

## 赤外分光イメージング技術を活用したPP/CNFコンポジットのCNF分散性評価

化学材料科 菅野尚子 志田英士 田村克浩\*  
静岡大学農学部ふじのくに寄附講座 青木憲治

CNF-dispersibility evaluation of PP/CNF composites by means of infrared microscopic imaging analysis

Naoko KANNO, Eiji SHIDA, Katsuhiko TAMURA and Kenji AOKI

The dispersibility of polypropylene (PP)/cellulose nanofiber (CNF) composites was evaluated by means of infrared microscopic imaging analysis, and the results were examined in terms of the relationship with their mechanical property.

The powdery CNF added PP/CNF composite revealed an aggregation of cellulose, which would suppress increases in mechanical strength. On the other hand, the including of a commercially available dispersing agent in the above composite showed the potential to improve the dispersibility of CNF and the elongation of the composite.

In addition, the PP/CNF composite with a master batch was found to have enhanced mechanical strength and rate of elongation. Infrared microscopic imaging analysis suggested that the dispersing agent improved the bonding strength between CNF and PP.

These results will lead us to next step of study into high-performance PP/CNF composites.

Keywords : composite, cellulose nano-fiber, polypropylene, infrared microspectroscopic imaging, mechanical property

キーワード : コンポジット、セルロースナノファイバー、ポリプロピレン、赤外分光イメージング、力学的特性

### 1 はじめに

セルロースナノファイバー (CNF) を樹脂に添加して複合化する取組が進む中で、当研究所においてもCNF複合材 (コンポジット) の性能を評価する機会が増えている。CNFコンポジットでまず問題になるのは、樹脂中にCNFが均一に分散しているかであり、CNFが凝集し、マトリクス樹脂との間に界面が存在すると、機械的強度の低下につながる事が懸念される。

そこで、以前から当科で取り組んでいる赤外分光イメージング技術<sup>1)</sup>を利用して、ポリプロピレン (PP) /CNFコンポジット中のCNF分散性を評価することを試み、強度試験と関連付けた検討を行ったので報告する。

### 2 方法

#### 2.1 試料

##### (1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット

PP (日本ポリプロ(株)製 ; ノバテックPP MG03BD、MFR30g/10min、密度0.90g/cm<sup>3</sup>) に粉末CNFを重量比3%及び1%の割合で添加し、二軸混練押出機 (株

テクノベル製KZW20TW) により、温度180℃、軸回転数200rpmで混練した。なお比較対照として、CNFを添加しないPPも同条件で混練した。

##### (2) 粉末CNF及び分散剤を添加したPP/CNFコンポジット

(1)と同様に、PPに粉末CNF及び市販分散剤 (主成分: 無水マレイン酸変性PP ; MAPP) をそれぞれの重量比が3%となるように添加し、混練した。使用した市販分散剤は、分散剤A及び分散剤Bの2銘柄とした。これらの分散剤はともに、ウッドプラスチックの製造に広く用いられており、PPに対する無水マレイン酸のグラフト量が高いが、分散剤Aに比べ分散剤Bは2倍以上の分子量となっている。なお比較対照として、CNF及び分散剤を添加しないPPも同条件で混練した。

##### (3) PPにCNFマスターバッチ (CNF-MB) を混練したPP/CNFコンポジット

PP (商品名非開示、アイソタクチック) に、静岡大学が調製したCNF-MBを、PPに対するCNFの重量比

\*) 現 環境衛生科学研究所

が1%となるように混合し、二軸混練押出機（株テクノベル製KZW20TW）により、温度230℃、軸回転数150rpmで混練した。ここでCNF-MBとは、CNFと分散剤の混練物を言う。なお比較対照として、CNF-MBを混合しないPPも同条件で混練した。

## 2.2 試験方法

### (1) 赤外分光イメージング測定及び解析

2.1の試料から厚さ250～500 $\mu\text{m}$ のフィルム状試料を作成した。このフィルムから厚さ約50 $\mu\text{m}$ の断面試料を調整し（図1）、ATRイメージング測定（装置Perkin Elmer社製Frontier-Spotlight400、スペクトルの分解能4 $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数4回、ピクセルサイズ1.56 $\mu\text{m}$ 、測定領域400 $\mu\text{m}$ ×25 $\mu\text{m}$ 等）を行った。解析はケミメージ<sup>\*1</sup>処理を行い、1050 $\text{cm}^{-1}$ 及び896 $\text{cm}^{-1}$ 吸収帯を指標とした、試料領域のセルロースの分布を画像化した。なお、2.1（3）のみエステルカルボニル（1734 $\text{cm}^{-1}$ ）の分布も画像化した。

\*1 PerkinElmer社装置における解析用語

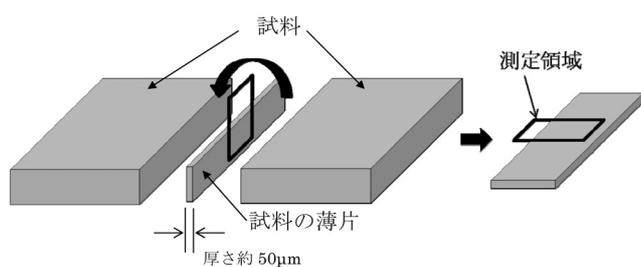


図1 試料の調整

### (2) 引張特性及び曲げ特性

2.1の試料を用いて180℃のヒートプレス装置（テスター産業（株）製SA-302）により、厚さ2mmの平板を作成し、カッター（ホーザン（株）社製K-210）で短冊形試験片（引張試験用：20mm×80mm、曲げ試験用：25mm×40mm）を切り出した。

引張特性はJIS K 7161を参考に、精密万能試験機（（株）エー・アンド・デイ製RTC-2410）を用いて、試験条件：ロードセル5kN、試験速度50mm/min、支点間距離40mmにより行い、応力、ひずみ、弾性率及び伸びを評価した。また、曲げ特性は、同装置を用いてJIS K 7171を参考に、試験条件：ロードセル250N、試験速度5mm/min、支点間距離32mmにより行い、応力及び弾性率を評価した。

## 3 結果および考察

### (1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット

図2に、CNF添加量が3%及び1%のコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像を示した。図に示したイメージング画像は、カラースケールをグレースケールに変換したため、白黒の濃淡とカラーとの相違があるが、分布の強い箇所と背景とのコントラストの違いを目安として、CNF分散性を判定した。画像から、CNF添加量3%及び1%ともにコントラストの強い箇所が散見され、コンポジット断面にセルロースの凝集が確認された。

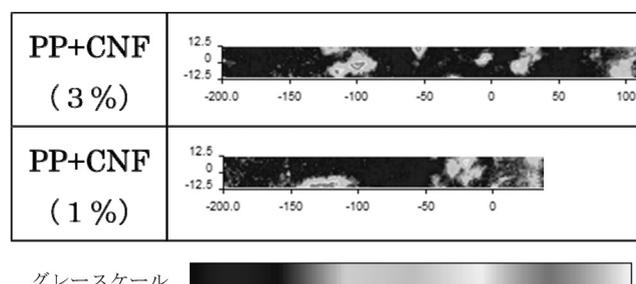


図2 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像（セルロースの分布）

また図3に、対照試料と比較した上記コンポジット試料の引張特性を示した。CNFを添加した試料はいずれもPPそのものと比較し、引張強度及び引張弾性率ともにほとんど変わらなかった。

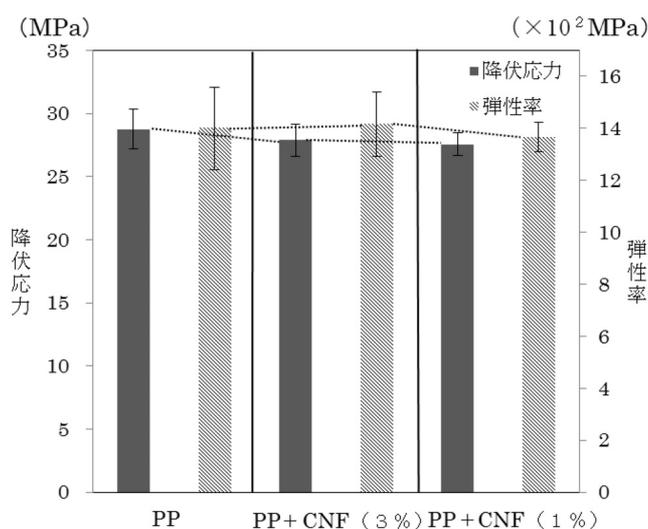


図3 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジットの引張特性

このことから、粉末CNFをPPに混練しただけでは機械的強度の向上は難しいと考えられる。

## (2) 粉末CNF及び分散剤を添加したPP/CNFコンポジット

図4に、市販分散剤を用いたコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像を示した。分散剤Bを用いた③は、分散剤を添加しない①や分散剤Aの②に比べて、セルロースの凝集が低減している。

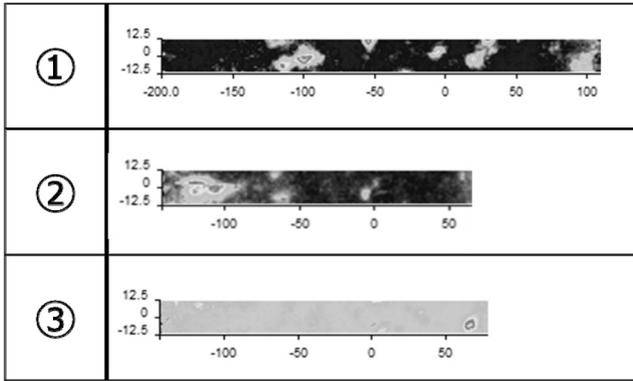


図4 市販分散剤を用いたPP/CNFコンポジット試料断面の赤外分光イメージング画像 (セルロースの分布)

① : PP+CNF (3%)、② : PP+CNF (3%) + 分散剤A (3%)、③ : PP+CNF (3%) + 分散剤B (3%)

図5は、CNF及び分散剤ともに無添加のPPと比較した上記3試料の応力-ひずみ曲線である。PPと比較し上記3試料は、降伏応力がほとんど変らなかったものの、③は①や②に比べて伸びが大幅に改善した。

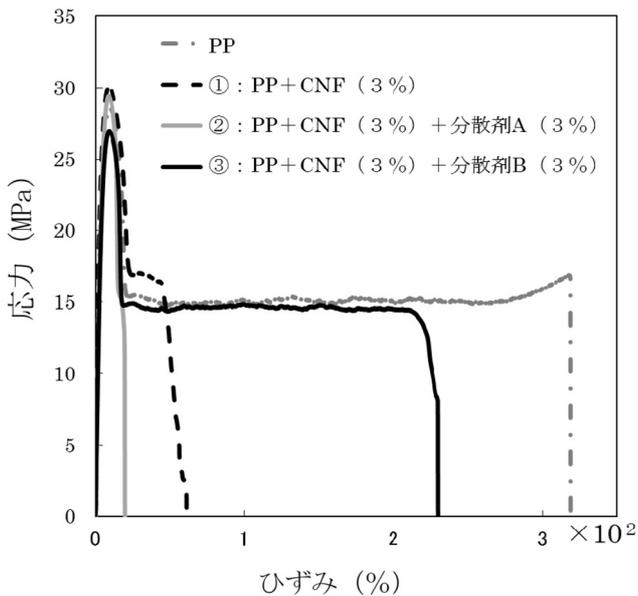


図5 市販分散剤を用いたPP/CNFコンポジットの引張応力-ひずみ曲線

前述したように、分散剤Aと分散剤Bの違いは分子量

であり、分散剤Bは分散剤Aの2倍以上の分子量を有する。CNF分散性や機械的強度の向上を目的として分散剤を選択する場合には、グラフト量や分子量といった性状の違いを考慮する必要があると考えられた。

## (3) PPにCNF-MBを混練したPP/CNFコンポジット

得られたコンポジット試料について、赤外分光イメージングによる200  $\mu\text{m}$   $\times$  200  $\mu\text{m}$ の範囲のセルロース及びエステルカルボニルの分布を図6に示した。双方の図を比較すると、セルロースとエステルカルボニルはほぼ同じ位置に分布しており、CNFは分散剤の親水性部分とエステルを介して結合している可能性が考えられた。また、これらの分布の弱い箇所ではPPとわずかなカルボン酸残基が存在するが、セルロースはほとんど存在しないことを個々の赤外吸収スペクトルから確認した。

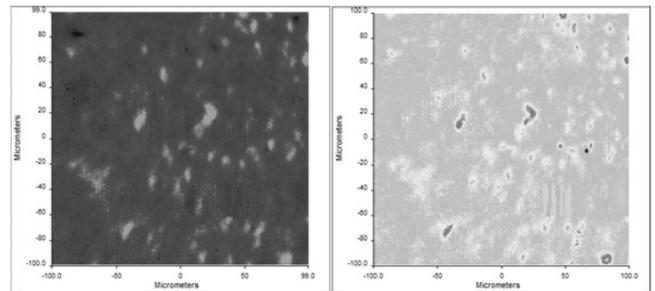


図6 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの赤外分光イメージング画像 (左:セルロースの分布、右:エステルカルボニルの分布)

そこで、上記コンポジット試料について、引張特性及び曲げ特性の評価を行った。引張特性(図7)では、CNF-MBを混合しないPPと比較し強度13%、弾性率31%向上し、曲げ特性(図8)では、強度14%、弾性率24%向上した。また、引張応力-ひずみ曲線(図9)においてもPPと比較し、強度、伸び双方の向上が期待できる結果となった。

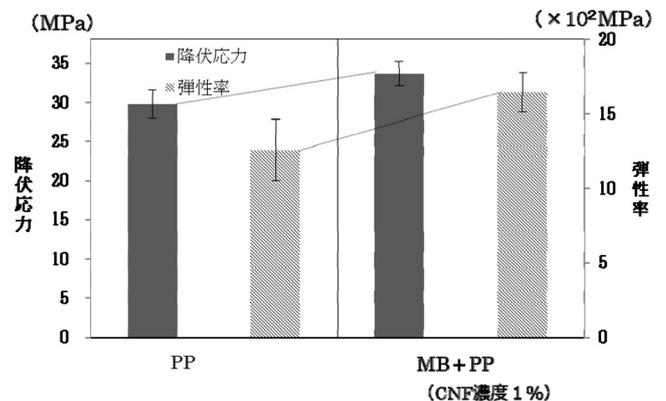


図7 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの引張特性

## 【報告】

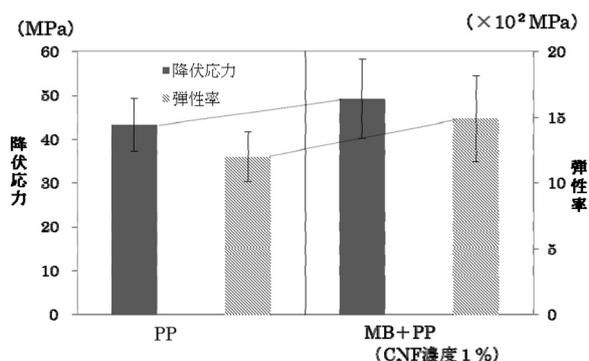


図8 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの曲げ特性

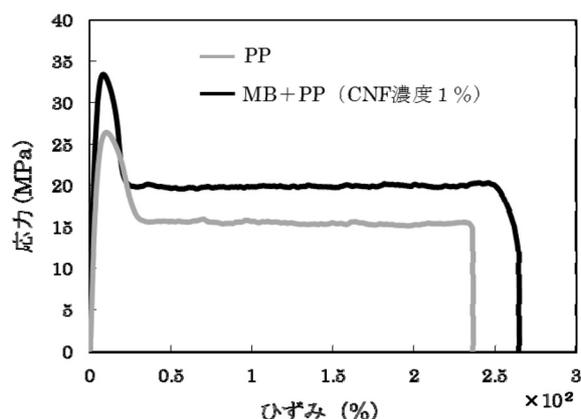


図9 CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジットの引張応力-ひずみ曲線

今回、CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジット化において、機械的強度や伸びの向上が見られたのは、CNFとPPの界面での分散剤による接着性向上の効果<sup>2)</sup>があったためと考えられる。

## 5 まとめ

赤外分光イメージング技術を利用して、PP/CNFコン

ポジット中のCNF分散性を評価することを試み、強度試験と関連付けた検討を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 粉末CNFを添加したPP/CNFコンポジットではセルロースの凝集が確認され、粉末CNFをPPに混練しただけでは機械的強度の向上は難しいと考えられた。
- (2) 上記(1)に市販分散剤を添加した場合には、分散剤の種類によりCNF分散性や伸びの向上が期待できるものがあつた。分散剤を選択する場合には、グラフト量や分子量といった性状の違いを考慮する必要があると考えられた。
- (3) CNF-MBを用いたPP/CNFコンポジット化においては、機械的強度や伸びの向上が見られた。赤外分光イメージングによる解析の結果から、CNFとPPの界面における、分散剤による接着性向上の効果があつたことが示唆された。

今後は、CNF-MBやCNF/PPコンポジットの作成条件等の検討を重ねる中で、コンポジットにおけるCNF分散性や力学的特性の評価を進めていく予定である。

## 参考文献

- 1) 菅野尚子 他：顕微赤外分光イメージングを用いた樹脂製品の評価. 静岡県工業技術研究所報告, 第11号, 59-60 (2018)
- 2) 青木憲治：無水マレイン酸変性PPによるフィラーの表面処理, 配向制御, 「樹脂/繊維複合材料の界面制御、成形加工と評価」(株技術情報協会) pp. 105-112 (2018)