

平成 31 年 4 月 30 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14456

研究課題名(和文) 発光ナノカーボンを用いた環境低負荷型ポリプロピレン系ブレンド材料の長寿命化

研究課題名(英文) Photostabilization of environmentally-benign polypropylene blends with photoluminescence nanocarbon

研究代表者

新田 晃平(Nitta, Koh-hei)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：70260560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：イソタクチックポリプロピレン(iPP)をベース樹脂として、軟質のポリプロピレンカーボネート(PPC)をバインダーとして、発光ナノカーボン(CDs)を少量添加することにより、iPPとほぼ同等の力学物性を持ち、iPPよりも耐光性に優れたブレンド材料の調製に成功した。また、このブレンド材料においては、材料強度の低下が顕著になる以前に、紫外線照射下における蛍光強度が低下することから、添加したCDsによる劣化状態の可視化および予防的診断が可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

iPPは汎用樹脂として日用品に広く用いられているが、紫外線に対する耐光性が低く、また寿命予測が困難であることが、大型部材など長期用途への展開の妨げとなっている。本研究で開発したブレンド材料は、iPPとほぼ同等の力学物性をもつ上に、iPPよりも耐光性に優れており、iPPの耐候性向上のための添加剤開発や物性改質のための技術開発に対して、新しい指針を提供するものである。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated polymer blends based on isotactic polypropylene (iPP) with high photostability, maintaining mechanical properties. The iPP-based blends are composed of poly(propylene carbonate) as the binder and the photoluminescent nanocarbon (CDs) as the ultraviolet (UV) absorber. It is also found that the deterioration in mechanical properties can be predicted by the decrease of photoluminescence of CDs embedded in the iPP-based blend.

研究分野：高分子材料物性

キーワード：Photostability Nanocarbon Polymer blend Degradation

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イソタクチックポリプロピレン(iPP)は安価で軽量、かつ成形加工性に優れており、現代の我々の生活になくてはならない基幹材料の一つである。しかしながら、iPPは太陽光に含まれる紫外線(UV)による光劣化を受けやすく、輸送機材や建材など屋外かつ長期用途の大型部材への展開の際に大きな障害となっている。iPPに耐候性を付与するために、様々な紫外線吸収剤やラジカル捕捉剤が開発されているが、添加による物性の低下、使用条件下における溶出による耐久性の低下や毒性への懸念など種々の問題を抱えている。

カーボンナノドット(CDs)は炭素を主成分とするナノ粒子であり、350 nm 付近の紫外線を吸収して、高い量子収率で蛍光発光する性質を持つ。CDs 表面にはカルボキシ基等の親水基が多く存在するために、CDs は親水性であるために、細胞毒性が低く、生体適合性が高いとされている。また、CDs はクエン酸などの安価で安全な有機物から容易に合成可能であり、最近、我々は流通式反応器を用いた水熱合成に成功し、1時間あたり数 g 程度の連続合成が可能となっている。

2. 研究の目的

本研究では、iPP に耐光性を付与するためのフィラーとして、紫外線吸収能に優れたナノカーボンである CD_s に着目した。ベース樹脂の iPP は相溶性に乏しく、フィラーなどの分散性が低いために、複合化により伸びや強度が著しく低下することが知られている。しかしながら、最近我々は、二酸化炭素を原料として合成されるポリプロピレンカーボネート(PPC)が、iPP 中に良好に分散して、耐衝撃性などの iPP の力学物性を改善することを見出した。そこで本研究では、さまざまな材料と親和性の高い軟質樹脂である PPC を分散剤として用いることで、CD_s と iPP のコンポジット化を試み、CD_s の紫外線吸収能による iPP の光劣化防止効果について検討した。

3. 研究の方法

試料には住友精化(株)より提供された重量平均分子量 $M_w=3.4 \times 10^5$ の PPC と、 $M_w=3.8 \times 10^5$ の iPP を用いた。加速的条件において UV 曝露試験を行うために、ペレット状の iPP を熱キシレンに溶解した後、メタノール中にて再沈殿することで、ペレット中に含有する熱安定剤などの添加剤を除去した。iPP/CD_s はクエン酸 0.5 M とエチレンジアミン 0.5 M の水溶液を調製し、700 W のマイクロ波にて 5 分間熱分解することで、粒径約 1-2 nm の CD_s を得た。PPC を熱 DMF に溶解させたものに、20 wt% の CD_s 水分散液を加えた。この溶液から溶媒を取り除いた後、80°C のオープンにて 18 時間真空乾燥させることにより、CD_s を約 2 wt% ドープした PPC 試料 (PPC+CD_s) を調製した。室内光および紫外光(波長 365 nm)下における PPC+CD_s キャストシートの外観写真を図 1 に示す。CD_s は PPC に対して良好に分散するために PPC+CD_s は透明なシートであり、また紫外光を吸収して強い蛍光発光を示すことがわかる。PPC+CD_s を添加剤を除去した iPP と、小型混練機を用いて、設定温度 180°C、回転数 50 rpm にて 5 分間混練を行い、PPC+CD_s を 0.3-3 wt% 添加することで、iPP に対し CD_s が 60-600 ppm 含有したブレンド試料(iPP/PPC+CD_s)を調製した。添加剤を除去した iPP および iPP/PPC+CD_s を卓上型ホットプレス機により 230°C、20 MPa で 5 分間溶融プレスし、100°C で急冷することで厚さ 100 μm の測定用シートを調製した。図 2 に iPP および iPP/PPC+CD_s の外観写真を示す。iPP/PPC+CD_s は iPP とほぼ同程度の透明性を持ち、紫外光下において蛍光発光を示すことがわかる。

試料の耐光性について検討するために、UV 曝露試験を行った。実験装置には東洋精機製作所 SUNTEST cps plus を使用した。試料には添加剤を除去した iPP およびブレンド材料 iPP/PPC+CD_s を用いた。UV 曝露試験は照射強度 550 W/m²、ブラックパネル温度 336 K とし、照射時間は 24 時間に行った。INSTRON 社製引張試験機 model14466 を用いて曝露前後の応力-ひずみ挙動を調べた。試験片にはゲージ長 10 mm、幅 4 mm のダンベル型を用い、試験温度 25°C、引張速度 20 mm/min にて一軸引張試験を行った。得られた応力-ひずみ曲線を用いて、延伸開始から破断点までの下面積より、単位体積あたりの破断エネルギーであるタフネスを算出した。

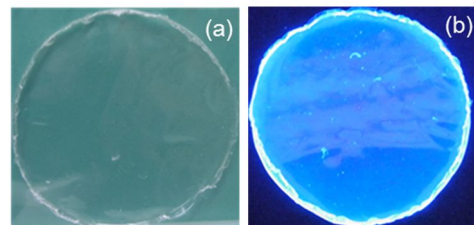


図 1 (a)室内光および(b)紫外光下における PPC + CD_s キャストシート

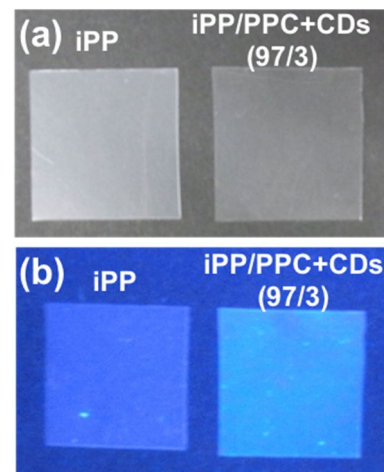


図 2 (a)室内光および(b)紫外光下における iPP および iPP/PPC + CD_s シート

4. 研究成果

図 1(a)に UV 曝露前の iPP および iPP/PPC+CDs の応力-ひずみ曲線を示す。ブレンド材 iPP/PPC+CDs の応力-ひずみ曲線は、iPP とほぼ同等であり、ブレンド化による材料物性の低下は見られなかった。PPC は iPP 内部にマイクロメートル程度の海島構造を形成するが、PPC と iPP の親和性が十分に高いため、応力下においても界面にて剥離が生じないこと、また、CDs は島構造を形成する PPC ドメイン内に分散しているためと考えられる。図 1(b)に UV 曝露後の試験片の応力-ひずみ曲線を示す。24 h の UV 曝露により安定剤を除去した iPP は光劣化が進んでおり、破断ひずみは UV 曝露前の 10 分の 1 程度まで低下しており、著しくぜい化していることがわかった。一方、CDs を添加したブレンド材 iPP/PPC+CDs においては、応力-ひずみ曲線への影響はほとんど見られないことがわかった。このことは、CDs が UV 吸収材として機能したため、iPP の光劣化を抑制したと考えられる。

図 2 に UV 曝露前後における iPP/PPC+CDs のタフネスを、含有する CDs 濃度に対してプロットした。曝露前では CDs 添加量に依存せず、ベース樹脂である iPP とほぼ同じ値を示しており、CDs 添加による力学物性の低下は見られなかった。UV 曝露後においては、CDs 濃度が約 300 ppm 以上の iPP/PPC+CDs においては、タフネスの低下が見られなかったが、これ以下の試料においては、力学物性の低下が顕著となった。このことは、紫外線照射によって、iPP 中に含有される CDs の一部が光化学反応により分解するために、光劣化防止効果が失われたためと考えられる。実際に、力学物性に低下が見られた試料においては、CDs の蛍光発光が見られなくなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Yusuke Hiejima, Takumitsu Kida, Kento Takeda, Toshio Igarashi and Koh-hei Nitta, "Microscopic structural changes during photodegradation in low-density polyethylene detected by Raman spectroscopy", Polym Degrad. Stab., **150**, 67-72 (2018). 査読有

Etsuko Takubo, Yusuke Hiejima, Koh-hei Nitta and Kiyoshi Nishioka, "Effects of poly(propylene carbonate) additive prepared from carbon dioxide on the tensile properties of polypropylene", J. Appl. Polym. Sci., **134**, 45266-45273 (2017). 査読有

Yusuke Hiejima and Mitsuhiro Kanakubo, "Hydrothermal Synthesis of Photoluminescent Nanocarbon from Hydroxylic Acids and Amines" J. Sol. Chem., **45**, 1560-1570 (2016). 査読有

〔学会発表〕(計 4 件)

有岡智子, 比江嶋祐介, 新田晃平, イソタクチックポリプロピレンの熱劣化過程における高次構造の変化, マテリアルライフ学会 第 29 回研究発表会 (2019) 【研究奨励賞受賞】

比江嶋祐介, 高分子材料における微視的構造変化のその場ラマン分光観察, 化学工学会 金沢大会 (2017) 【招待講演】

Yusuke Hiejima, Etsuko Takubo, Naoki Sakai and Koh-hei Nitta, Synthesis of photoluminescent nanocarbon and application as photostabilizer for polypropylene blends, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (2016) 【招待講演】

田窪悦子, 比江嶋祐介, 新田晃平, カーボンナノドットをドーブしたポリプロピレンカーボ

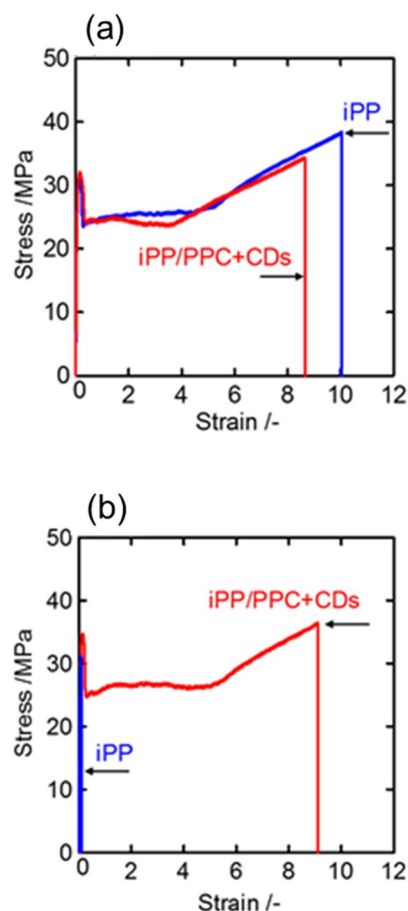


図 3 (a)UV 曝露前および(b)24 h 曝露後における iPP およびブレンド材料 (iPP/PPC+CDs)の応力ひずみ曲線

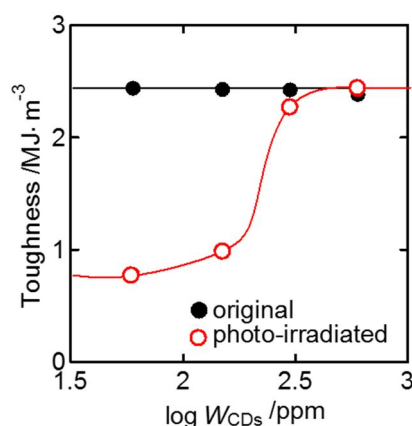


図 4 UV 光曝露前後における iPP/PPC+CDs のタフネスの CD 含有量依存性

ネートの添加によるポリプロピレンの光劣化への影響, マテリアルライフ学会第 27 回研究発表
会 (2016)【研究奨励賞受賞】

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 結晶性高分子の劣化測定方法

発明者: 新田晃平, 比江嶋祐介, 五十嵐敏郎, 木田拓充, 竹田健人

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-248326

出願年: 2016 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

金沢大学 高分子材料物性研究室 <http://polymphy.w3.kanazawa-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 比江嶋 祐介

ローマ字氏名: Yusuke Hiejima

所属研究機関名: 金沢大学

部局名: 理工研究域フロンティア工学系

職名: 准教授

研究者番号 (8 桁): 10415789

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 田窪 悦子

ローマ字氏名: Etsuko Takubo

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。