

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04728

研究課題名(和文) ナノファイバー複合材料の成形加工過程の流動制御を視野に入れた流動誘起構造の計測

研究課題名(英文) Measurement of flow-induced structure using a flow control in processing nanofiber composite materials

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：セルロースナノファイバー(CNF)を水に分散させた流体の流動と、流動によって引き起こされるCNFの配向状態について調べた。まず高分子をCNFに希薄に添加して、配向状態に対する高分子の影響を調べたところ、高分子の種類によって配向状態が異なることがわかった。次に、急縮小部や急拡大部、円柱回りなどの複雑な流れ中における配向状態を調べたところ、流れによってCNFの配向状態が大きく変化した。配向状態は通常、恣意的に制御することは難しいが、本研究では急縮小の流れ場を用いてCNFの配向状態を制御することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セルロースナノファイバー(CNF)は注目度の高い材料であるが、流体力学的な観点からの研究は少ない。CNFは細長い短繊維形状をしており、流動中の配向状態を調べる研究はとくに少ない。本研究はその先駆的研究である。マクロサイズの短繊維の配向状態は過去によく研究されていたが、CNFのようなナノスケールサイズの繊維の配向状態は温度に影響され、添加する高分子が希薄であっても高分子の種類によっては配向状態が変化することが明らかとなった。これらの結果は、CNFを用いた成形品などを製造するにあたっての基礎的な知見となるものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：The flow of the fluid in which cellulose nanofibers (CNF) were suspended in water and the orientation state of CNF caused by the flow were investigated. First, when a polymer was dilutedly added to CNF and the effect of the polymer on the orientation state was investigated, it was found that the orientation state differs depending on the type of polymer. Next, when the orientation states in a complex flow: such as an abrupt contraction flow, an abrupt expansion flow, and flow around a cylinder were investigated, the orientation states of CNF changed greatly depending on the flow. Although it is usually difficult to control the orientation state arbitrarily, in this study, it was possible to control the orientation state of CNF using a rapidly contracting flow field.

研究分野：非ニュートン流体力学

キーワード：セルロースナノファイバー 流動誘起配向 高分子 レオロジー 配向制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバー (CNF) それ自体の物理的・化学的物性についてはたいへん多くの研究がなされているが、CNFを含んだ流体の流動特性の、特に流動下のCNFの配向状態について調べた研究はたいへん少ない。CNFに限らず、流れ中における繊維状物体の配向については、マクロなスケールの繊維についてはよく調べられているが、CNFのようなナノスケールの繊維については未知である。また、流体に分散させた流動中の繊維状物体の配向は流動によって支配されるため、配向を積極的に制御することは難しい。しかし工業的には配向を制御できることが望ましい。

2. 研究の目的

本研究では、水に分散させたCNF分散流体を対象に、まずは単純せん断流れ場におけるCNFの配向状態について調べた。さらに、高分子を添加することで、高分子がCNFの配向に与える影響を調べた。また、複雑な流れ場である円柱まわりの流れ場における配向状態について検討し、急縮小や急拡大のような複雑な流れ場における配向状態についても調べた。最後に、流れによってCNFの配向を積極的に制御することを試みた。

3. 研究の方法

(1) 平行平板型の回転型レオメーターを用いて単純せん断流れ場におけるCNFの配向状態に与える影響を様々なパラメーターを変化させて調べた。CNFはナノスケールの繊維であるため、繊維の配向状態を直接可視化することはできない。そこで本研究では、CNF分散流体の複屈折を測定することで配向状態を知る方法を用いた。複屈折は、屈折率の異方性を示す指標であり、複屈折が大きいとある特定の方向にCNFが配向していることを意味し、複屈折がゼロであれば(光学的異方性がないことを意味する。)、CNFはランダム方向に配向していることを意味する。複屈折の異方性から配向の程度だけではなく配向方向も知ることができる。

(2) 複雑な流れ場におけるCNFの配向状態を調べるために、例として円柱を含む平行平板流路中をCNF分散流体が流動する場合をとりあげ、円柱まわりの流れによって配向状態が変化する様子を調べる。

(3) 流路全体における複屈折を概観するためにイメージング手法を用いて配向状態の流路内全体像を把握する。

4. 研究成果

(1) 単純せん断流れ場における配向状態

【試料流体】試料流体として7種類の濃度のCNF分散流体を作製した。CNFには製造手法に応じてさまざまな種類があるが、本研究ではTEMPO酸化法によって作成されたCNFを用いた。この方法で作成されたCNFの特徴は、CNF表面がマイナスに帯電していること、それによってCNFが互いに反発することで水中でCNFが単独で存在していることである。作製した試料流体の濃度を表1に示す。これらの流体のレオロジー特性をコーンプレート型レオメーターで調べたところ、いずれの流体も、せん断速度が大きくなるに従ってせん断粘度が小さくなる shear-thinning 特性があることがわかった(図1)。さらに、CNF 1.50 wt%の分散流体に高分子を0.50 wt%だけ添加した流体も使用し、CNFの配向に対する高分子の影響も調べた。

表 1 試料流体

Concentration of CNF suspension c [wt%]
1.50
1.30
0.93
0.85
0.75
0.63
0.50

【実験装置】図2に単純せん断流れ場を用いた実験装置を示す。この装置は、2枚のガラス製の平行円板間に試料流体を満たし、上側の円板を回転させることで流体に単純せん断を加える。その流れによって誘起される繊維配向を、レーザー光を用いた複屈折測定装置で測定する。

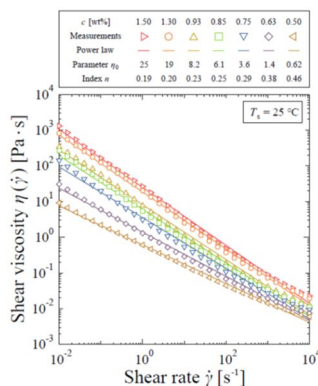


図 1 試料流体のせん断粘度特性

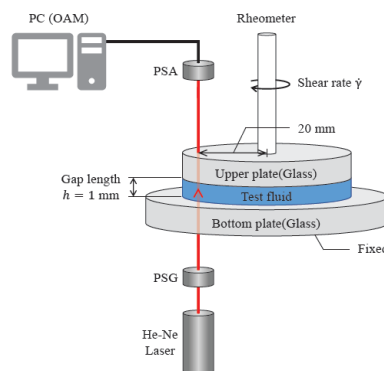


図 2 複屈折測定装置を組み込んだ平行平板型
レオメーター

【実験結果：単純せん断流れ場】図3(a)に、せん断速度と複屈折 ($|n|$) との関係を示す。液温は 25 である。せん断速度は 10 s^{-1} から 1000 s^{-1} とした。この図から、せん断速度が大きくなると複屈折が大きくなり、CNF が特定の方向に配向していることがわかる。また CNF の濃度が高いほど、複屈折値の変化が小さいこともわかる。複屈折値は 10^{-5} オーダーであるが、図2からわかるように本測定装置では2枚のガラス板の複屈折も含めた複屈折値を測定している。しかし、事前の測定で2枚のガラス板のみの複屈折を測定し、 5×10^{-7} 程度であることがわかっていて、これは、CNF 分散流体で測定された値と比較して小さいので、ガラスの複屈折は無視した。

図3(b)に、温度と複屈折との関係を示す。せん断速度は 400 s^{-1} に固定した。この図から、温度が高いほど配向度が直線的に低下することがわかる。一般に、ガラス繊維や炭素繊維のようなマクロスケールの繊維では配向に対する温度の依存性はないが、CNF のようなナノスケールの繊維では温度依存性が大きいことがわかった。これは、繊維自体が熱運動することによって配向がランダム化するためだと推測できる。CNF そのものの形態については、CNF を乾燥させた状態で TEM (透過型電子顕微鏡) を用いて観察することが一般に行われるが、液体中における CNF の運動については観察する方法は現時点ではない。しかし、複屈折という間接的な指標ではあるものの、複屈折を用いて CNF が熱運動していることが示唆できた。

CNF 1.50 wt% の分散流体に高分子を 0.50 wt% だけ添加した流体についても同様にせん断流れ場において複屈折値を検討した。水溶性高分子としてポリアクリルアミド (陰イオン性の AH-70P と非イオン性の NP-500) を用いた。図4(a)に、せん断速度と複屈折 ($|n|$) との関係を示す。液温は 25 である。本測定で対象とする流体は高分子と CNF との混合物であるが、本研究では CNF のみの配向状態を知ることが目的である。そこで、高分子単体のみの水溶液 (0.50 wt%) の複屈折を測定したところ、 4×10^{-6} 以下であった。これは測定値の 1/10 程度であるので、測定値に対する高分子の影響は小さいと考え、測定値は CNF の複屈折と見なして議論する。

図4からわかるように、複屈折値は、添加する高分子のイオン性によって異なることがわかった。これは、CNF 自体がマイナスに帯電しているため、陰イオン性高分子を添加すると、互いに反発することで、配向がランダム化したためだと推測できる。それに対して、非イオン性高分子を添加した場合は、複屈折値が大きくなった。CNF を非イオン性高分子との間には電気的な力は作用せず、高分子の絡み合

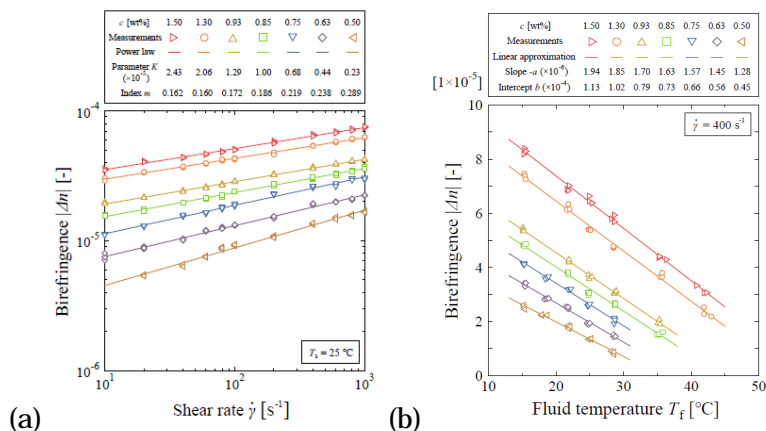


図3 複屈折のせん断速度依存性(a)と温度依存性(b)

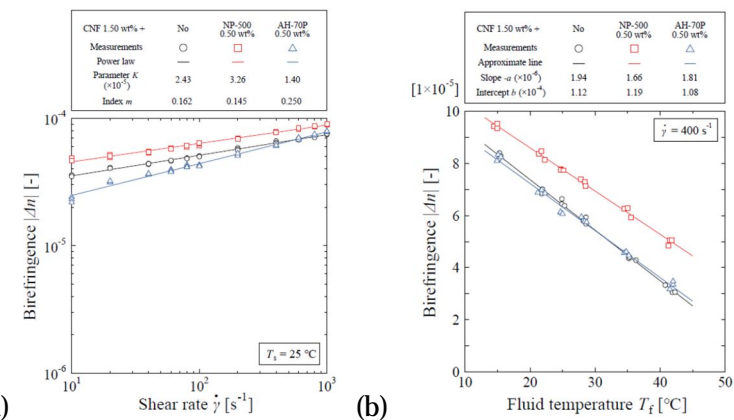


図4 複屈折のせん断速度依存性(a)と温度依存性(b). AH70P: 陰イオン性高分子, NP-500: 非イオン性高分子

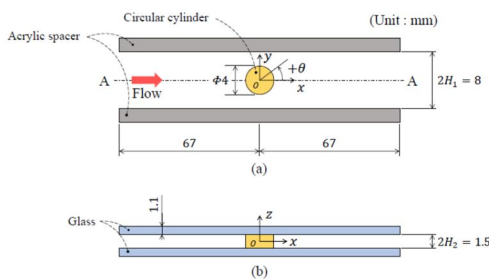


図5 円柱まわりの流れの実験流路

いによる影響だけがCNFの配向に影響するものとする。単純せん断によって高分子は流れ方向に配向することが知られているので、高分子の配向がCNFの配向を同じ方向に誘起したものと推測できる。

(2) 円柱まわりの流れ中における配向

【実験装置】複雑流路内の流れの一例として、円柱まわりの流れ中におけるCNFの配向状態について調べた。この流れは具体的には、金型内における邪魔ピンまわりの流れに該当する。図5に実験流路の詳細を示す。流路幅を8 mm、流路厚みを1.5 mmとし、直径4 mmの円柱を流路の中心線上に配置した。円柱まわりの流れでは、円柱の上流部においては急縮小流れとなり、円柱の下流部では急拡大流れとなる。

【実験条件】CNF分散流体の濃度は1.03 wt%、流れのせん断速度(平均流速を流路厚みの半分で除した値)は 1 s^{-1} とした。流れのレイノルズ数は十分に小さく、流れは層流である。試料流体はシリンジポンプで流路内に定常に流した。流れ方向は図の左から右である。単純せん断流れ場の実験と同様に、配向状態を複屈折で評価した。

【実験結果】図6に実験結果を示す。図6(a)は、流れ方向の複屈折値の変化を示す。図中の $y = 0 \text{ mm}$ は流路中心線上の複屈折を、それ以外は中心線からある一定の距離($y = 1 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$)だけ離れた位置での複屈折を示す。この図から、流路中心線上では円柱の直前において複屈折値が最も大きくなり、中心線から離れるに従って複屈折は小さくなるのがわかる。これは中心線上において円柱の直前では流れが0になるよどみ点が生じるため、流れが急減速したためである。円柱下流部の中心線上では、流れは下流部のよどみ点から加速し、伸張流れになる。そのため、円柱のやや下流部で複屈折は極大値を持つ。

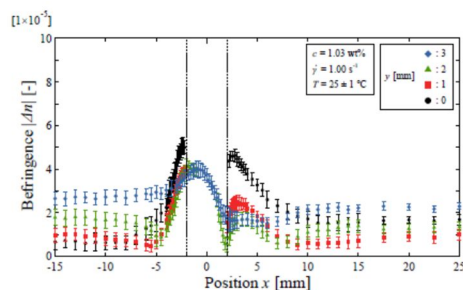
図6(b)に配向角の分布を示す。この図から、中心線上では配向角が 0° であったCNFが、円柱上流部のよどみ点付近で 90° にまで配向角が急激に変化しているのがわかる。円柱の下流部の中心線上では配向角は 0° のままである。

図6(c)に、CNFの配向状態を楕円で表現した結果を示す。楕円の長軸の向きが配向方向(配向角)を示し、楕円の長軸と短軸との比が配向の程度(配向度)を示す。配向度が大きいことは、ある特定の方向を向いている繊維が多いことを示すので長軸/短軸比が大きくなり、楕円は細長く表現される。この結果からわかるように、円柱の上流部では加速流れによってCNFは流れ方向に強く配向し、楕円の下流部では、逆に減速流れによってCNFは流れ方向に直交する方向(90° 方向)に向くことがわかる。

(3) 配向状態の可視化

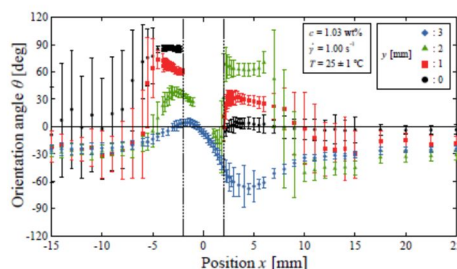
これまでではCNFの配向状態を知るために、レーザー光を用いることで流路内のピンポイントで複屈折を測定した。この手法は複屈折値を正確に測定することが可能であるが、むしろ複屈折値の測定精度は犠牲にしても、複屈折値の全体の分布を見ることが効果的な場合もある。流路内全域における複屈折値を概観するには多く地点で測定する必要があるため時間を要し、レーザーによる測定法はあまり有効な手法とはいえない。そこで本節では、複屈折のイメージング手法を取り入れ、流路全体における複屈折値の分布を可視化した。可視化装置の概略図を図7(a)に示す。光源には単波長の光源として波長365 nmの紫外線を用いた。

急拡大流れ場における複屈折の可視化の結果を図7(b)に示す。流体は左から右に流れている。ただしこの図では、複屈折をその大きさに応じてカラーマップ化した。本図では、複屈折値の大きな箇所は黄色からオレンジ色に、複屈折値の小さな箇所は青色になっている。この図から急拡大部の直前の流路の壁面付近や急拡大部直後で複屈折が大きくなっていることが見て取れる。



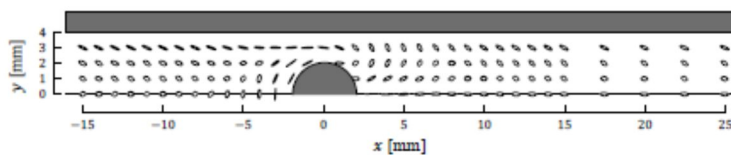
(a) Birefringence

図6(a) 円柱まわりの流れ中における複屈折値



(b) Orientation angle

図6(b) 円柱まわりの流れ中における配向角



(c) Orientation ellipse

図6(c) 円柱まわりの流れ中における配向角分布

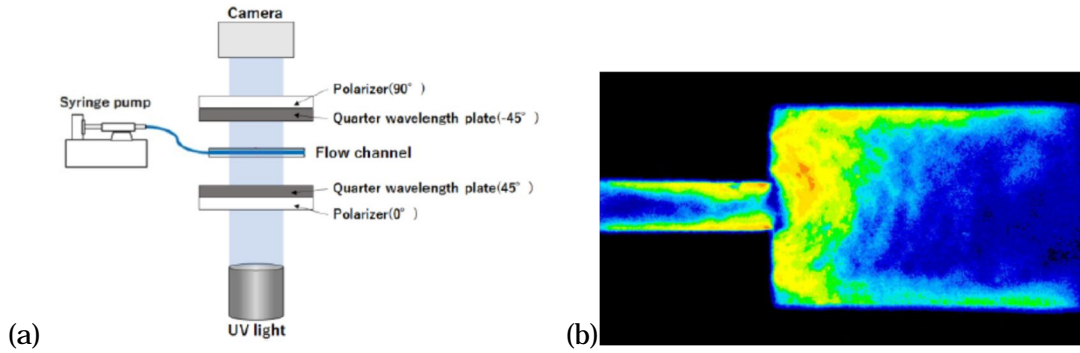


図7 複屈折のイメージング手法(a)と急拡大流路内の配向度分布(b)

(4) CNFの配向制御

CNFの配向を意図的に制御することを試みた。配向は流動によって誘起されるため、配向を制御するために流れを制御した。そのための流路を図8に示す。この流路では、流入側(図では左側)に直径が5~8mmの太いパイプを接続した。その直径を変化させることで、そこを流れて流体を流し込む細い流路における繊維の配向度を制御した。それによって急拡大部あるいはそれ以降の流れ中における配向度も制御できると考えた。

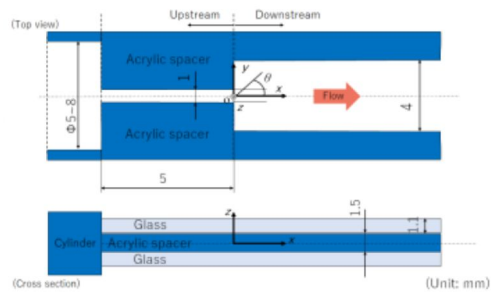


図8 配向制御のための流路

その結果を図9に示す。図9(a)を見ると、拡大部より上流域 ($x < 0$ mm) では流入部の直径が大きいほど複屈折の値は大きくなるのが分かる。流入部の直径が大きいほど流れが大きく加速し、CNFが流れ方向に強く配向し、上流域では複屈折の値が大きくなったと考えられる。しかし、拡大部以降の下流域 ($x > 0$ mm) では流入部の直径が大きいほど複屈折の値は小さくなるのがわかる。これは上流域で、流れ方向へ強く配向するほど、拡大部の減速流れによる圧縮流れの影響が小さくなるからだと考えられる。

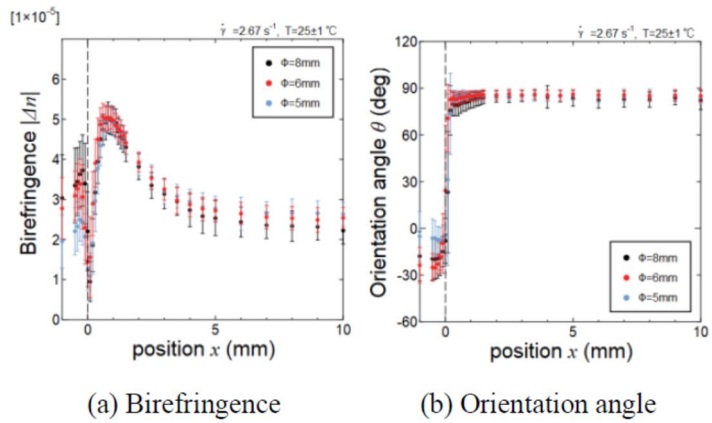


図9 急拡大部の前後における配向状態：複屈折値(a)と配向角(b)

このようにして、流入部の急縮小流れの縮小比を変化させることで、急拡大部に到達するときのCNFの配向を制御し、急拡大部以降における配向の状態を変化させることができた。図9(b)は配向角の変化を示す。配向角には大きな変化はなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川又 俊介, 上野 颯也, 保田 和則
2. 発表標題 セルロースナノファイバー分散流体の単純せん断流動下における高分子の影響
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第73回年次大会 研究発表論文集, pp. 133-134.
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 出淵 聖人, 井上 大輔, 保田 和則
2. 発表標題 複雑形状を有する微小流路内流れにおけるセルロースナノファイバーの流動誘起配向
3. 学会等名 日本機械学会 中国四国支部 第59期総会・講演会, 06c3
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 出淵聖人, 清水裕也, 上野颯也, 保田和則
2. 発表標題 複雑流路内におけるセルロースナノファイバーの流動誘起配向
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第72 回年次大会 研究発表論文集, pp. 34-35
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野颯也, 出淵聖人, 保田和則
2. 発表標題 セルロースナノファイバー分散流体の複雑流路内流れにおけるファイバーの配向状態
3. 学会等名 日本レオロジー学会 第67回レオロジー討論会, USB メモリー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野颯也, 出淵聖人, 保田和則
2. 発表標題 セルロースナノファイバー分散流体中のファイバーの配向状態に対する高分子の影響
3. 学会等名 日本機械学会 中国四国支部 第2回 非ニュートン流体力学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上大輔, 保田和則
2. 発表標題 急拡大部を有する流路内流れにおけるセルロースナノファイバーの流動誘起配向
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第75 回年次大会 研究発表論文集, pp. 23-24
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------