



Preparation of Polypropylene-Composite Particles and Its Characterization

森本, 亮平

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2023-09-25

(Date of Publication)

2024-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8743号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100485927>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 森本 亮平

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Preparation of Polypropylene-Composite Particles and
Its Characterization

ポリプロピレン複合粒子の調製とその特性評価

指導教員 南 秀人 教授

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

ポリプロピレン (PP) は、プロピレンを触媒のもとで配位重合することにより生産される汎用プラスチックである。安価でありながらも力学特性、耐薬品性、電気特性等に優れており、日用品から工業製品に至るまで幅広い分野に用いられている。その需要は年々増しており、2028 年には約 15 兆円の市場規模に到達するものと見込まれている。一方、PP は接着性や耐候性が乏しいだけでなく燃焼しやすい性質も有しており、それらの短所が PP の一部用途への適用を阻む障壁となっていた。この問題を解消するため、PP を他のポリマーやフィラー等と複合化することで性能を改善したコンポジット材料が種々開発されている。その多くが押出機を用いて PP と異種材料を複合化する熔融混練法によって生み出されたものであり、装置さえあれば短時間で多くの材料を複合化することができるため、今日までポリマー系コンポジット材料を製造する主要な手法であり続けている。しかし、熔融混練法は成形体などのバルク状のコンポジット材料を得ることに特化した手法であり、その他の形態、特に微粒子状の PP 系コンポジット材料の調製に関する報告はほんの一例に限られていた。その一因として、微粒子状の PP を収率良く得ることが技術的に困難である点が挙げられる。そのような中、ユニチカ (株) はサブミクロスケールの PP 微粒子が水性媒体に分散したエマルジョン「アローベース®」の開発に成功した。ポリマー微粒子は塗料を始めとする従来の用途だけでなく、薬物輸送担体やコロイド結晶など分野を問わず応用が進む昨今の状況から、ポリマー微粒子に求められる機能はますます高度化していると言える。PP と異種成分から成る複合粒子を簡便な手法で調製することが可能となれば、ポリマー微粒子の新規用途の開拓のみならず、PP の基本的性質を理解する点においても重要な材料となり得る。

本研究は 4 章より構成され、入手が容易な市販の PP エマルジョン「アローベース®」をシード粒子として用い、PP と異種ポリマーから成る複合粒子を作製するための技術構築を目的としている。さらに、得られた PP 複合粒子の特性評価を通じて、同組成の混合系に対する優位性について検討を行っている。

第 1 章では、分散重合による PP 複合粒子の調製について検討を行っている。メタクリル酸ベンジルをセカンドモノマーに用いた系において、ポリメタクリル酸ベンジル (PBzMA) から成るコアに PP の突起が複数付着した形状の複合粒子を得ることに成功した。一方、スチレンを用いて同様に分散重合を行ったところ、重合の進行に伴い多量の凝集が生成した。これらの結果に関して、シード PP 粒子と PBzMA またはポリスチレン (PS) 間に働く相互作用の観点から考察を行っている。さらに、PP/PBzMA 複合粒子から調製した塗膜が、撥水性および PP 基板への密着性において優れた性能を有することを明らかにしている。

第 2 章では、PP 複合粒子の作製法のさらなる深耕を目的として、シード乳化重合による PP 複合粒子の調製を行っている。カチオン性開始剤 VA-044 を用いて PP エマルジョン中でスチレンのシード乳化重合を行い、PP/PS 複合粒子を得ることに成功した。複合粒子の電子

(氏名： 森本 亮平 NO. 2)

顕微鏡観察から、粒子の内部はPPとPSから成る多層構造であることを明らかにしている。さらに、この多層構造はシードPP粒子の多層中空構造に由来して形成されたものであることを明らかにし、シード乳化重合において粒子を経時サンプリングすることで、シードPP粒子内部の空隙がPSにより満たされていく過程の観察にも成功した。また、PP/PS複合粒子のエマルジョン乾燥物を接着剤に用いた実験から、複合粒子は同組成の混合系試料と比較して優れた接着性を示すことを明らかにしている。

第3章では、開始剤の電荷がシード乳化重合により得られるPP/PS複合粒子のモルフォロジーに与える影響の検証を行っている。カチオン性開始剤VA-044を用いた場合は内部がPSで満たされた複合粒子となった一方で、ノニオン性開始剤VA-086を用いた系ではPPシェルにPS微粒子が内包された多中空構造を有する複合粒子が得られた。また、アニオン性開始剤V-501を用いた場合においても複合粒子内に空隙が存在し、PSの大半がPPシェルの外表面に付着していた。各PP/PS複合粒子の組成解析を行った結果、VA-044系で得られる複合粒子が、VA-086系およびV-501系で得られる複合粒子よりも多くのPSを含んでいることを明らかにしている。これら複合粒子のモルフォロジーとPS含有量の差異について、シードPP粒子と開始剤間の静電的相互作用の観点から考察を行っている。さらに、VA-086系において複合粒子内部の空隙の形成に、浸透圧が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第4章では、第2,3章にて得られた知見を基に、シード乳化重合によるPP複合粒子調製法の普遍性について検証を行っている。アクリル酸ブチル、メタクリル酸 ϵ -ブチル、メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル(FEMA)をセカンドモノマーとし、VA-044を開始剤に用いて40℃でシード乳化重合を行ったところ、いずれも重合が十分に進行しなかった。一方、同系にコモノマーとしてスチレンを添加するとFEMAの重合率が飛躍的に上昇する現象を見出し、収率良くPP複合粒子を得ることに成功している。また、VA-086を開始剤に用いて90℃でシード乳化重合を行ったところ、上述のモノマー3種の全てにおいて重合率の上昇が確認された。これらの結果は、重合場であるシードPP粒子へのセカンドモノマーの膨潤がシード乳化重合を駆動することを示唆している。さらに、PP/ポリアクリル酸ブチル複合粒子から調製した塗膜が、同組成の混合系試料から調製した塗膜と比較して優れた機械強度を示すことを明らかにしている。

以上のように、本研究はPPと異種ポリマーから成る複合粒子の合成に関する重要な知見を与えるだけでなく、それらの物性評価を通じて新規な高機能材料の創出の展望を示している。これらの内容を「Preparation of Polypropylene-Composite Particles and Its Characterization (和訳：ポリプロピレン複合粒子の調製とその特性評価)」の題目の下に纏め、本論文において報告する。

氏名	森本 亮平		
論文 題目	Preparation of Polypropylene-Composite Particles and Its Characterization (ポリプロピレン複合粒子の調製とその特性評価)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	南 秀人
	副 査	教 授	西野 孝
	副 査	教 授	荻野 千秋
	副 査		
	副 査		印
要 旨			
<p>ポリプロピレン (PP) は、プロピレンを触媒のもとで配位重合することにより生産される汎用プラスチックである。安価でありながらも力学特性、耐薬品性、電気特性等に優れており、日用品から工業製品に至るまで幅広い分野に用いられている。その需要は年々増しており、2028年には約15兆円の市場規模に到達するものと見込まれている。一方、PPは接着性や耐候性が乏しいだけでなく燃焼しやすい性質も有しており、それらの短所がPPの一部用途への適用を阻む障壁となっていた。この問題を解消するため、PPを他のポリマーやフィラー等と複合化することで性能を改善したコンポジット材料が種々開発されている。その多くが押出機を用いてPPと異種材料を複合化する熔融混練法によって生み出されたものであり、装置さえあれば短時間で多くの材料を複合化することができるため、今日までポリマー系コンポジット材料を製造する主要な手法であり続けている。しかし、熔融混練法は成形体などのバルク状のコンポジット材料を得ることに特化した手法であり、その他の形態、特に微粒子状のPP系コンポジット材料の調製に関する報告はほんの一例に限られていた。その一因として、微粒子状のPPを収率良く得ることが技術的に困難である点が挙げられる。そのような中、ユニチカ(株)はサブミクロスケールのPP微粒子が水性媒体に分散したエマルション「アローベース®」の開発に成功した。ポリマー微粒子は塗料を始めとする従来の用途だけでなく、薬物輸送担体やコロイド結晶など分野を問わず応用が進む昨今の状況から、ポリマー微粒子に求められる機能はますます高度化していると言える。PPと異種成分から成る複合粒子を簡便な手法で調製することが可能となれば、ポリマー微粒子の新規用途の開拓のみならず、PPの基本的性質を理解する点においても重要な材料となり得る。本研究は4章より構成され、入手が容易な市販のPPエマルション「アローベース®」をシード粒子として用い、PPと異種ポリマーから成る複合粒子を作製するための学術的知見および技術構築を目的としている。さらに、得られたPP複合粒子の特性評価を通じて、同組成の混合系に対する優位性について検討を行っている。</p> <p>第1章では、分散重合によるPP複合粒子の調製について検討を行っている。メタクリル酸ベンジルをセカンドモノマーに用いた系において、ポリメタクリル酸ベンジル(PBzMA)から成るコアにPPの突起が複数付着した形状の複合粒子を得ることに成功した。一方、スチレンを用いて同様に分散重合を行ったところ、重合の進行に伴い多量の凝集が生成した。これらの結果に関して、シードPP粒子とPBzMAまたはポリスチレン(PS)間に働く相互作用の観点から考察を行っている。</p>			

氏名	森本 亮平
----	-------

さらに、PP/PBzMA 複合粒子から調製した塗膜が、撥水性および PP 基板への密着性において優れた性能を有することを明らかにしている。

第2章では、PP 複合粒子の作製法のさらなる深耕を目的として、シード乳化重合による PP 複合粒子の調製を行っている。カチオン性開始剤 VA-044 を用いて PP エマルジョン中でスチレンのシード乳化重合を行い、PP/PS 複合粒子を得ることに成功した。複合粒子の電子顕微鏡観察から、粒子の内部は PP と PS から成る多層構造であることを明らかにしている。さらに、この多層構造はシード PP 粒子の多層中空構造に由来して形成されたものであることを明らかにし、シード乳化重合において粒子を経時サンプリングすることで、シード PP 粒子内部の空隙が PS により満たされていく過程の観察にも成功した。また、PP/PS 複合粒子のエマルジョン乾燥物を接着剤に用いた実験から、複合粒子は同組成の混合系試料と比較して優れた接着性を示すことを明らかにしている。

第3章では、開始剤の電荷がシード乳化重合により得られる PP/PS 複合粒子のモルフォロジーに与える影響の検証を行っている。カチオン性開始剤 VA-044 を用いた場合は内部が PS で満たされた複合粒子となった一方で、ノニオン性開始剤 VA-086 を用いた系では PP シェルに PS 微粒子が内包された多中空構造を有する複合粒子が得られた。また、アニオン性開始剤 V-501 を用いた場合においても複合粒子内に空隙が存在し、PS の大半が PP シェルの外表面に付着していた。各 PP/PS 複合粒子の組成解析を行った結果、VA-044 系で得られる複合粒子が、VA-086 系および V-501 系で得られる複合粒子よりも多くの PS を含んでいることを明らかにしている。これら複合粒子のモルフォロジーと PS 含有量の差異について、シード PP 粒子と開始剤間の静電的相互作用の観点から考察を行っている。さらに、VA-086 系において複合粒子内部の空隙の形成に、浸透圧が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第4章では、第2, 3章にて得られた知見を基に、シード乳化重合による PP 複合粒子調製法の普遍性について検証を行っている。アクリル酸ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル (FEMA) をセカンドモノマーとし、VA-044 を開始剤に用いて 40°C でシード乳化重合を行ったところ、いずれも重合が十分に進行しなかった。一方、同系にコモノマーとしてスチレンを添加すると FEMA の重合率が飛躍的に上昇する現象を見出し、収率良く PP 複合粒子を得ることに成功している。また、VA-086 を開始剤に用いて 90°C でシード乳化重合を行ったところ、上述のモノマー3種の全てにおいて重合率の上昇が確認された。これらの結果は、重合場であるシード PP 粒子へのセカンドモノマーの膨潤がシード乳化重合を駆動することを示唆している。さらに、PP/ポリアクリル酸ブチル複合粒子から調製した塗膜が、同組成の混合系試料から調製した塗膜と比較して優れた機械強度を示すことを明らかにしている。

以上のように、本研究はこれまで報告例のない PP と異種ポリマーから成る複合粒子の合成に関する重要な知見を与えるものであり、ポリオレフィン粒子の複合化に関する基礎概念を構築するものである。さらに、それら物性評価を通じて新規な高機能材料の創出の展望を示しており工業的価値も大きい。よって提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の森本亮平は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。