加PPよりも耐衝撃性が向上することが明らかとなった。図8の破面観察結果も踏まえると、シリカが一次粒子単位でナノ分散したナノコンポジットにおいては、衝撃破断面上に分散シリカ一次粒子を中心としたボイドが形成したデンプル破面(SEM像の白色コントラスト部分)が観測されたことから、表面改質を施しておらずPPとの濡れ性が悪いシリカナノ粒子が分散し

たことにより、シリカ/PP 界面でボイドが形成・成長し、衝撃エネルギーが吸収された延性的な破壊が生じたと予想される。一方、シリカ無添加の場合は破断面が比較的平滑であることから、破断面全体が一様に脆性的破壊により形成されたものと判断される。450 nm の分散径のナノコンポジットの場合には、分散フィラーが有する機械的強度低下を誘引する材料欠陥としての欠点のため、衝撃性が低下したが、より微細な 190 nm のナノコンポジットの場合には、衝撃エネルギー吸収効果に加え、成果(3)の PP 結晶相の微細化による亀裂の発生・伝播抑制効果が、シリカ分散による材料欠陥としての欠点を上回ったため、衝撃特性が向上したものと理解された。

(5) まとめ

本研究で設定した目的に対する成果の達成状況と今後の展望を以下に記す。

①提案プロセスによる本系ナノコンポジット調製の可能性の検討：粒径が 190 nm あるいはこれ以上のシリカ粒子については、従来技術では必須であったシリカの表面改質処理を施すことなく、簡便に一次粒子レベルのナノ分散を達成することに成功した。今後はサブミクロンを下回る更なる微細ナノ分散を提案プロセスで達成することを可能とする易解砕性シリカ多孔質凝集体のより詳細な最適調製条件の探索を行う必要がある。

②調製した PP/シリカナノコンポジットの耐衝撃性に及ぼす諸因子の影響の解明：提案プロセスは、PP 母相とシリカ界面の濡れ性が悪い状態で良好なナノ分散が達成可能であるが故に、衝撃エネルギーの吸収が可能で、加えて結晶組織を微細化することにも繋がったことにより、耐衝撃性に優れたなコンポジットを調製できることを明らかにした。さらに、本系ナノコンポジットの耐衝撃性をより向上させるためには、濡れ性の悪い状態で無機フィラーをナノオーダーでも材料欠陥とならない分散径まで微細化して均一分散させることが重要であると示唆され、今後は、①で述べた分散性向上の研究をより協力に推し進める必要がある。さらに、無機フィラーのナノ分散に PP 球晶組織のサイズ制御のみにとどまらず、たとえば、PP 球晶について、結晶化度制御や本研究で明らかとした α 晶ではなく強度特性向上に貢献すると期待される β 晶（六方晶）に変化させる結晶構造制御を可能とするフィラー分散技術の確立を目指す研究への展開が望まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 富田竜也, 田中智也, 棚橋満, 表面非改質シリカ粒子のナノ分散がポリプロピレンの結晶化挙動及び耐衝撃特性に及ぼす影響, 第 3 回 日本複合材料合同会議 JCCM-3 (JCOM-41/JSCM 2012) 論文集, (2012), pp. 21-24. [査読無]
- ② 長坂章秀, 富田竜也, 棚橋満, 藤澤敏治, シリカゾル水溶液の分散・凝集制御によるシリカナノ粒子多孔質凝集体の調製, 粉体工学会 2010 年秋期研究発表会講演論文集, (2010), pp. 143-144. [査読無]

[学会発表] (計 8 件)

- ① 富田竜也, 田中智也, 棚橋満, 表面非改質シリカ粒子のナノ分散がポリプロピレンの結晶化挙動及び耐衝撃特性に及ぼす影響, 第 3 回 日本複合材料合同会議 JCCM-3 (JCOM-41/JSCM 2012), 2012 年 3 月 7 日, キャンパスプラザ京都.
- ② 棚橋満, 軽量化材料としての無機フィラー/高分子系ナノコンポジットの簡易調製法とその材料特性, イノベーション推進研究会 A「産業利用に向けた液中常温プラズマ反応場開発」第 4 回研究会 (中部科学技術センター運営), 2010 年 12 月 14 日, 安保ホール. [招待講演]
- ③ 棚橋満, ナノシリカ分散による剛性・耐衝撃性に優れたポリプロピレン樹脂の開発, 名古屋大学材料バックキャストテクノロジーシンポジウム「次世代グリーンピークルに向けた材料テクノロジーの展開 2010」, 2010 年 9 月 29 日, 名古屋大学・野依記念学術交流館.

[図書] (計 1 件)

- ① 棚橋満, 第 7 章 6.2.5 ナノシリカ/ポリマー複合材料, 新版 複合材料・技術総覧 (分担執筆), (株)産業技術サービスセンター, (2011), pp. 816-822. [依頼執筆]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

棚橋 満 (TANAHASHI MITSURU)
名古屋大学・工学研究科・講師
研究者番号：70314036

(2) 研究分担者なし

(3) 連携研究者なし