

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560777

研究課題名（和文） ポリマー／気相成長炭素繊維系ナノコンポジット融液の粘弾性計算技術構築と応用

研究課題名（英文） Development and Application of Viscoelastic Flow Simulation Technique for Polymer/Vapor-Grown Carbon Fiber Nano-composite Melts

研究代表者

田上 秀一（TANOUE SHUICHI）

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40274500

研究成果の概要（和文）：押出成形で見られる円管押出流れについて検討した。融液の押出実験から、押出物の直径は気相成長炭素繊維（VGCF）含有量の増加と共に減少する結果を得た。融液のレオロジー測定の結果、この現象は伸長流れの特性が寄与していると考えられた。そこで、伸長流れの特性を独立に設定できる PTT モデルにより押出実験を模擬したところ、実験結果と計算結果は定性的に一致した。以上より、既存の粘弾性モデルを用いてポリマー/VGCF ナノコンポジット融液の有用な流動計算を実施できることが示された。

研究成果の概要（英文）：We considered the capillary extrusion problems that can be seen in polymer extrusion process. According to the extrusion experimental results of polymer/VGCF (Vapor-grown carbon fiber) composite melt, the diameter of the extrusion decreased with an increase of VGCF contents. According to melt rheology measurement results of polymer/VGCF composite, this phenomenon would contribute the elongational flow property. Then, we calculated the extrusion flow problem by using the Phan-Thien Tanner model that can set the property of elongational flow individually. As the results, the calculation results agreed with the experimental data quantitatively. The whole obtained results in this study imply that the useful flow simulation for polymer/VGCF nanocomposite melts can be carried out by using the viscoelastic fluid model in existence.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,400,000 | 720,000   | 3,120,000 |
| 2010年度 | 600,000   | 180,000   | 780,000   |
| 2011年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 総計     | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：熔融混練，気相成長炭素繊維，ダイスウェル，粘弾性流動解析，熱伝導

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ポリマーにナノオーダーの大きさを持つフィラーを混合・混練してつくられるポリマー系ナノコンポジットは近年多くの研究発表がなされ、数多くの論文が発表されている。しかし、ポリマー系ナノコンポジットを温度を上げて流動状態にしたもの（ここでは、融

液と称する）の流動現象や流動計算の研究については、レオロジー特性の研究以外はほとんどなく、ポリマー系ナノコンポジット融液の流動現象をシミュレーションする研究例は皆無である。ポリマー系ナノコンポジットが実用化に至る場合、高分子成形加工の素プロセスのひとつである「流す」プロセスの検

討も必須であると考えられ、それに寄与する流動解析技術の要求度も高いと考えられる。

(2) 我々は近年、ポリスチレンやポリ乳酸をマトリックス材とし、ナノフィラーに有機変性クレーを用いた、ポリマー/クレー系ナノコンポジットの熔融混練に関する研究を行ってきた。加えて、長年プラスチック成形加工における高分子溶融体の粘弾性流動計算の研究にも従事してきた。ナノフィラーがナノオーダーで分散している場合、ナノフィラーは分子レベルに近い状態でポリマーの中に存在すると考えられ、分子論がベースで導かれている既存の粘弾性モデルでポリマー系ナノコンポジット融液(溶融体)の流動現象を捉えられる可能性は容易に想像できる。よって、これまでの成果を応用することで、ポリマー系ナノコンポジット融液の流動挙動を捉えられる計算技術が作れるのではないかと考え、本研究課題を計画した。

## 2. 研究の目的

(1) ポリマー/気相成長炭素繊維系ナノコンポジット融液のダイスウェル現象と流動特性との関係を明らかにする。

(2) そのナノコンポジット融液の流動現象に対し、既存の粘弾性モデルによる粘弾性流動計算技術の適用性・可能性・限界を明らかにする。

(3) そのナノコンポジット融液を用いたダイスウェル問題を含む押出成形プロセス設計に対する粘弾性流動シミュレーションの有用性を検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 市販の工業用ポリマーと気相成長炭素繊維のナノコンポジット(以下、複合体と称する)を熔融混練により作成し、複合体の機械的特性や熱伝導特性などの基礎物性、複合体融液のレオロジー特性について測定を行う。次に、押出成形で広範に見られる円管から融液を押し出す問題(円管ダイスウェル問題と呼ぶ)に着目する。得られた棒状の押出物の直径と円管の直径との比で定義されるスウェル比を測定し、押出物表面の様子を観察する。

(2) 円管から融液を押し出す実験(円管ダイスウェル実験)で得られた結果ならびに融液のレオロジー測定結果から、現象をよく表現できる粘弾性モデルを選択し、円管ダイスウェル問題について数値計算を行う。計算結果と実験結果と比較検証し、実施した数値計算の有用性を検討する。

(3) 上記で検討した粘弾性流動計算をフラットヤーン押出成形のプロセス検討に適用する。数値計算を行い、併せてフラットヤーン押出成形実験を行い、得られた実験結果と計算結果から、特に注目している熱伝導性と成形時における複合体融液の流れとの関係について議論する。

(4) 以上の検討を通じて、既存の粘弾性モデルがポリマーと気相成長炭素繊維のナノコンポジット融液の流動現象をどこまで捉えることができるかまとめる。

## 4. 研究成果

(1) まず、ポリカーボネート(以下、PCと称する)を母材としたVGCFとのナノコンポジット(以下、複合体と称する)に着目して、検討を行った。図1は複合体の熱伝導率とVGCF含有量との関係を示す。VGCF-Hはアスペクト比(繊維1本の長さとの直径の比)が40、VGCF-Sはアスペクト比が100のVGCFである。VGCFの含有量が大きくなると共に複合体の熱伝導率は増加していることがわかる。このことから、プラスチックにVGCFを添加することでプラスチックの熱伝導率が向上することが確認された。また、アスペクト比の大きいVGCFを加えると、熱伝導率が効果的に大きくなることがわかった。これは、複合体融液のレオロジー特性結果やSEM観察による複合体内のVGCF分散性の結果などから、複合体内におけるVGCFのネットワーク構造の有無が影響していることが明らかになった。ポリマー/VGCF系複合体の諸特性や分散性に対するVGCFのアスペクト比の影響は、特に引張特性に対してポリプロピレンやポリアミドを母材とした複合体について同様な傾向が見られ、熱伝導性についても同様な影響が見られると推察される。

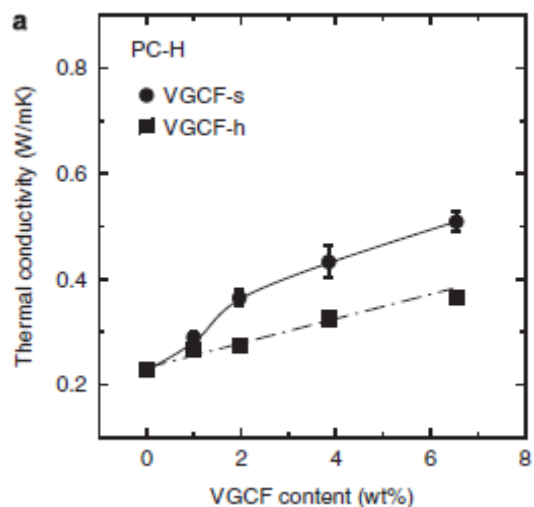


図1 PC/VGCF複合体の熱伝導率とVGCF含有量との関係

しかし、ポリカーボネートを母材とする複合体溶解物のスウェル比（押出物の直径とノズルの直径との比）を測定したところ、せん断速度の増加とともに大きくなり、気相成長炭素繊維の含有率を増加させると減少するという結果を得た。しかし、一部のデータでスウェル比が1を下回る結果が得られた。円管ダイスウェル実験における重力の寄与が要因のひとつであると考えられるが、母材の選定を含めた再検討が必要となった。

(2) そこで、母材にダイスウェル現象の得やすいポリエチレン（以下、PE と称する）を選択し、検討した。複合体融液の周波数分散によるせん断流動特性は、VGCF 含有量が高々5wt%と少ないこともあり、VGCF の添加による大きな変化はなかった。しかし、図2に示すように、同じ流量における複合体融液のスウェル比（押出物の直径とノズルの直径との比）は、VGCF の含有率を増加させると減少した。また、複合体中の VGCF 含有率を上げると、速い速度で材料を押し出したときに見られる棒状の押出物の表面が変形したり荒れたりする現象であるメルトフラクチャーが起りにくくなることがわかった。これより、ポリマーに少量の VGCF を添加することにより、せん断流動特性を大きく変化させることなく、材料のメルトフラクチャーの発生を抑えられる可能性が示唆された。

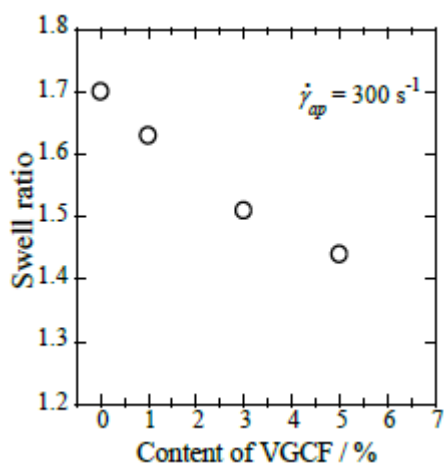


図2 みかけのせん断速度  $300\text{s}^{-1}$  におけるPE/VGCF 複合体のスウェル比とVGCF含有量との関係

(3) 円管から材料を押し出す流れの現象には、円管内で発生するせん断流れの他に、円管から出た後などで生じる加速・減速の流れ、すなわち伸長流れも寄与している。したがって、これまで得られた研究結果から、複合体融液の流動特性は、少量の VGCF の添加により、せん断流動特性は大きく変化しないが、伸長流動特性が大きく変化するのではないかという考えられ、伸長流動特性を独立に設

定できる粘弾性モデルを用いることで複合体融液の流動現象を計算で捉えることが可能かもしれないという考えを立てた。そこで、この考えに合う粘弾性モデルを吟味した結果、PTT モデルが有用と判断し、PTT モデルによる複合体融液のダイスウェルシミュレーションを行った。図3にスウェル比とみかけのせん断速度との関係について、実験結果と計算結果との比較を示す。定性的ではあるが、実験結果と一致する複合体融液のダイスウェル現象を計算で捉えることができ、今回の考えが有用であることが示された。

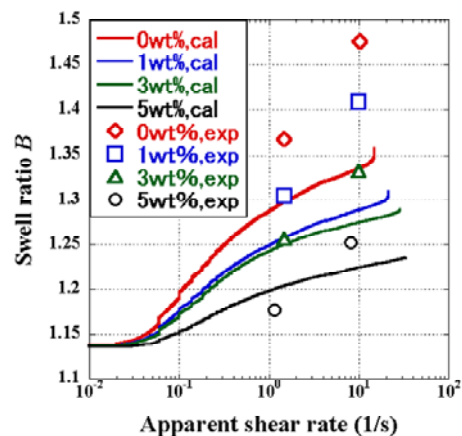


図3 スウェル比とみかけのせん断速度に対する実験結果と計算結果との比較

(4) 次に、これまでの成果を押し出成形プロセスへ適用し、その有用性を検討した。ここでは、ポリエチレンを母材とした複合体のフラットヤーン押し出成形問題に着目した。まず、流路の縮小角が異なる二種類のダイを想定して、ポリエチレンを母材とした複合体融液のフラットヤーン押し出の三次元粘弾性流動シミュレーションを実施した。図4は、それぞれのダイを用いたフラットヤーン押し出成形における複合体融液の流動計算結果である。これより、流路の縮小角が小さいDie 1を用いると、ダイ出口直後のスウェル現象は大きくなるが、延伸した後のフラットヤーの断面形状はほとんど同じになること、ダイ内を通過する流体に作用するトータルの伸長ひずみは流路の縮小角が小さい場合が大きくなること、などが明らかになった。また、図4に示す流動計算と同じ流路形状を有するダイを用いてフラットヤーの押し出成形実験を行った。その結果、冷却時の収縮を考慮して、高々10%以下の範囲内で計算結果の断面形状と近い寸法の押し出物が得られ、ポリマー/気相成長炭素繊維系複合体融液の粘弾性流動計算を行う際に立てた今回の考えにより、実際の成形プロセスにおいても現実的な模擬が実現できていることが確かめられた。

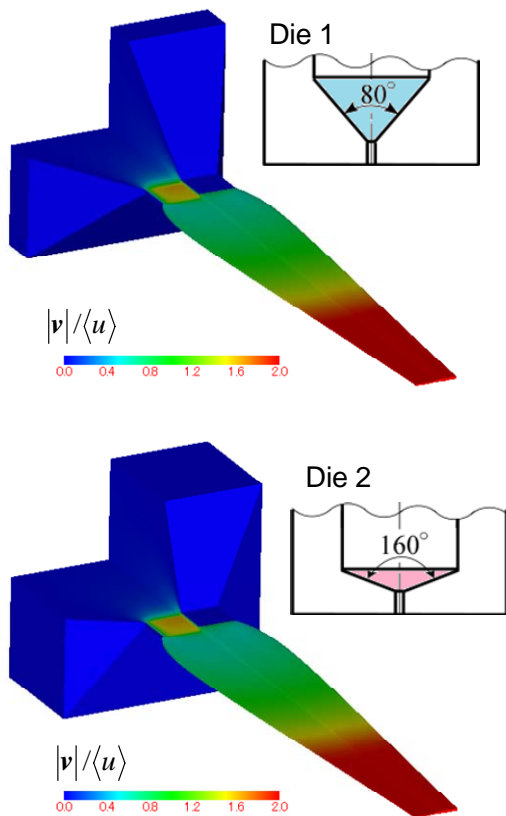


図4 PTTモデルによるPE/VGCF複合体の押出物の速度分布（延伸比5）

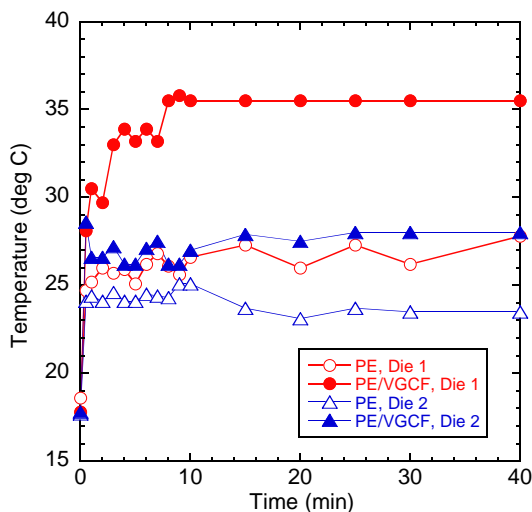


図5 PE単体およびPE/VGCF複合体フラットヤーンの熱伝導性測定結果。ヒータから4 cmの位置におけるフラットヤーン表面上の温度の経時変化。

次に、押出実験で得られたフラットヤーンの熱伝導性を測定した。図5は、片方にヒータをあて、ヒータから4 cmの位置におけるフラットヤーン表面上の温度の経時変化を示した図である。同じ時間におけるPE単体とPE/VGCF複合体との温度の差が大きいほど

熱伝導性があるといえるが、熱伝導性は縮小角の小さいDie 1から押し出したフラットヤーンがDie 2から押し出したフラットヤーンに比べ大きくなった。図4に示した計算結果から、ダイ内を通過する流体に作用するトータルの伸長ひずみは、流路の縮小角が小さい場合が大きくなることから、ダイ内におけるトータルの伸長ひずみがフラットヤーンの熱伝導性に寄与することが示唆され、フラットヤーンの熱伝導性を大きくするには、ダイ内におけるトータルの伸長ひずみに着目すればよいことがわかった。

(5) 以上の研究成果より、伸長ながれの特徴を独立に変化できるPTTモデルのような粘弾性モデルを用いることで、ポリマー/気相成長炭素繊維系ナノコンポジットの成形加工プロセスの検討に対して有用な粘弾性流動シミュレーションを実施できることが示された。また、少なくとも成形時の樹脂の流れを検討することで、ポリマー/繊維状ナノファイバー系複合材料の成形品の物性を向上できる可能性が示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

① J. Nithkarnjanatharn, H. Ueda, S. Tanoue, H. Uematsu and Y. Iemoto, Properties of Poly(Carbonate)/Vapor-Grown Carbon Fiber Composite Prepared by Melt Compounding, Journal of Textile Engineering, 査読有, Vol.57, p.97-106 (2011)

② S. Tanoue, T. Sunao, Y. Iemoto, S. Nojima and S. Nomura, Three-Dimensional Extrudate Swell Simulation of Polymer Melts, Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, 査読無, G07-440 p.1-4 (2010)

③ T. Koyama, S. Tanoue and Y. Iemoto, Preparation and Properties of Polypropylene/Vapor Grown Carbon Fiber Composites Monofilament by Melt Compounding, Journal of Textile Engineering, 査読有, Vol.55, p.73-83 (2009)

〔学会発表〕(計17件)

① 田上秀一, 東千尋, 植松英之, 家元良幸, ポリエチレン/気相成長炭素繊維系複合体の成形加工, 第5回福井大学大学院工学研究科附属繊維工業研究センター発表会, 平成24年3月6日, 福井大学

② J. Nithkarnjanatharn, Y. Kurome, H.

Ueda, S. Tanoue, H. Uematsu and Y. Iemoto, Rheological Properties and Thermal Conductivity of Poly(Carbonate)/Vapor Grown Carbon Fiber Composites Prepared by Melt Compounding, The 40th Textile Research Symposium at Kyoto, 平成 23 年 8 月 27 日, 京都テルサ&京都工芸繊維大学

③ 植松英之, 堀澤信介, 夏梅透, 田上秀一, 家元良幸, ポリエチレンの押出特性に及ぼす気相成長炭素繊維の添加効果, 日本繊維機械学会第 64 回年次大会, 平成 23 年 5 月 27 日, 大阪科学技術センター

④ 堀澤信介, 夏梅透, 田上秀一, 植松英之, 家元良幸, PE/VGCF 複合体の流動特性とダイスウェル現象, 日本繊維機械学会北陸支部研究発表会, 平成 22 年 12 月 10 日, 福井大学

⑤ 上田久偉, J. Nithikarnjanatharn, 田上秀一, 植松英之, 家元良幸, ポリカーボネート/気相成長炭素繊維複合体の熔融混練, プラスチック成形加工学会第 18 回秋季大会, 平成 22 年 11 月 13 日, 神戸大学

⑥ 田上秀一, 家元良幸, 野嶋茂之, 野村貞夫, 異形断面ダイスを通る押出物の三次元シミュレーション, 第 21 回プラスチック成形加工学会年次大会, 平成 22 年 6 月 2 日, タワーホール船堀

⑦ 田上秀一, ポリマー/気相成長炭素繊維系複合体の熔融混練, テキスタイル科学研究会研究例会ならびに総会, 平成 21 年 12 月 19 日, 滋賀大学大津サテライトプラザ

⑧ 田上秀一, 家元良幸, 高分子成形加工における高分子溶融体の粘弾性流動シミュレーション, 第 58 回高分子討論会, 平成 21 年 9 月 16 日, 熊本大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田上 秀一 (TANOUE SHUICHI)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：40274500

### (2) 研究分担者

家元 良幸 (IEMOTO YOSHIYUKI)  
福井大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60020244

### (3) 研究協力者

植松 英之 (UEMATSU HIDEYUKI)  
福井大学・大学院工学研究科・助教