〔総合論文〕

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

岡田 きよみ^{*1}・室賀 駿^{*1}・大嶋 正裕^{*1}

(受付 2017 年 9 月 28 日・審査終了 2017 年 12 月 6 日)

(早期公開 2018 年 2 月 6 日・DOI:10.1295/koron.2017-0075)

要 旨 筆者らはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) イメージング法を用いた高分子中に分散するマイクロオーダの大きさの添加物・フィラーの分散性の評価法を提案した。提案法は、二次元平面で空間的に濃度分布を有するように添加剤・フィラーが分散した高分子コンポジットから、FT-IR の高分解能測定で空間的位置情報をもった吸収スペクトルデータを取得し、そのデータに窓幅の異なる複数の平均化フィルタをかけ、窓枠に応じた変動係数を求め、その変動係数の窓幅依存性から添加剤やフィラーの高分子中での分散性を評価するものである。提案法を現在、用途拡大が期待されているセルロースナノファイバー (CNF) とポリプロピレン (PP) のナノコンポジットに適用し、CNF の分散性を評価した。PP 中の CNF の分散性は、CNF を疎水変性することによって向上するが、それだけでなく、混練機のクリアランスの狭いセグメントセルを使用した方が分散性がよいこと、および分散性と力学試験結果は相関があることを確認した。また、成形機を使用して作成した成形品の評価から、シリンダー回転数よりもシリンダー温度の方が本研究使用の CNF 分散には大きく影響することがわかった。このように可視化だけでは評価しづらかった CNF の PP 中での明確な分散比較が可能となり、本手法の有効性が確認できた。

1 緒 言

近年、ビックデータという言葉が意味するように、私たちの身の回りのデータ量は爆発的に増加し、それらのデータを用いた高度数値処理や可視化解析などの情報科学の発展は、第四次産業革命の中核として期待されている。科学分析の分野においても、分析機器の進歩によって一度に大量のデータが得られるようになっており、そのデータをいかに使用し分析評価に活用するかが一つの重要課題となっている。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) は、汎用性が高くかつ簡便に使用でき、官能基情報が豊富な分析装置として知られており、得られた情報を二次元表示 (可視化) できることからイメージング手法 (以下、FT-IR イメージング法とする。) として、分野を問わず広く用いられている^{1)~6)}。FT-IR のイメージング法での吸収スペクトルデータの解析法として、特定なスペクトルピークを選択

して解析していく方法だけでなく、多量のスペクトルデータを PLS などで多変量解析する方法もある^{5),6)}。しかし、FT-IR の利用事例の多くは、分析対象の成分分析を行ったものであり、粒子の形状や物質の分散状態など、材料のモルフォロジーの解析にまで適用した事例は見られない。通常、FT-IR イメージング法で得られたスペクトルを解析することによって、混合成分の中から注目成分の情報を抽出し、注目成分の分布・分散状態および成分の時間変化情報の取得が可能である。複数の注目成分がある場合、この作業を繰返すことによって、1回の測定データから多くの成分情報が引き出せる。FT-IR イメージング法では、空間の指定した領域ごとにスペクトル測定ができるため、ある面積をもった材料の測定では、数分の測定で数万スペクトルものデータが取得される。しかし、現状では、得られたデータのごく一部を使用しているにすぎず、さらなるデータの有効利用の可能性が期待できる。

高分子部材としては、クレイやガラス繊維などの添加物やフィラーなどを分散した高分子コンポジットや、異なる種類の高分子を混ぜた高分子ブレンドが使われる。

^{*1} 京都大学工学研究科化学工学専攻 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

高分子コンポジット中の添加物の分散性や高分子ブレンドの分散相の分散性の評価法は、いくつか存在している^{7)~9)}。ミクロスケールの分散物質の測定あるいは観察をする場合、試料の調整、測定および観察方法、結果の定量的扱いには熟練度と知識が必要となってくる。一般にミクロな領域の測定には、電子顕微鏡 (SEM・TEM) が使用され、その映像の画像処理が行われることが多い^{8), 10), 11)}。たとえば、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用する場合には、試料の調整にはかなりの熟練性が必要となる。また、画像処理においては、二次元像を二値化処理して、分散物の粒度分布、粒子形状などの情報を得ることが標準的に行われているが^{12), 13)}、分散物の分散性の定量評価手法までが標準化されていることは少ない。さらに、二値化法は、最適な閾値の選択が難しいこと、分散物の濃度情報がわかりにくいなどのデメリットがある。加えて、SEM および TEM は観察には優れているが、詳細な成分分離はできない。

ミクロスケール以上の分散では、SEM-EDS や光学顕微鏡などが使用される¹⁴⁾。SEM-EDS は元素分析には非常に有効であるが、有機物の分散には使用できない。また、光学顕微鏡は、それぞれの材料の分離ができないため形状判断のみが有効である。さらに、製造現場での高分子部材の判断では、外特性評価法⁹⁾が報告されているが、これらは精度の高い物ではない。

本研究は、前処理および測定が簡便である FT-IR から得られる大量のスペクトルデータを用い、高分子中の分散物の分散性を簡単なアルゴリズムで定量的に評価する手法の開発を目的とする。開発した手法の検証対象として、セルロースナノファイバー (CNF) とポリプロピレン (PP) のコンポジットを選び、材料中の CNF の分散性を評価することを試みた。

現在、CNF は、そのナノサイズ効果により通常の本質材料やセルロース繊維では発現できない物性が期待され、多方面での活用が試みられている。高分子のコンポジットは展開が期待される CNF の用途の一つである。しかし、親水性の CNF を疎水性の強い高分子に分散させコンポジット化することは容易ではない。そこで、CNF の高分子中での分散性を上げる手法の一つとして親水性の CNF 表面の化学変性が行われている^{15)~17)}。しかし、それらの疎水化処理を施しても、高分子によっては CNF の分散性は乏しく力学強度が向上しないなど、依然多くの課題が残されている。とくに PP/CNF コンポジットの場合、その機械的強度物性には CNF の分散性が大きく影響することが報告されているが¹⁶⁾、CNF のどの大きさレベルでの分散性が重要であるかは明確化されておらず、PP 中の分散性を数値的に評価することは重要な課題の一つとなっている。CNF 存在下の PP の高次構造は、透過顕微鏡で観察されている¹⁶⁾。しかし、

実際は、このように CNF がナノ分散した領域は、一部の微小部分であり、PP/CNF コンポジットの多くの領域では、未分散の CNF が多い。そのため、PP/CNF コンポジットの研究では、ナノスケールよりも大きな空間分解能での評価が重要となっている。現在、それらの測定には、偏光顕微鏡や X 線 CT が CNF の分散判断に用いられているが^{16)~18)}、偏光顕微鏡では、10 μm 程度以上の大きな凝集体は捉えられるが、結晶化した樹脂が混在すれば、CNF の存在確認が不明瞭となり、空間分解能は低くなる。また、X 線 CT 測定では、その分解能が数 μm ~数 10 μm であるために、ナノスケールの CNF を直接評価できない。そのため、CNF が CT 画像に移らないことをもって凝集体がないこととし、分散性を確認している。この評価法も樹脂と CNF の二成分系においては有効であるが、フィラーに CNF のみを使用するとは限らず、無機顔料を配合した場合は CNF との分離はできない。さらに CNF の測定では高分解能測定が必要であり、装置購入コストと測定時間がかかる。

一方、FT-IR は、顕微 FT-IR 測定における空間分解能が数 μm ~数 10 μm であり、成分が分離できること、化学変化情報が得られること、可視化できること、数 10 μm ~約 1 cm という大きな面積範囲で測定および解析可能なことから、PP/CNF コンポジットの研究では、非常に有力な装置である。

本研究では、汎用的な FT-IR 装置を用い、そのイメージング法を用いて材料中に数 μm ~で分散する添加物の分散状態を可視化だけでなく、得られたデータを数値解析し分散性の評価の方法を提案する。なお、PP 中の CNF 分散性の評価により、提案した方法の有効性を検証する。

2 分散評価手順

Figure 1 に分散評価手順を示す。STEP1 として、FT-IR イメージング法のなるべく高い空間分解能を用いてサンプル (成形試料を機器測定用に切断したものをサンプルとする) 測定を行い、測定結果からピーク解析をすることで成分図を得る。STEP2 として、成分図の構成数値を位置情報とともに抽出し、全数値データの標準偏差 (SD)、および SD を平均値で割り算して変動係数 (CV) を計算する。次に、窓枠サイズを決めて全領域を窓枠サイズで分割し、それぞれの窓枠サイズ内の平均値に対して全領域の SD および CV を計算する。加えて、窓枠サイズを変えて同じ操作を行う。STEP3 として、窓枠サイズと CV の関係をグラフにする。高い分解能を用いて測定を行うことによって、分解能に依存した最小窓枠サイズまでの評価が可能となる。

Figure 1. (Color online) Analytical procedures.

3 分散評価方法

3.1 分散パターン

Figure 1 の STEP2 を簡単な数字モデルを用いて説明する。Figure 2 の左列に四角い空間を 8×8 の升目に区切り数字をそれぞれの升目に散らばらせた 3 パターンを示す。数字はその升に分散する添加物の濃度を表す係数とし、数字が大きくなるほど濃度が高いことを示すものとする。数字を示す升目の数を全体の升目の数 (64) で割って数字をかけることにより、四角い空間全体の数字の平均値を計算すると、どのパターンも 2 となるように数字を散布させる。パターン 1 は、1 から 3 の数字を散らばらせて平均値 2 になるように、パターン 2 は、1 から 5 の数字を散布させて平均値 2 となるように、そして、パターン 3 は、1 から 5 の数字を散布させ、意図的に数字の 5 に大きな面積偏りのあるパターンを作っている。全体の平均濃度は同じであるが、パターン 1 から 3 にいくほど定性的には分散状態が悪いと言える。2 列目は、各パターンにおいて、64 個の升目を 4 升ずつにまとめ、まとめた領域ごとに数字の平均値を計算したものである。3 列目は 2 列目の四角の 16 升をさらに 4 升ずつにまとめ、各升で数字の平均値を計算したものである。濃度 (数字) の空間平均を計算する際の窓枠サイズを変えており、窓枠サイズが大きくなるに従って升目ごとの平均値と全体の平均値 2 が近くなることがわかる。

3.2 分散比較グラフ作成およびグラフの解釈

それぞれの窓枠サイズに応じて求められた升目ごとの数字 (濃度) の SD を計算し、さらに SD を平均値で割り算して CV を求めた。窓枠サイズと CV の関係を Figure 3 に示す。Figure 2 のパターンでは、すべてのパターンで同じ平均値であったが、実際のコンポジット品では、最大の空間での平均値が必ずしも同じとは限らない。したがって、SD を平均値で除した CV を指標に用いる。Figure 3 に窓枠サイズと CV との関係を表す。

窓枠サイズを測定装置の空間分解能と考え、それぞれの分解能での CV 値で濃度分散が指標化できることを示している。CV 値は、窓枠サイズが大きくなるに従って一定値に近づく。Figure 3 を見ると、最も細かい窓枠サイズでの CV 値は、パターン 1, 2, 3 の順で増加している。これは、この窓枠サイズ面積では 1, 2, 3 の順で平均値より大きく外れた濃度をもつ領域 (升目) の存在率が高いことを示している。つまり、パターン 1 は 1~3 の数字で構成され、パターン 2 および 3 は 1~5 までの数字で構成されるが、2 よりも 3 の方が、平均値 2 から離れた数字 5 が多く使用されていることを反映している。さらに、パターン 2 と 3 の一定値に近づくカーブを比較すると、3 の方が 2 よりも緩やかなカーブを描いている。これは、パターン 2 に比べて、3 の方が濃度差の違った大きな面積部分が存在することを示している。また、パターン 1 と 2 では、窓枠サイズが 15 ピクセル以

Figure 2. (Color online) The size of the window and the respective means by the different patterns.

Figure 3. The relationship between the window size of averaging filter and the coefficient of the variance in the integrated absorbance ratio.

上では、同じ曲線を描いており、これは、15ピクセル以上の面積では、分散の均一性が同じであること示している。最小ピクセルで取得したデータを使用し、窓枠面積を変えてCV値曲線を描くことで、必要なピクセルサイズでの情報を得ることが可能である。

Figure 3のCV値と窓枠サイズの曲線から、パターン1、2および3の分散性が評価できる。

4 分散評価法を用いた実験

4.1 試料の作製

4.1.1 バッチ式混練機作成試料

Table 1にバッチ式混練機で作成した試料の詳細を示す。PP ((株) プライムポリマー製; F133A; アイソタクチックポリプロピレン, MFR 3.0 g/10 min, 密度 0.89 g/cm³) に未変性CNF (ダイセルファインケム (株) 製; セ

Table 1. Summary of each PP/CNF sample

Sample No.	1	2	3
CNF in PP [%]	5	←	←
modified CNF	non	formed ^{*)}	formed ^{*)}
mixing/molding	strong/heat plate	←	weak/heat plate
molding sickness [mm]	2	←	←

^{*)} Alkenyl succinic anhydride reagent.

リッシュ、固形分が10–35%の含水状態、繊維太さ0.1–0.01 μm) および疎水変性 (星光PMC (株) 製; 置換度約0.4のアルキル無水コハク酸変性¹⁷⁾) したCNFを約1%に水分散した後、ろ過・乾燥し、粉碎機 (アズワン (株) 製; TPH02) で30秒粉碎した。未変性CNFおよび疎水変性したCNFをPPに対して5 wt.%混合した試料を、バッチ式混練機ラボプラストミル ((株) 東洋精機製作所製; 4C150) のミル部にローラミキサ (型式R30H) およびセグメントミキサ (型式KF15V) を用いて、190°Cで混練した。作成した試料をNo.1, No.2およびNo.3とする。セグメントミキサは、ローラミキサに比べて混練部のクリアランスが狭い設計となっている。いずれの混練も回転数および混練時間は、100 rpm および20分間で同一とする。その後、No.1, No.2およびNo.3を190°Cの熱版プレス機 ((株) 井元製作所製) を用いて、厚み2 mmの成形体を作成した。

4.1.2 成形機作成試料

Table 2に成形機を使用して作成した試料の詳細を示す。疎水変性したCNF17 wt.%のPP ((株) プライムポリマー製; F133A) マスターバッチ (星光PMC (株) 製; TNC124; 置換度約0.4のアルキル無水コハク酸変性) を使用し、PPに対して5 wt.%になるようにPP混合した試

Table 2. Summary of each molded PP/CNF sample

Sample No.	A	B	C	D	E
CNF in PP [%]	5	←	←	←	←
modified CNF	formed ^{*)}	formed ^{*)}	formed ^{*)}	formed ^{*)}	formed ^{*)}
cylinder temperature [°C]	210	190	230	210	←
cylinder rotation speed [rpm]	100	←	←	50	150
injection speed [mm/sec]	40	←	←	←	←
mold temperature [°C]	40	←	←	←	←
molding sickness [mm]	2	←	←	←	←

^{*)} Alkenyl succinic anhydride reagent.

料を、射出成形機 ((株) 日本製鋼所製; JSW J35ELIII-F) を使用して、厚み 2 mm の成形体を作成した。

4.2 偏光顕微鏡観察

成形体中央部分を短冊に切り出した試験片 (成形試料を切り出したものを試験片とする) の表面から垂直方向にスライサー ((株) マイクロサポート製; TT-111) を用いて切断し、1 片を両面からスライドガラスに挟む。スライドガラスのまま 190°C でプレスして薄く引き伸ばしたサンプルを偏光顕微鏡 (OLYMPUS 製; BX51) のクロスニコル法を用いて観察した。

4.3 FT-IR 測定

FT-IR イメージング (PerkinElmer 社製: Spotlight 400) を用いて、ATR (全反射減衰) 測定を行った。ATR クリスタルには Ge を用い、波数分解能 8 cm^{-1} 、ピクセルサイズ (pixel size とは、IR イメージングで赤外スペクトルを扱うときの、赤外スペクトルをもつ最小単位で、その最小面積サイズのこと) を $1.56\text{ }\mu\text{m} \times 1.56\text{ }\mu\text{m}$ に設定し、積算回数 2 回の条件で測定した。Ge 結晶使用時のサンプル測定は、波数依存性があり、表面から約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の情報である。ATR 法では、Ge 結晶をサンプルに接触させて測定を行うため、それに対応した接触可能な平滑面を得る必要がある。

成形体の断面分析を行うため、成形体中央部分を短冊に切り出した試験片の表面から垂直方向 (Table 2 の成形機使用成形体は、樹脂流れに垂直方向の断面中央部分) にスライサー ((株) マイクロサポート製; TT-111) を用いて切断し、測定可能な平滑面を得た。測定は、スキン層を含まないサンプル断面中央を測定し、 $100\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲をスキャンした。

4.4 FT-IR の解析手順

PP 樹脂中の CNF の分散性を評価するため、セルロース由来の 1050 cm^{-1} (C-O-C 伸縮振動) におけるピーク面積を、PP 由来の 1380 cm^{-1} (CH_3 変角振動) におけるピーク面積で除した値を各ピクセルで計算し、 $100\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ 内の約 20500 点の値を用いて CNF の PP 中での分散性を評価した。Figure 4 に使用した材料の FT-IR スペクトルおよび解析使用ピーク (黒丸) を示した。各升目で

Figure 4. (Color online) FT-IR spectra of PP, CNF, modified CNF and PP/ modified CNF (5%).

の $1050\text{ cm}^{-1}/1380\text{ cm}^{-1}$ のピーク比データに対して窓枠サイズの異なる平均化フィルタを適用し CV 値を計算した。その結果として、CV 値と窓枠サイズの関係をグラフに表した。

4.5 引張試験

JIS K6251-7 カッターを使用して試験片を切り抜き引張試験に用いた。万能力学試験機 ((株) 島津製作所製: Autograph AGS-J) を用いて、引張速度 10 mm min^{-1} 、標点間距離 17.5 mm 、室温下の条件で測定した。Table 1 の試験片は 3 本を使用し、Table 2 の試験片は樹脂流れに垂直方向および平行方向のそれぞれ 3 本、計 6 本を使用して、応力ひずみ線図から降伏応力および伸び率の平均値を得た。

5 結果と考察

5.1 バッチ式混練機作成試料の分散評価結果と考察

5.1.1 評価法の違いによる分散評価

Figure 5 に Table 1 の各サンプルを偏光顕微鏡で観察した写真を示す。白く光ったところが CNF を表している。No.1 は、No.2 および No.3 に比べて、明らかに分散状態が悪く、CNF そのものが解繊されておらず、CNF の凝集も大きいことが示された。また、No.2 と No.3 間では分散状態の相違は、確認できなかった。Figure 6 に

Figure 5. (Color online) Polarizing microscope images of each PP/CNF composite.

Figure 6. (Color online) The two-dimensional distribution of CNF in PP calculated from the integrated absorbance ratio of CNF to PP; Table 1 samples.

ATR イメージング法による試験片断面中央部の PP 中の CNF 分布を可視化した像を示す。可視化方法は、**4.4 FT-IR の解析手順**と同様に、セルロース由来の 1050 cm^{-1} におけるピーク面積を、PP 由来の 1380 cm^{-1} におけるピーク面積で除した値を各サンプル比較に適したグラデーションとなるように、スケールを 0-1 に選択し、ピクセルごとに色分けして表示させることによって、二次元図を作成した。Figure 6 では、青色 (0) に近づくほど CNF 量は少なく、赤色 (1) に近づくほど CNF 量が増えていることを示している。Figure 6 は、二次元の可視化ができ、サンプル間のスケール内での濃度差や凝集形状が視覚的に捉えられる。この結果から、No.1 は、No.2 および No.3 に比べて CNF の分散性が悪いことがわかる。一方、No.2 および No.3 では、CNF の分散性にほとんど差がないように見える。スケールは、全体の濃度が見やすいように正規化調整されるため、設定スケール以上の絶対値濃度の情報が消えてしまい、スケールの 1 付近の色で表現された箇所は、その濃度 (1 なのか、3 なのか 10 なのか) の正確な判断ができない。それゆえに Figure 6 の ATR イメージングの可視化方法でも Figure 5 と同様に、No.2 と No.3 間の CNF の分散比較は、明確にできなかった。

Figure 7 は、Figure 6 で示した可視化に使用した解析

Figure 7. The relationship between the window size of averaging filter and the coefficient of the variance in the integrated absorbance ratio; Table 1 samples.

数字データを、提案する手法で解析した結果のグラフであり、窓枠サイズと CV 値の関係を表したものである。No.1 は、No.2 および No.3 に比べて、窓枠サイズが数 μm の小さな値で 50 前後の大きな CV 値を示し、窓枠サイズが大きくなっても No.2 および No.3 の示す一定値に近づかない。このことは、No.1 の CNF がほとんど解れることなく濃度の高い状態で存在し、CNF の凝集面積も No.2 および No.3 に比べて大きいことを示している。次に、No.2 と No.3 を比較すると、No.3 は、窓枠サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ より小さな値では、CV 曲線の変化が急である。これは、No.2 に比べて No.3 が、約 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 面積より小さくなるほどに CNF 濃度の高いところが存在していることを示している。窓枠サイズが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、No.2 および 3 は同程度の分散性でほぼ同じ曲線を描く。これは、約 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 面積以上での分散はほぼ同程度であることを示している。

Figure 5 の偏光顕微鏡観察および Figure 6 の ATR イメージングの可視化方法では、PP 中の CNF 分散が大きく違うサンプルは判別できても、No.2 および No.3 のような $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 以下で分散性の差があるサンプル比較はできなかった。一方、Figure 7 のように、Figure 6 によって得られた数字データを用いて、窓枠フィルタをかけ、CV 値を計算し、グラフ化することによって、 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 以下での CNF 分散性が明確に比較できた。

Figure 5~Figure 7 から、CNF の化学変性は、未変性品よりも PP 中での CNF の分散性を向上させることが明らかになった。また、Figure 7 から、本実験では、よりクリアランスの狭い混練機を用いて高い剪断力かけることによって、PP 樹脂中の CNF 分散性が向上することが明らかになった。

5.1.2 試料の分散と力学特性の関係

Figure 8 は, Table 1 の試験片の引張試験結果を示す. エラーバーは数字の振れ幅を示す. Figure 8(I) の引張降伏応力 (最大応力と一致) は, 高い方から No.2, No.3, No.1 の順になっている. (II) の引張伸び率は, No.2, No.1, No.3 の順になっているが No.1 と No.3 はほとんど差がない. これらの結果と Figure 7 の CNF の分散性評価結果から, CNF の分散性は力学特性に依存しており, 引張降伏応力は $20\mu\text{m}$ より小さな窓枠での CV 曲線と相関があり, 引張伸び率は $20\mu\text{m}$ より小さな窓枠での分散性が大きく寄与することが明らかになった.

5.2 成形機作成試料の分散評価結果と考察

5.2.1 成形条件の違いによる分散評価

Figure 9 に Table 2 のサンプルを使用し, ATR イメージング法による試験片断面中央部の PP 中の CNF 分布を可視化した像を示す. 可視化方法は, 紫色 (0) に近づくほ

Figure 8. (Color online) The yield stress (I) and the elongation at break (II) of each PP/CNF composite measured by the tensile test; Table 1 samples.

Figure 9. (Color online) The two-dimensional distribution of CNF in PP calculated from the integrated absorbance ratio of CNF to PP; Table 2 samples.

ど CNF 量は少なく, 白色 (0.4) に近づくほど CNF 量が増えていることを示している. Figure 9 は, サンプル比較に適したグラデーションとなるように, スケールを 0-0.4 に選択し, ピクセルごとに色分けして表示させ, 二次元図を作成している. Figure 6 に比べて狭いスケール幅でサンプル間の比較できることから, Table 2 のサンプルは, Table 1 のサンプルに比べて, CNF の分散性が良好でサンプル間の分散性に大差がないことがわかる. しかし, Figure 9 も Figure 6 と同様に, 設定スケール以上の絶対値濃度の情報を加味したサンプル間の分散評価をすることは難しい.

Figure 10 は, Table 2 に示したサンプルを提案した分散評価方法を用いて CNF 分散を解析したグラフであり, 窓枠サイズと CV 値の関係を表したものである. Figure 10 のすべてのサンプルの CV 曲線は, CV 値が 5 以下に収まり, 表示された窓枠サイズにおいて Figure 7 の No.2 と同程度の分散性であることを示している. Figure 10 の B, A, C は, シリンダー温度を 190, 210, 230°C と変化させたサンプルであり, A および B は, CV 曲線がほぼ同じ形を描き, B は, A の曲線を下方方向にシフトした形になっている. これは, いずれのサンプルも大きく濃度の違った部分は存在しないが, B の方が A よりも均一であることを示している. C は, A および B より $10\mu\text{m}$ 以下の窓枠サイズでの CV 曲線の傾きが大きく, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以下の面積で CNF 濃度の高い部分が多いことを示している. これらの結果は, シリンダー温度の高い方が分散性は悪く, とくに $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 以下の分散性が悪くなることを示している. シリンダー温度が高いと粘性が低くなり, 剪断力が減少することによって, 分散性が低下すると考えられる. D, A, E は, シリンダー回転数を 50, 100, 150 r.p.m. と変化させたサンプルであり, D, A, E と回転数が上がるにつれて窓枠の小さなサイズで CV 曲線の傾きがわずかに大きくなっており, CNF の分散が悪くなっていることを示している. また, Figure 10 のすべてのサンプルの測定窓枠範囲内の CV 曲線範囲を比較すると, サンプル D, A, E よりも B, A, C の方が大きな振れ幅を示していることから, シリンダー回転数を 50~150 r.p.m. に変化させるよりもシリンダー温度を 190~230°C に変化させる方が, CNF 分散性に大きく影響することがわかった.

5.2.2 試料の分散と力学特性の関係

Figure 11 は, Table 2 の試験片の引張試験結果を示す. エラーバーは数字の振れ幅を示す. Figure 10(I) の引張降伏応力 (最大応力と一致) は, $5\mu\text{m}$ 以下の窓枠サイズでの CV 値がすべてのサンプルより大きい C が, 小さかった. 引張降伏応力とシリンダー温度との関係では, 210, 190, 230°C (A, B, C) の順で引張降伏応力

Figure 10. The relationship between the window size of averaging filter and the coefficient of the variance in the integrated absorbance ratio; Table 2 samples.

Figure 11. (Color online) The yield stress (I) and the elongation at break (II) of each PP/CNF composite measured by the tensile test; Table 2. samples.

が高く、シリンダー回転数との関係では、150, 100, 50 r.p.m. (E, A, D) の順で引張降伏応力が高い。Figure 10 の CV 曲線の勾配と CV 値から、シリンダー温度との関係では、190, 210, 230°C (B, A, C) の順で分散性がよく、引張降伏応力の高い順と CNF 分散性評価結果とは一致していない。また、シリンダー回転数との関係では、50, 100, 150 r.p.m. (D, A, E) の順で分散性がよく、引張降伏応力の高い順と CNF 分散性評価は逆の結果を示している。これらの結果から、引張降伏応力は、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 以下での CNF の分散性が影響するが、CV 値が 2 以下のサンプルでは必ずしも分散性に依存するわけではないことが示された。このことは、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 以下で CV 値が 2 以下の CNF 分散性がある程度よいサンプルは、PP と CNF の密着性、PP/CNF コンパウンドの熱安定性、CNF の繊維形状、などの別要素が引張降伏応力に影響することを示唆している。

Figure 11(II) の引張伸び率は、樹脂流れ方向 (MD ;

Machine Direction) と樹脂流れに垂直方向 (TD ; Transverse Direction) で大きく違い、とくに MD が Figure 8(II) に比べて大きい値を示すことより、引張伸び率は配向の影響が非常に大きいことが示された。Figure 11(II) の平均の引張伸び率が MD の値に依存することから、MD の引張伸び率と Figure 9 の分散性を比較する。引張伸び率とシリンダー温度との関係では、190, 210, 230°C (B, A, C) の順で引張伸び率が大きく、シリンダー回転数との関係では、50, 100, 150 r.p.m. (D, A, E) の順で引張伸び率が大きい。Figure 10 から、シリンダー温度との関係では 190, 210, 230°C (B, A, C) の順で分散性がよく、シリンダー回転数との関係では 50, 100, 150 r.p.m. (D, A, E) の順で分散性がよいことから、引張伸び率と CNF 分散性評価はよい相関を示した。

提案した分散評価法を用いて、成形機で作成した成形体の分散評価が可能となった。それによって、最適な成形条件の選択が可能となり、さらなる品質向上の方向性が予測できる。

本報で提案した FT-IR での分散測定方法は、CNF の分散評価だけではなく、顔料およびその他粒子の分散評価、濃度分布評価、他成分分布評価にも適用される。さらに、この方法は、FT-IR 測定だけでなく、他のイメージデータの解析においても有用である。

6 結 言

本研究では、FT-IR イメージング法で測定した結果を解析し、可視化したスペクトルデータを用いて、簡便にサンプル間の分散比較する方法を提案した。

本手法は、高分解能で測定を行ったデータおよびその

データ解析値を利用して、窓枠サイズの異なる平均化フィルタをかけ、窓枠サイズに応じた変動係数を求めることによって、サンプル間の分散状態を評価するものである。本評価法を利用して、現在、用途拡大されつつある CNF を使用した、PP/CNF コンポジットの分散評価を行った。CNF を疎水変性の有無だけでなく、混練の強弱によって変動係数の曲線に有意な違いが見られ、分散性が良い試料はゆるやかな勾配を、混練が弱く分散性が悪い試料は急勾配を示した。また、成形品の CNF 分散性の比較も可能であり、CNF 分散性と力学試験の関係において、引張降伏応力は $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 以下、引張伸び率は $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 以下の CNF 分散性が寄与していることを示した。これらの結果から、本評価法を用いることによって、可視化だけでは比較しにくかったサンプル間の明確な分散比較が可能であることを示した。

分散性はさまざまな分野で品質に影響する要素であることから、本評価法は、製品設計に大きく寄与することが期待できる。

謝 辞 この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものである。

文 献

- 1) K. Okada, T. Tsujii, K. Yamada, and H. Nishimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**, 23 (2014).
- 2) S. G. Kazarian and K. L. A. Chan, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, **1758**, 858 (2006).
- 3) S. Gourion-Arsiquaud, D. Faibish, E. Myers, L. Spevak, J. Compston, A. Hodsman, E. Shane, R. R. Recker, E. R. Boskey, and A. L. Boskey, *J. Bone Miner. Res.*, **24**, 1565 (2009).
- 4) A. V. Ewing, G. S. Clarke, and S. G. Kazarian, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **60**, 64 (2014).
- 5) P. Lasch, W. Haensch, D. Naumann, and M. Diem, *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Basis Dis.*, **1688**, 176 (2004).
- 6) Y. Roggo, N. Jent, A. Edmond, P. Chalus, and M. Ulmschneider, *Eur. J. Pharmaceutics and Biopharm.*, **61**, 100 (2005).
- 7) 植 仁志, 東構日出夫, 色材協会誌, **67**, 24 (1994).
- 8) 俵 宏憲, 色材協会誌, **60**, 583 (1987).
- 9) 藤谷俊英, 高橋輝好, 塗装工学, **27**, 221 (1992).
- 10) 橋本初次郎, 小川知朗, “電子顕微鏡学事典”, 朝倉書店, 東京 (1986).
- 11) 荻野谷稔, 松本 茂, 色材協会誌, **64**, 34 (1991).
- 12) 伊藤康司, 辻本一志, 鈴木一雄, 辻 幸和, セメント・コンクリート論文集, **63**, 227 (2009).
- 13) 井上義雄, エアロゾル研究, **11**, 183 (1996).
- 14) “高分子分析ハンドブック”, 日本分析化学学会高分子分析研究懇談会編, 朝倉書店, 東京 (2008).
- 15) 榊原圭太, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 276 (2014).
- 16) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構; 平成 22 年度～平成 24 年度成果報告書, 16–29 (2014).
- 17) A. Sato, D. Kabusaki, H. Okumura, T. Nakatani, F. Nakatsubo, and H. Yano, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **83**, 72 (2016).
- 18) 白石浩平, 矢野 徹, 三田浩貴, 遠藤貴士, 近畿大学次世代基盤技術研究所報告, **4**, 43 (2013).

[Comprehensive Papers]

FT-IR Imaging as a New Method to Evaluate the Dispersion of Additives

Kiyomi OKADA^{*1}, Shun MUROGA^{*1}, and Masahiro OHSHIMA^{*1}

^{*1}Kyoto University, Department of Chemical Engineering (Katsura Campus, Nishikyo-ku, Kyoto 615–8510, Japan)

We propose an analytical method to evaluate the dispersion of additives in polymers using FT-IR spectroscopic imaging. Averaging filters with various window sizes were intentionally applied to imaging data measured with high resolution. The window size dependent coefficients of variance (CV) were calculated to evaluate the dispersion state in each sample. CVs in an ideally dispersed sample will be flat, on the other hand, less-than-ideal dispersions will show a steep CV curve.

Our proposed method was validated by applying the method to imaging data of polypropylene (PP)/ cellulose nanofiber (CNF) composite, which recently have been attracting a great attention due to their excellent characteristics. One of the dominant factors determining performance of a PP/CNF composite, e.g., Young's modulus, tensile strength, is the dispersibility of CNF in PP. The PP/CNF composites prepared by different mixers were measured by FT-IR spectroscopic imaging and evaluated by our proposed method. A significant difference among samples was observed in the curves of CV against the window size. The PP/CNF sample mixed by a narrower clearance of a kneader, which is subjected to better mixing, showed a gentle slope of CV. The PP/CNF sample mixed by wider clearance, in contrast, showed a steep slope of CV. It was therefore confirmed that the curve of CV against the window size of the averaging filter were obtained in response to the dispersion state of each composite. We have shown that our proposed method is effective to evaluate the dispersion state of polymer composites.

KEY WORDS Imaging / Window Filter / Cellulose Nanofiber/ PP / FT-IR / ATR /

(Received September 28, 2017; Accepted December 6, 2017; Advance Publication February 6, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 212–220 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan