

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06467

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いた複合材料成形のための流動誘起構造の計測と解析

研究課題名(英文) Measurement and analysis of flow-induced structures for composite material molding using cellulose nanofibers

研究代表者

保田 和則 (Yasuda, Kazunori)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：80239756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバー(CNF)分散流体の流動による配向状態の変化の測定を行うことに成功した。流れが大きく変化する流れ中においてはCNFも大きくその配向状態を変化させることを予想できるので、まずは流路形状が急に変わる流路を用いて、その箇所でのCNFの配向状態の変化の測定を試みた。その結果、CNFの配向状態をうまく測定できることを見いだした。次に、単純な流れである単純せん断流れ場において、CNFの配向状態を調べた。このとき、流体をせん断変形させる速さや流路の大きさ、温度がCNFの配向状態に与える影響を調べた。その結果、せん断速度や温度とともに配向状態が大きく変化することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in measuring the change of orientation state by the flow of cellulose nanofiber (CNF) suspension. It can be predicted that the orientation state of CNF changes greatly in the flow where the flow changes drastically. Therefore, we first tried to measure the change of the orientation state of CNF at that point by using a flow channel where the shape of the flow channel suddenly changes. As a result, it was found that the orientation state of CNF can be successfully measured.

Next, in the simple shear flow field which is a simple flow, the orientation state of CNF was investigated. At this time, the effect of the shear rate, the size of the flow channel and temperature on the orientation state of CNF was investigated. As a result, it became clear that the orientation state greatly changes with shear rate and temperature.

研究分野：流体工学

キーワード：セルロースナノファイバー 流動誘起配向 配向測定 複屈折 配向角 レオロジー

## 1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー(CNF)に関する基礎研究はその作成方法やCNF分散流体のレオロジー特性、繊維長分布の計測など多岐にわたる。また応用研究としては、フィルターや増粘材として多くの応用例が検討されている。

また、CNF分散流体は複屈折性を示すことがすでに知られていた。しかし、これまでの研究で、CNF分散流体の流動によってCNFそのものが流れの中でどのように配向するかは知られておらず、流体力学と関連づけてCNF分散流体の流体力学的な検討はなされていなかった。

CNF自体の配向状態は、CNF自体がナノオーダースケールであるため可視化することはできない。そこで、すでに知られていた複屈折性を有するという特徴を利用して、複屈折から配向状態を調べることができると考えた。そこで本研究では、流動をキーワードとして、流動によるCNFの配向状態の測定を、複屈折を利用して試みることにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、CNFの配向状態をその複屈折を利用して測定できるかどうかの検討をし、それが可能であれば、流動するCNF分散流体の流動によるCNFの配向状態をリアルタイムに測定することである。また、流動によって配向状態を制御することも検討する。

## 3. 研究の方法

まず、CNFの配向状態が測定可能かどうかについて調べた。流れが大きく変化する流路内の流れ中で、CNFの配向状態を測定し、流動配向が測定可能かどうかを調べた。その目的のために、配向状態が大きく変化する急拡大流れの流路内流れを対象とした測定を行った。次に、レオメーターを用いて、単純せん断流れ場における配向状態の測定を行った。単純せん断流れは基本的な流れ場であり、この流れ場での配向状態の変化を調べた。具体的には、せん断速度依存性、ギャップ長さ依存性、温度依存性である。詳細については、研究成果の中でも述べる。

## 4. 研究成果

### CNF分散流体の流路内流れ

#### 試料流体

本研究で使用した試料流体は、レオクリスタ(第一工業製薬社製)とセレンピア(日本製紙社製)である。これらはいずれも、SaitoとIsogaiが開発した方法でパルプか

ら作成されたものである。レオクリスタの1本のファイバーの直径は約10nm未満、セレンピアは約3nmとされ、共に長さ是不定である。ファイバーが細いために可視光の散乱が生じず、比較的高い濃度であってもこれらの流体はほぼ無色透明である。濃度はレオクリスタが2wt%、セレンピアが1wt%のものを用意した。

### 実験装置および方法

#### 流路形状

本研究では、プラスチックの成形金型を模擬した薄肉の流路を対象とし、図1に示すように、矩形断面の急拡大部を有する流路を用いた。この流路は、二枚のガラス板にアクリル製スペーサーを枚挟み込むことで構成された。ここで、急拡大流路の上流部の幅と下流部の幅との比が1:4または1:8の流路を作成した。本報告書ではスペーサーの都合上、1:4の場合の結果についてのみ述べる。

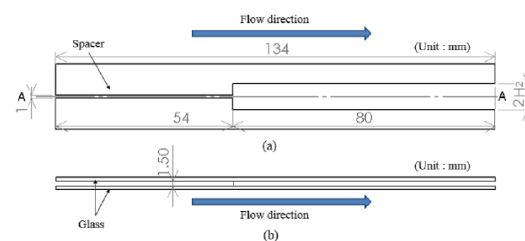


図 1

#### 流路寸法と座標系

急拡大流路の寸法を図1に示す。急拡大流路の上流部の流路幅は1mm、下流部における流路幅は、拡大比が1:4では4mmである。流路厚さは1.5mmである。次に座標系を図2に示す(ストレート流路の図も含む)。座標系は、急拡大流路では急拡大部における幅方向および厚さ方向の中心に原点を設け、流れ方向をx軸、流路幅方向をy軸、流路厚さ方向をz軸とした。またレーザー光は流路厚さ方向(z軸)に沿って透過させ、測定を行った。

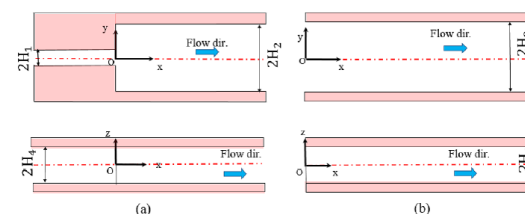


図 2

#### 実験条件

流量はシリンジポンプで調整し、平均せん断速度がいずれの流路においても4(1/s)となるようにした。ここで、平均せん断速度は、ストレート流路では平均流速 $U_m$ を、流路厚さの半分の長さ $H_4$ で無次元化した値として定義し、急拡大流路では急拡大部上流部における平均流速 $U_{m1}$ を流路厚さの

半分の長さ  $H_4$  で無次元化した値として定義した。なお、実験は液温が  $20 \sim 25$  で行った。またこの実験方法では複屈折測定を行った場合、2枚のガラス板の複屈折を同時に測定することになる。ガラスは複屈折が小さいとはいえ、ゼロではない。そこで、試料流体を入れないでガラスの複屈折値を測定したところ、 $8.20 \times 10^{-6}$  であることがわかった。この値は、分散流体の複屈折値と比べて十分に小さいので無視してよい。また、レイノルズ数は、急拡大部上流側における平均流速と流路厚さの半分をそれぞれ代表速度、代表長さとして、 $10^{-3}$  オーダーであり、流れは層流であることがわかる。

### 複屈折および配向角の結果 実験結果

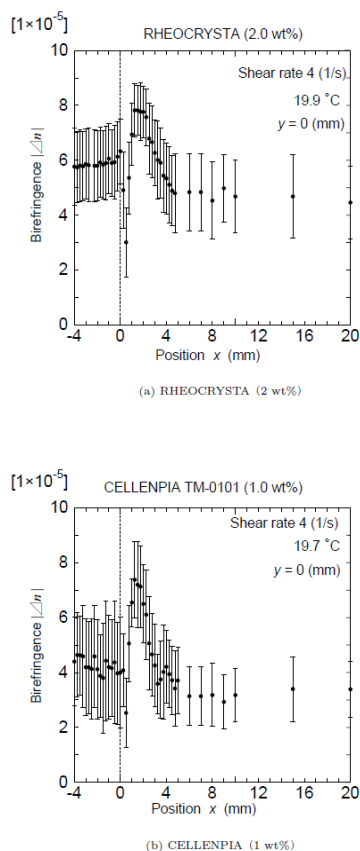


図 3

### 流路中心線上の流動複屈折と配向角の分布の結果

ここでは拡大比 1:4 の急拡大流路に対して、中心線上 ( $y=0$  mm) の複屈折および配向角の分布について述べる。図 3 と図 4 は拡大比 1:4 の実験結果を示す。これらの図において、(a)がレオクリスタの、(b)はセレンピアの結果である。図 3 の縦軸は複屈折の絶対値であり、図 4 の縦軸は配向角である。

図 3 から、急拡大部の上流部では複屈折値はほぼ一定であるが、急拡大部直後に複屈折値が急減少し、その後、大幅に増加していることがわかる。その後、極大値をと

ったあと、ゆっくりと減少し、ほぼ一定の値に収束することが確認できる。また、図 4 より、両試料流体ともに急拡大部の上流では、配向角はほぼ 30 度から 50 度程度の値を示すが、拡大部直後で大きく値が変化していることがわかる。

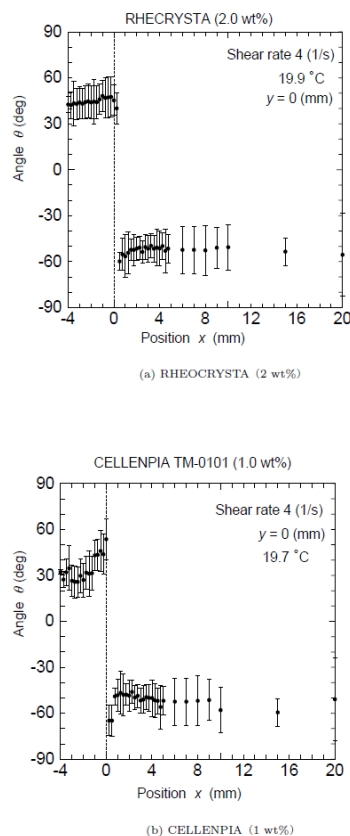


図 4

### 急拡大流路における中心線上の複屈折測定の結果の考察

急拡大流路における中心線上 ( $y = 0$  mm) の複屈折値と配向角について考察する。複屈折値は急拡大部において流れが急減速する。それにより負の伸長流れとなり、流体内部の構造が流れと直角方向の  $y$  方向に伸長されることになる。これが、急拡大部下流域において複屈折が急激に増大する原因であると考えられる。この間に、 $x=0.5$  mm 付近で複屈折値が急減少するのは、その過程でいったんランダム配向に近い状態を経由するためである。また、急拡大部後に極大値を取った後、収束していくのは、流れが発達し、分散流体のネットワーク構造に作用していた流れ方向の応力が徐々に緩和されていくからだと考えられる。配向角においても同様に、急拡大部における急減速によって生じた伸長流れが配向角に大きな変化を与えたと推測できる。さらに配向角については、急拡大後同じ方向に配向し続けたことを考えると配向角は何らかの外力を受けないと一度向いた方向を保ち続

けることがわかる。

## 結論

本研究ではセルロースナノファイバー (CNF) の分散流体であるレオクリスタ (2 wt%) とセレンピア (1 wt%) を用い、流動によって生じる異方性の変化について調べた。異方性の指標としては流体の複屈折値と配向角を用いて評価した。結論を以下にまとめる。

1. CNF 分散流体の流動による異方性の変化の測定を行うことに成功した。
2. 急拡大流れにおいて、複屈折の値は流路中心線付近において急激に減少し、その後増加した。これは流体が急拡大による急減速流れによって流れ方向に圧縮され、この過程において、CNF 分散流体のネットワーク構造がランダム配向に近い状態になったために複屈折の値が減少したためと考えられる。その後さらに圧縮が続き、流れ方向に対して配向したため、複屈折の値が増加したと推測できる。

## 単純せん断流れ場におけるセルロースナノファイバー分散流体の流動複屈折測定

ここからは単純せん断流れ場における CNF の配向測定について述べる。

### 試料流体

本実験で用いた CNF 分散流体は、セレンピアを 1 wt% だけそれぞれ水に分散させた流体を用いた。1.5 wt% の流体も用いたが、本報告ではスペースの都合上、1 wt% の結果のみについて示す。

### 実験装置および方法

#### 実験装置

図 1 に実験装置の概略図を示す。実験装置には平行プレート型レオメーターに複屈折測定装置を組み合わせたものを用いた。本レオメーターでは 2 枚の同軸平行円板を任意のギャップ長さに設定し、その間に流体を挟み、上側円板を回転させることで流体に一定のせん断を与える。平行プレートの上部プレートには、レーザー光を透過させるために、直径 50 mm の光学ガラス円板を用い、下部プレートには温度調整機能のついた光学ガラス円板を用いた。これらを用いることで、試料流体におけるせん断速度、ギャップ長さ、温度依存性の流動複屈折測定を可能にした。また、平行プレート型レオメーターではせん断速度が半径位置に依存し、円板中心に近づくにつれて小さくなる。本実験では測定を半径 20 mm の位置に固定して行った。

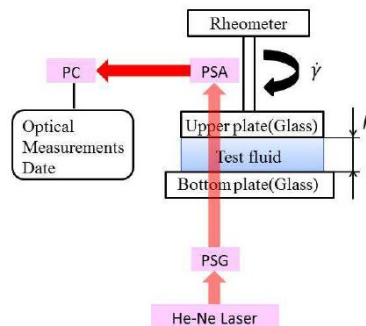


図 1

### 実験方法

本研究では、プレート間に試料流体を満たし、その後、試料流体に一定のせん断速度で流動を与えた。温度依存性測定においてはプレート間に試料流体を満たしてから温度調整をして約 30 分経過した後、せん断を加えた。約 30 分経過すれば、試料流体の温度が設定値になっていることを確認している。このとき流動を加えたことにより誘起するファイバー状態の変化を複屈折測定装置で検出し、複屈折および配向角の時間発展を測定した。

本研究では分散流体のせん断速度依存性、ギャップ長さ依存性、温度依存性を測定した。それぞれの実験条件は、せん断速度依存性ではせん断速度が 20 ~ 100 (1/s) (ギャップ長さは 1.5 mm, 温度は 25 °C で固定)、ギャップ長さ依存性ではギャップ長さが 0.5 ~ 1.5 mm (せん断速度は 100 (1/s), 温度は 25 °C で固定)、温度依存性では温度が 14 ~ 40 °C (せん断速度は 100 (1/s), ギャップ長さは 1.5 mm で固定) とした。また、試料流体をプレート間に充填せずにガラスプレートのみの場合の複屈折値を測定したところ、 $1 \times 10^{-7}$  と十分に小さい値であることを確認した。

### 実験結果

ここでは各条件における実験結果を示す。2 枚のプレート間に試料流体を充填するまえは、試料流体の内部構造は等方的であると考えられ、配向状態もランダム配向状態にあると予想できる。しかしながら、プレート間に試料流体を充填したとき、上部プレートで流体を押しつけることで放射状流れが発生し、流体の内部構造が変化すると考えられる。その結果、ファイバーは一般的には周方向に配向するものと思われる。しかし、ギャップ長さを設定値に設定した時点の初期状態において複屈折を測定したところ、十分に小さな複屈折値であることがわかった。この初期値はコントロールできないので、初期状態はランダムに近い配向状態であるとした。そのため、初期状態における複屈折値については議論しない。



### せん断速度依存性

ここではせん断速度の大きさを変えることで異方性（複屈折率）に生じる差異を検討した。結果を図2に示す。図の横軸にはひずみ量（せん断速度×せん断時間）を、縦軸には複屈折の大きさをとった。いずれの図においても、複屈折がほぼ一定値に収束するひずみ量までのデータを示した。

図2より、いずれの条件においても、せん断開始とともに複屈折値は急上昇し、この過渡的变化にはせん断速度の影響は見られなかった。その後、十分時間が経過すると一定の複屈折値に収束した。収束後の複屈折値は、せん断速度が最も小さな20 (1/s)のときに最も小さく、せん断速度が最も大きな100 (1/s)のときに最も大きかったが、あまり顕著な差は見られなかった。そして、せん断速度が大きくなるにつれて複屈折値は収束するようになり、収束値は大きくなる傾向にある。

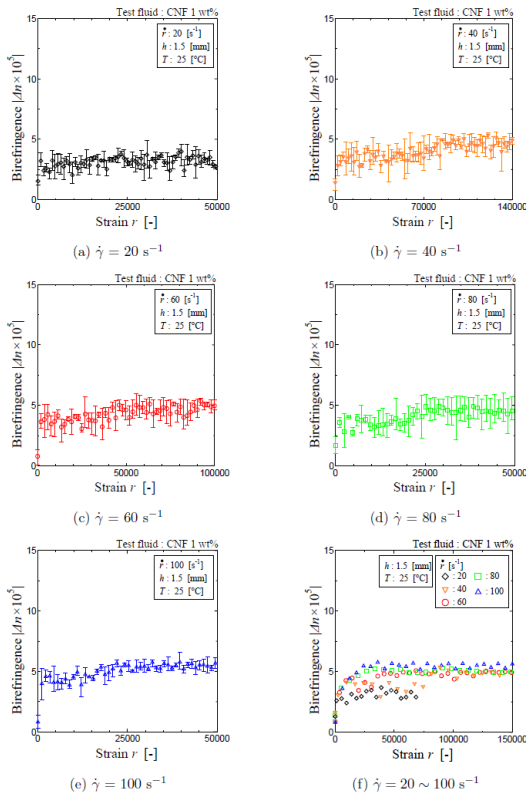


図2

### ギャップ長さ速度依存性

ここでは試料流体を挟むギャップ長さを変えることで複屈折率に生じる差異を検討した。結果を図3に示す。図の横軸にはひずみ量（せん断速度×せん断時間）を、縦軸には複屈折の大きさをとった。複屈折がほぼ一定値に収束するひずみ量までのデータを示した。図3より、各条件において、せん断開始とともに複屈折値は上昇し、十分時間が経過すると一定値に収束した。この収束値は概ね同じになるが、ギャップ長さが大きくなるにつれて小さくなる傾向に

あった。

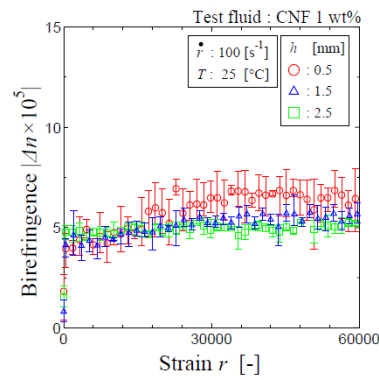


図3

### 温度依存性

ここでは試料流体の測定中の温度を変えることで複屈折率に生じる差異を検討した。その結果を図4に示した。図の横軸にはひずみ量（せん断速度×せん断時間）を、縦軸には複屈折の大きさをとった。いずれの図においても、複屈折がほぼ一定値に収束する時間またはひずみ量までのデータを示した。

図4より、いずれの条件においても、せん断開始後の複屈折値は上昇し、十分時間が経過すると一定値に収束した。流体温度が高くなるにつれてこの値は小さくなる傾向にあった。また、温度が高くなるにつれて複屈折値の収束までの時間が長くなり、その収束値は小さくなる傾向を示した。これは温度が高くなるにつれて流体中の熱運動が活発になり、その結果CNFにランダムな方向に作用する力が大きくなったためと考えられる。また、これはCNFがナノサイズのため生じることである。

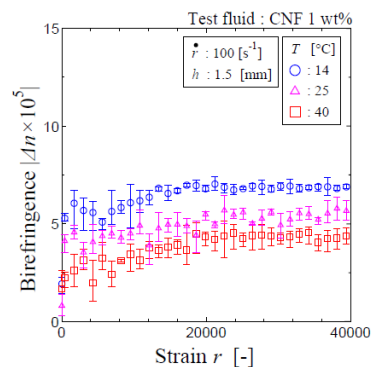


図4

### 結論

#### せん断速度依存性

せん断開始とともに複屈折値は上昇し、十分時間が経過すると一定値に収束した。せん断速度が大きくなるにつれてこの収束値は大きくなる傾向にあり、収束までの時間が短かった。

#### ギャップ長さ依存性

せん断開始とともに複屈折値は上昇し、十分時間が経過すると一定値に収束した。

この収束値は概ね同じであるが、ギャップ長さが大きくなるにつれて小さくなる傾向にあった。これはギャップ長さが大きくなると両プレート間の流れがクエット流れに発展しなかったためだと考えられる。

#### 温度依存性

せん断開始とともに複屈折値は上昇し、十分時間が経過すると一定値に収束した。温度が高くなるにつれて複屈折値の収束までの時間が長くなり、その収束値も小さくなる傾向を示した。これは温度が高くなるにつれて流体中の CNF が受ける熱運動の影響が大きくなったためだと考えられる。

#### 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0件)

[学会発表](計7件)

1. 保田 和則, 国守 亮太, 十河 基介, 岩本 幸治, 単純せん断下におけるセルローズナノファイバー分散流体の流動, 日本繊維機械学会 第70回年次大会 研究発表論文集, pp.46-47, 2017
2. Kazunori Yasuda, Ryota Kunimori, Motosuke Sogo, Yukiharu Iwamoto, *Flow-induced birefringence measurement of cellulose nanofiber suspension under simple shear*, The 4th International Cellulose Conference (ICC2017), Program Abstracts, p.268. 2017
3. 安藤 豪洋, 保田 和則, 岩本 幸治, 十河 基介, ナノファイバー分散流体の流れ特性と流動, 日本機械学会 中国四国支部 第54期 総会・講演会 講演論文集 No.165-1, 2016
4. 保田 和則, 安藤 豪洋, 岩本 幸治, 十河 基介, セルローズナノファイバーの流動誘起配向の測定, 日本繊維機械学会 第69回年次大会 研究発表論文集, pp.196-197, 2016
5. 保田 和則, 安藤 豪洋, 岩本 幸治, 十河 基介, セルローズナノファイバー分散流体の流動と配向, 紙パルプ技術協会 第83回紙パルプ研究発表会 講演要旨集, pp.5-10, 2016
6. 保田 和則, 急拡大流れにおけるセルローズナノファイバー分散流体の配向測定, 第1回 四国非ニュートン流体力学セミナー, 2016
7. Kazunori Yasuda, Katsuhiko Ando, Yukiharu Iwamoto, Motosuke Sogo, *Measurement of Flow-induced Fiber Orientation in Cellulose Nanofiber Suspension*, The 31th International Conference of the POLYMER

PROCESSING SOCIETY (PPS-31),  
POG11-54, 2015

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

保田和則 (YASUDA Kazunori)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 80239756