

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350114

研究課題名(和文)多層共押出成形における界面スリップ発現機構に関する研究

研究課題名(英文)A study on the Interfacial slip occurring mechanism in multilayer co-extrusion moldings

研究代表者

杉本 昌隆 (Sugimoto, Masataka)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10361271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：多層共押出成形過程で生じる液-液界面の不安定流動現象をレオロジー的手法、共焦点レーザー顕微鏡、次世代型デジタル光弾性法の適応によって流動を解析し、層界面における界面荒れ現象の発生機構を実験的に検討した。実験結果をもとに、液-液界面スリップを考慮した多層押出流動の構成方程式を提案し様々な条件下で多層押出流動挙動シミュレーションを行った。その結果、計算結果と実験結果の比較から、提案した液-液界面スリップ考慮多層押出流動の構成方程式の妥当性を確認した。この構成方程式は、流路内での定常流動に対しては比較的容易に適用できるが、非定常流動に対しては適用困難であると推察される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we focus on investigations of slip at the interface between two immiscible polymer melts by rheological method, confocal microscopy and high-speed birefringence microscopy. We modified Mooney method, usually used to investigate wall slip, to investigate polymer/polymer interfacial slip. To determine the validity of the modified Mooney method, we also determined the slip velocity by using the slip-induced deviation from non-slip condition variables. We use PP and PS with almost identical shear rate-dependent viscosities over a range of shear rates. The slip velocity obtained from the modified Mooney method displayed excellent agreement with that determined using the deviation from no-slip. We found discontinuous velocity distribution of PS/PP interfaces by in-situ observation inside the glass window. This is consistent with the capillary flow experiments.

研究分野：レオロジー

キーワード：可視化ダイ設計 ガラス設計 流速分布解析 応力分布解析 液-液界面スリップ

1. 研究開始当初の背景

プラスチックフィルムに高付加価値を付与する方法の一つとして多層化技術がある。これは、二種類以上の高分子材料を何層にも組み合わせる事により、各々の高分子材料の特性が補完し合い、単体では得られない機能(色補償性、赤外線吸収性、ガスバリア性など)を付与する手法である。しかし、多層フィルム成形過程において、液-液界面間の波打ち現象のような不安定流動がしばしば発生する(図1)。この液-液界面間の波打ち現象が発生する事によって各層の厚み精度が大きく低下し、所望する機能を十分に発揮できない。

多層フィルム成形時に発生する液-液界面間の波状の流動不安定現象は、古くから知られているにもかかわらず、その研究例は極めて少なく発生機構も殆ど分かっていない。Macosko<sup>1)</sup>は、ポリスチレン(PS)とポリプロピレン(PP)を用いた多層フィルム成形において、ダイでの圧力測定を行い、流量、圧力差、層の厚みから界面スリップ速度を報告しているが、発生機構に関しては十分に明らかになっていない。これまで、界面の乱れはポリマーや流動条件とその結果だけが主に扱われており、流路のどの部分でどのような不安定流動が生じているのか不明である。このため多層不安定流動を少量で簡便に求める方法が必要とされている。

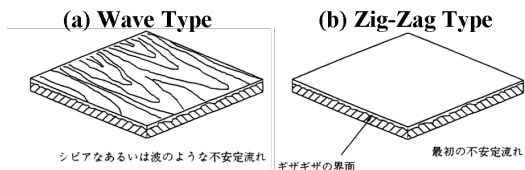


図1 多層フィルム界面での荒れ

※W.J.Schrenk, T. Alfrey, N. Bradley, H.Maack, ANTEC, (1977)

[研究成果と着想に至った経緯]

申請者らは20~30gの少量サンプルを用いて、オンライン粘度計測ができ、流路中を可視化できる押出成形システム(NEDO大学発事業創出実用化研究開発事業:「新規高分子材料の成形加工性を極少量で評価する装置の開発」H17-H19年度)を開発している。

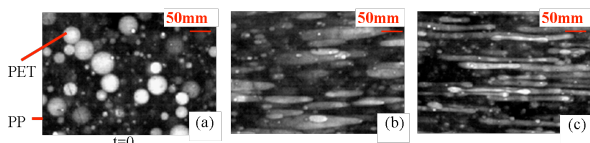


図2 ダイ内部でのPP/PET溶融体のスタートアップ挙動

(a): 流動停止時—PP中にPETドメインが分散している。  
 (b): 流動開始時—流動によってPETドメインが流動方向に配向している。  
 (c): 流動時——ひずみの増大によってPETドメインが分裂し始めている。

図2に本システムを用いて非相溶高分子ブレンド溶融体の流動挙動を可視化した結果を示す。図2aから、ポリプロピレン(PP)マトリクス中に蛍光剤で染色されて白く見えるポリエチレンテレフタレート(PET)がドメイン状に分散している様子が分かる。これに流動を与えると低粘度のPETドメインが流動方向(紙面水平方向)に変形し(図2b)、さらに分裂する様子が捉えられている(図2c)。このように、申請者らは高温・高圧下で非ニュートン流体

どうしの組み合わせでドメインの変形、分裂挙動の観察に成功している。

しかし、高分子溶融体の流動挙動を把握するには、流路内における流速分布や応力分布を解析する必要があります。

本研究ではもう一つの可視化の手法として光弾性法に注目した。光弾性法は有力な実験的応力解析法の一つで、複屈折現象を示す物体内の応力を全視野で測定することができるが、時間依存性のある動的現象には不向きである。そこで、従来の光デジタル法で不可能であった動的観察が可能な新規偏光高速観察法を用いてフィルム断面方向を観察し、流路内の主応力方向と主応力差を求める事で、界面での応力分布や連続性から不安定流動が解析可能である。

本研究では申請者らによって開発中のマルチスケールシミュレーションモデリング<sup>2)</sup>を用い、多層界面における不安定現象を予測する。この手法は、計算流体力学と高分子動力学の組み合わせにより、高分子鎖の絡み合いのスケールから流路形状のスケールまでをつなぎ合わせた独創的な手法である。このように本研究では、前述の少量加工試験装置に光弾性計測システムを組み合わせることで、多層流の流動解析ができるin-situ可視化システムを構築し、液-液界面不安定現象の全貌を捉え、マルチスケールシミュレーションを応用して、そのメカニズムを解明することを目的とする。

申請者らグループは、これまでに押出成形可視化システムの開発実績や不安定流動現象に関する研究実績、及びマルチスケールシミュレーション手法<sup>2)</sup>(図3)に関する開発実績があるため、前述の研究目的を問題なく遂行できる。

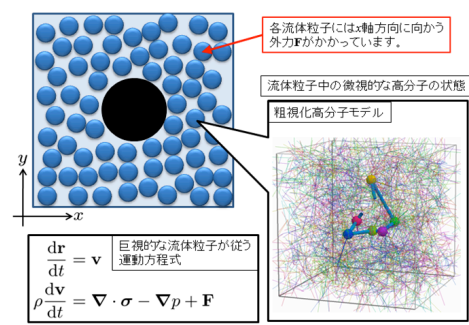


図3 マルチスケールシミュレーションの模式図と計算式<sup>2)</sup>

※図はシミュレーション結果

2. 研究の目的

本研究では、少量のサンプルを用いて、キャピラリー流動下で界面のすべり速度を求める方法を提案する。さらに、前述の少量加工試験装置に光弾性計測システムを組み合わせることによって多層流の流動解析ができるin-situ可視化システムを構築し、界面での不安定流動の発現箇所と発現機構を明らかにする。また、申請者らが開発したマルチスケールシミュレーション法<sup>2)</sup>を応用し、ミクロスケールの分子状態が界面不安定挙動へ与える影響に関する考察を行い、界面不安定流動挙動を予測するシステムを作成する。

本研究によって、流路内の応力分布や流速分布が解析可能になり、不安定流動発生を省エネルギー、少量サンプルでかつ迅速に評価出来るようになるため、本研究成果はプラスチックフィルム分野での応用が期待できる。プラスチックフィルム分野は、食品容器や光学・エレクトロニクス(液

晶パネル)、ヘルスケアなどの広い分野で用いられており、本研究の波及効果は大きい。

### 3. 研究の方法

本研究は、前記の目的を達成するため「液-液界面スリップ速度の測定方法の提案」、「多層流体のin-situ観察及び解析」、「多層流動挙動マルチスケールシミュレーション」を行うことで、液-液界面の不安定流動現象の発生因子を明らかにする。最後に、可視化実験によって得られたデータとマルチスケールシミュレーションによって得られたデータを比較することで、界面不安定流動挙動発生を予測可能なシステムの作成を試みる。

#### (1)液-液界面スリップ速度算出方法の提案

合流直後の積層流体を横方向と、下方向から観察するための可視化ダイ(図5)をそれぞれ作製する。流路の寸法は、押出成形シミュレーションにより、吐出量、せん断速度、せん断応力、耐圧の観点から流路の最適化を行い設計する。ダイを設計後、前述した共焦点レーザー顕微鏡可視化装置を用いてトレーサー粒子を用いた流速分布測定を行い、積層押出流動中の観察を行う。また、壁面スリップについて1931年にMooneyがキャピラリーレオメータを用いた壁面スリップ速度評価法(Mooney法)を提案してから報告例が増加し、これまで温度、分子量、分子量分布、壁面の粗さなどの影響が詳細に検討されている。このMooney法の考え方を多層押出流動の場合へ拡張し、液-液界面スリップ速度算出式(修正Mooney法)を提案する。押出機で得られた結果と、キャピラリーレオメータで得られた結果を比較し検討する。

#### (2)多層流体のin-situ観察及び解析

動的に各変位の偏光情報をリアルタイムに面分布として捉えられるような光学系装置を構築し、これを①で作製した可視化ダイ(図5)に組み合わせることによって多層流の流動解析ができるin-situ可視化システムを構築する。

本研究では、動的解析ができるよう新しい撮影及び計測法を目指す。具体的には、隣接45度ずつの方位の異なる直線偏光機能を有したイメージセンサーを内蔵する偏光高速度カメラを用いる。円偏光光源と組み合わせ、物体を透過した光の光異度分布を隣接4画素で、計算処理することで、1ショットで偏光全方位情報と位相差情報を取得できる。光弾性法により流路内(例えば合流部や縮小部)の主応力方向と主応力差を求め、界面での応力分布あるいは連続性から不安定流動を解析する。

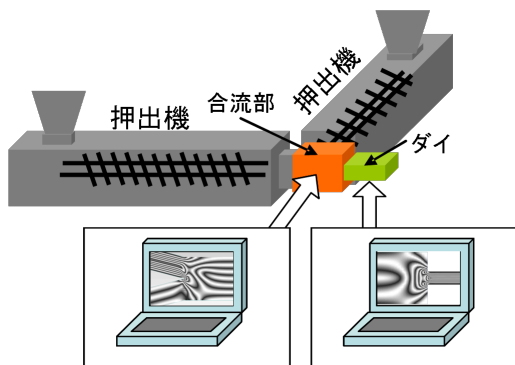


図4. 可視化装置図と観察イメージ図

#### (3)多層流動挙動マルチスケールシミュレーション

流体の流動解析には有限要素法等の連続体に対する数値解析手法が有効であり、熔融高分子流体の解析には、粘弾性を考慮した構成方程式(応力とひずみの関係式)を仮定することで、熔融高分子流体特有の複雑な流動を解析することが可能である。しかしながらこの「構成方程式」を作ることが非常に難しく、もしある分子構造に対して適用可能である構成方程式(A式)があったとして

も、その分子構造を少し変更しただけでA式は適用不可能となり別の構成方程式が必要になるが、ある分子構造に対して適用可能な構成方程式を系統的に見つける方法はなく、つまりその少し分子構造を変更した高分子流体の流動を解析することができないということを意味する。分子構造の異なる流体が層状に流れる多層流動に対しては、それぞれの流動層に対する構成方程式を必要とするために、従来の構成方程式を仮定する方法では解析できない。つまり各流動層に対する構成方程式を決定することが非常に困難であるために、多層流動挙動をシミュレーションすることは非常に困難な問題なのである。さらに界面の不安定性は層間のミクロスケールの分子状態に依存していると考えられるために、マクロスケールの構成方程式では記述が困難である。

上記の困難を克服するために、分子構造を有する高速高分子シミュレータと流体シミュレータを接続して同時並行に計算を行う、マルチスケールシミュレーション手法を開発している。同手法では、高分子シミュレータを構成方程式の代わりに用いるために、任意の分子構造に対して適用可能な方法となっており、分子構造の異なる多層流動を解析するには非常に有効な方法である。本手法を用いることでミクロスケールの分子状態のマクロスケールな空間分布が得られる。そのため界面不安定流動にどのようなミクロスケールの物性が働いているのかを直接調べることが可能である。

界面不安定流動挙動に対しては十分な知見が得られていないため、現在使用している高分子シミュレータで正しく記述できる現象であるかどうかは定かでない。界面不安定流動挙動に対しては短い時間スケールの分子運動が特に重要になるので、より詳細な分子シミュレータを用いる方法が有効であると考えられる。特徴的な時間スケールに応じた分子シミュレータの選択を行うことで、界面不安定流動挙動の解析が可能になると考えられる。可視化実験により界面の形状や流速及び応力プロファイルを得られるために、シミュレーションによって得られたデータと比較する事で、界面不安定流動に起因する要素の特定を行い、適切な分子シミュレータの選択を行うことで、界面不安定流動挙動発生を予測可能なシステムを作成する。

### 4. 研究成果

(1)平成24年度は可視化ダイを設計し、共焦点レーザー顕微鏡とトレーサー粒子を用いた流速分布測定を行うためのシステム構築を行った。流路の寸法は、押出成形シミュレーションにより、吐出量、せん断速度、せん断応力、耐圧の観点から流路の設計を行い、ガラスは焦点距離、レーザー透過性、耐圧性、耐熱性、加工のし易さを考慮して選定した。可視化試験を行う際、カメラと光源の高さ方向、測定方向がどちらも水平でなければならぬため、特に注意し測定を行った。トレーサー粒子を用いた流速分布測定では、同種材料系二種三層では流速分布が連続であった(液-液界面スリップは発生していない)が、異種材料系二種三層では不連続であった。(液-液界面スリップが発生していた。)

(2)平成25年度はレオロジー的手法による液-液界面スリップの測定を行った。同心円二層試料を作製し、細管型レオメーターで多層押出流動の試験を行った。まず、界面でのスリップを「液-液界面スリップが発生しない場合の二種三相押出流動を想定した仮想値(No-slip値)」と「二種三層押出流動の実測値」との比較から評価することができる「No-slip逸脱法」を用いて液-液界面スリップ速度を測定し、その値は界面せん断応力に依存し、べき乗則に従うことがわかった。次に、「液-液界面スリップが発生しない場合の二種三層押出流動を想定した仮想値(No-slip値)」を必要としない液-液界面スリップ評価法「修正Mooney法」を提案し、測定した結果、「No-slip逸脱法」と「修正Mooney法」の結果はほぼ一致した。また、平成24年度では異種材料系の二種三層流動においては層界面で流速分布が不連続に変化し、層界面でのスリップが発生することがわかった。この界面でのスリップを、先ほどの「No-slip逸脱法」を用いて同様に液-液界面スリップ速度を測定したところ、レオロジー的手法によって測定したスリップ速度値とはほぼ一致した。この結果より、層界面でのスリップ挙動がダイ形状や層構成や流動挙動に関係なく界面でのせん断応力によって関係づけられることが示唆される。また、以上より押出機を用いた結果と細管型レオメーターを用いたレオロジー的方法(修正Mooney法)による液-液界面スリップ速度測定の解析結果が一致したため、次年度はレオロジー的方法で測定を行った。

(3)平成26年度は、液-液界面スリップと分子量依存性、温度依存性の関係を明らかにした。平成25年度において押出機を用いた可視化による結果とレオロジー的方法によるスリップの解析結果が一致したため、細管型レオメーターから二層試料を用いて実験及び解析を行った。その結果、液-液界面スリップ挙動の分子量依存性はほとんど無い事が明らかとなったが、外層サンプルが内層サンプルよりも粘度が高い場合、低粘度層が高粘度層を包み込む「包み込み現象」が発生し、液-液界面スリップが生じなかった。また温度依存性について、同一試料の場合も同一粘度試料の場合も、液-液界面スリップは温度増加によって促進されるが、べき乗則指数は変化しないことがわかった。また、細管型レオメーター試験で得られた二層試料押出物の界面荒れと液-液界面スリップの関係を明らかにした。最後に、これまでの実験結果(平成24年度~26年度)をもとに、液-液界面スリップを考慮した多層押出流動の構成方程式を提案し、様々な条件下で同種・異種材料系の多層押出流動挙動シミュレーションを行った。その結果、計算結果と可視化実験結果の比較結果から、提案した液-液界面スリップ考慮二種三層(二種二層)押出流動の構成方程式の妥当性を確認した。しかしながら、これらの構成方程式は、定常流動・純粘性非ニュートン流体(弾性項無し)を仮定しているため、流路内での定常流動に対しては比較的容易に適用できるが、合流部(フィードブロック部)での流動挙動のような非定常流動に対しては、適用困難であると推察される。s マルチスケールシミュレーション法では上述の構成方程式で必要とされた仮定がないために非定常流動のような一般の問題に適用可能である。しかしながら、分子シミュレータを用いることから分子数の1/2乗に比例する熱ゆらぎが発生するため、実験で対象としているスケールでは通常観測されない局所的な振動が観測されてしまう。そこで一つの流体要素辺りに複数の分子シミュレータを配置し、その平均の応力を求めることにより熱ゆらぎをおさえる方法を考案した。この方法を用いることで非定常流動を解析することが可能と

なった。擬似的に多層流動を生じる紐状ミセルの系を解析した。スリット内の紐状ミセルは流路中央部ではネットワークがほぼランダムに張り巡らされ、空間に一様に分布しているが、流路壁近傍では紐状ミセルが流動方向に配向し、流動方向から分子状態を見ると、空間に非一様に分布していることがわかった。二層共存領域が生じる紐状ミセルの系でも界面不安定流動が生じることが多くの実験により報告されているが、シミュレーションを行った時間範囲では不安定流動は生じなかった。今後より長時間の計算を行うことにより界面不安定流動が生じるかどうか検証したい。また合流部で分子状態がどのようになっているかマルチスケールシミュレーション法で解析するために流体要素中の分子の平均的な形態を楕円体で可視化する方法を考案した。図3に示した障害物周りの流れでは、障害物を通りすぎた後に流体が合流する。この合流部では楕円体が大きく変形し流動方向と平行になることから伸長流動が生じていることがわかる。このことから界面不安定現象のきっかけとして伸長流動の影響が示唆される。実験で観測されているような「包み込み現象」をマルチスケールシミュレーションで解析するためには、相応の計算機が必要である。今後十分な計算資源を確保できれば取り組みたい課題である。

#### <引用文献>

1) R Zhao and CW Macosko, *Journal of Rheology*, 46(1), 145-167, (2002)

2) T. Murashima and T. Taniguchi, *Europhysics Letters*, 92, 18002, (2011)

#### 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 3 件)

①小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、Slip at the Interface between Immiscible Polymer Melts II: Capillary Flow of Polymers with Unequal Viscosities、*日本レオロジー学会誌*、査読有、42巻、2014、151-156、  
URL:[https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/42/2/42\\_151/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/42/2/42_151/_article/-char/ja/)

②小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、Slip at the interface between immiscible polymer melts I: method to measure slip、*Rheologica Acta*、査読有、53巻、2014、22-30、  
DOI:10.1007/s00397-013-0742-2

③小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、Measuring Slip at a Polymer/Polymer Interface during Three-Layer Flow、*日本レオロジー学会誌*、査読有、41巻、2013、235-239、  
URL:[https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/41/4/41\\_235/\\_article/references/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/41/4/41_235/_article/references/-char/ja/)

[学会発表] (計 8 件)

①村島隆浩、スリップリンクモデルにおける高分子溶融体の流動中の変形と応力の関係、第70回日

本物理学会年次大会、2015年3月21日～24日早稲田大学（東京都・新宿区）

②村島隆造、戸田昌利、川勝年洋、紐状ミセル溶液のマルチスケールシミュレーション-非一様流動場中のネットワーク構造-、第4回ソフトマター研究会、2015年1月5日（月）～1月8日（木）名古屋大学（愛知県・名古屋市）

③杉本昌隆、小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、小山清人、Interfacial Slip between Immiscible Polymer Melts undergoing Capillary Flow、6th Pacific Rim Conference on Rheology、2014年6月20日～25日、Melbourne, Australia

④村島隆造、流動中の高分子鎖の局所的な変形、第69回日本物理学会年次大会、2014年3月27日（木）～30日（日）、東海大学（神奈川県・平塚市）

⑤サティッシュ・K・スクマラン、小室綾平、杉本昌隆、小山清人、SLIP AT THE INTERFACE BETWEEN IMMISCIBLE POLYMER MELTS: EFFECT OF VISCOSITY RATIO、Asian Workshop on Polymer Processing (AWPP 2013)、2013年12月9日(月)～10日(火)、Hotel Cidade de Goa, Goa, India

⑥村島隆造、Multiscale simulation of entangled polymer melt flow、第61回レオロジー討論会、2013年9月25日（水）～27日（金）、山形大学工学部（山形県・米沢市）

⑦小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、非相溶系高分子溶融体の積層押出流動と液/液界面滑り、第61回レオロジー討論会、2013年9月25日(水)～27日(金)、山形大学工学部（山形県・米沢市）

⑧小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、非相溶系高分子溶融体の積層押出流動と液/液界面滑り、第61回レオロジー討論会、2013年9月25日(水)～27日(金)、山形大学工学部（山形県・米沢市）

⑨村島隆造、戸田昌利、川勝年洋、紐状ミセル溶液のマルチスケールシミュレーション、第68回日本物理学会年次大会、2013年3月25日（月）～3月30日（土）、広島大学（広島県・東広島市）

⑩小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、POLYMER/POLYMER

INTERFACIAL SLIP BETWEEN POLYPROPYLENE/POLYSTYRENE MELTS IN MULTI-LAYER FLOW、Proceedings of the Polymer Processing Society 28th annual Meeting (PPS-28)、2012年12月11日(火)～12月15日(土)、Royal Cliff Beach Resort Hotel, Pattaya, Thailand

⑪小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、共押出成形過程におけるポリプロピレン/ポリスチレン溶融体界面スリップに関する研究、成形加工シンポジウム'12、2012年11月30日(金)～12月1日(土)、ウイנקあいち(愛知県産業労働センター)(愛知県・名古屋市)

⑫村島隆造、谷口貴志、Multiscale simulation for polymer melt flow、第60回レオロジー討論会、2012年9月26日(水)～28日(金)、名古屋大学（愛知県・名古屋市）

⑬小室綾平、サティッシュ・K・スクマラン、杉本昌隆、小山清人、同心二層流動におけるポリプロピレン/ポリスチレン溶融体界面スリップ、第60回レオロジー討論会、2012年9月26日(水)～28日(金)、名古屋大学 東山キャンパス（愛知県・名古屋市）

[図書]（計0件）

[産業財産権]

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

山形大学理工学研究科機能高分子工学専攻  
杉本昌隆研究室HP:

<http://ckpmac7.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 昌隆 (SUGIMOTO, Masataka)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：10361271

(2) 研究分担者

サティッシュ・K・スクマラン (Sathish・K・  
Sukumaran)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：70598177

村島 隆浩 (MURASHIMA, Takahiro)  
東北大学・大学院理学研究科・助教授  
研究者番号：50565520

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：