

高濃度 CNF のマスターバッチを用いた PP/CNF 複合材料の試作と評価

化学材料科 菅野尚子 小泉雄輔 木野浩成
静岡大学農学部 青木憲治
芝浦機械株式会社 安倍賢次 岡本暢彦 横尾大輔 渡邊隆弘

Trial polymer processing and evaluation of PP/CNF composites by using highly concentrated CNF master batches

KANNO Naoko, KOIZUMI Yusuke, KINO Hironari, AOKI Kenji, ANBAI Kenji, OKAMOTO Nobuhiko, YOKOO Daisuke and WATANABE Takahiro

In this paper, the authors manufacture test samples of polypropylene/cellulose nanofiber composites (PP/CNF composites) by using master batches with a 50% CNF concentration and then evaluate their mechanical properties and CNF dispersibility. The tensile properties, bending properties, and CNF dispersibility of samples with a 20% CNF concentration were good, but the properties of samples with a low CNF concentration did not improve. We verified the cause of this result by conducting microscopic observations and infrared microscopic image analysis.

Keywords : infrared microscopic image analysis, dispersibility, cellulose nanofiber, mechanical properties

我々は、50% CNF 濃度のマスターバッチを用いて PP/CNF 複合材料を試作し、物性及び CNF 分散性の評価を行った。CNF 濃度 20% の試料は、引張特性や曲げ特性、CNF 分散性が良好であったが、低濃度の試料は物性が向上しなかった。この理由について、顕微鏡観察や赤外分光イメージングにより検証を行った。

キーワード：赤外分光イメージング、分散性、セルロースナノファイバー、物性

1 はじめに

自動車部品の軽量化やライフサイクル全体での資源循環を想定したプラスチック複合材料の物性強化を目指し、我々は昨年度から、高濃度のセルロースナノファイバー (CNF) を含むマスターバッチ (MB) を用いて、ポリプロピレン (PP) /CNF 複合材料を試作する取組を行っている。試作によって得られた試料は、物性、CNF 分散性及び顕微鏡観察等の評価を行い、検証し課題を明らかにした上で次の試作に繋げている。昨年度は、同じ CNF 濃度の MB を用いて PP/CNF 複合材料を試作し、赤外分光イメージング測定や力学的試験等の結果から、試料中の茶色斑点の抑制と物性向上等の課題があることを報告した¹⁾。今回はこれらの課題を解決するため、初期混練条件に変更を加えて試作を行い、得られた試料の CNF 分散性、物性、顕微鏡観察等の評価を行った。

2 方法

2.1 試料の調製

試料として CNF 濃度 50% MB (静岡大学製、無水マレイン酸変性 PP (MAPP) 配合粉末) 及びブロック PP (株プライムポリマー製 J707G) を用いた。MB をホッパーより投入し、PP をサイドフィードして熔融混練を行い、CNF 濃度 20% 試料を作製した (初期混練)。本試料の一部を PP と熔融混練し、CNF 濃度 5% 及び 1% とした (希釈混練)。これら試料を用いて、射出成形により試験片を作製した。なお、初期混練条件について昨年度と変更した点を表 1 に示し、表 1 に示した以外の混練条件は、二軸混練機：芝浦機械 (株) 製 TEM-26SX-12/2V、スクリュ径：φ 26mm、スクリュ回転数：

表 1 初期混練条件の比較

	今回	昨年度
原料投入	MB (粉)：トップフィード PP (ペレット)：サイドフィード	MB (粉)、PP (粉) とともに トップフィード (フィーダー 2 個使用)
バレル内温度	160℃	130℃→160℃

100rpm、L/D=48、吐出量:5kg/h、希釈混練工程のバレル内温度:130℃→160℃とした。

試料は、射出成形機（芝浦機械(株)製 EC100SXIII-2A、スクリュ径φ32mm）を用い、ダンベル型試験片（JIS K7139（2009））A1変形、厚さ4mm）を作製した。

2.2 試験方法

(1) 物性試験

引張特性は、精密万能試験機（(株)エー・アンド・デイ製テンシロン RTC-2410）を用いて、試験条件；ロードセル5kN、試験速度5mm/min、つかみ具間距離115mmにより引張試験を行った。また曲げ特性は、同装置を用いて試験条件；ロードセル250N、試験速度5mm/min、支点間距離64mmにより3点曲げ試験を行った。

(2) 赤外分光イメージング測定及び数値的評価

試料の断面を調整し、ATR（Attenuated Total Reflection）イメージング測定（顕微赤外分光分析装置：PerkinElmer 社製 Frontier-Spotlight400、分解能8cm⁻¹、積算回数4回、ピクセルサイズ1.56μm、測定サイズ200μm×200μm）を行った。

上記測定結果から、「1050cm⁻¹ピーク面積（CNF）/1380cm⁻¹ピーク面積（PP）」を測定領域内の各ピクセルで計算した16,384点の値を用い、岡田らの方法^{2,3)}により窓枠サイズ（Window size）の異なる平均化フィルタを適用してCV値（変動係数）を算出し、窓枠サイズとの関係をグラフに表した。

(3) 偏光顕微鏡観察

断面試料をスライドガラス及びカバーガラスに挟み、190℃プレスし、偏光顕微鏡（ライカ マイクロシステムズ(株) DM750P）のクロスニコル法を用いて観察した。

(4) 破断面観察

上記（1）の引張試験で破断した試験片破断面について、走査型電子顕微鏡（(株)日立ハイテクノロジー S-3700N）を用いて観察した。

3 結果および考察

(1) 物性試験

引張強さについては、CNF濃度20%試料はneatPP（CNF濃度0%）と比較し39%向上したが、CNF濃度5%試料は8%の向上に留まり、CNF濃度1%試料はneatPPと殆ど同じであった（図1）。また、CNF濃度が高くなると破断伸びが低下し、すなわち塑性ひずみ領域が狭くなるため、耐衝撃性が低下すると推察さ

れる（図2）。

曲げ特性については、CNF濃度20%試料はneatPPと比較し、強さで49%、弾性率で68%向上したが、CNF濃度5%試料は15%前後の向上であり、CNF濃度1%試料は引張特性同様、neatPPと殆ど同じであった（図3）。一方で、CNF濃度20%の破断ひ

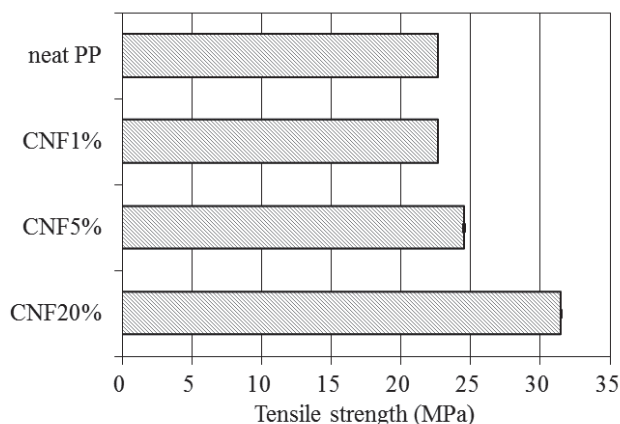


図1 試料の引張特性

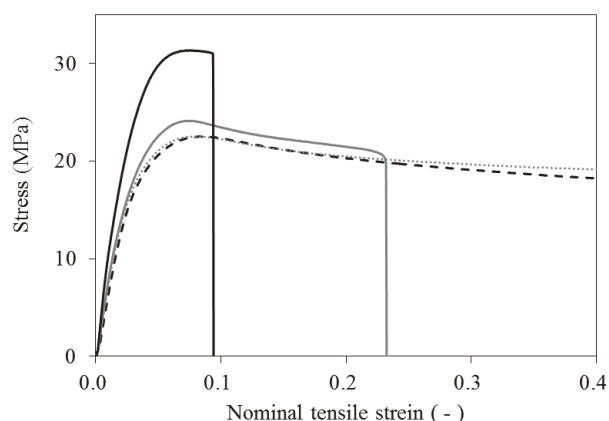


図2 試料の引張応力-ひずみ線図

--- : neatPP、---- : CNF濃度1%、
- : CNF濃度5%、— : CNF濃度20%

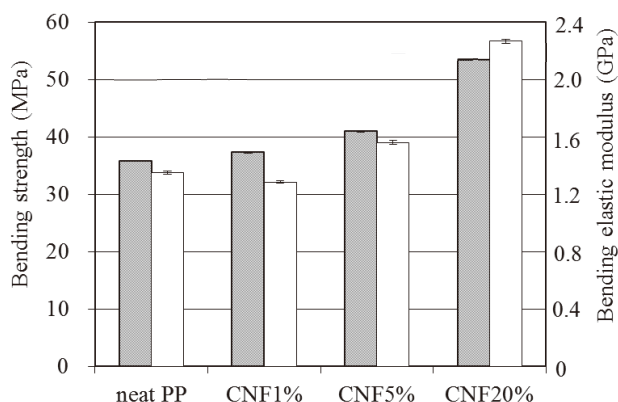


図3 試料の曲げ特性

■ : 曲げ強さ、□ : 曲げ弾性率

ずみは約8%であり、PPがブロック体であるため、それほど大きく低下しなかった(図4)。

(2) 赤外分光イメージング測定及び数値的評価

まず、CNF 濃度 20% 試料について、CNF 分散性の水準を明確にするため、濃度は異なるが昨年度試作の CNF 濃度 10% 試料との数値的比較を行った(図5)。図5右の画像は、赤外吸収スペクトルにおける、PP に対するセルロースのピーク面積の比を画像として表したものであり、カラーバーが上の色ほどセルロースが多く分布していることを示している。また左のグラフは、右の画像を 16,384 個の数値として取り出し、統計処理を行ったものであり、CNF 分散性を変動係数 CV 値で表した。縦軸の数値が低いほど、CNF 分散性が良好であることを示している。

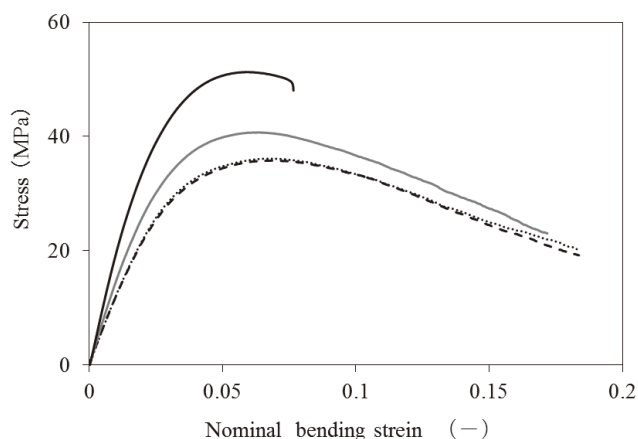


図4 試料の曲げ応力-ひずみ線図

--- : neatPP、---- : CNF 濃度 1%、— : CNF 濃度 5%、
- · - : CNF 濃度 20%

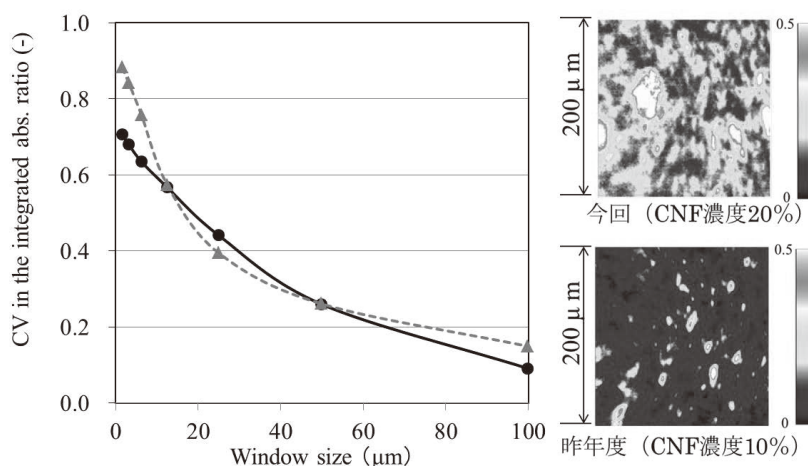


図5 CNF 分散性の比較

● : 今回 (CNF 濃度 20% 試料)、▲ : 昨年度 (CNF 濃度 10% 試料)

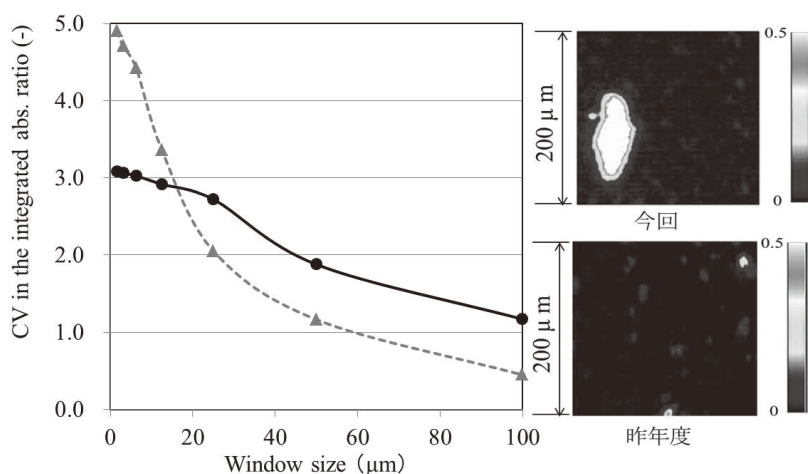


図6 CNF 分散性の比較 (CNF 濃度 1% 試料)

● : 今回、▲ : 昨年度

CNF 濃度 20% 試料は、画像ピクセルサイズ $1.56\mu\text{m}$ における CNF 分散性が昨年度試料より良好であり、CNF が領域全体に分布していることが分かった。また、画像で確認される数十 μm 径のセルローズ濃度の高い箇所は、成形試験片において観察される茶色斑点と考えられる。

次に、CNF 濃度 1% 試料の CNF 分散性を同濃度の昨年度試作試料と比較した(図6)。今回試作の試料は、グラフにおいて窓枠サイズ (Window size) $20\mu\text{m}$ 以上の CNF 分散性が悪化しており、画像でも約 $100\mu\text{m}$ 径のセルローズ濃度が高い箇所が確認された。成形試験片も茶色斑点が目立つ外観であった。

上記の茶色斑点箇所について、赤外分光イメージングによる化学種の解析を行ったところ、セルローズ、エステル、酸無水物の分布が確認された(図7)。茶色斑点は、原料の組成から「CNF + MAPP 関連反応

物 + MAPP 未反応物」の集合体が含まれ、大きさは径数十 μm ~ $100\mu\text{m}$ であると考えられる。

(3) 偏光顕微鏡観察

CNF 濃度 20% 及び CNF 濃度 1% の試料断面における、茶色斑点とその周辺を偏光顕微鏡観察により確認した(図8)。CNF 濃度 20% 試料では、マトリクス樹脂との境界が不明瞭で、周辺と一体化しており、茶色斑点からセルローズ繊維が周辺の PP に伸びている様子も観察された。一方、CNF 濃度 1% 試料では、茶色斑点がマトリクス樹脂中に明確な形状を有して存在していることが確認された。また、両試料とも茶色斑点の大きさは径 $100\mu\text{m}$ 以下であり、大きさが変化していないこともわかった。このことから、初期混練工程で一度発生した茶色斑点は、その後の希釈混練工程においてもマトリクス樹脂中で破碎されることなく、ほぼそのままの大きさを維持し移行したことが推察される。

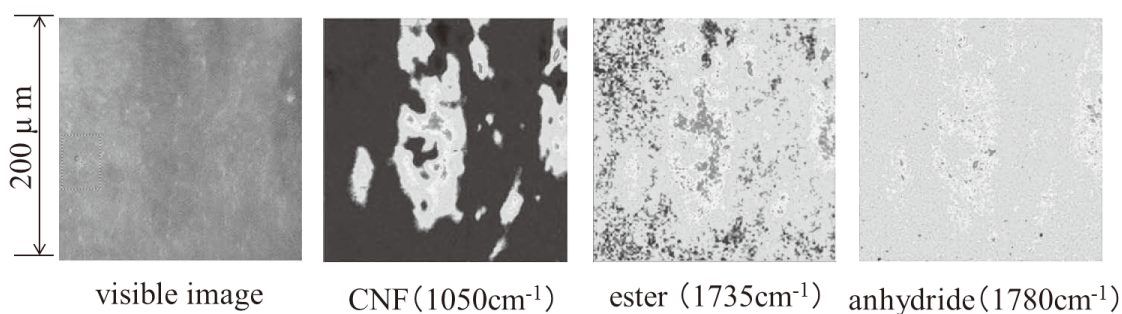


図7 イメージングデータから得られた各化学種の分布
(CNF 濃度 20% 試料の茶色斑点箇所)

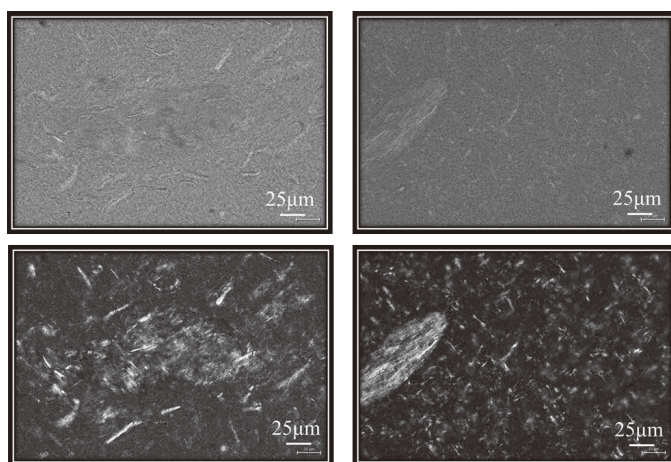


図8 試料断面の光学顕微鏡画像
(上：透過観察画像、下：偏光観察画像、左：CNF 濃度 20% 試料、右：CNF 濃度 1% 試料)

(4) 破断面観察

CNF 濃度 20% 試料の破断面では、茶色斑点は周辺と一体化して区別できなかったが、CNF 濃度 1% 試料では茶色斑点部分に窪みが確認された (図9)。引張試験時における CNF 濃度 1% 試料の破断メカニズムとしては、茶色斑点が周辺のマトリクス樹脂の挙動とは無関係に先に破断し、その後マトリクス樹脂だけが伸長し破断に至ったと考えられる。

CNF 複合材料の物性向上には、CNF が MAPP を介してマトリクス樹脂とネットワークが形成されることが重要である。物性試験の結果及び上記破断面の観察から、CNF 濃度 1% 試料ではその形成が十分でなかったと考えられるので、今回の試作では、原因と考えられる茶色斑点の発生防止のため、更なる対策を行う予定である。

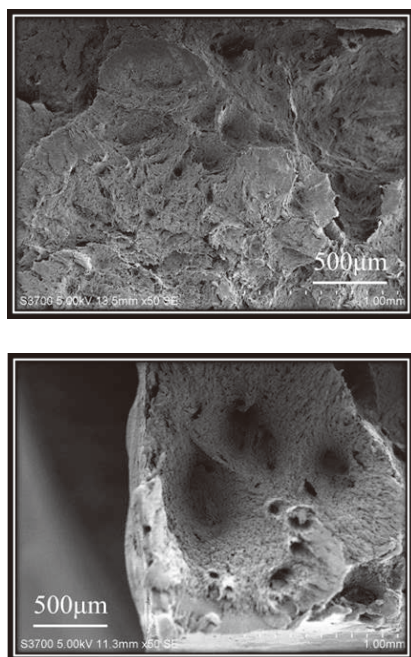


図9 引張試験後の試料の破断面

(上 : CNF 濃度 20% 試料、下 : CNF 濃度 1% 試料)

4 まとめ

昨年度行った試作の初期混練条件に変更を加えて PP/CNF 複合材料を作製し、得られた試料の物性、CNF 分散性、顕微鏡観察等の評価を行ったところ、以下のことが明らかとなった。

- (1) neat PP と比較し、CNF 濃度 20% 試料は引張・曲げ特性ともに 1.4 倍以上向上したが、CNF 濃度が低い場合では殆ど向上しなかった。
- (2) CNF 分散性の数値的比較では、CNF 濃度 20% 試料は良好であったが、CNF 濃度 1% 試料は主にマクロレベルでの数値が悪化していた。
- (3) 今回の試作でも改善されなかった茶色斑点は、径 100µm 以下の「CNF + MAPP 関連反応物 + MAPP 未反応物」の集合体であると考えられる。
- (4) CNF 濃度 20% 試料及び CNF 濃度 1% 試料の双方において、茶色斑点の大きさが変化していないことから、初期混練工程で一度発生した茶色斑点は、その後の希釈混練工程において剪断により散らすことができなかったと考えられる。
- (5) CNF 濃度 1% 試料においては、茶色斑点がマトリクス樹脂中に明確な形状を有して存在し、引張試験時には周辺のマトリクス樹脂の挙動とは無関係に先に破断したと推察される。また、物性結果と併せると、本試料は MAPP を介した CNF とマトリクス樹脂とのネットワークが十分に形成されていなかったと考えられる。

茶色斑点の発生を抑制するには、初期混練時の早い段階で、樹脂の粘性を介した剪断により MB 成分を分散させる必要がある。今後は、投入原料の性状、二軸混練機のパレル内温度、吐出量、スクリュ回転数について検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 菅野尚子 他: 赤外分光イメージングを用いた PP/CNF 複合材料の CNF 分散性評価－試料間の数値的比較－. 成形加工 '20, 159-160 (2020).
- 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).
- 3) 岡田きよみ 他: FT-IR を用いたポリプロピレン中のセルロースナノファイバーの分散性解析. 成形加工 '17, 251-252 (2017).