

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 31 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410131

研究課題名(和文)ポリシラン(Psi)と各種高分子/複合材料の特異的な相互作用発現メカニズムの研究

研究課題名(英文)A Study on the extraordinary interaction between polymer materials and polysilane (Psi)

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、生産されている熱可塑性樹脂のおよそ半数以上をポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)が占めている。特に、PPは熱的特性、力学的特性に優れ、自動車用部材の筐体等に多く用いられている。筐体として用いる場合、各パーツを接合する方法としては主に熱融着法が用いられており、更なる効率化が望まれている。本研究では、ポリシラン添加によるPPの熱融着性の改質効果や分子運動性等に与える影響について検討を行い、融着時間の短縮化、温度の低温化、同じ融着条件での融着強度の増加効果を発現することが明らかとなった。また、PEとPMPSの相互作用エネルギーを算出した結果、両者には強い相互作用があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Recently, as for the thermoplastic materials in Japan, polyethylene (PE) and polypropylene (PP) occupy more than half of the annual production. Particularly, PP is widely used for many application, such as automobile so on, because PP is superior in thermal properties as well as mechanical properties. When PP is jointed with each other, heat-fusion process has usually been employed and its efficiency has been tried to be improved still now. In this study, we investigated that heat-fusion properties of PP with/without polysilane (Psi) and made clear the effect on molecular motions of PP by means of rheological measurement. As a result, it was found that, as for the heat-fusion process of PP, Psi made it shorter the process time or lower the temperature, and higher the peeling energy on the same condition. Moreover, it was found that PE had strong interaction energy with Psi on the basis of MD calculation.

研究分野：高分子物性

キーワード：ポリオレフィン ポリプロピレン ポリシラン 融着 レオロジー 溶融粘度

1. 研究開始当初の背景

近年、生産されている熱可塑性樹脂のおよそ半数以上をポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP) が占めている。特に、PP は熱的特性、力学的特性に優れ、自動車用部材の筐体やレトルト食品用包装材のインナーフィルム等に多く用いられている。筐体として用いる場合、各パーツを接合する方法としては主に熱融着法 (溶接法) が用いられており、この接続部からの内容物漏れへの信頼性、そして今後更なる効率化 (熱融着温度の低下または短時間化) が望まれている。

2. 研究の目的

当研究室では主鎖構造に Si を有するポリシランを各種 PO 系材料に添加することにより、物質改質効果が発現することを報告してきた。本研究では、有機無機ハイブリッドであるポリシランを添加することにより、PP の熱融着特性また分子運動性に与える影響を把握することを目的に研究を行った。主な検討項目は①ポリシラン塗布が PP の熱融着特性に与える影響に関して、融着条件と剥離エネルギーとの相関の把握、そして PP 融着界面におけるモルフォロジー観察を行った。ポリシラン添加が PP の分子運動性に与える効果の検討に関しては、熔融状態におけるレオロジー測定により検討を行った。またポリシランと分子構造が良く似ており、主鎖にシロキサン結合を有するシリコンオイルを用いて主鎖構造の違いによる影響把握の比較実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料

実験に用いた試料は以下の通りである。また、Table 1 と 2 にそれぞれの特性と化学構造式を示した。

- ① iPP: PP には iPP (プライムポリマー (株) 製 F113G, MFR は 3.0g/10min) を用いた。
- ② ポリシラン: ポリメチルフェニルシラン (大阪ガスケミカル (株) 社製 PMPS (オグソール SI-10-40), Mw=520, を用いた。構造式等を Table1 中に示す。
- ③ シリコンオイル (Si-oil): PMPS との比較試料として、主鎖構造に-Si-O-構造を有し、側鎖構造が PMPS と同様のメチルフェニル構造タイプ (信越化学工業 (株) 社製 KF-54, 動粘度=400mm²/sec) を用いた。構造式等を Table1 中に示す。

Table 1 Characteristics of PMPS:

Code	Mw (g·mol ⁻¹)	Mn (g·mol ⁻¹)	n
PMPS	520	430	4~6

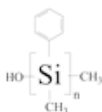
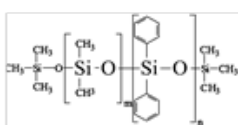


Table 2 Characteristics of Si-oil:

Code	Mw (g·mol ⁻¹)	Mn (g·mol ⁻¹)
Si oil	2620	1730



(2) 試料調製条件

① フィルム調製条件

融着フィルムを作製するための PP フィルムをホットプレス機 (井元製作所製小型加熱プレス機 10t) を用いて作製した。フィルムサイズは縦 100mm×横 100mm×厚み 0.3mm, 0.5mm である。作製温度は 180°C で、作製条件は 0MPa×2min → 10MPa×3min → 100 °C quench とし、α 晶を有する PP フィルムを作製した。

② ブレンド条件

PP に PMPS 或いは Si-oil をブレンドするため、混練機 (株東洋精機製作所製 LABO PLASTOMILL 50M) を用いて、混練温度:200°C, 混練時間と回転数:3min×10rpm→7min×40rpm の条件で作製した。

③ 融着フィルム調製条件

融着フィルムは、PP フィルムをヒートシールテスター (テスター産業 (株) 社製 TP-701-B ヒートシールテスター) を用い融着し作製した。フィルムサイズは縦 40mm×横 40mm×厚み 0.3mm (①塗布フィルム), 厚み 0.5mm (②ブレンドフィルム) とした。塗布フィルムは PP フィルム上にカプトンフィルムをスペーサーとして挟み込んだ後、PMPS または Si-oil を 1mg/cm² 塗布し、2 枚目の PP フィルムで全体を覆い、所定の温度、圧力、時間でプレスすることにより調製した。

④ T 型ピーリングテスト

融着フィルムの剥離強度を測定するために、引張試験機 (島津製作所社製 EZ-Test) を用いて T 型ピーリングテストを行った。引張り速度は 10mm·min⁻¹ で、チャック間距離は 10cm で行った。この剥離試験では、たわみ性被着材同士を T 型に接着した試料の剥離力を測定することによって接着剤の剥離接着強さを評価する JIS K 6854-3:1999 接着剤 (はく離接着強さ試験方法—第 3 部: T 形はく離) に準じて行った。

⑤ FE-TEM 観察

融着フィルム界面を RuO₄ 染色後、ウルトラマイクロトームにて超薄切片化し、FE-TEM (日本電子 (株) 製 JEM-2100F) を用いて、加速電圧 200kV の条件で融着フィルム界面のモルフォロジー観察を行った。

⑥ 熔融状態における粘弾性測定

PP に PMPS 或いは Si-oil を 5wt% 添加した試料の熔融状態 (180°C~240°C) におけるレオロジー測定 (Bohlin Instrument (株) 製 CV0-100) を行い、熔融状態の活性化エネル

ギーを算出した。周波数範囲は 0.01~20Hz, 応力制御方式, 窒素雰囲気下で測定を行った。溶融状態における PP 分子鎖の活性化エネルギーを(1)式より算出した。

$$\ln a_T = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1)$$

⑦ DSC 測定

PP 系材料中の PP の融点と結晶度を DSC 測定 ((株) 島津製作所製示差走査型熱分析計) を行い, (2) 式より算出した。PP の完全結晶融解エンタルピーは $\Delta H_{PP}^0 = 209 \text{ J/g}$ の値を用いた。測定の温度範囲は 30~200°C, 昇温速度は 10°C/min の条件で, 窒素雰囲気化で行った。なお, 式中 ϕ は PP の重量分率を示している。

$$X_c = \frac{\Delta H_m (\text{J/g})}{\Delta H_m^{cr} (\text{J/g}) \times \phi} \quad (2)$$

⑧ DMA 測定

PP 分子の運動性は, DMA 測定 (株)UBM 社製 Rheogel-E4000) を行い評価した。条件は, 測定温度範囲は -150~150°C, 昇温速度は 2°C·min⁻¹, 周波数は 30Hz, ひずみ制御は 15 μm (自動制御) の自動静荷重で測定を行った。

⑨ ¹H-NMR 測定

¹H-NMR 測定 (日本電子 (株) 社製 JNM-MU25 (25MHz)) を行い, 得られた緩和曲線より PP の結晶部に由来するハード成分, 非晶部に由来するソフト成分, それらの中間に存在する中間成分の構成割合と T2 緩和時間を算出した。

⑩ MD 法による相互作用エネルギー計算

PO 系材料の中でも, 単純な平面ジグザグ構造を有する PE と PMPS の分子動力学計算 (MD) を行った。PMPS との比較としてモノシランと PE の相互作用評価も行った。用いたソフトは SCIGRESS ver. 220 (富士通 (株) 社製 MD-ME) であり, PE, モノシラン, PMPS の安定構造を分子力場計算 (MM3) により決定し, 原子数, 体積, 温度 (298K) 一定条件 (NTV-MD) 下で, PE5 分子に対しモノシランや PMPS 分子数を変化させ, 計算を行った。なお, エネルギーポテンシャルにはレナード・ジョーンズポテンシャルを用いた。

4. 研究成果

融着温度が 160°C, 圧力が 0.05Mpa の条件で作製した, 各種 PP/PP フィルムの融着時間と剥離エネルギーの相関を Fig.1 に示した (図中の NP は完全融着を示している)。本結果より, 融着時間が長くなるにつれて, いず

れの試料でも剥離エネルギーが増加する傾向が認められたが, Neat PP また Si-oil 塗布 PP はこの条件では融着に至らなかった。しかしながら, PP に PMPS を塗布した融着フィルムは, より短時間である 60sec から剥離エネルギーを発現し, その後 120sec には完全に融着した。一方, Si-oil を塗布した PP 融着フィルムの場合, 剥離エネルギーは顕著に低下し, 融着を阻害する結果となった。

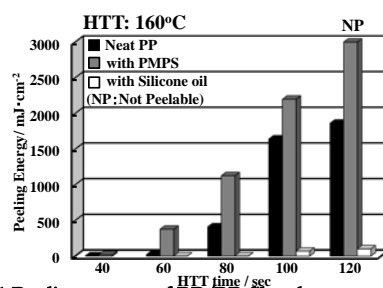
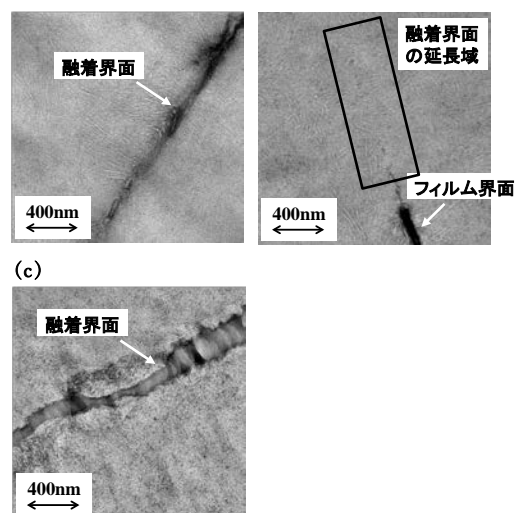


Fig. 1 Peeling energy of PP/PP films heat-treated at 160°C : Black bar: Pristine, Gray bar: with PMPS (1.0mg/cm²), White bar: with Si-oil (1.0mg/cm²).

続いて, 融着温度と融着時間がそれぞれ 160°C, 300 秒の条件で作製した融着フィルム界面の TEM 観察結果を Fig. 2 に示した。(a) と (b) は T 型ピーリングテストの結果, 融着したと観測されたフィルムの界面である。(b) の PMPS 塗布 PP 融着フィルム界面のみで, フィルムの連続した様子が確認でき, ラメラ同士の貫通構造が存在したため, 微視的レベルでの融着効果を発現する結果となった。そのため, PMPS 塗布 PP フィルムは顕著な融着効果を発現したと考えられる。



次に, PMPS が PP 中のどのような場所に存在するのかを検討する目的で, PP に PMPS を 5wt% 添加したブレンド試料を調製し, RuO4 染色後, ウルトラマイクロトームにて超薄切片を切り出し, STEM-HAADF 観察を行った結果を Fig. 5 に示した。染色に用いた Ru 原子はアモルファス部に存在するため, 図中, 白色部が

PP の非晶部を、黒色部が PP のラメラ結晶構造を示している。当該試料において PMPS に由来する Si 元素の線分析を行った結果、Ru で染色された非晶部において Si 元素の存在量が多く確認でき、PMPS が PP 非晶部に多く存在するということが分かった。また、その存在状態も PP マトリクス系内に均一に存在しており、Si-oil 添加 PP ブレンドフィルムにおいて確認されたような相分離”構造は認められなかった。本結果より、PMPS は PP 系内で均一に存在していることが明きからとなった。

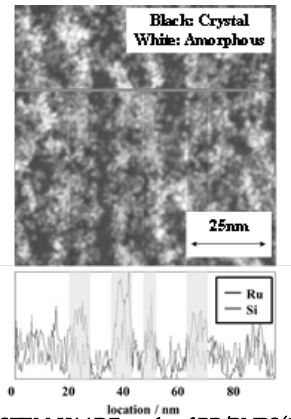


Fig. 3 STEM-HAADF results of PP/PMPS(5wt%).

PP マトリクス中のアモルファス領域に PMPS が存在することが分かったので、次に PMPS の添加量を 5wt%~10wt% に増加することにより、PP の β 緩和 (PP のアモルファス領域の粘弾性緩和に相当するピーク) に与える影響について検討を行った。PMPS の添加量を 0, 5, 10 wt% と変化した時の PP の損失正接 ($\tan \delta$) を比較した結果を Fig. 4 に示した。本図より、PMPS の添加量の増加に伴い緩和ピークの温度位置が低温側にシフトし、またその緩和強度も PMPS の添加量の増加と共に増加する傾向が認められた。これらの結果より、PMPS 添加により PP のアモルファス領域における PP 鎖の分子運動性が向上する効果が発現したものと考えられる。

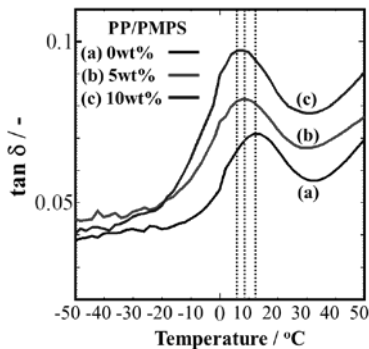


Fig. 4 The variation of $\tan \delta$ vs. temperature: (a) Neat PP, (b) PP/PMPS (5 wt%) and (c) PP/PMPS (10 wt%).

次に、PMPS 添加が PP の結晶に与える影響について、DSC 測定により検討を行った。Fig. 5 には、PMPS の添加量を 0~20 wt% とし

た時の PP 結晶度の変化を示した。PMPS の添加量の増加に伴い PP の結晶度は若干増加する増加を示したが、結晶の融点は顕著に低下する傾向を示した。この原因としては、PMPS を添加することにより PP の分子運動が向上し、その結果、結晶化速度が増加し PP マトリクス中での結晶の量 (結晶化度) は増加するものの、生成する結晶子サイズが小さくなったために結晶の融点が低下したものと考えられる。

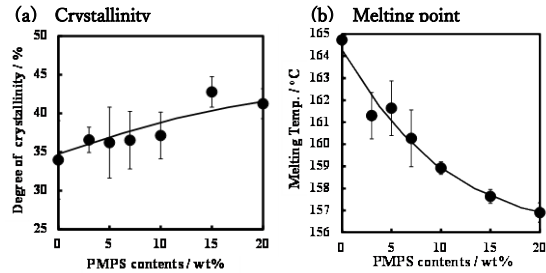


Fig. 5 The variation of $\tan \delta$ vs. temperature: (a) Neat PP, (b) PP/PMPS (5 wt%) and (c) PP/PMPS (10 wt%).

次に、Neat PP, PMPS (5wt%) 添加 PP, および Si-oil (5wt%) 添加 PP の溶融状態におけるレオロジー測定を行った結果、昇温過程、更には降温過程において横シフトのみにより 1 本のマスターカーブが得られ、その再現性も高いことより PMPS および Si-oil 添加による PP 鎖の切断や架橋等の構造変化は生じておらず、また高温 GPC 測定においても分子量はほとんど変化していないことが分かった。更に、各試料のシフトファクター (aT) より、溶融状態における PP 分子鎖の活性化エネルギーをした結果、Neat PP の活性化エネルギーは 34.9kJ/mol, PMPS 添加 PP では 30.9kJ/mol, Si-oil 添加 PP では 32.9kJ/mol という結果であった (Fig. 6)。これらの結果より、PMPS 添加 PP が最も低い分子運動の活性化エネルギーを有することが分かった。

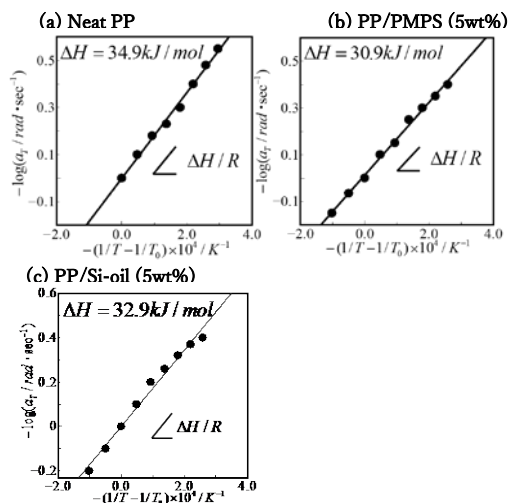


Fig. 6 The variation of $-\log a_T$ vs. $-(1/T-1/T_0)$: (a) Neat PP, (b) PP/PMPS(5wt%) and (c) PP/Si-oil (5wt%).

また、Fig. 7 には 180°Cにおける各種サンプルの動的粘性（以下 η' ）の周波数依存を示した。Neat PP に比べ、PMPS 添加 PP および Si-oil 添加 PP の η' が低下したが、その低下の割合は PMPS 添加 PP が最も大きいという結果であった。以上の結果より、PP の分子運動向上効果に関して、Neat PP < PP/Si-oil < PP/PMPS の順となり、PMPS が特異的に PP 分子の熔融状態における分子運動性を向上させる効果を示唆する結果となった。

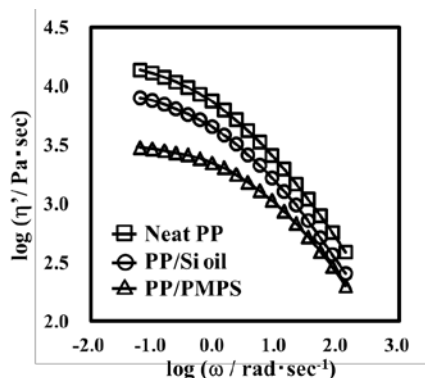


Fig. 7 The variation of $\log \eta'$ vs. $\log \omega$ of neat PP, PP/PMPS (5 wt%) and PP/Si-oil (5 wt%).

続いて、固体 1H-NMR 測定により得られた緩和曲線より、PP、PP/PMPS (5wt%)、PP/Si-oil (5wt%) 各試料の PP の結晶部に起因するハード成分、PP の非晶部に起因するソフト成分、そしてそれらの中間成分の各温度におけるスピン-スピン T2 緩和時間を Table 3 に示した。計算値(Calc. value)は、PP と PMPS または Si-oil の H 原子数割合より予測された理論値である。融点付近の 160°Cにおいて、PMPS 添加 PP のソフト成分は、計算値よりも緩和時間が顕著に（約 1.5 倍）長くなる効果を発現した。一方、PP/Si-oil のソフト成分の緩和時間は計算値よりも低下し、PP と Si-oil 間に相互作用は確認できなかった。これはレオロジー測定結果と同様、PMPS が PP 鎖の分子運動性に顕著に影響を与えた結果であると考えられる。

Samples	Temperature / °C	Relaxation time / μ s		
		Hard component	Medium component	Soft component
Neat PP	140	12.0	160.0	895.0
	150	11.7	175.0	1109.0
	160	12.3	-	2017.0
PP/PMPS Exp. Value (Calc. value)	140	12.4	156.0	1094.0 (923.0)
	150	11.3	146.0	1410.0 (1133.0)
	160	9.8	-	3008.0 (2022.0)
PP/Si-oil Exp. Value (Calc. value)	140	12.8	144.0	1063.0 (938.0)
	150	12.5	159.0	1156.0 (1144.0)
	160	11.2	108.0	1776.0 (2018.0)

最後に、PO 系材料とポリシランの相互作用評価に関して述べる。PE/PMPS の系は、PMPS 分子数を変化させたいずれの場合においても相互作用エネルギーは負の値をとり、モノシランよりも強い相互作用を示すことがわかった。その中でも、PE5 分子に対して PMPS3 分子を含む系では -470 kcal · mol⁻¹ と絶対値が最大となり、相互作用が最も強い状態で存在することがわかった。しかしながら、これ以上 PMPS の分子数を増加させると相互作用エネルギーの絶対値は低下し、PMPS 添加量には最適値が存在する可能性を示唆する結果となった。

以上の結果より、Si-O 結合を有する Si-oil では PP 融着特性改善効果は認められず、Si-Si 結合を有する PMPS のみが PP 融着特性改善効果の特異的に発現することがわかった。

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 1 件)

- ① ポリシラン添加による PP/nano-SiO₂ 複合材料の物性改質効果に関する研究、福井雄哉, 竹下宏樹, 山下義裕, 徳満勝久, 福西佐季子, 高野一史, 伊藤賢志, 材料試験技術, vol. 60, No. 3, 152-158, 2015.

[学会発表] (計 13 件)

- ① ポリシラン添加 PP の融着特性に関する研究、林明日香, 徳満勝久, 福西佐希子, 長嶋太一, 岡本正巳, 第 62 回高分子学会年次大会, (京都国際会館) 2013. 5. 29-31, Polymer Preprints, Japan, Vol. 62, No. 1, 1F19, 736
- ② ポリシラン添加 PP の融着特性に関する研究、林明日香, 徳満勝久, 福西佐希子, 長嶋太一, 岡本正巳, 第 61 回レオロジー討論会 (山形大学) 2013. 9. 25-27
- ③ ポリシラン添加 PP の融着特性に関する研究、林明日香, 徳満勝久, 福西佐希子, 高野一史, 岡本正巳, 第 32 回レオロジー学会西日本支部修士発表会 (関西地区修士発表会) 2014. 3. 6
- ④ ポリシラン添加によるポリプロピレン/ナノシリカ複合材料の物性改質効果の研究、福井雄哉, 徳満勝久, 中島啓嗣, 神澤岳史, 中村重哉, 西川幸宏, 第 62 回高分子学会年次大会, (京都国際会館) 2013. 5. 29-31, Polymer Preprints, Japan, Vol. 62, No. 1, 2Pe071, 929
- ⑤ ポリシラン添加によるポリマー系ナノコンポジットの物性改質、福井雄哉, 徳満勝久, 第 25 回高分子加工技術討論会 (名古屋市工業研究所) 2013. 10. 21-22, 講演要旨集, 27-28 (2013)
- ⑥ ポリシラン添加による PP/n-SiO₂ 複合材料の物性改質に関する研究、福井雄哉,

- 山下義裕, 竹下宏樹, 徳満勝久, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会、Proceedings of The 58th Japan Congress on Materials Research, 288-289 (2014)
- ⑦ ポリプロピレン系ブレンド材料の物性改質に関する研究, 竹村翔太, 徳満勝久, 第 26 回高分子加工技術討論会講演要旨集, 44-45 (2014. 10. 28)
- ⑧ ポリシラン添加による PP/n-SiO₂ 複合材料の物性改質に関する研究, 福井雄哉, 山下 義裕, 竹下宏樹, 徳満勝久, 第 26 回高分子加工技術討論会講演要旨集, 18-19 (2014. 10. 27)
- ⑨ 5th International Conference on Polyolefin Characterization (Valencia, Spain, The Westin Valencia Hotel) : Study on the mechanical properties of PP/n-SiO₂ nanocomposites in addition of polysilane material. Y. FUKUI, K. TOKUMITSU, M. TERANO, T. TANIIKE and M. TOYONAGA, Abstract Book, 3.2 #21 (2014. 9. 21-24)
- ⑩ 5th International Conference on Polyolefin Characterization (Valencia, Spain, The Westin Valencia Hotel) : Effect of adding Polysilane on Heat Fusion Properties of PP. K. TOKUMITSU, A. HAYASHI, S. FUKUNISHI, K. KOHNO and M. OKAMOTO, Abstract Book, 3.2 #21 (2014. 9. 21-24)
- ⑪ ポリシラン添加による PP の物性改質技術に関する研究、徳満勝久・林明日香、福西佐季子・高野 一史、岡本 正巳、第 64 回高分子学会年次大会 (札幌コンベンションセンター)、Polymer Preprints, Japan Vol. 64, No. 1 (2015. 5. 27-29)
- ⑫ ポリシラン添加による PP の融着特性向上化技術に関する研究、徳満勝久, 林明日香, 福西佐季子, 高野一史, 岡本正巳、第 26 回プラスチック成形加工学会年次大会 (タワーホール船堀) JSPP '15, Jun. 3-4, Preprints, Japan, 19-20 (2015. 6. 3-4)
- ⑬ ポリシラン添加による PP/nano-SiO₂ 複合材料の物性改質効果に関する研究、福井雄哉、竹下宏樹、山下義裕、徳満勝久、福西佐季子、高野一史、伊藤賢志、材料試験技術 (電通大学) (2015. 7. 28)

〔図書〕 (計 2 件)

- ① 「ポリプロピレンの改質と新しい応用」第 9 章 第 1 節 ポリシラン添加によるポリプロピレンの融着特性向上, 徳満勝久 他, (株)技術情報協会, (2015)
- ② 「シランカップリング剤の調整・処理条件 事例集」第 9 章 第 2 節 ポリシラン添加による PE 系材料の融着特性改質技術, 徳満勝久 他, (株)技術情報協会, (2015)

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕
【表彰関係】
第 15 回 CERI 最優秀発表論文賞、「ポリシラン添加による PP の各種物性改質技術に関する研究」、滋賀県大院工 ○徳満勝久, 林明日香, 大阪ガスケミカル(株) 福西佐季子, 高野一史, 豊田工業大学 岡本正巳

【依頼講演】
ポリシラン添加によるポリオレフィン材料の物性改質効果、徳満勝久、豊田中央研究所セミナー (豊田中央研究所) 2013. 8. 6

【依頼講演】
日本レオロジー学会 第 80 回高分子加工技術研究会例会：ポリシラン添加 PP の熱融着特性に関する研究, 徳満勝久 (2014. 3. 14)

【依頼講演】
ポリシラン添加による ポリオレフィン材料の物性改質効果、徳満勝久、プラスチック成形加工学会「押出成形専門委員会」、2015/3/3 (三菱樹脂(株))

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
徳満 勝久 (Tokumitsu Katsuhisa)
滋賀県立大学工学部材料科学科教授
研究者番号：70336717
- (2) 研究分担者
岡本正巳 (Okamoto Masami)
豊田工業大学高分子ナノ複合材料研究室
准教授
研究者番号：60288553

(3) 連携研究者
()

研究者番号：