

Tailored Polypropylene / Layered Silicate Nanocomposites

H. Nakajima^{a,b}, L. Xu^c, R. Krishnamoorti^c and E. Manias^b

^aPetrochemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
2-1 Kitasode, Sodegaura, Chiba 299-0295 JAPAN

^bDepartment of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University,
325-D Steidle Building, University Park, PA 16802, USA

^cDepartment of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Houston,
4800 Calhoun Ave. Houston, TX 77204-4004 USA

ABSTRACT: Two series of model polypropylene (PP)/layered silicate nanocomposites prepared thorough master-batch approach were studied with an emphasis on the relationship between the primary structure of functionalized PP and the structure of the resulting nanocomposites. Maleic anhydride (MA) functionalized PP (with at most two groups having strong adhesion for the fillers, “stickers”, *g*-MA) and single-end ammonium functionalized PP (with a single sticker, *t*-NH₃⁺) were used as ‘compatibilizer’ polymers. The PP-*g*-MA based nanocomposite exhibited an intercalated/exfoliated mixed morphology and solid-like rheological behavior, associated with the formation of a percolated silicate network. In contrast, the PP-*t*-NH₃⁺ based nanocomposite showed liquid-like rheological behavior, and a finer dispersion of silicate layers throughout the PP matrix. This difference in the melt viscoelastic behavior can be attributed to bridging interactions between functionalized PP-*g*-MA and silicate layers in the nanocomposites. The effects of the molecular weight (*M_w*) difference between PP matrix and PP-*g*-MA on the structure and material properties of the nanocomposites were also investigated. Better silicate layer dispersion can be obtained with the higher *M_w* PP matrix. These dispersion differences are also reflected in the rheological behavior, and in higher enhancements of tensile modulus for the higher *M_w* PP matrix (i.e. 20% increase of tensile modulus at 5wt% organophilic layered silicate).

Keywords: Polypropylene / Nanocomposite / Layered Silicate

1. 緒言

ポリマーナノコンポジットとは、ナノサイズの微粒子をポリマーマトリックス中に均一分散した複合材料である。本技術分野は、1980年代後半に報告された重合法によるポリアミド/層状珪酸塩ナノコンポジット¹⁾、さらに Giannelis ら²⁾により報告されたポリマー/層状珪酸塩ナノコンポジットの熔融混練法に代表される技術的進歩によって、幅広い研究がなされるようになった。また、層状珪酸塩以外にナノカーボン（カーボンナノチューブ、グラファイト）や無機微粒子などを、ナノサイズの微粒子としてポリマー中に分散したポリマーナノコンポジットに関しても、精力的に研究されている。ポリマーナノコンポジットは、ポリマー単体もしくは既存のポリマー複合材料と比較して、優れた材料物性（機械物性、ガスバリア性、難燃性、電気的特性）を示す事より、工業的にも大変興味深い材料

である³⁾。

ポリプロピレン (PP) は、軽量で、機械物性、耐薬品性、加工性に優れることより、自動車分野、電気分野などで幅広く使われており、近年、高性能化・高機能化に開発の焦点が絞られている。このような観点から、少量のナノフィラーを添加したポリプロピレンナノコンポジットは精力的に研究されている^{4,5)}。しかしながら、層状珪酸塩などのナノフィラーと PP の相互作用は弱く、PP とナノフィラーの相互作用向上や PP マトリックス中でのナノフィラー分散性制御が重要な課題となる。

そこで、本研究では、変性 PP として、無水マレイン酸変性 PP (PP-g-MA) (PP 分子鎖中に最大 2 個の官能基) もしくは片末端アンモニウム塩変性 PP (PP-*t*-NH₃⁺) (PP 分子鎖中に 1 個の官能基) を用い、PP/変性 PP/層状珪酸塩ナノコンポジットの構造に対する変性 PP の一次構造の影響を検討した。また、分子量の異なる PP をマトリックスに用い、得られるナノコンポジットの構造と物性に対する PP/変性 PP 分子量差の影響も同時に検討した。

2. 実験

PP/変性 PP/層状珪酸塩ナノコンポジットは、変性 PP と層状珪酸塩からなるマスターバッチを調製し、それを PP で希釈する事で得た。シリーズ 1 では、変性 PP、層状珪酸塩として、それぞれ PP-g-MA ($M_w = 151K$, MA content ≈ 0.1 wt%) と有機化モンモリロナイト (2C18M、Nanomer® I44PA (Nanocor)) を用い、PP-g-MA/2C18M (85/15%) マスターバッチおよび PP/PP-g-MA/2C18M ナノコンポジット(67/28/5 wt%)を得た。また、PP と PP-g-MA の分子量差の影響を評価する為、異なる分子量を有する 3 種類の PP を用いた ($M_w = 243K$ (HPP), 162K (MPP), 139K (LPP))。比較サンプルとして、PP/PP-g-MA ブレンド(70/30 wt%)も調製した。シリーズ 2 では、変性 PP として PP-*t*-NH₃⁺ ($M_w=136K$)、層状珪酸塩としてモンモリロナイト (Na⁺M、Na 型モンモリロナイト (Nanocor)) を用い、PP-*t*-NH₃⁺/Na⁺M マスターバッチ (90/10wt%) および HPP/PP-*t*-NH₃⁺/Na⁺M ナノコンポジット(50/45/5 wt%)を得た。構造および物性評価には、広角 X 線回折装置、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-1200EXII)、レオロジー測定装置 (TA インストルメント製 ARES)、引張試験機 (Instron 製 5866) などを用いた。

3. 結果と考察

PP/PP-g-MA/2C18M ナノコンポジット (シリーズ 1) では、2C18M が層間挿入/層剥離型混合の分散状態を有していることが、TEM 観察 (図 1) および広角 X 線回折より明らかとなった。図 2 に PP/PP-g-MA/2C18M ナノコンポジットおよび PP/PP-g-MA ブレンドの結晶化度と引張弾性率の関係を示す。ナノコンポジット化する事で、PP の結晶化度および引張弾性率はいずれも向上し、PP/PP-g-MA ブレンドと比較して、PP/PP-g-MA/2C18M ナノコンポジットの引張弾性率は 10~20%高い値を示した。これは PP に対する 2C18M の造核効果および補強効果に起因すると考える。さらに、2C18M の分散性およびナノコンポジットの引張弾性率向上効果に対するマトリックス PP の分子量の効果を評価した。図 2 に示すように、中分子量 PP (MPP)、低分子量 PP (LPP) をマトリックスとするナノコンポジットと比較して、H-PP/PP-g-MA/2C18M は最も高い引張弾性率向上効果を示すことが分かった。熔融粘弾性測定において、高分子量 PP (HPP) をマトリックスとしたナノコンポジット

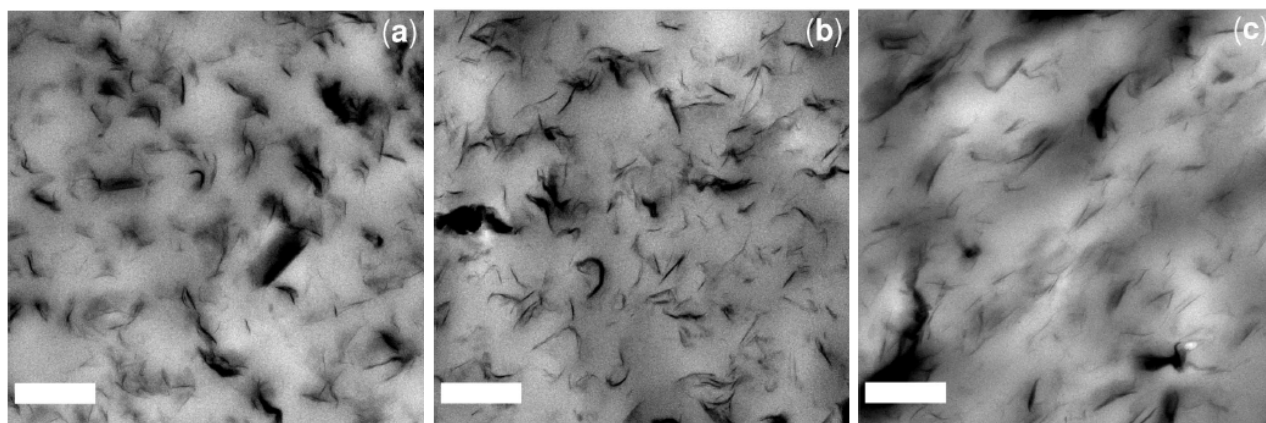


Figure 1. TEM micrographs of the nanocomposites based on the PP-g-MA/2C18M masterbatch: (a) higher M_w PP matrix (HPP) (b) medium M_w PP matrix (MPP) (c) lower M_w PP matrix (LPP). All nanocomposites contain 5 wt% organophilic montmorillonite(2C18M) All scale bars are 500 nm.⁶⁾

(HPP/PP-g-MA/2C18M) の貯蔵弾性率は、低周波数領域にて顕著な上昇を確認した。これより、PP-g-MA の分子量と比較して、PP マトリックスの分子量が高い場合、2C18M の分散性が高くなることが示唆された。以上より、先に確認した HPP/PP-g-MA/2C18M での高い引張弾性率向上効果は、2C18M の高い分散性に起因していると考えられる。

次に、シリーズ 2 の PP-*t*-NH₃⁺/Na⁺M マスターバッチおよび HPP/PP-*t*-NH₃⁺/Na⁺M ナノコンポジットの構造を評価した。広角 X 線回折および TEM 観察 (図 3) より、Na⁺M の層構造の秩序性は失われ、層剥離型の構造を有する事が分かった。しかし、シリーズ 1 で確認した熔融粘弾性測定における低周波数領域での貯蔵弾性率の顕著な上昇 (solid-like な粘弾性挙動) を、シリーズ 2 では確認できず、liquid-like な粘弾性挙動を示した。

PP-*t*-NH₃⁺は珪酸塩シートとイオン相互作用する事で、珪酸塩シートの分散性が高まり、層剥離構造のナノコンポジットが得られる。しかし、片末端変性である PP-*t*-NH₃⁺では、珪酸塩シートのネットワーク構造の形成や安定化には不十分である為、熔融粘弾性測定において、liquid-like な粘弾性挙動を示したと考える。一方、複数個の官能基 (無水マレイン酸基) を有する PP-g-MA は、珪酸塩シートを橋架けし、solid-like な挙動に由来する珪酸塩シートのネットワーク構造形成を促進していると考えられる (図 4)。

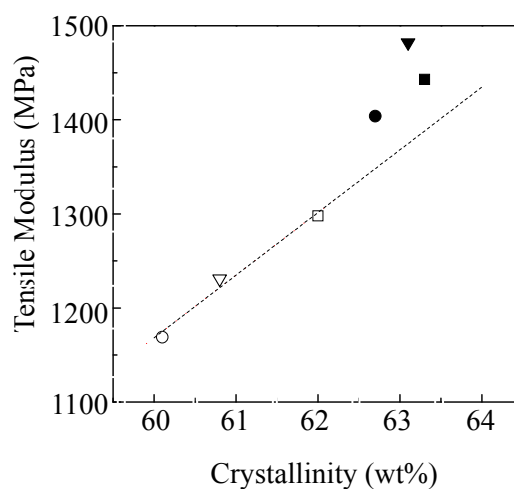


Figure 2. Tensile moduli plotted versus crystallinity for the PP/PP-g-MA blends (open symbols) and for the respective PP/PP-g-MA/2C18M nanocomposites (filled symbols). All three PPs are shown (higher M_w , triangles; medium M_w , circles; and lower M_w , squares). The modulus improvement capability of the montmorillonite fillers, beyond their PP nucleation effect, is denoted by the modulus increase in excess of the extrapolated line for modulus vs crystallinity derived from the blends.⁶⁾

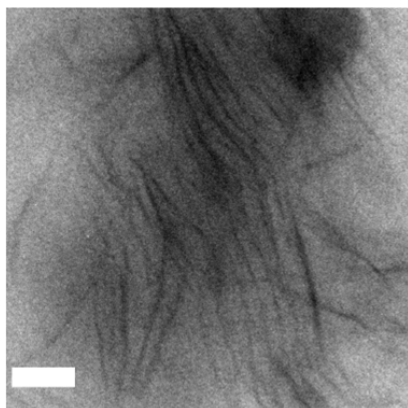


Figure 3. TEM micrograph of the nanocomposite based on the PP-*t*-NH₃⁺/Na⁺M masterbatch (scale bar is 50nm).

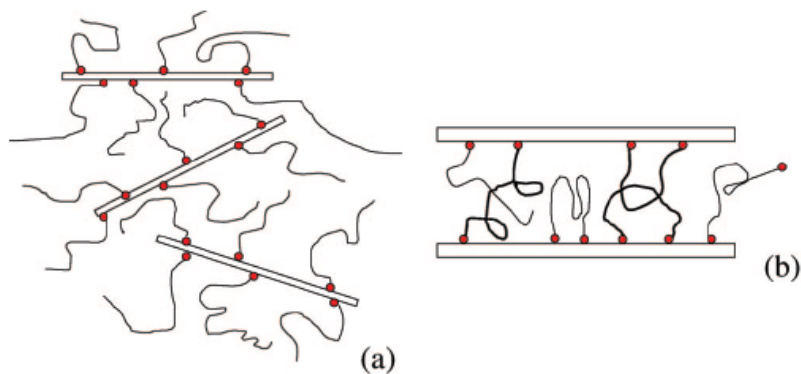


Figure 4. Schematic representation of polymer/silicate layer interface. (a) functionalized PP with a single sticker (PP-*t*-NH₃⁺), (b) functionalized PP with two stickers (PP-*g*-MA)⁶.

4. 結論

異なる一次構造を有する変性PP (PP-*g*-MA, PP-*t*-NH₃⁺) を用い、PP/変性PP/層状珪酸塩ナノコンポジットを調製した。片末端変性PP-*t*-NH₃⁺を用いる事で、珪酸塩シートの分散性を著しく高める事はできるが、liquid-like な粘弾性挙動を示す事が明らかとなった。一方で、PP-*g*-MA を用いたナノコンポジットは Solid-like な粘弾性挙動を示し、3次元的な珪酸塩シートネットワーク構造の形成が示唆された。以上より、無水マレイン酸基と珪酸塩シートの相互作用はアンモニウム塩基と比較して弱いが、複数個の無水マレイン酸基を有するPP-*g*-MA は、珪酸塩シート間を物理架橋し、前記ネットワーク構造の形成を促進している事が明らかとなった。

また、PP/PP-*g*-MA/2C18M ナノコンポジットでは、PP-*g*-MA と比較して、高分子量のPPをマトリックスとする事で、珪酸塩シートの分散性を高め、高い弾性率向上効果を得られる事が分かった。

5. 参考文献

- 1) A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *ACS Polym. Prepr.*, 28, 447 (1987).
- 2) R. Vaia, H. Ishii and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 5, 1694 (1993).
- 3) J. Zhang, E. Manias, C.A. Wilkie, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 1597-1615 (2008).
- 4) H. Nakajima, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 45, 478-484 (2009).
- 5) H. Nakajima, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, 46, 16-21 (2010).
- 6) L. Xu, H. Nakajima, E. Manias, R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 42, 3795-3803 (2009).