

赤外分光イメージングを用いた PP/CNF コンポジット中の CNF 分散性の評価

— 試料間の数値的な比較 —

化学材料科 菅野尚子 志田英士* 木野浩成
金属材料科 田中宏樹
あなりす 岡田きよみ

Evaluation of CNF-dispersibility in PP/CNF composites using infrared microscopic imaging analysis

— Numerical comparison between various samples —

KANNO Naoko, SHIDA Eiji, KINO Hironari, TANAKA Hiroki and OKADA Kiyomi

The dispersibility of the polypropylene (PP)/cellulose nano-fiber (CNF) composites was measured by means of infrared microscopic imaging analysis, and the results of the numeric data were examined in terms of the dispersibility of CNF. We evaluated the dispersibility from the window size dependence on coefficients of variance (CV). Averaging filters with various window sizes were intentionally applied to image data, and CV were calculated from the values in the filters. We applied the above process to the PP/CNF composites made from a commercially available CNF master batch and PP, and verified the kneading conditions.

Keywords : infrared microscopic imaging, dispersibility, polypropylene (PP), cellulose nano-fiber (CNF)

キーワード : 赤外分光イメージング、分散性、ポリプロピレン (PP)、セルロースナノファイバー (CNF)

1 はじめに

既報¹⁾では、赤外分光イメージング技術を利用することにより、PP/CNF コンポジット中においてセルロースナノファイバー (CNF) が凝集しているか否かの区別や、CNF と相溶化剤との化学結合の分布を確認することができた。しかし、実際の製品設計では、物性の向上に必要とされる CNF 分散性の水準や、現在の試作の立ち位置を的確に把握することが重要であり、そのためには試料間で相互に分散性の良し悪しを比較できることが求められる。そこで、PP/CNF コンポジット中の CNF 分散性を数値的に評価する手法を試作コンポジットに適用し、混練条件の検証を試みたので報告する。

2 方法

2.1 試料

ポリプロピレン (PP、(株)プライムポリマー製; プライムポリプロ J707G) と PP/CNF コンポジット用マスターバツ

チ (CNF-MB、A 社製; CNF 濃度 40%) を、CNF 濃度が 1%、5% 及び 10% となるようにそれぞれ混合し、二軸混練押出機 (株)テクノベル製; KZW20TW) により、温度 180°C 及び軸回転数 200rpm で混練を行い、1 回混練試料とした。これらの試料を再度同条件で混練し、2 回混練試料とした。

2.2 試験方法

(1) 赤外分光イメージング測定

2.1 の試料を用いて、180°C 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 の平板を作製し、ミクロトーム (ライカマイクロシステムズ(株)製; HistoCore MULTICUT) で厚さ 50 μ m の断面試料を調整した。得られた試料断面のスキン層を含まない試料中央付近について、ATR イメージング測定装置 (PerkinElmer 社製; Frontier-Spotlight 400) により、スペクトルの分解能 8 cm^{-1} 、積算回数 4 回、ピクセルサイズ 1.56 μ m、測定領域 200 μ m \times 200 μ m の条件で測定を行った。

*現 商工振興課

(2) 赤外分光イメージングの解析

岡田らの手法²⁾を参考に、PP/CNF コンポジットの赤外吸収スペクトル (図1) において、セルロース由来の 1050cm⁻¹ (COC 伸縮振動) のピーク面積を PP 由来の 1380cm⁻¹ (CH₃ 変角振動) のピーク面積で除した値を各ピクセルで計算し、測定領域の 16,384 点の値を用いて PP/CNF コンポジット中の CNF 分散性を評価した。すなわち、測定領域の位置情報を持った各ピクセルでの 1050cm⁻¹/1380cm⁻¹ピーク面積比データに対し、窓枠サイズの異なる平均化フィルタを適用して CV 値 (変動係数) を計算し、窓枠サイズと CV 値の関係をグラフで表した。

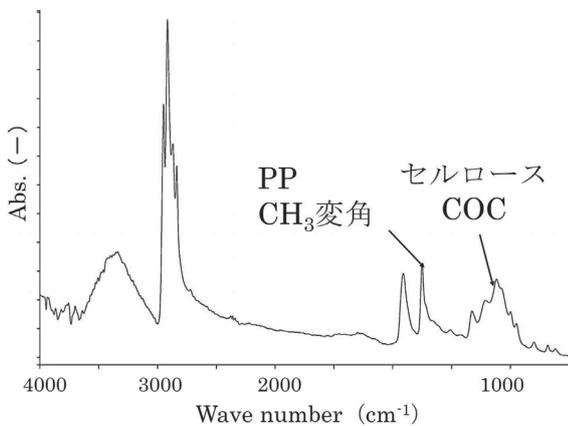


図1 赤外分光イメージング測定で得られたスペクトルの1つ (PP/CNF コンポジット)

3 結果および考察

CNF 濃度が1%、5%及び10%の1回混練試料について、窓枠サイズと CV 値の関係を図2に示した。図では CV 値が高く、曲線の傾きが急なほど CNF 分散性が悪いことを示している。曲線の傾きが最も急なのは CNF 濃度1%であり、次いで5%、10%の順に傾きが緩やかとなり、CNF 濃度が低くなるほど分散性は悪くなった。CNF 濃度が10%の試料は、CV 値が1以下を維持しており、分散性が非常に良いと判断された。

参考までに、各試料の MFR 値 (表1) を比較すると、CNF 濃度1%の試料は原料の PP と同等の流動性であるが、5%及び10%では MFR 値が15%及び25%程度減少し、原料 PP より流動性が低下した。

次に、1回混練試料と2回混練試料の窓枠サイズ-CV 値の曲線の変化を比較した。CNF 濃度1%の場合 (図3) では、混練を2回行っても分散性の改善は

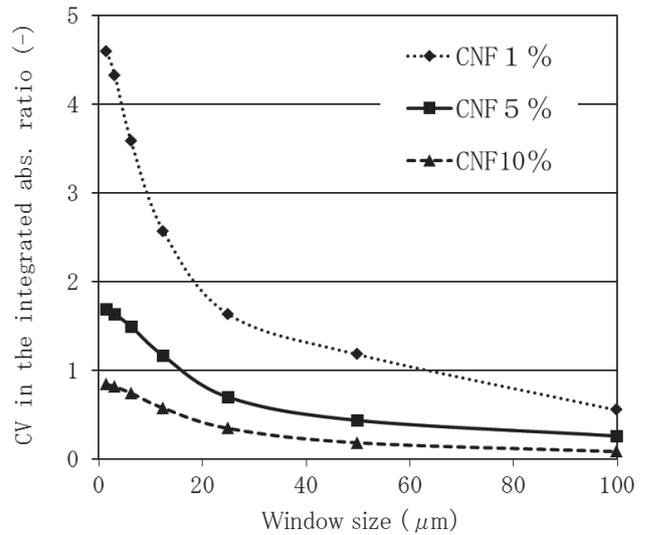


図2 市販CNF-MBを用いてコンポジット化を行ったPP/CNFコンポジットの窓枠サイズとCV値の関係 (1回混練試料)

表1 各試料のMFR値 (230°C、2.16kg)

試料	MFR (g/10min)
CNF1%	30.9
CNF5%	26.2
CNF10%	22.9
CNF-MB	1.4
PP	31.1

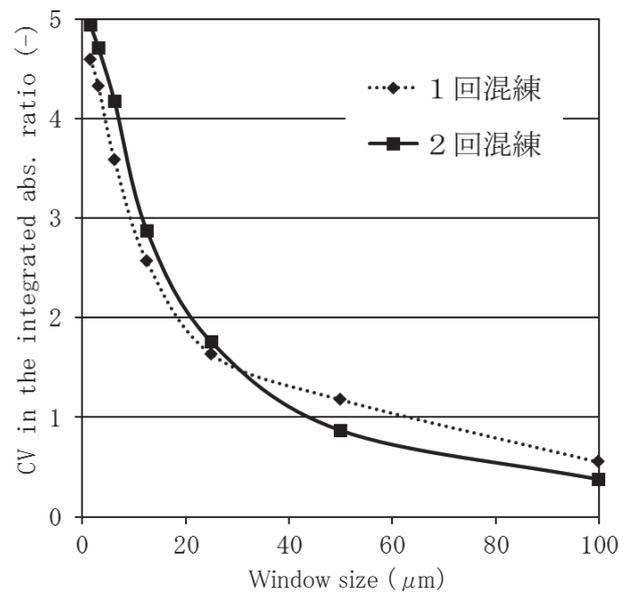


図3 混練回数の違いによる窓枠サイズとCV値の関係 (CNF 1%の場合)

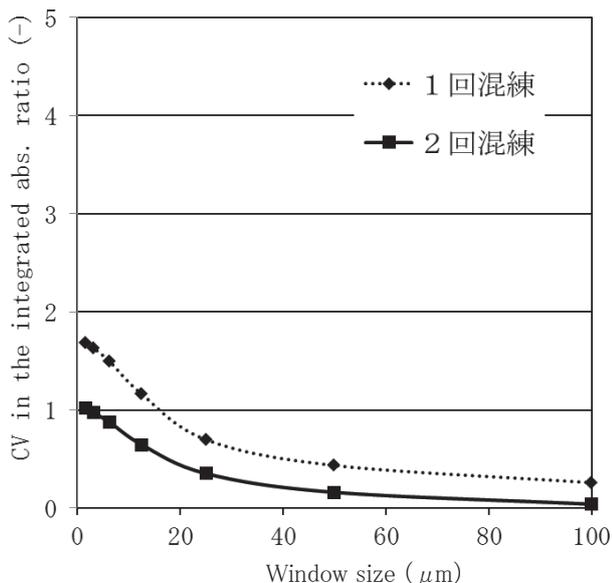


図4 混練回数の違いによる窓枠サイズとCV値の関係 (CNF 5%の場合)

見られなかったが、CNF 5% (図4) では2回の混練でCNF10%の曲線変化に近づき、分散性が改善した。また、CNF10% (図5) では1回混練、2回混練で曲線がほぼ一致し、1回の混練で良好な分散性が得られたことを示した。このことは各濃度において混練が樹脂に与えた剪断力が影響したものと考えられるが、希釈倍率や混練回数により、分散性に変化が現れることを数値化して表すことができた。また、複数回の混練によりCNF分散性が向上した試料があることから、混練時に適切な剪断力をかけることが分散性の向上につながる要因であることが示唆された。

4 まとめ

PP/CNF コンポジット中のCNF分散性を数値的に評価する手法を試作コンポジットに適用したところ、以下のことがわかった。

- (1) 市販 CNF-MB を用いた異なる濃度のコンポジット化において、CNF 分散性を数値化して表すこ

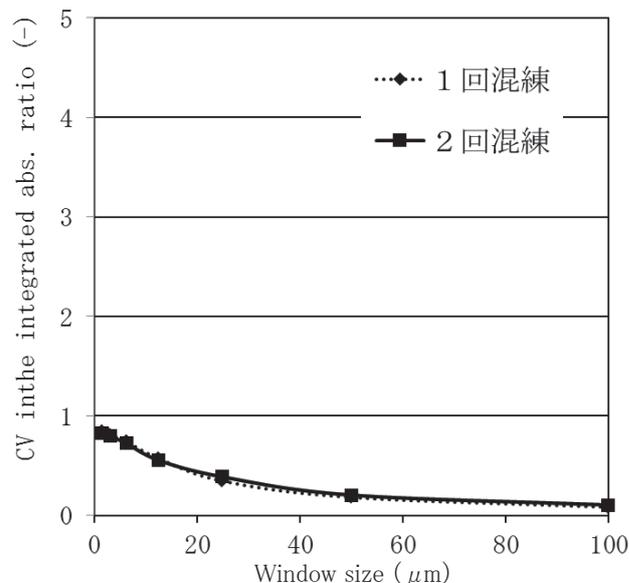


図5 混練回数の違いによる窓枠サイズとCV値の関係 (CNF10%の場合)

とができた。

- (2) 希釈倍率や混練回数により、分散性に変化が現れることを数値化して表すことができた。その結果、混練時に適切な剪断力をかけることが分散性の向上につながる要因であることが示唆された。

今後は、CNF 分散性と物性値との関係において試作の評価・検証を行い、次の試作に活かす取り組みを進めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 菅野尚子 他：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. 静岡県工業技術研究所報告, 第12号, 14-17 (2019).
- 2) 岡田きよみ 他：FT-IR イメージングを用いたポリマーコンポジット中の添加剤の分散評価法. 高分子論文集, 75 (2), 212-220 (2018).