

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 25 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360044

研究課題名（和文）マルチスケール解析に基づくナノコンポジットの機械・電気特性の高精度評価

研究課題名（英文）Highly accurate evaluation of mechanical and electrical properties of nanocomposites based on multi-scale analysis

研究代表者

胡 寧 (HU NING)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60250685

研究成果の概要（和文）：

将来の高性能・多機能ナノコンポジットの性能を一層向上させるためには、ナノ・マイクロ構造組織の情報に基づいて、材料の巨視的な機械・電気特性を正確に評価することが重要となる。本研究では、ナノコンポジットの機械・電気特性を評価するための高精度な逐次型マルチスケール解析法を確立し、ナノフィラーの添加による母材の機械と電気特性の向上のメカニズムを上記の解析モデルにより明らかにしたとともに、ナノコンポジットの製作および機械と電気特性の計測を行い、解析モデルを検証したとともに、ナノコンポジットのデザインを提供することにより、ナノコンポジットの機械・電気特性を総合的に向上させた。

研究成果の概要（英文）：

To enhance the properties of high-performance and multi-functional nanocomposites, it is important to accurately predict the macroscopic mechanical and electrical properties of the nanocomposites based on the information of nano- and micro-scale material structures. In this research, based on the construction of highly accurate sequential multi-scale numerical models for prediction of the mechanical and electrical properties of the nanocomposites, we uncovered the mechanisms of enhancement of matrix's mechanical and electrical properties due to addition of nanofillers. Moreover, experimental measurements of the mechanical and electrical properties of the nanocomposites were carried out for validating the proposed multi-scale numerical models. The design guidelines of the nanocomposites were provided by these multi-scale numerical models, which finally were used to successfully enhance the the mechanical and electrical properties of the nanocomposites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	10,000,000	3,000,000	13,000,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

将来の複合材料の性能の一層の向上を図るためには、CNT のような優れた機械・電気・

熱特性を有するナノフィラーを用いて、優れた機械特性を持つとともに、センサやアクチュエータなどの機能を有する多機能ナノコ

ンポジットの開発が重要となる。現在、世界中の研究機関において、CNT などのナノファイバーの優れた機械・電気特性を利用して、機械的・電気的ナノコンポジットの研究と開発が活発に進められている。このうち、本研究で対象とする CNT/ポリマーナノコンポジットの機械・電気特性については、世界的に研究が開始された段階にあり、実験データはかなり公表されているが、材料のナノ・マイクロ構造組織の情報に基づく巨視的な機械・電気特性評価のための理論および数値解析モデルはまだ未確立である。

2. 研究の目的

将来の高性能・多機能ナノコンポジットの性能を一層向上させるためには、ナノ・マイクロ構造組織の情報に基づいて、材料の巨視的な機械・電気特性を正確に評価することが重要となる。本研究は、カーボンナノチューブ (CNT) /ポリマーからなる次世代の高性能・多機能ナノコンポジットのデザインと開発に不可欠な手段として、第一原理分子動力学・古典分子動力学・マイクロメカニクス・連続体力学モデリング・3次元電気回路網モデルに基づく斬新なマルチスケール解析によるナノコンポジットの機械・電気特性の評価システムを構築することを目的とする。さらに、開発した評価システムにより CNT/ポリマーナノコンポジットの機械・電気特性を評価し、その有効性を実験的に検証するとともに、ナノコンポジットにおけるナノ・マイクロレベルでのデザインを行い、CNT/ポリマーナノコンポジットの機械および電気特性を向上させる。

3. 研究の方法

本研究では、高精度な逐次型マルチスケール解析法を確立し、この解析法に基づくナノコンポジットの機械・電気特性の評価技術を開発する。その主要な研究項目はナノコンポジットの機械特性と電気特性の評価システムからなる。

1) マルチスケール解析によるナノコンポジット機械特性の評価システム

(1-1) ナノスケールでの CNT の剛性および強度特性評価；(1-2) ナノスケールでの CNT とマトリックスとの界面特性評価；(1-3) (1-1)と(1-2)の情報に基づくマイクロスケールでの特性評価モデル、特に CNT の引き抜きのマイクロメカニクスモデルと連続体力学解析モデルの確立；(1-4) ナノコンポジットの巨視的な機械特性評価。

2) マルチスケール解析によるナノコンポジット電気特性の評価システム

(2-1) ナノスケールでの CNT の電気伝導・圧電抵抗特性評価；(2-2) 3次元電気回路網モデルによるマイクロスケールでのナノコンポジットの電気伝導特性評価；(2-3) (1-3)

の連続体力学解析モデルと3次元電気回路網モデルの組み合わせによるナノコンポジットの圧電抵抗特性評価。

4. 研究成果

本研究では、ナノコンポジットの機械・電気特性を評価するための高精度な逐次型マルチスケール解析法を確立し、ナノファイバーの添加による母材の機械と電気特性の向上のメカニズムを上記の解析モデルにより明らかにするとともに、ナノコンポジットの製作および機械と電気特性の計測を行い、解析モデルを検証するとともに、ナノコンポジットのデザインを提供することにより、ナノコンポジットの機械・電気特性を総合的に向上させる。そのため、次の研究項目を実施し、各研究内容における研究成果を得た。

(1) まず、マルチスケール解析によるナノコンポジット機械特性の評価システムを構築するため、下記の研究を行った。

(1-1) CNT の強度特性評価

図1に示すように、最近注目されている多層 CNT (MWCNT) の剣鞘形状 (Sword in sheath failure mode) の破壊モードを分子動力学により詳細に解析した。特に、CNT の長さ、直径、層数、キラリティーなどが引き抜き力に対する影響を調べ、キャップのない MWCNT の層間滑りと引き抜き力を評価する公式を提案し、他人の実験結果により、その有効性を検証した。

さらに、図2に示すようなキャップを有する MWCNT の剣鞘形状の破壊モードを分子動力学計算により解析し、キャップによる引き抜き力への影響を詳細に調べた。結果としては、キャップが引き抜き力に大きな影響を与えることを明らかにし、引き抜き力が MWCNT の滑り部の直径の二乗と正比例していることはわかった。また、図3に示すような走査顕微鏡 (SEM) 環境における MWCNT の層間引き抜き実験を行い、その結果を用いて、分子動力学計算の解析結果を図4のように検証した。

(1-2) CNT と母材との界面特性

ナノコンポジットの機械特性を正確に評価するために、補強材のナノファイバーと母材との界面機械特性についての理解はマルチス

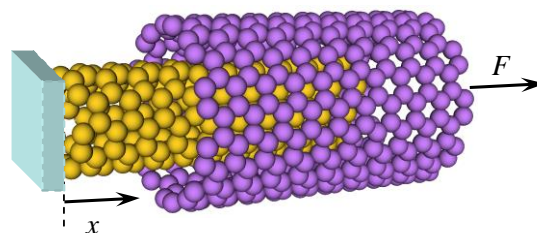


図1 多層 CNT の層間滑り

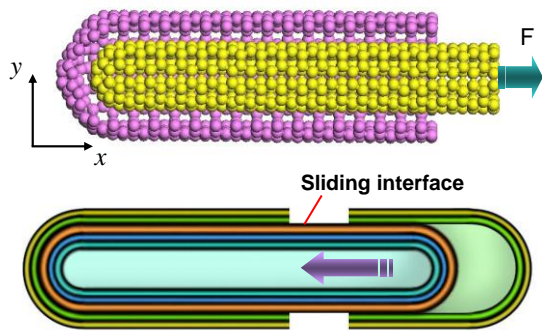


図2 キャップによる引き抜き力への影響

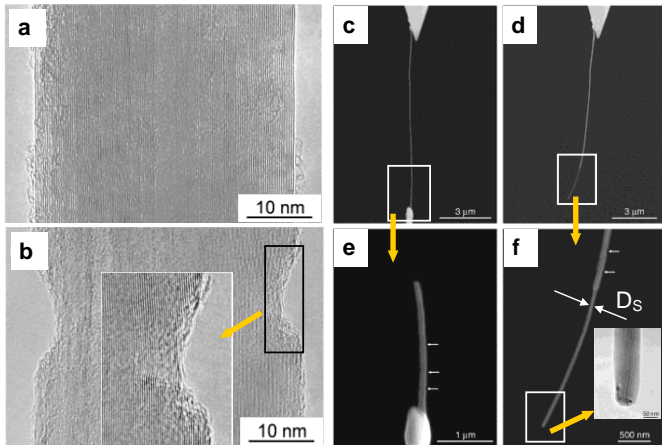


図3 MWCNTの層間引き抜き実験

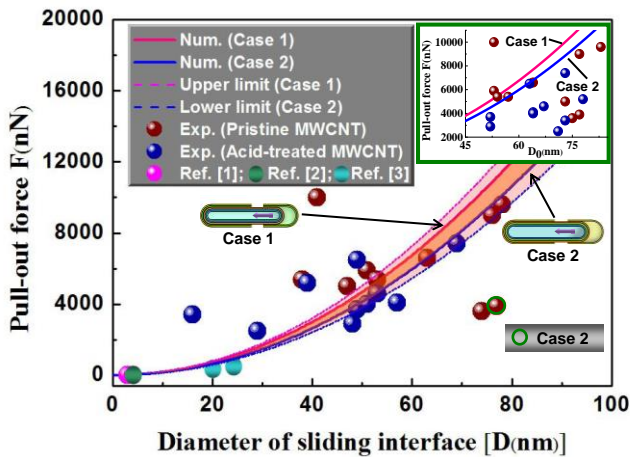


図4 実験結果と分子動力学結果との比較

ケール解析モデルの構築に欠かせない情報である。そのため、本研究では、まず、キャップを有するMWCNTはポリマーから引き抜かれるときの力を分子動力学により解析し、その値を評価する有用な公式を提案した。また、提案された公式を用いて、従来の実験データとの比較を図5のように行い、その有効性を検証した。

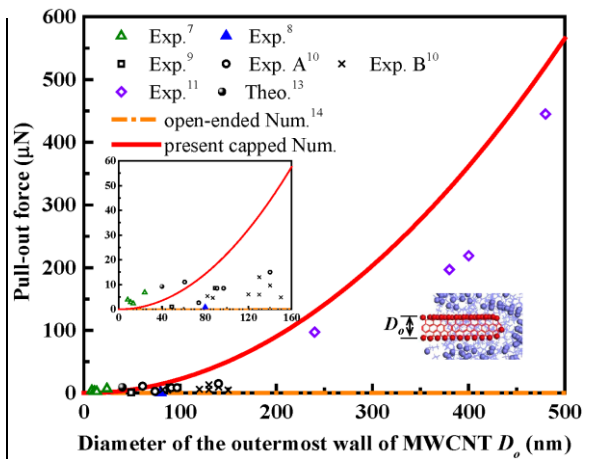


図5 実験データとの比較

さらに、アルミナセラミック母材におけるMWCNTの引き抜き問題について、剣鞘形状破壊モードの頻の発生は実験により確認され、このような界面特性問題も分子動力学により解析された。解析データにより引き抜き力を評価するための一つ経験的な公式を提案し、その有効性を実験により検証した。

(1-3) マルチスケール解析のための連続体力学モデルの構築

上記のCNT自身とCNTと母材との界面機械特性を用いて、大量なCNTを含むナノコンポジットの単位セルを対象とし、その単位セルの力学特性を評価するためのマルチスケール有限要素モデルを構築した。そのモデルを用いて、ナノコンポジットの巨視的な機械特性（ヤング率など）を評価した。さらに、コンポジットの機械特性を評価するための古典的なマイクロメカニクス理論モデルに、CNT自身とCNTと母材との界面機械特性を取り込むことにより、マルチスケールのマイクロメカニクス理論モデルを構築した。

(1-4) ナノコンポジットの巨視的な機械特性評価

上記で構築された数値的および理論的マルチスケールモデルを用いて、ナノコンポジットの巨視的な機械特性を評価した。さらに、MWCNT/エポキシナノコンポジットを作製し、その機械特性実験により計測した。得られた実験データにより、上記の二種類のマルチスケールモデルについての検証を行い、その有用性を明らかにした。

まず、ヤング率については、実験データ、数値解析マルチスケールモデルおよび理論的にマルチスケールモデルのヤング率の結果を比較し、構築された二種類のマルチスケールモデルの有効性を明らかにした。さらに、ナノコンポジットの引張り強度特性について、二種類のMWCNT (MWCNTおよびVGCF)を用いて、実験をし、得られた実

験データにより、理論的にマルチスケールモデルによる材料の強度の予測値を検証した。

(1-5) ナノフィラーによる CFRP 層間機械特性の向上

ナノフィラーによる材料の機械特性の向上を図るために、本研究では、二種類の MWCNT を従来の CFRP 複合材料の層間に添加し、層間のモード I およびモード II の破壊靱性値の向上を実現した。

(2) マルチスケール解析によるナノコンポジット電気特性の評価システム

ナノコンポジットの電気特性に関するマルチスケール解析については、下記の研究内容を完成した。

(2-1) ナノコンポジットの電気伝導特性
まず、数多くの CNT を有する 3次元の単位セルに対して、電気回路網モデルを構築した。このモデルを用いて、CNT/ポリマーナノコンポジットの電気伝導特性を解析し、本研究グループの実験データによりこのモデルの有効性を検証した。

(2-2) ナノコンポジットの圧電抵抗特性
次は、上記の 3次元電気回路網モデルにトンネル効果を入れた。さらに、ほかの研究者の第一原理に基づくナノスケールでの CNT の圧電抵抗特性の評価結果を上記の 3次元電気回路網モデルに入れた。単位セルを対象とし、各ひずみレベルにおける材料内部 CNT のひずみと変形を連続体力学解析モデルにより解析した。上記のトンネル効果、CNT の圧電抵抗特性および CNT のひずみと変形などの情報を用いて、3次元電気回路網モデルを改良し、CNT/ポリマーナノコンポジットの圧電抵抗特性を評価するための新たなマルチスケール数値モデルを構築した。開発した数値モデルから得られた結果を実験データにより検証した。さらに、CNT/ポリマーナノコンポジットの圧電抵抗特性においては、CNT の圧電抵抗特性、トンネル効果および材料内部の導電ネットワークの変化の 3種類可能なメカニズムをこのマルチスケール数値モデルにより詳細に調べ、トンネル効果および材料内部の導電ネットワークの変化が主な役割を果たしていることを確認した。

確認されたナノコンポジットの圧電抵抗特性における 2種類のメカニズムを用いて、CNT/ポリマーナノコンポジットの作製技術を改良し、従来のひずみゲージの感度より 80倍高いナノコンポジットひずみセンサの開発に成功した。

(3) CNT/ポリマーナノコンポジット熱特性
本研究では、CNT/ポリマーナノコンポジット熱膨張特性を解析するため、まず、分子動力学により CNT の熱膨張特性を解析した。得

られた CNT の熱膨張特性および実験で得られたエポキシ樹脂の熱膨張データを用いて、CNT/ポリマーナノコンポジットの熱膨張特性を解析するための連続体力学マルチスケール数値モデルを構築した。さらに、マイクロメカニクス理論に基づくマルチスケールモデルも提案した。このような 2種類のモデルを用いて、CNT/ポリマーナノコンポジット熱膨張特性を詳細に評価し、実験データによる検証も行った。さらに、CNT の特殊な熱膨張特性を利用して、複合材料の残留熱応力を低減させる技術も提案した。

(4) グラフェンの機械特性

本研究では、分子動力学を用いて、グラフェンの機械特性の評価の研究も行った。

(5) ナノコンポジットの圧電特性

本研究では、MWCNT、VGCF およびグラフェンなどのナノフィラーを用いて、圧電ポリマー PVDF に添加することにより、ナノコンポジットの圧電および発電性能を向上させた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

1. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor, **Carbon**, **48** (2010), 680-687. N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu and H. Fukunaga
2. Simulation on sliding between nested walls in a multi-walled carbon nanotube, **Carbon**, **48** (2010), 2934-2940. Y. Li, N. Hu, G. Yamamoto, Z. Wang, T. Hashida, H. Asanuma, C. Dong, M. Arai and H. Fukunaga
3. Pull-out simulations on interfacial properties of carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites, **Computational Materials Science**, **50** (2011), 1854-1860. Y. Li, Y. Liu, X. Peng, C. Yan, S. Liu and N. Hu
4. Investigation on CNT/alumina interface properties using molecular mechanics simulations, **Carbon**, **49** (2011), 3701-3704. S. Liu, N. Hu, G. Yamamoto, Y. Cai, Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, T. Hashida and H. Fukunaga
5. A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity, **Journal of Composite Materials**, **45** (2011), 1315-1323. G. Yin, N. Hu, Y. Karube, Y. Liu, Y. Li, and H. Fukunaga
6. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites, **Sensors**, **11** (2011), 10691-10723. Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu and J. Li
7. Reinforcement effects of MWCNT and VGCF in bulk composites and interlayer of CFRP laminates, **Composites Part-B**, **43** (2012), 3-9. N. Hu, Y. Li, T. Nakamura, T. Katsumata and T. Koshikawa and M. Arai.

8. Effect of defects on fracture strength of graphene sheets, **Computational Materials Science**, 54 (2012), 236-239. M. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu and M. Chen
 9. Prediction of thermal expansion properties of carbon nanotubes using molecular dynamics simulations, **Computational Materials Science**, 54 (2012), 249-254. Alamusi, N. Hu, B. Jia, M. Arai, C. Yan, J. Li, Y. Liu, S. Atobe and H. Fukunaga
 10. Prediction of pull-out force of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and sword-in-sheath mode, **Computational Materials Science**, 60 (2012), 7-12. G. Yamamoto, S. Liu, N. Hu, T. Hashida, Y. Liu, C. Yan, Y. Li and H. Cui
 11. Sandwiched carbon nanotube film as strain sensors, **Composites Part-B**, 43 (2012), 2711-2717. M.K. Njuguna, C. Yan, N. Hu, J.M. Bell, P.K.D.V. Yarlagadda
 12. Multi-scale numerical simulations on piezoresistivity of CNT/polymer nanocomposites, **Nanoscale Research Letters**, 7 (2012), No. 402. B. Hu, N. Hu, Y. Li, K. Akagi, W. Yuan, T. Watanabe and Y. Cai
 13. Experimental Study on Mechanical Properties of Epoxy/MWCNT Nanocomposites -- Effects of Acid Treatment, Pressured Curing, and Liquid Rubber, **ASME Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine**, 3 (2012), 011004-(1-8). Y. Li, N. Hu, T. Kojima, T. Itoi, T. Watanabe, T. Nakamura, N. Takizawa, T. Inoue, H. Cui, S. Atobe and H. Fukunaga
 14. Mixed modes interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened with CNF interlayer, **Acta Mechanica Sinica**, 25 (2012), 321-330. M. Arai, T. Sasaki, S. Hirota, H. Ito, N. Hu and M. Quaresimin
 15. Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)/poly (vinylidene - fluoride) nanocomposites, **Nanoscale**, 4 (2012), 7250-7255. Alamusi, J. Xue, L. Wu, N. Hu, J. Qiu, C. Chang, S. Atobe, H. Fukunaga, T. Watanabe, Y. Liu, H. Ning, J. Li, Y. Li and Y. Zhao
 16. Multi-scale numerical simulation of thermal expansion properties of CNT-reinforced nanocomposites, **Nanoscale Research Letters**, 8 (2012), No. 15. Alamusi, N. Hu, J. Qiu, Y. Li, C. Chang, S. Atobe, H. Fukunaga, Y. Liu, H. Ning, L. Wu, J. Li, W. Yuan, T. Watanabe, C. Yan and Y. Zhang
 17. Ultrasensitive strain sensors made from metal-coated carbon nanofiller/epoxy composites, **Carbon**, 51 (2013), 202-212. N. Hu, T. Itoi, T. Akagi, T. Kojima, J. Xue, C. Yan, S. Atobe, H. Fukunaga, W. Yuan, H. Ning, Surina, Y. Liu and Alamusi
 18. Molecular dynamics investigation on edge-stress and shape transition in graphene nanoribbons, **Computational Materials Science**, 68 (2013), 138-141. M. C. Wang, C. Yan, L. Ma and N. Hu
 19. Performance characterization of VGCF/epoxy nanocomposite sensors under multiple load cycles and in static structural health monitoring, **Smart Materials and Structures**, 22 (2013) No. 045008. B. Hu, N. Hu, W. Yuan, C. Yan, Y. Cai, M. Furukawa and M. Matsushita
 20. Pull-out simulations of a capped CNT in CNT-reinforced nanocomposites, **Journal of Applied Physics** (in press), Y. Li, S. Liu, N. Hu, X. Han, L. Zhou, H. Ning, L. Wu, Alamusi, G. Yamamoto, C. Chang, T. Hashida, S. Atobe and H. Fukunaga
 21. グラフェンナノコンポジットの機械特性に関する最新動向—数値解析および理論モデリング (解説), **日本複合材料学会誌**, 38 (2012), 178-182. 胡寧, 渡辺 知規
 22. 日本機械学会2011年度年鑑:材料力学5.5節「材料力学部門における実験研究の最新動向“ナノ材料”」(解説), **日本機械学会誌**, 115 (2012), 17-18. 胡寧
- [学会発表] (計 16 件)
1. Reinforcement effects of MWCNT and VGCF in bulk composites and interlayer of CFRP laminates, N. Hu, Y. Li, T. Nakamura, T. Katsumata, T. Koshikawa, M. Arai, The 2nd International Conference on Nanomechanics & Nanocomposites (the 2nd ICNN) (招待講演), October 10-13, 2010, Beijing, China
 2. Molecular mechanics investigations on interfacial properties in nano-materials due to van der Waals and electrostatic Coulombic Interactions, N. Hu, Y. Li and S. Liu, International Workshop, Materials Behaviour & Structural Integrity at Micro- and Nano-scale (MSMN 2010) (招待講演), October 25-27, 2010, Brisbane, Australia
 3. Improvement of mechanical properties in composites by using nano-fillers, N. Hu, Y. Li, Masahiro Arai, International Conference on “Composites for 21st Century: Current and Future Trends’ ICC-CFT (招待講演), January 4-7, 2011, Bangalore, India
 4. Numerical Simulations on Piezoresistivity of CNT/Polymer Based Nanocomposites, Alamusi, Y. Liu, N. Hu, International Conference on Computational & Experimental Engineering & Sciences (招待講演), April 18-21, 2011, Nanjing, China
 5. STRAIN SENSORS MADE FROM POLYMER NANOCOMPOSITES WITH TWO KINDS OF MWNTS, N. Hu, Y. Li, Y. Liu, JSME/ASME 2011 International Conference on Materials & Processing (招待講演), June 13-17, 2011, Corvallis, Oregon, USA
 6. Interfacial Property in Nano-materials due to van der Waals and Electrostatic Coulombic

- Interactions, N. Hu, X.H. Peng, Y. Li, S. Liu, Y. Liu, The 3rd International Conference on Heterogeneous Materials Mechanics (招待講演), May 20-26, 2011, Shanghai, China
7. Investigation on interfacial properties of CNT/alumina nanocomposites using pull-out simulation based on molecular mechanics, S. Liu, N. Hu, The 18th International Conference in Composite Materials, August 21-26, 2011, Jeju island, Korea
 8. Nanocomposite strain sensors made from various carbon nanofillers, N. Hu, K. Akagi, Y. Li, Alamusi, IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (招待講演), August 21-26, 2011, Jeju island, Korea
 9. Prediction of thermal expansion of carbon nanotubes using molecular dynamics simulation, Alamusi, N. Hu, The 12th Japan International SAMPE Symposium, November 9-11, 2011, Tokyo, Japan
 10. 分子力学法を用いたCNT/セラミックス複合材料の界面特性に関する研究, 劉 森, 胡 寧, 日本機械学会M&M 2011 材料力学カンファレンス, 2011年7月15-18, 北九州市, 日本
 11. 金属表面処理を施したカーボンナノファイバーからなる高感度ひずみセンサ, 赤木 健太郎, 胡 寧, 勝亦 敏樹, 軽部 嘉文, 日本機械学会 2011年度年次大会, 2011年9月11-14, 東京都, 日本
 12. 分子動力学によるカーボンナノチューブの熱膨張特性に関する研究, アラムズ, 胡 寧, 福永 久雄, 第36 回複合材料シンポジウム, 2011年10月20-21, 仙台市, 日本
 13. 金属表面処理を施したカーボンナノファイバーからなる高感度ひずみセンサ, 赤木 健太郎, 胡 寧, 福永 久雄, 第36 回複合材料シンポジウム, 2011年10月20-21, 仙台市, 日本
 14. Evaluation of Thermal Expansion Properties of CNT/Polymer Nanocomposite, Alamusi, N. Hu, J. Qiu, The 10th China-Japan Joint Symposium on Composite Materials (招待講演), September 8-12, 2012, Chengdu, China
 15. Numerical simulations on piezoresistivity of nanofiller and polymer based nanocomposites, B. Hu, N. Hu, J. Li, Alamusi, Y. Liu, H. Ning, L. Wu, ECCOMAS 2012, 6th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering, September 10-14, 2012, Vienna, Austria
 16. PVDF/CNFナノコンポジットによる圧電型ひずみセンサの創製と性能, 田辺佳祐, 胡

寧, 福永久雄, 跡部哲士, 前場豊, 第37回複合材料シンポジウム, 2012年10月18-19, 名古屋市, 日本

[図書] (計 2 件)

1. Composite Materials and Their Properties, N. Hu, InTech-Open Access Publisher, 2012
2. Composites and Their Applications, N. Hu, InTech-Open Access Publisher, 2012

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 金属表面処理を施したナノファイバーからなる高感度ひずみセンサ

発明者: 胡 寧, 赤木健太郎, 勝亦敏樹, 軽部嘉文

権利者: 千葉大学

種類: “物体” に対する発明

番号: 2010-194396 号

出願年月日: 2010.08.31

国内外の別: 国内

名称: グラフェンを用いた Graphene/PVDF コンポジット圧電/発電フィルムの作製

発明者: 胡 寧, アラ木斯, 吳良科, 外間一竹, 田辺佳祐

権利者: 千葉大学

種類: “物体” に対する発明

番号: 2012-200198 号

出願年月日: 2012.09.12

国内外の別: 国内と海外

[その他]

ホームページ等

<http://www.em.eng.chiba-u.jp/~lab2/hu/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

胡 寧 (HU NING), 千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60250685

(2) 研究分担者

福永 久雄 (FUKUNAGA HISAO), 東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50134664

岡部 朋永 (OKABE TOMONAGA), 東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50344164

渡辺 知規 (WATANABE TOMONORI), 千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50323431