

博士論文

二軸押出機を用いたナノコンポジットの
分散混合に関する研究

Study on Dispersive Mixing for Nanocomposite Materials
with Co-Rotating Twin-Screw Extruder

2017年11月

同志社大学大学院 理工学研究科
機械工学専攻

松本 紘宜

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	2
1.1.1 ポリマーナノコンポジットとその課題	2
1.1.2 PNCにおけるナノ粒子の分散手法	2
1.1.3 溶融混練法における混練理論	4
1.1.4 分散混合におけるせん断流動と伸長流動	5
1.2 本研究の目的	7
1.3 本論文の構成	7
参考文献	9

第2章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズム把握

2.1 緒論	12
2.2 理論	14
2.2.1 せん断流動	14
2.2.2 伸長流動	14
2.2.3 キャピラリーレオメータにおけるせん断流動	15
2.2.4 Cogswellの伸長粘度式	16
2.3 実験	17
2.3.1 実験材料	17
2.3.2 ナノコンポジットの作製方法	18
2.3.3 キャピラリーレオメータ押出実験	18
2.3.4 MWCNTの分散評価	20
2.3.5 Grの破壊状態に関する評価	21
2.4 結果及び考察	21
2.4.1 各ダイにおける圧力損失, ひずみ速度, 応力	21
2.4.2 伸長流動とMWCNTの分散状態の関係	23

2.4.3 伸長流動と Gr 粒子の状態の関係	27
2.5 結言	31
参考文献	32
第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応	
3.1 結言	36
3.2 実験方法	37
3.2.1 実験装置	37
3.2.2 実験材料	39
3.2.3 ナノコンポジットの作製方法	39
3.2.4 基礎押出実験	39
3.2.5 MWCNT の分散評価	41
3.3 有限要素法による流動解析	42
3.3.1 材料データ	42
3.3.2 解析方法	44
3.3.3 解析条件	47
3.4 結果及び考察	48
3.4.1 BD の形状パラメータ・ピストン速度と圧力損失の関係	48
3.4.2 BD 貫通孔部での伸長流動の状態	51
3.4.3 BD の形状パラメータ及びピストン速度と MWCNT 分散状態の関係	54
3.5 結言	58
参考文献	60
第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応	
4.1 結言	62
4.2 異なる形状の BD を導入した二軸混練押出技術による分散効果の検討	63
4.2.1 実験方法	63
4.2.1.1 実験材料	63

4.2.1.2 ナノコンポジットの作製方法	63
4.2.1.3 MWCNT の分散評価	65
4.2.2 二軸押出機中の BD セグメントの FEM 解析	66
4.2.2.1 解析手法	66
4.2.2.2 解析条件	68
4.2.3 結果及び考察	69
4.2.3.1 MWCNT の分散状態	69
4.2.3.2 二軸押出機中の BD における流動状態	72
4.2.4 まとめ	74
4.3 固定式 BD を導入した二軸混練押出技術による分散効果の検討	75
4.3.1 固定式多貫通孔セグメント(XBD)	75
4.3.2 実験方法	75
4.3.2.1 ナノコンポジットの作製方法	75
4.3.2.2 MWCNT の分散評価方法	77
4.3.3 二軸押出機中の XBD セグメントの FEM 解析	78
4.3.4 結果及び考察	78
4.3.4.1 各セグメントのプロセス特性の比較	78
4.3.4.2 各セグメントにおける MWCNT の濃度特定	79
4.3.4.3 各セグメントにおける MWCNT の分散状態の比較	80
4.3.4.4 各セグメントの流動状態の把握(FEM)	84
4.3.5 まとめ	86
4.4 結言	86
参考文献	88

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握

-プロセス条件及びスクリュ構成の影響-

5.1 緒言	90
5.2 COP マトリックスにおける SWCNT と MWCNT の分散状態の比較	92
5.2.1 実験方法	92
5.2.1.1 実験材料	92

5.2.1.2	ナノコンポジットの作製方法	93
5.2.1.3	SMWCNT/MWCNT 分散状態の評価	95
5.2.2	実験結果及び考察	97
5.2.2.1	各スクリュ構成における混練特性	97
5.2.2.2	コンパウンド後の CNT 含有率の同定	97
5.2.2.3	モルフォロジー観察	98
5.2.2.4	溶融粘弾性特性及び電気伝導性	100
5.2.2.5	機械的特性	103
5.2.2.6	各プロセスによる CNT 欠陥量の推定	105
5.2.3	第 2 節における結言	106
5.3 SWCNT/COP ナノコンポジットにおける二軸押出機のオペレーション条件が XBD の混練特性及び分散状態に与える影響		107
5.3.1	実験方法	107
5.3.1.1	実験材料	107
5.3.1.2	ナノコンポジットの作製方法	107
5.3.1.3	ナノコンポジット中の SWCNT の分散評価	108
5.3.2	有限要素法解析 (POLYFLOW) を用いた二軸押出機中の XBD セグメントの解析	109
5.3.2.1	解析手法	109
5.3.2.2	解析条件	111
5.3.3	結果及び考察	112
5.3.3.1	XBD で生じる ΔP とオペレーション条件の関係	112
5.3.3.2	オペレーション条件と XBD の SWCNT 分散効果の関係	116
5.3.4	第 3 節における結言	120
5.4 SWCNT/COP ナノコンポジットにおける XBD セグメント構成の最適化		121
5.4.1	実験方法	121
5.4.1.1	実験材料	121
5.4.1.2	ナノコンポジットの作製方法	121
5.4.1.3	ナノコンポジット中の SWCNT の分散評価	123
5.4.2	有限要素解析	124
5.4.3	結果及び考察	125
5.4.3.1	XBD の配置個数の影響	125

5.4.3.2 XBD の透過面積の影響	128
5.4.3.3 スクリューピッチの影響	132
5.4.4 第 4 節における結言	135
5.5 結言	136
参考文献	138

第 6 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術 -ハイブリッド成形の界面特性の向上化-

6.1 緒言	142
6.2 実験方法	143
6.2.1 実験材料	143
6.2.2 ハイブリッド成形品の作製方法	144
6.2.2.1 MWCNT/PP ペレットの作製方法	144
6.2.2.2 MWCNT/PP フィルムの作製方法	145
6.2.2.3 インサート材の作製方法	146
6.2.2.4 射出成形工程	146
6.2.3 評価方法	147
6.2.3.1 MWCNT の分散評価	147
6.2.3.2 層間せん断強度	148
6.2.3.3 走査型電子顕微鏡(SEM)	148
6.3 結果及び考察	149
6.3.1 二軸混練後のペレットの分散状態	149
6.3.2 MWCNT の分散状態が層間せん断強度に与える影響	150
6.3.3 剥離界面における MWCNT の状態	151
6.4 結言	154
参考文献	156

第7章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術 -ポリマーブレンドへの展開-

7.1 緒言	158
7.2 実験	161
7.2.1 実験材料	161
7.2.2 ナノコンポジットの作製方法	161
7.2.3 PMMA/PC ポリマーブレンドの作製方法	162
7.2.4 モルフォロジー観察	166
7.2.5 透明性評価	166
7.2.6 ガラス転移温度(T_g)測定	167
7.3 結果及び考察	167
7.3.1 粘度比	167
7.3.2 各セグメント構成における混練特性	169
7.3.3 各スクリュ構成・オペレーション条件とPC粒子径の関係	172
7.3.4 PC分散状態と透明度・ガラス転移温度の関係	173
7.4 結言	177
参考文献	179

第8章 本研究の結論と今後の展望

8.1 本研究で得られた結論	182
8.2 今後の展望	184

研究業績

謝辞

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 ポリマーナノコンポジットとその課題

約 1~100 nm のナノ粒子をポリマーマトリックス中にナノスケールで分散させたポリマーナノコンポジット (Polymer Nanocomposite, PNC) は世界各国で約 30 年以上に渡り非常に活発に研究報告が行われている¹⁾。これは繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, FRP) に用いられるサブミクロンオーダーの繊維と比較してナノ粒子は数%程度の添加で機能性の発現が可能であることに由来する。その理由は、ナノ粒子は少量添加でもマトリックスと接する表面積を増大させ、粒子接近によるナノレベルの高次元構造を構築するためである²⁻⁵⁾。1990 年代ではナノクレイ添加ナノコンポジットが大きく注目を浴び、少量添加によるガスバリア性発現や難燃化が可能であることが示された⁶⁻⁸⁾。また 1991 年に飯島により発見されたカーボンナノチューブ (CNT)⁹⁾ は優れた熱伝導性・電気伝導性・機械的強度を有し、電子デバイスへの展開が期待されている¹⁰⁻¹²⁾。さらに近年活発に研究されているグラフェン¹³⁾ は CNT よりも大きな比表面積 (2630 m²/g) を有し、新たな 2 次元カーボンナノ粒子として大きな注目を浴び、今日に至り多くの機能性ナノ粒子が開発されている。このような大きな期待が寄せられているにも関わらず、粒子間距離の接近は Van der Waals 力や静電相互作用等の粒子間相互作用により強い凝集を引き起こすために、ナノ粒子添加の効果を引き出せない¹⁴⁻¹⁶⁾ といった課題が挙げられている。そのため、PNC において『分散技術の確立』は長年に渡る主要な研究課題となっており、PNC の産業展開を大きく阻んでいる。

1.1.2 PNC におけるナノ粒子の分散手法

これまでの数多くの研究により、ナノ粒子の分散手法は多岐に渡り、多くの手法が検討されている^{1,16)}。その方法についてまとめた内容を表 1-1 に示す。その分散方法は湿式法 (Wet process) と乾式法 (Dry process) に大別される。湿式法は水や溶媒中にナノ粒子を分散させる方法で、主に超音波や高圧ホモジナイザーの装置を用いる方法が最も良い分散状態を得ることが出来ることが知られている¹⁾。また、モノマーを粒子間に挿入させ重合させる In-

第 1 章 序論

situ 法(ゾルゲル法)もナノ粒子分散手法として有用性が確認されている¹⁷⁾。しかしながら、このように良い分散状態が得られるにも関わらず、これらの方法はバッチ式であるために、生産効率が悪く、スケールアップの問題や化学的な溶媒の利用によるマトリックス樹脂への悪影響や、コスト増加といった問題点が存在し、実用化を阻んでいる。

一方で、乾式プロセスの代表的な方法として熔融混練法が挙げられ、主に混練機や押出機が用いられる。この方法は固体のポリマーに加熱ヒーターによる伝熱やスクリュの機械的なエネルギーを与えることでポリマーを熔融させ、そこにナノ粒子を添加し機械的に混ぜ合わせる手法である¹⁸⁻¹⁹⁾。現在報告されている混練装置の一覧²⁰⁾を図 1-1 に示す。図に示す様に、多くの混練装置が存在しているが、現在の主流としては噛み合い型同方向回転二軸押出機 (Intermeshing Co-Rotating Twin-Screw Extruder) が主に用いられている。その理由はセルフクリーニング性に優れ、連続的に軸方向に押出す能力を有し、生産性が最も優れるという特性を有している。そのため、PNC の分散技術においても二軸押出機が注目されており、多くの研究報告がなされている²¹⁻²³⁾。しかしながら、樹脂が高粘度であることや、二軸押出機は滞留時間が限られているといった理由により、十分なナノ粒子の分散状態は得られず、湿式法や In-Situ 法で得られるレベルの分散状態は得るのは困難であることもわかっている。そのため、熔融混練法によるナノ粒子の分散状態が湿式法や In-Situ 法と同等以上にするための新たな手法を確立することは非常に重要であると言える。

Table 1-1 Procedures for dispersing nanoparticles into media and polymer matrix

Methods	Example	Features	Dispersion
Solution Mixing (Wet Process)	Ultra Sonication, Bead-mill, Ball-mill, High-pressure Homogenizer	Using solvent, surfactant Batch Process	◎
In-Situ Polymerization	-	Semi-batch Process	◎
Melt Mixing (Dry Process)	Internal Mixer, Kneader	Batch Process	△ (×)
	Twin-Screw Extruder	Continuous Process	

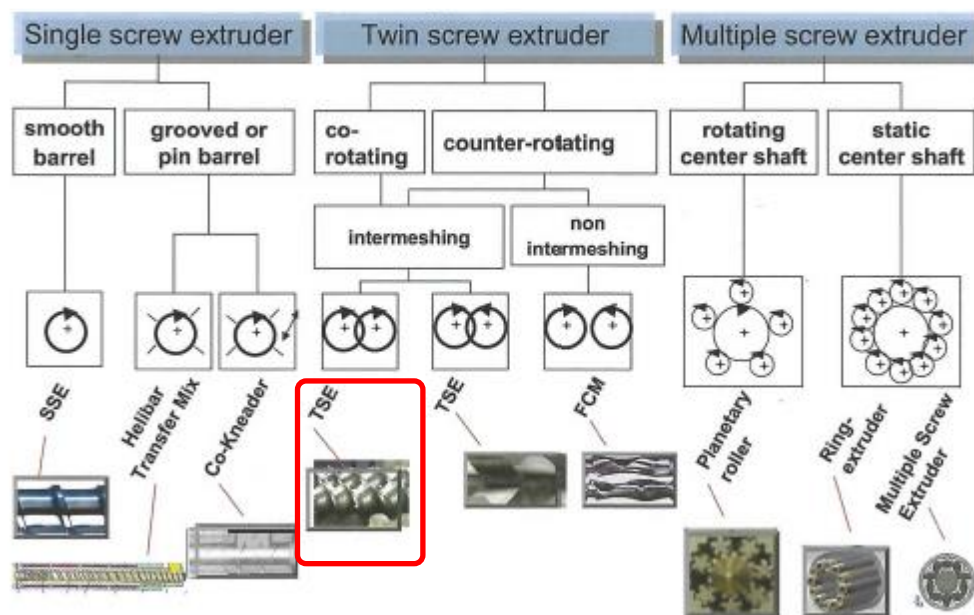


Fig. 1-1 Classification of screw machines/extruders²⁰⁾.

1.1.3 溶融混練法における混練理論

溶融混練法では、長年に渡り分散理論が構築されている。混練方法は分散混合と分配混合に大別される。この混合様式は図 1-2 に示すような図を用いて表され、Palmgren によってゴム中にカーボンブラックが取り込まれていく様子²⁴⁾が述べられている。これは 2 次凝集体が破壊されてマトリックス中に取り込まれ、その分散された粒子はさらにマトリックス中に均一に配置されていく。この前者の粒子の凝集体をばらけさせる混練方法を分散混合と呼び、後者のマトリックス中に均一配置させる方法を分配混合と呼ぶ。PNC における『分散』とはこの分散混合のことを表しており、混練装置を用いて Wan der Waals 力や静電相互作用等の相互作用を打ち切るような力またはエネルギーを機械的に与えることで、凝集体を分散させることが出来ると考えられている。若しくは、化学的に樹脂の極性や溶媒の選択・粒子の化学的な表面処理により、凝集エネルギーを減少させて分散させる方法も存在し、両方のアプローチが必須となる。さらにナノ粒子添加による高次構造を制御するためには、分配混合も必要であると考えられるが、PNC の場合は、分配混合以上にこの分

第 1 章 序論

散混合が非常に重要である。化学処理剤を用いることはコストアップにつながり、マトリックス自体への悪影響を及ぼす原因にもなるため、機械的な分散混合による混練効率を高めることは、プロセスコストの低減や材料コストの低減化にもつながる。そのため、物理的な混練にてナノ粒子の均一分散を目指すことは、ナノコンポジットの市場展開への重要なアプローチであると言える。

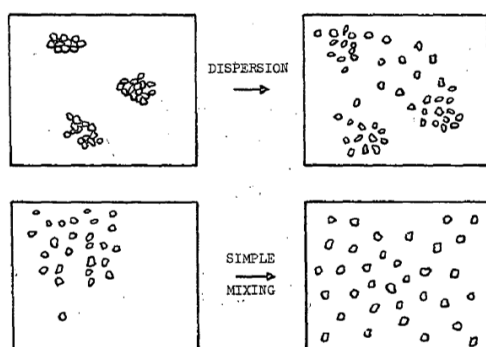


Fig. 1-2 The processing of dispersive mixing and distributive mixing²⁴⁾.

1.1.4 分散混合におけるせん断流動と伸長流動

分散混合の流動場には二種類の流動状態があると考えられており、図 1-3 に示すせん断流動と伸長流動に分けられる。分散混合はこれらの流動によって生じるせん断応力と伸長応力に依存して、粒子が分裂する²⁰⁾。ここで、単純せん断流動場及び単純一軸伸長流動場で生じる粒子にかかる力は式 1-1、式 1-2 で表される²⁵⁾。

$$F_{shear} = 3\pi\eta_s \dot{\gamma} r^2 \quad (1-1)$$

$$F_{Extension} = 6\pi\eta_e \dot{\epsilon} r^2 \quad (1-2)$$

ここで、 η_s はせん断粘度、 η_e は伸長粘度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 $\dot{\epsilon}$ は伸長速度、 r は分散後の粒子半径である。せん断流動は必然的に粒子の回転運動も生まれるため、与えたエネルギーに対するエネルギー損失が大きく、エネルギー的に非効率な混練方法であるとされている。一

第 1 章 序論

方で、ニュートン流体の一軸伸長流動場において、伸長粘度はせん断粘度の 3 倍 (Trouton ratio) をとることが知られているため²⁶⁾、伸長流動場において粒子に作用する力は常に高くなる。これらの理由から、伸長流動場によるナノ粒子の分散効果が期待されており、熔融混練において長年注目され続けている。伸長流動を用いた既往の技術としては、図 1-4 に示す様に、単軸押出²⁷⁾や二軸押出のスクリュセグメント²⁸⁾や押出機のダイ形状に収縮拡大形状を取り入れる例²⁹⁾や、ミキシングデバイスとして伸長流動を複数回発生させる事例³⁰⁾等がすでに報告されているが、ナノ粒子分散技術への適応事例は未だ少ない。

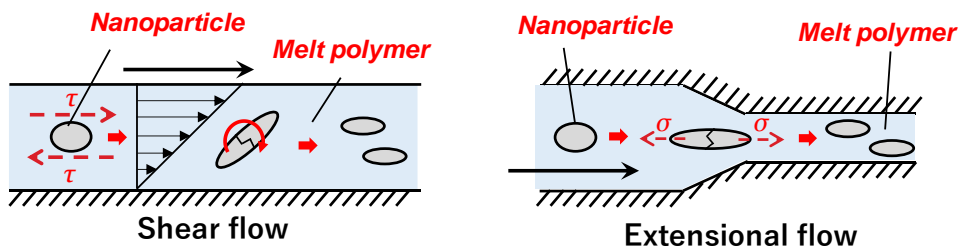


Fig. 1-3 Flow patterns of shear flow and extensional flow.

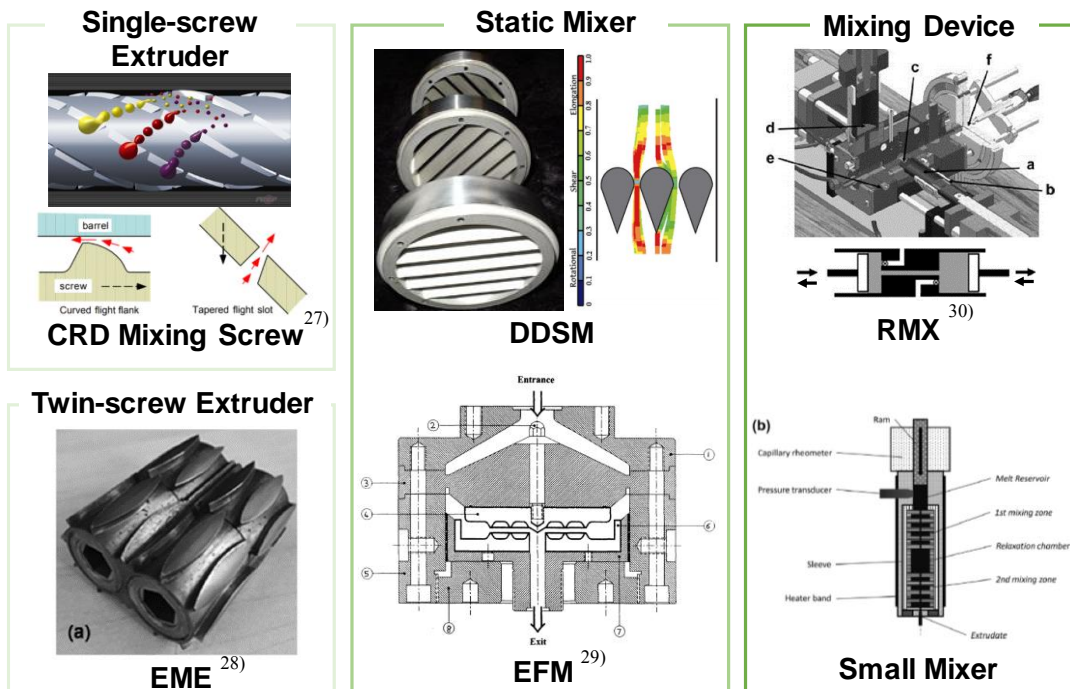


Fig. 1-4 The examples of extensional flow mixer for polymer processing²⁷⁻³⁰⁾.

1.2 本研究の目的

前述の理由から、本研究では高粘性ポリマーをベースとした PNC の分散技術として、溶融混練法の二軸押出技術に着目する。その中でも、分散混合法の一種である一軸伸長流動に着目する。二軸押出機内の流動はせん断流動が支配的となっており、伸長流動場を発生させるには意図的な流動制御が必要となる。制御をする上でも、流動状態が非常に複雑であるため、ナノ粒子を分散させるに至る伸長流動場の制御は困難である。また、伸長流動を用いたナノ粒子の分散技術は、適応事例が少なく体系化されていないため、ナノ粒子の分散に対する伸長流動の有用性も明らかにされていない。そのため、本研究では、効率的なナノ粒子分散技術の確立を最終目的に、伸長流動によるナノ粒子（主に CNT を対象）分散メカニズムを解明する基礎検討から、伸長流動プロセスを応用した二軸押出技術への展開まで図り、そのプロセス特性や混練特性の関係性を明らかにすることを本研究の目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は以下の 8 章により構成される

第 1 章 序論

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場における

ナノ粒子分散メカニズムの把握

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握

ープロセス条件及びスクリュ構成の影響ー

第 6 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術ーハイブリッド成形の界面特性の向上化ー

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術ーポリマーブレンドへの展開ー

第 8 章 本研究の結論と今後の展望

第 1 章 序論

第 1 章では、現在注目されているナノ粒子や PNC の分散技術の現状について記述し、その問題点について述べた。また、溶融混練法の必要性とその理論に触れ、伸長流動の有用性について説明し、本研究の目的と意義について説明した。

第 2 章では、キャピラリーレオメータにおけるオリフィスダイを用いた収縮流れによる伸長流動場に注目した。材料モデルとして多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とポリプロピレン (PP) ナノコンポジットを用い、収縮流れで発生する入口圧力損失 ΔP_0 と MWCNT の分散状態の相関関係を調査した。

第 3 章では、二軸押出機への展開を行うために、2 章の結果を多貫通孔セグメントに展開した。基礎実験用プランジャー式押出装置を製作し、それを用いて流量及び貫通孔の形状 (穴径・個数・長さ) が MWCNT の分散状態に与える影響を調査した。

第 4 章では、3 章で用いた多貫通孔セグメントを二軸押出機に取り入れ、MWCNT に対する分散効果を検討した。ここでは新たに改良した固定式多貫通孔セグメントを提案し、その混練特性についても調査を行った。

第 5 章では、二軸押出機における固定式多貫通孔セグメントの混練特性の解明について検討を行った。また、ここでは分散がより困難な単層カーボンナノチューブ (SWCNT) とシクロオレフィンポリマー (COP) の系を材料モデルとして扱った。二軸押出機のオペレーション条件 (回転数・処理量・バレル温度) を変化させ、セグメント部で生じる圧力損失と SWCNT の分散状態について調査を行った。

第 6 章では、これまでの伸長流動を応用した二軸押出技術を用いて分散状態を改善した MWCNT/PP フィルムを作製し、ハイブリッド成形技術における連続繊維強化 FRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics) と短繊維射出樹脂の界面特性を向上させる検討を行った。

第 7 章では、伸長流動分散技術を応用し、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のポリマーブレンドの光学・熱特性発現について検討を行った。

第 8 章は、本研究の総括として各章で得られた結論をまとめる。

参考文献

- (1) K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. E. Sanz, J. M. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bölz, G. Pérez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castelló, and M. Schmid, Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields, *Nanomaterials (Basel)*, Vol.7(4) (2017), pp.74(1-47).
- (2) M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier Science, Oxford, UK, (2007).*
- (3) International Organization for Standardization (ISO). Nanotechnologies—Vocabulary. In Part 2: *Nano-Objects*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, (2015).
- (4) 永田 員也, 高分子系ナノコンポジット材料の開発と応用, 粉碎, Vol.56, (2013). pp.48-51.
- (5) 岡本 正巳, 高分子ナノテクノロジーハンドブック-最新ポリマーABC 技術を中心として-, 株式会社エヌ・ティー・エス出版, (2014), pp.185-201.
- (6) J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton and S.H. Phillips, Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, Vol.12 (7) (2000), pp.1866-1873.
- (7) J. Zhu, A.B. Morgan, F.J. Lamelas, and C.A. Wilkie, Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, Vol.13 (10) (2001), pp.3774-3780.
- (8) R.K. Bharadwaj, Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, Vol.34 (26) (2001), pp.9189-9192.
- (9) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* Vol.354 (1991), pp.56-58.
- (10) Y. Saito, Carbon Nanotube Field Emitter, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3 (1-1), pp. 39-50(12).
- (11) S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell and H. Dai, Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science*, Vol.283(5401) (1999), pp. 512-514.
- (12) Y. Nakayama, scanning probe microscopy installed with nanotube probes and nanotube tweezers, *Ultramicroscopy*, Vol. 91 (1-4) (2002), pp.49-56.
- (13) B.K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firosov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, (2004) pp.666-669.
- (14) R. Atif and F. Inam, Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers, *Beilstein J Nanotechnol.*, Vol.7 (2016), pp.1174-1196.
- (15) J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon*, Vol.44(9) (2006), pp.1624-1652.
- (16) P.C. Ma, Naveed A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon

- nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.41 (10) (2010), pp.1345-1367.
- (17)M. Lahelin, M. Annala, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Seppälä, In Situ Polymerized Nanocomposites: Polystyrene/ CNT and Poly (methyl methacrylate)/CNT composites, *Composites Science and Technology*, Vol.71(6) (2011), pp.900-907
- (18)D. Braun, *Kunststofftechnik für Einsteiger*, Hanser, Munich, Germany, 2003.
- (19)W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure*, Hanser, Munich, Germany, 2007.
- (20)K. Kohlgruber, *Co-Rotating Twin Screw Extruder: Fundamentals, Technology, and Applications*, Carl Hanser Publishers, Munich, (2007), pp. 1.
- (21)T. Domenech, E. Peuvrel-Disdier and B. Vergnes, Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene – Organoclay Nanocomposites, *International Polymer Processing*, Vol. 27 (5) (2012), pp.517-526.
- (22)W. Lertwimolnun, and B. Vergnes, Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.46 (2006), pp.314-323.
- (23)W. Lertwimolnun, and B. Vergnes, Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.47 (2007), pp.2100-2109.
- (24)H. Palmgren, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol.48, No.3, (1975), pp.462-494.
- (25)Z. Tadmor, Forces in Dispersive Mixing, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, Vol.15, No.4, (1976), pp.346-348
- (26)F.T. Trouton, The Vapor Pressure in Equilibrium with Substances Holding Varying Amounts of Moisture, *Proc. Roy. Soc.*, Vol.77, No.517, (1906), pp.292-314.
- (27)C. Rauwendaal, T. Osswald, P. Gramann and B. Davis, New Dispersive Mixers for Single Screw Extruders, *SPE/ANTEC 1998 Proceedings* (1998), pp.277-283.
- (28)S.O. Carson, J.A. Covas and J.M. Maia, A New Extensional Mixing Element for Improved Dispersive Mixing in Twin-Screw Extrusion, Part 1: Design and Computational Validation, *Adv. Polym. Technol.*, Vol.36 (2017), pp.455-465.
- (29)M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A.Utracki, M. Sepehr, J. Li and Y. Simard, Extensional flow mixer for polymer nanocomposites, *Polym Eng Sci*, Vol.46 (2006), pp.1040-1050.
- (30)R.I. Gómez, R. Muller, M. Bouquey, J. Rondin, C.A. Serra, F. Hassouna, Y.E. Mouedden, V. Toniazzo and D. Ruch, Processing of nanocomposites PLA/graphite using a novel elongational mixing device. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.55 (2015), pp.214-222.

第 2 章

キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場
におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

2.1 緒言

これまでの背景を受けて、伸長流動によるナノ粒子の分散効果を明らかにすることをこの章を目的とする。伸長流動の分散効果を把握するためには、せん断流動を極力排除して単純な伸長流動場での検討を行う必要があると考えた。プロセスによって伸長速度は大きく異なるが、熔融混練押出におけるせん断速度範囲が $10\sim 10,000\text{ s}^{-1}$ に対して¹⁾、伸長速度はせん断速度に比べて 1 桁オーダー小さいとされている²⁾。これまでに考案されている伸長粘度測定方法³⁾を図 2-1 に示す。伸長速度と粘度によって測定方法が異なり、その中でも高粘性ポリマーで伸長速度が $0.1\sim 1000\text{ s}^{-1}$ と広範囲にとれるのは図 2-1 中の縮流流れ (Entrance flow) のみである。この方法はキャピラリーレオメータを用いた非常に単純な方法であり、幅広い粘度範囲にて測定が可能である。また、コンピューターによる数値解析も適応可能であるため、理論的に工業的なプロセスへの展開を行いやすい。一方で、流体の粘弾性特性によって渦流れを引き起こすため、流動状態が非常に複雑であるという欠点も存在する。

そこで、本章ではこのキャピラリーレオメータを用いた収縮流れを用いることとした。ポリマー中のナノ粒子を細管部に通すことで一軸伸長流動が発生するため、通過後の材料を調べることで粒子の分散状態が確認できる。このような方法にて伸長流動を発生させ、分散状態を検討した報告例はいくつか挙げられるが⁴⁻¹⁰⁾、単純な伸長流動場の影響について議論した例はないと考えられる。後述する理論にて、細管長さを極力短くしたオリフィス形状を用いれば細管入口部の流動の影響のみを考慮することが可能であるため、単純伸長流動場での分散効果の議論が可能となる。また、伸長流動の状態は、流量や粘度、細管部の穴径 (収縮比) に依存し、それに伴って粒子の分散状態も変化すると考えられる。また、流動の強さによって粒子が破壊されることも想定されるため、この影響についても議論を行う。

実験における材料系として、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 添加ポリプロピレン (PP) ナノコンポジットを用いることとした。非極性樹脂の PP は一般に炭素からなる MWCNT との相性は悪く、熔融混練法における分散は困難であると考えられる¹¹⁾。このよ

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

うな系で溶融押出による MWCNT の分散制御を試みることは、極性樹脂での分散制御も容易になるため、この系の材料を選定した。さらに、粒子の破壊状態の検討については、その影響を把握しやすい様に、サブミクロンレベルの粒径が大きな扁平形状を有するグラファイト添加 PP コンポジットの系での検討を行った。これらの材料系にて伸長流動による分散効果と粒子の破壊状態に与える影響について検討した内容について記述する。

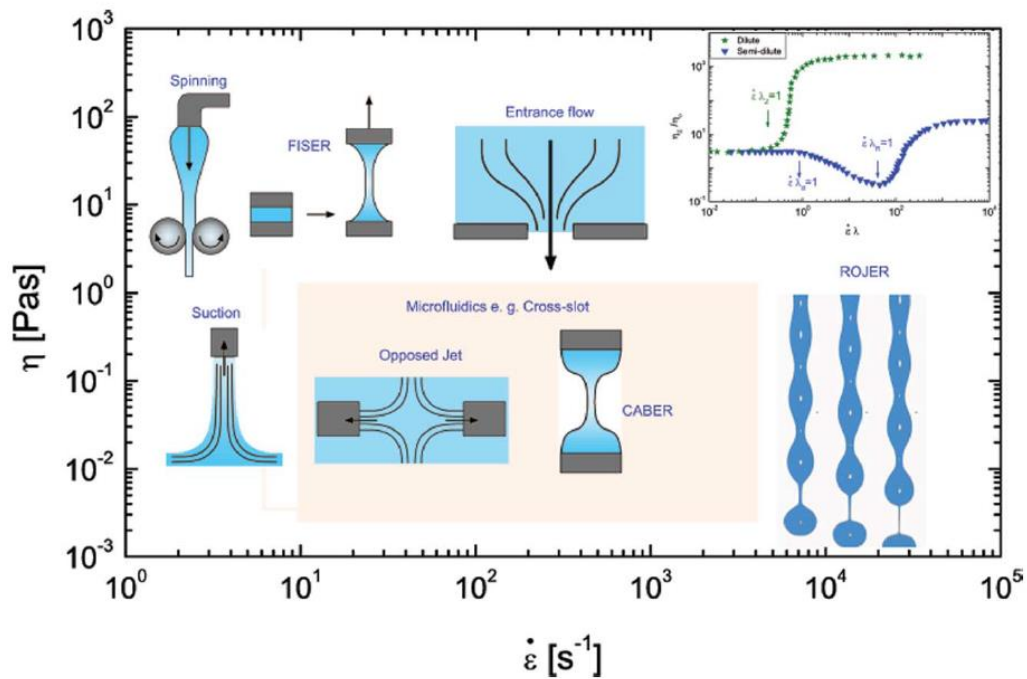


Fig. 2-1 Overview of extensional rheometry for polymer solutions which classified by the range of extensional viscosity and stretch rate. ³⁾

2.2 理論

2.2.1 せん断流動

単純なせん断変形は図 2-2 に示すような変形を示す。単純せん断変形下において変形速度テンソル \mathbf{D} 及び、余剰応力テンソル \mathbf{T} は式 2-1, 式 2-2 で表され,

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-1)$$

$$\mathbf{T} = 2\eta_s(\dot{\gamma}, T)\mathbf{D} \quad (2-2)$$

ここで、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度を、 η_s はせん断速度・温度に依存する非ニュートン流体におけるせん断粘度を示す。せん断粘度は式 2-3 で求められる。

$$\eta_s = \frac{T_{yx}}{\dot{\gamma}} \quad (2-3)$$

2.2.2 伸長流動

伸長流動には一軸伸長流動, 平面伸長流動, 二軸伸長流動が存在する。前述した収縮流れは一軸伸長流動となり, 図 2-2 に示すような変形を示す。ここで, 一軸伸長流動場における変形速度テンソル \mathbf{D} 及び, 余剰応力テンソル \mathbf{T} は式 2-4, 式 2-5 で表され¹²⁻¹³⁾,

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -0.5\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -0.5\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

$$\mathbf{T} = 2\eta_e(\dot{\epsilon}, T)\mathbf{D} \quad (2-5)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ は伸長速度を、 η_e は伸長速度・温度に依存する伸長粘度を示す。伸長粘度は式 2-6 で求められる。

$$\eta_e = \frac{T_{xx} - T_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (2-6)$$

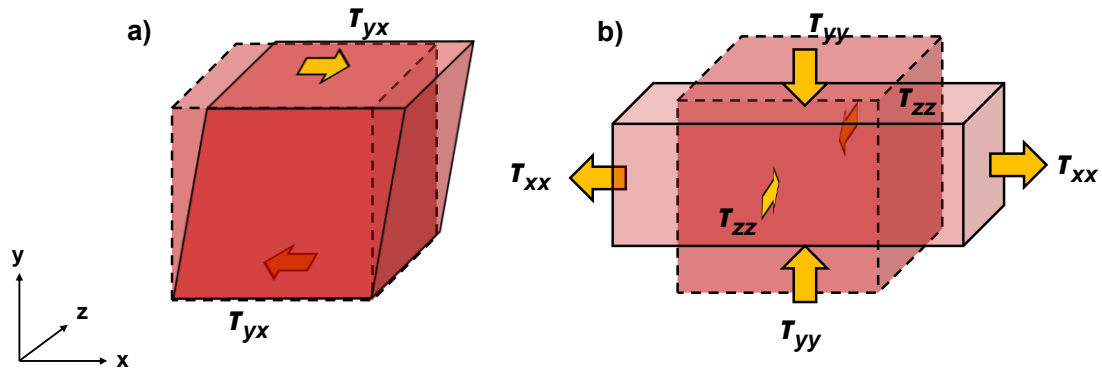


Fig. 2-2 Schematic view of a) shear deformation and b) uniaxial extensional deformation.

2.2.3 キャピラリーレオメータにおけるせん断流動

キャピラリーレオメータの流動状態と流れ方向における圧力分布を図 2-3 に示す。キャピラリー内で生じる圧力損失は図中に示す様に、入口部の圧力損失 ΔP_0 、キャピラリーダイ内で生じる圧力損失 ΔP_s 、出口部での圧力損失 ΔP_{out} に分けられる。キャピラリーレオメータでのせん断特性は、圧力損失 ΔP_s を用いて式 2-7 に示す Hagen-Poiseuille の式よりせん断応力が算出できる。ダイ内の ΔP_s は直接算出することが不可能であるため、図 2-4(b) に示すオリフィスダイを用いた入口圧力損失 ΔP_0 を測定して Bagley プロットを適応することで、計算的に求めることが可能である。また、非ニュートン流体において、Weissenberg-Rabinowitsch 補正を適応したせん断速度は式 2-8 で表され、真のせん断粘度は式 2-9 で示される。

$$\tau_{correct} = \frac{\Delta P_s d}{4L} \quad (2-7)$$

$$\dot{\gamma}_{correct} = \frac{4Q}{\pi d^3/8} \frac{3n+1}{4n} \quad (2-8)$$

$$\eta_s = \frac{\tau_{correct}}{\dot{\gamma}_{correct}} \quad (2-9)$$

ここで、 d はキャピラリーダイの直径、 L はキャピラリーダイの長さ、 Q は体積流量、 n は

Power law 指数を示す。

2.2.4 Cogswell の伸長粘度式¹⁴⁾

前述したようにキャピラリーレオメータにおいて細管入口部の収縮率が大きくなるため、伸長流動が支配的となる。図 2-3 に示した入口圧力損失 ΔP_0 は伸長流動によって生じるものであり、この入口圧力損失を用いて伸長粘度を算出する方法は Cogswell¹⁴⁾、Binding¹⁵⁾及び Gibson¹⁶⁾によって理論付けされている。入口圧力損失は図 2-4(b)に示すオリフィスダイを用いて直接的に測定する方法と、長さの異なる複数のキャピラリーダイを用いて Bagley プロットから求める方法がある。Cogswell は伸長粘度を求めるために、以下の仮定を導入した。

- ・ 非圧縮性流体である。
- ・ 渦流れと収縮流れとの境界は滑りがない。
- ・ 上流部と下流部は発達流れであり、収縮流れは一軸方向への流れで、軸対称である。
- ・ せん断粘度は比ニュートン流体(Power Law)を仮定するが、伸長粘度は一定である。
- ・ 法線効果及び慣性は無視する。
- ・ 入口部は角度がついていない。

上記の仮定をもとに算出される伸長粘度、平均伸長応力、伸長速度は以下の式 2-10、式 2-11、式 2-12 で示される。

$$\eta_e = \frac{9}{32} \frac{(n+1)^2}{\eta_s} \frac{\Delta P_0^2}{\dot{\gamma}_{correct}^2} \quad (2-10)$$

$$\langle \sigma_E \rangle_{AVR} = \frac{3}{8} (n+1) \Delta P_0 \quad (2-11)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\langle \sigma_E \rangle_{AVR}}{\eta_e} \quad (2-12)$$

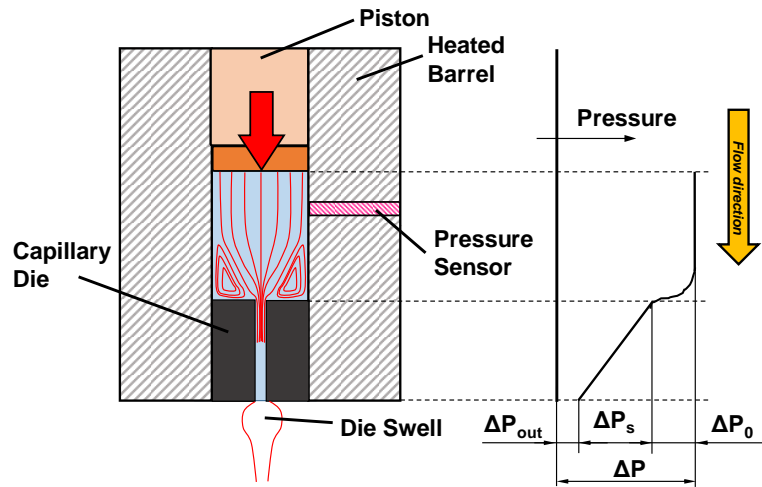


Fig. 2-3 Flow behavior at capillary rheometer and pressure distribution along flow direction.

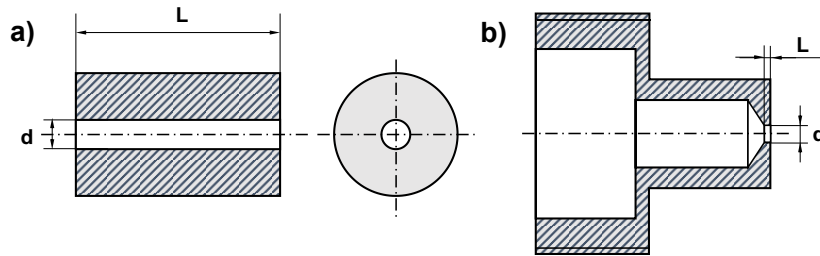


Fig. 2-4 Schematic viewing of a) capillary die and b) orifice die.

2.3 実験

2.3.1 実験材料

ナノコンポジットのマトリックスとして PP (PRIME POLYMER 社製, J108M) を用いた。ホモポリマーであり、密度は 0.91 g/cm^3 , MFR は $45\text{g}/10\text{min}$ (230°C , 2.16 kg) である¹⁷⁾。ナノフィラーとして多層カーボンナノチューブ MWCNT (NANOCYL SA 社製, NC7000TM) を用いた。BET 比表面積は $250\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均長さ (l) は $1.5 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は 9.5 nm , 炭素純度 90% (Fe 不純物 $<1\%$) である¹⁸⁾。また、グラファイトは、鱗片状黒鉛 Gr (伊藤黒鉛工業株式会社性, XD150) を用いた。平均粒径は $150 \mu\text{m}$, 炭素純度は 98% である¹⁹⁾。

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

2.3.2 ナノコンポジットの作製方法

ナノコンポジットの作製には同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGAlab) を用いた。二軸押出機のスクリュ外径 (D) は 18 mm, 長さは 40D, 10 個のバレルで構成され, ヒーター制御は 7 箇所で行うことが可能なラボスケールの押出機である。PP と粉末状の MWCNT 若しくは Gr を濃度が 1.0 wt% となるように室温にてドライブレンドを行い, そのプリミックスしたものを二軸押出機のメインホッパーから供給を行う方法を用いた。スクリュ構成は図 2-5 に示す様に, 搬送スクリュのフルフライト (FF) が主体となっており, 上流側に可塑化を目的とした 3 条のニーディングセグメント (KD) を配置している。また, 混練条件は, バレル温度が 200 °C となるようにし, 回転数 150 min⁻¹, 処理量 4.5 kg/h を用いた。これは, キャピラリー押出実験での分散効果を把握するために混練作用を極力与えないスクリュ構成及び, オペレーション条件としている。混練された材料はストランド状で押し出され, ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーを用いてストランドカットを行い, 濃度 1.0 wt% のマスターバッチ (MB) を得た。

2.3.3 キャピラリーレオメータ押出実験

押出実験にはツインボアタイプのキャピラリーレオメータ (Malvern Instruments Ltd, Rosand RH2200) を用いた。図 2-4 に示したキャピラリーダイとオリフィスダイをそれぞれ取付け, 所定の温度になったリザーバー部 (直径 15 mm) に作製した MB を投入した上で, 所定のピストン速度にて押出実験を行った。また, 押出中の圧力の計測もそれぞれのダイについて行った。押出した後の材料は分散評価のために直接回収した。取付けたキャピラリーダイとオリフィスダイの形状は表 2-1 に示す通りであり, 合計 9 種類の形状を用いた。また, 押出条件は樹脂温度を 200 °C とし, MWCNT/PP においてはピストン速度の条件は表 2-2 に示す条件とし, Gr/PP においてはピストン速度の条件は表 2-3 に示す条件にて, 幅広い流量範囲にて実験を行えるようにした。

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

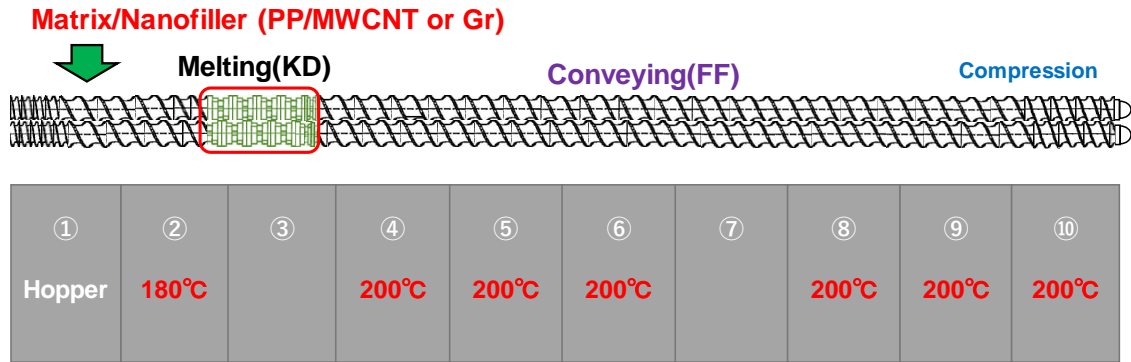


Fig. 2-5 Schematic viewing of screw configuration and barrel temperature for fabrication of PP/MWCNT or PP/Gr MB granules with 1.0 wt% concentration.

Table 2-1 Profiles of capillary die and orifice die.

	Capillary Die			Orifice Die		
	Geometry Name	$d \times L$ [mm]	L/d	Geometry Name	$d \times L$ [mm]	L/d
1	CD D1	1.0×16	16	OD D1	1.0×0.25	0.250
2	CD D2	2.0×16	8.0	OD D2	2.0×0.25	0.125
3	CD D3	3.0×16	5.3	OD D3	3.0×0.25	0.083

Table 2-2 Process conditions of piston speed (flow rate) for MWCNT/PP nanocomposite.

Condition	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9
Piston speed [mm/min]	2	4	8	17	42	85	127	340	509
Q (volume) [mm ³ /s]	6	12	25	50	125	250	374	1001	1499
Q (mass) [kg/h]	0.02	0.04	0.08	0.16	0.41	0.81	1.21	3.24	4.86

Table 2-3 Process conditions of piston speed (flow rate) for Gr/PP nanocomposite.

Condition	Q1'	Q2'	Q3'
Piston speed [mm/min]	20	100	500
Q (volume) [mm ³ /min]	59	295	1473
Q (mass) [kg/h]	0.19	0.95	4.77

2.3.4 MWCNT の分散評価

直接的な分散評価にはモルフォロジー観察を行った。巨視的に CNT の凝集・分散状態を観察することが可能な光学顕微鏡観察と、TEM にてナノスケールの分散状態を観察する方法の 2 つの手法を用いた。光学顕微鏡による観察では、マイクロトーム（日本マイクロトーム研究所株式会社製, RMD-5 型）を用いて押出後回収した材料を薄さ $2\ \mu\text{m}$ の薄片に切り出し、光学顕微鏡により光を透過させて倍率 230 倍にて観察を行った。各条件でランダムに 9 枚選出し、画像処理システム SigmaScan Pro（Systat Software Inc.社製）を用いて得られた画像を 2 値化処理し、観察画像中の $1\ \mu\text{m}^2$ 以上の個々の CNT 凝集塊面積を求め、その平均凝集塊面積を算出した。また、TEM 顕微鏡観察では、ダイヤモンドナイフを取付けたマイクロトームを用いて約 100 nm の薄片を切出し、透過型電子顕微鏡（JEOL 日本電子株式会社製, JEM-2100）を用いて加速電圧 200 kV にて観察を行った。

光学顕微鏡及び TEM 観察では局所的にしか観察できないため、溶融粘弾性測定によるペレット中の CNT の構造把握を行うことで分散状態を議論することとした。溶融粘弾性の測定には、回転レオメーター（Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II）を用いて周波数依存（oscillation）測定を行った。測定には成形した板材の一部を使用し、直径 25 mm・コーン角 5.4° のコーンプレートを用いて、温度 200°C 、周波数範囲 0.018~100 rad/s、線形粘弾性範囲にあたる 1%のひずみ量を印加して測定を行った。

また、押出後の材料の電気伝導性を調査するために、ヒートプレスを用いて厚さ 2mm に再加工し、縦 80 mm 横 50 mm の板を得た。この板の体積抵抗率を調査するために JIS K 6911 に従い高抵抗抵抗率計（三菱ケミカルアナリテック社製, ハイレスタ UP）を用いて体積抵抗率を測定した。1 枚の板材で 5 点測定を行い、その対数平均（相乗平均）を求めた。

2.3.5 Gr の破壊状態に関する評価

Gr をキャピラリーダイとオリフィスダイに通過させた後の破壊状態を調査するために、押出した後の材料を電気炉（デンケン・ハイデンタル株式会社製，KDF 300-Plus）を用いて、温度 500 °C にて 1 時間燃焼し、Gr 粒子を回収した。回収した後の Gr をレーザーマイクロスコープ（KEYENCE CORPORATION 製，VK-X210）を用いて観察を行った。また、観察画像を用いて測定可能な 10 μm 以上の粒径が約 100 個の Gr 粒子の最大長（長径）を計測した。

また、グラファイトは炭素原子でできた平面のシートが積み重なった構造となっており、炭素原子 1 個分の約 0.335 nm の厚みを有するグラフェンシートから成り立っている²⁰⁾。グラファイトからグラフェンを剥離させる研究も現在活発に行われており²¹⁾、原理的には化学的な作用と物理的な方法にて剥離が可能である。そこで、Gr をダイ内に通過させたことで、数 100nm 程度の複数枚重なったグラフェンナノプレートレット（GNP）がグラファイトから剥離している可能性を考え、透過型電子顕微鏡（JEOL 日本電子株式会社製，JEM-2100）を用いて加速電圧 200 kV にて TEM 観察を行った。

さらに、Gr の粒子径が PP/Gr コンポジットの粘弾性特性に寄与すると仮定し、溶融粘弾性測定によりその構造特性調査を行った。回転レオメーター（Malvern Instruments Ltd 製，Bolin Gemini II）を用いて周波数依存（oscillation）測定を行った。測定には成形した板材の一部を使用し、直径 25 mm・コーン角 5.4°のコーンプレートを用いて、温度 200 °C、周波数範囲 0.018~100 rad/s、線形粘弾性範囲にあたる 1%のひずみ量を印加して測定を行った。

2.4 結果及び考察

2.4.1 各ダイにおける圧力損失，ひずみ速度，応力

押出実験にて得られた各材料における圧力損失のデータを図 2-6（MWCNT/PP）及び図 2-7（Gr/PP）にまとめた。材料によらず、流量が大きくダイの穴径が小さい程圧力損失は大きくなる傾向が得られた。また、オリフィスダイの圧力損失はキャピラリーダイと比較して非常

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

に小さいこともこの結果からもわかる。さらにこれらの結果をもとに、式 2-7~2-12 に示した式よりひずみ速度及び応力に換算した結果は表 2-4 及び表 2-5 の通りとなる。ひずみ速度及び応力の傾向は、圧力損失と同様の傾向を示し、穴径が小さく流量が大きい程高くなる傾向を示した。また、伸長速度は前述通りせん断速度に比べて 1 桁オーダーが小さい値となっている。また、ひずみ速度の傾向とは逆に、伸長応力はせん断応力に比べて 3~5 倍程度大きくなっている。これは、伸長粘度がせん断粘度よりも高いためである。MWCNT/PP の系では、オリフィスダイにおける伸長速度は $0.2\sim 1160\text{ s}^{-1}$ と広範囲となっており、熔融混練における伸長速度域となっている。分散評価を行う上で、圧力損失と応力は基本的に線形関係にあるため、以後圧力損失を用いて考察を行う。

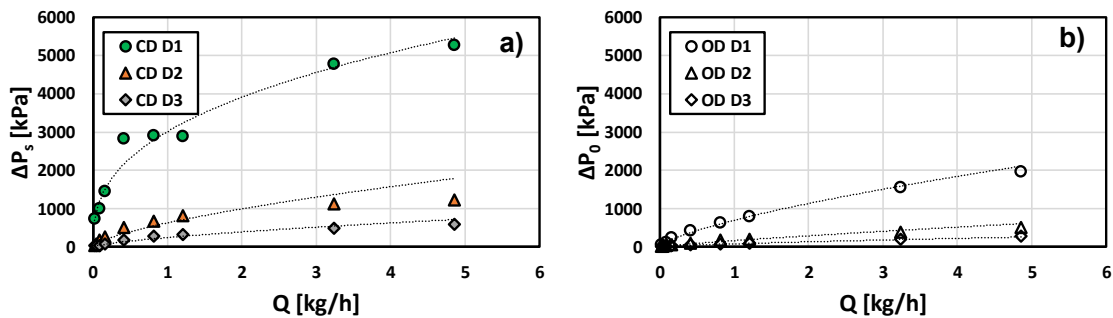


Fig. 2-6 Pressure drop data for 1.0 wt% MWCNT filled PP nanocomposite;
a) ΔP_s vs. Q and b) ΔP_0 vs. Q .

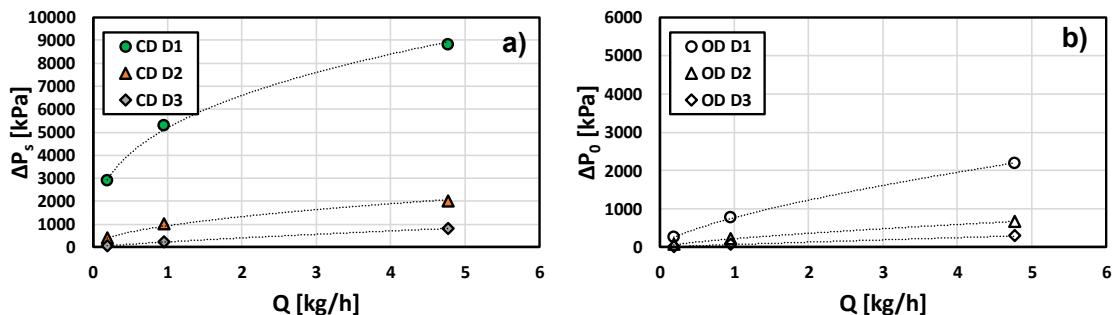


Fig. 2-7 Pressure drop data for 1.0 wt% Gr filled PP composite;
a) ΔP_s vs. Q and b) ΔP_0 vs. Q .

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

Table 2-4 Strain rate ($\dot{\gamma}$:shear rate, $\dot{\epsilon}$:stretch rate) and stress (τ :shear stress, σ :extensional stress) data for MWCNT/PP at different of hole diameter and flow rate.

	CD D1		OD D1		CD D2		OD D2		CD D3		OD D3	
	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ
	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]
Q1	64	12	14	28	8.0	0.9	1.4	2.7	2.4	1.2	0.2	5.8
Q2	N/A	N/A	N/A	N/A	16	2.6	1.8	11	4.7	1.1	0.5	4.9
Q3	251	17	36	60	31	6.3	6.3	16	9.3	2.1	1.1	8.5
Q4	511	26	55	121	64	9.4	10	29	19	4.1	2.8	14
Q5	1273	51	153	210	159	18	25	59	47	9.1	7.3	29
Q6	2549	55	241	293	319	26	44	92	94	15	15	46
Q7	3812	57	312	349	476	31	72	103	141	17	21	56
Q8	10200	99	820	613	1275	46	161	183	378	28	50	107
Q9	15271	113	1161	741	1909	54	214	240	566	36	66	152

Table 2-5. Strain rate and stress data for Gr/PP at different of hole diameter and flow rate.

	CD D1		OD D1		CD D2		OD D2		CD D3		OD D3	
	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ	$\dot{\gamma}$	τ	$\dot{\epsilon}$	σ
	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]	[s ⁻¹]	[kPa]
Q1'	600	45	123	140	75	12	11	44	22	3	3	11
Q2'	3000	82	575	364	375	31	56	127	111	11	16	41
Q3'	15000	137	5794	865	1875	62	267	330	556	38	81	167

2.4.2 伸長流動とMWCNTの分散状態の関係

これまでの理論展開のもとで、オリフィスダイはキャピラリーダイのように壁面でせん断作用を受けないため、伸長作用が支配的な状態でのMWCNTの分散状態を議論することが出来る。そこで、オリフィスダイで得られた入口圧力損失 ΔP_0 と押出後のMWCNT/PPの光学顕微鏡から得られたMWCNTの平均凝集塊の関係を図2-8に示す。この結果より、伸長流動による入口圧力損失の増加に伴ってMWCNTの平均凝集体面積は減少傾向を示した。併せて図中に示している光学顕微鏡画像を見ても、2.0MPa付近ではMWCNT(黒色)の凝

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

集塊は細かくなっていることが確認された。平均凝集塊面積の傾向を詳しく見ると、 ΔP_0 が 10 kPa 程度まではあまり変化せずそれ以降は大きく減少している。CNT の凝集はファンデルワールス力で凝集しているためその凝集力を超える力が作用すれば分散すると仮定すると、10 kPa 程度の ΔP_0 (伸長応力約 8.5 kPa, 伸長速度約 1 s^{-1}) では分散する領域には至らないと考えられる。また、 ΔP_0 が 300 kPa 程度 (伸長応力約 150 kPa, 伸長速度約 65 s^{-1}) を超えると凝集塊面積はあまり変化せずなだらかに下がっている。つまり、 ΔP_0 が 10 ~ 300 kPa の範囲にて分散が促進する条件が存在すると考えられる。分散する条件に分布が存在する理由については、MWCNT の凝集している状態が一様ではないためであると考えられる。つまり、 ΔP_0 が 10 kPa 以上で分散は促進し始めるが、均一に分散させるにはおおよそ 300 kPa 以上の ΔP_0 が必要であると推察される。さらに、MB 中の MWCNT の状態と最大の入口圧力損失を与えた条件における MWCNT の状態を TEM で観察した結果を図 2-9 に示す。この結果からも、同様に高い入口圧力損失を与えたものは分散した MWCNT が確認され、伸長流動によって MWCNT は分散することがモルフォロジー観察より確認された。

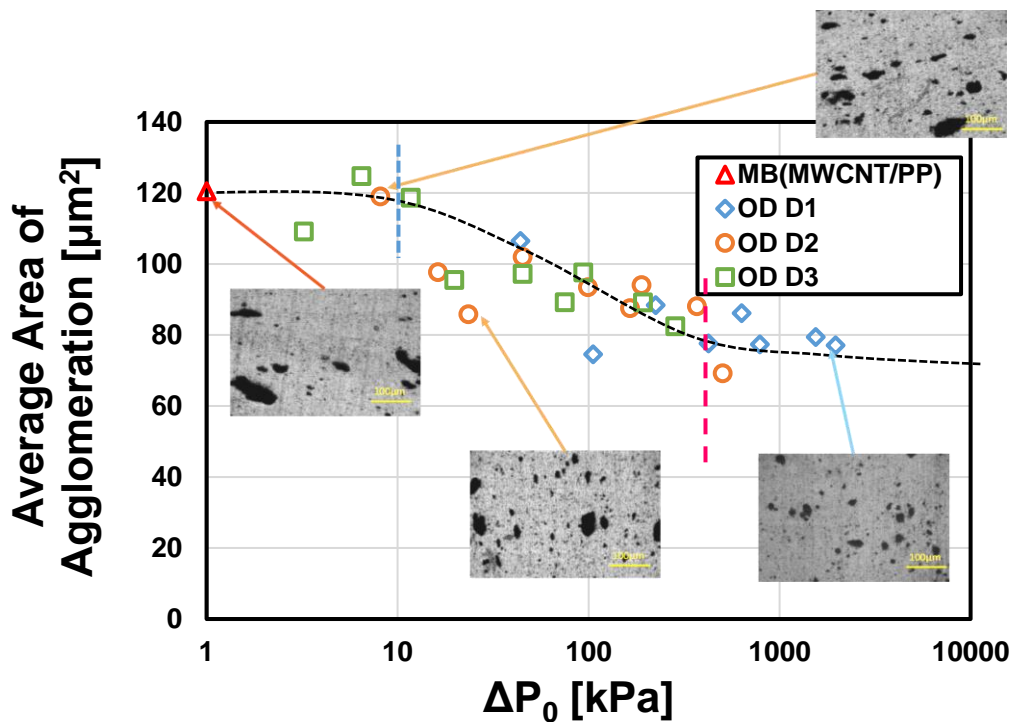


Fig. 2-8 Correlation between ΔP_0 and averaged MWCNT agglomeration area.

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

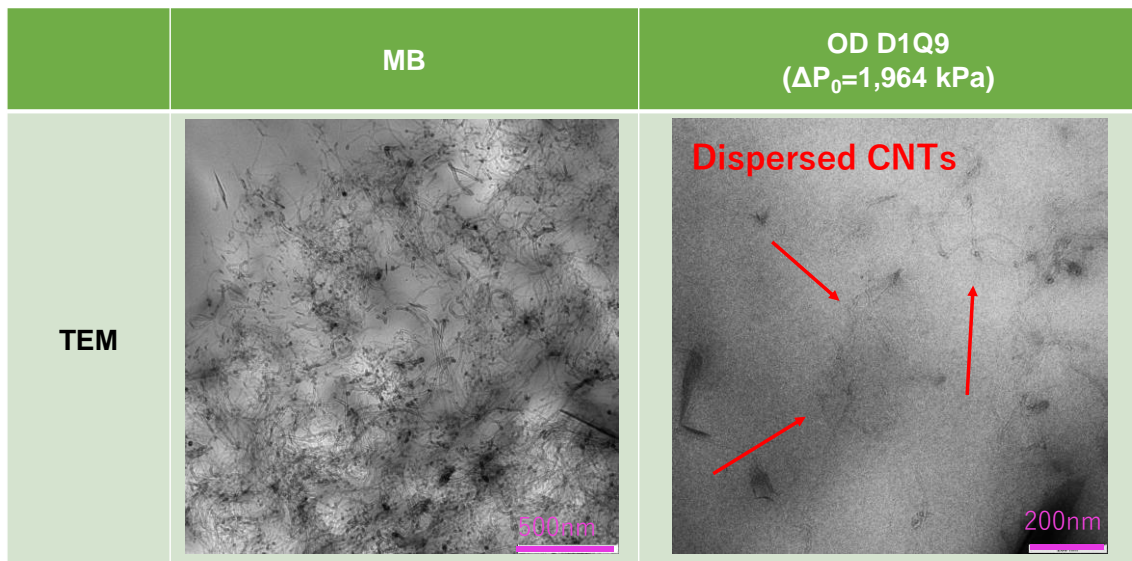


Fig. 2-9 TEM micrograph of MWCNT dispersion state by not applying extensional flow (MB) and by applying high extensional stress.

さらに、局所的なモルフォロジー観察の結果をマクロな観点から分散の状態について考察を行うために、溶融粘弾性と体積抵抗率の結果を用いて分散評価を行う。図 2-10 に溶融粘弾性特性の結果を示す。MB と比較して、オリフィスダイにて最大の流量を与えたものの溶融粘弾性特性においては、損失弾性率 G'' について大きな変化は見られないが、特に低周波数 (0.018 rad/s) の貯蔵弾性率 G' にて大きな差が見られた。この原因については、MWCNT がマトリックス中に分散することで、MWCNT 同士が 3 次元ネットワーク構造を構築するためであると考えられている²²⁻²³⁾。この結果からも伸長作用を与えることで明らかに分散状態が改善されていることがわかる。さらに、周波数が 0.018 rad/s での G' を ΔP_0 で整理した結果を図 2-11 に示す。また、併せて体積抵抗率の結果も図 2-11 に示す。これらの結果から、どちらも ΔP_0 が 10 kPa を超えると平坦部が表れ、100~200 kPa 付近で G' の向上と体積抵抗率の急激な変化が見られた。これは光学顕微鏡による CNT 凝集体観察から得られたように、モルフォロジーの変化の閾値と同じ値を示している。10~200 kPa の間で貯蔵弾性率と体積抵抗率の変化は見られないが、マクロな MWCNT の凝集体が微細化されていることが光学顕微鏡から観察されていた。そのため、この区間ではナノレベルでの分散は促進してい

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

ないと推察される。さらに、200 kPa 付近を超えると、光学顕微鏡観察画像では大きな変化が見られないにも関わらず、 G' と体積抵抗率は大きく改善されている。つまり、この領域では導電を発現させるレベルでの分散が促進していると考えられる。この結果から導電性を発現するためには、最小でも 200 kPa 程度の入口圧力損失が必要であることが示唆された。

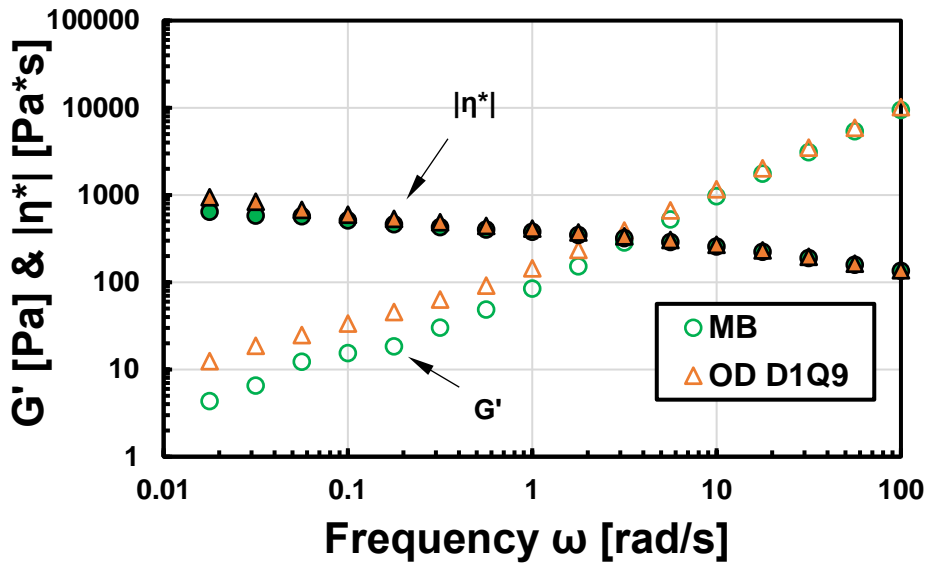


Fig. 2-10 The viscoelastic properties (elastic modulus G' and complex viscosity $|\eta^*|$) under oscillation mode for condition of MB and highest pressure drop.

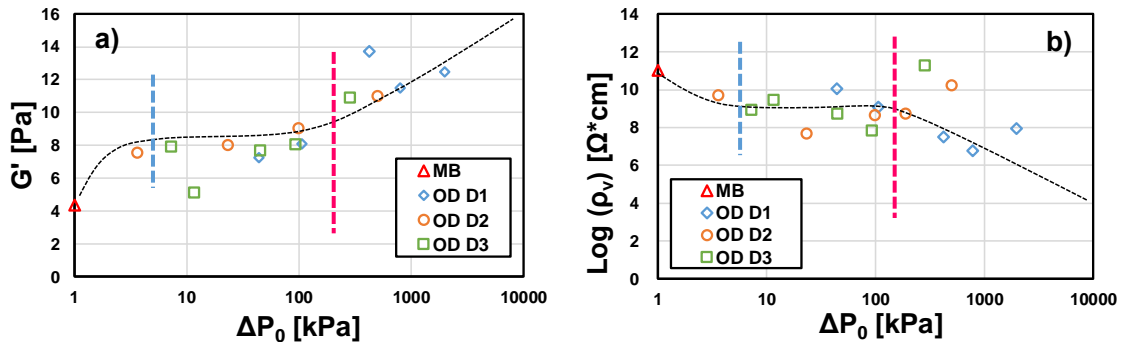


Fig. 2-11 Correlation between entrance pressure drop and material properties at $\omega=0.018$ rad/s;
a) ΔP_0 vs. G' and b) ΔP_0 vs. volume resistivity

2.4.3 伸長流動と Gr 粒子の状態の関係

ここでは、オリフィスダイ(OD)では伸長作用が、キャピラリーダイ(CD)では伸長作用+せん断作用が働いていることを利用して、各ダイで押出た後の Gr の粒径について調査した。初めに、穴径が 1 mm の OD と CD にて最大流量で処理した後の Gr の顕微鏡写真を図 2-12 に示す。図中に観察されるように、OD では 100 μm 以上の粒径が大きな Gr が残存しており、CD では最大でも 20~30 μm レベルの粒径が残存していることが確認された。この条件下において計測した長径の粒度分布を図 2-13 に示す。この結果からも明らかな様に、CD 処理の頻度ピークは OD 処理に比べて粒径が小さい方にあり、累積分布も同様の傾向を示している。MB と比較すると、OD の伸長流動を作用させた場合であっても破壊が進んでいるが、CD のせん断も付与された場合に比べて破壊はかなり少ないことが判明した。

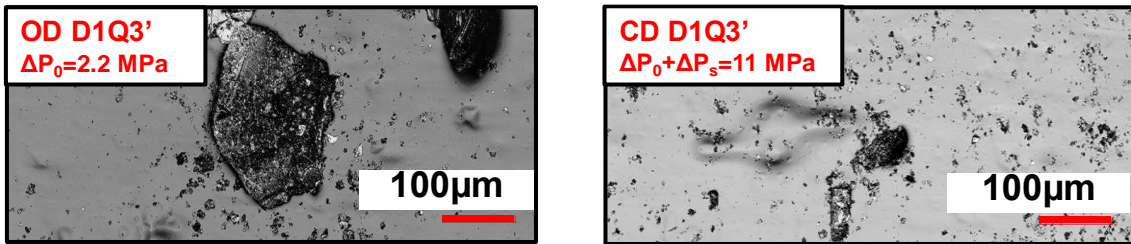


Fig. 2-12 Comparison of particle size between process of OD and CD under highest pressure drop.

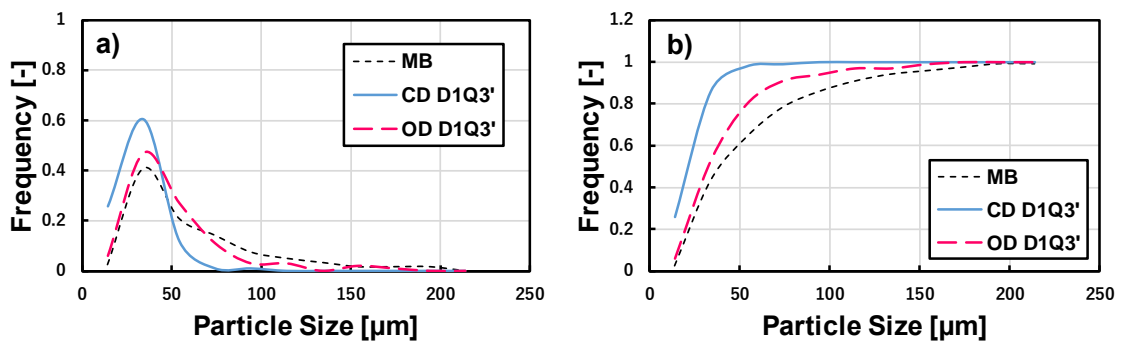


Fig. 2-13 Comparison of Gr particle size distribution between MB, process of OD, and CD under highest pressure drop; a) particle size distribution and b) cumulative frequency of particle size.

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

さらに、横軸に各圧力損失を取り、Gr の平均粒径を算出した結果を図 2-14 に示す。また、図中に計算により得られた Gr のアスペクト比（粒子の長径と厚みの比：AR）を図中に記す。尚、購入時の Gr のアスペクト比は 13.68 であった。つまり、MB 作成時に Gr は大きく破壊されていることがわかる。しかしながら、低圧処理での OD では粒径の大きな Gr が残存しているにも関わらず、CD と OD でのアスペクト比にあまり違いが見られなかった。これは、CD 処理では Gr が剥離しており、OD 処理ではあまり剥離をしていないことを示していると考えられる。しかしながら、高圧処理下で確認すると、圧力損失の増加に伴って OD 処理ではアスペクト比が増加していることが判明した。この点についてさらに考察するために、ナノスケールでの Gr の状態を確認した。TEM の観察像を図 2-15 に示す。PP マトリックス中にいくつかのグラフェンナノプレートレット（GNP）が確認された。CD 処理では表面積が小さな薄い GNP が確認され、一方で OD 処理では表面積が大きな厚みのある GNP が確認された。つまり、OD による伸長流動による処理では破壊を抑制しながら剥離が可能であるが剥離効果は小さく、CD による伸長+せん断流動による処理では剥離も進むが粒子の破壊が支配的となり、結果的にアスペクト比が減少したと考えられる。

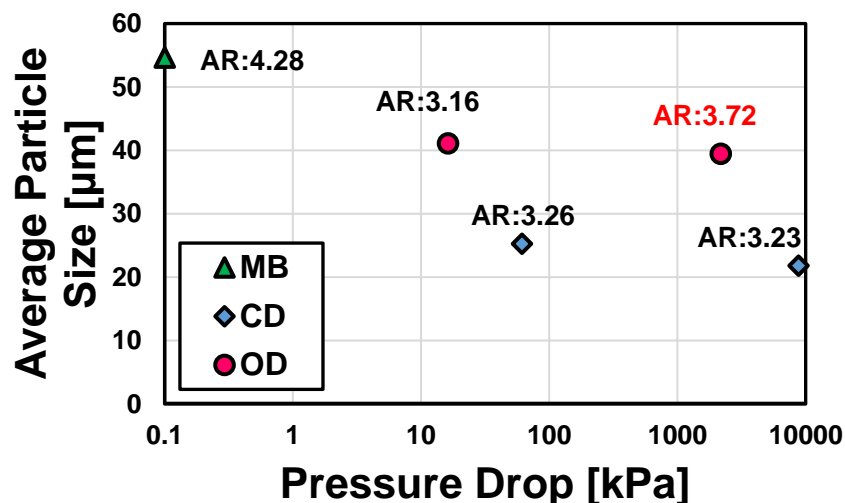


Fig. 2-14 Correlation between average particle size and pressure drop.
(Aspect ratio results are shown in the graph.)

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

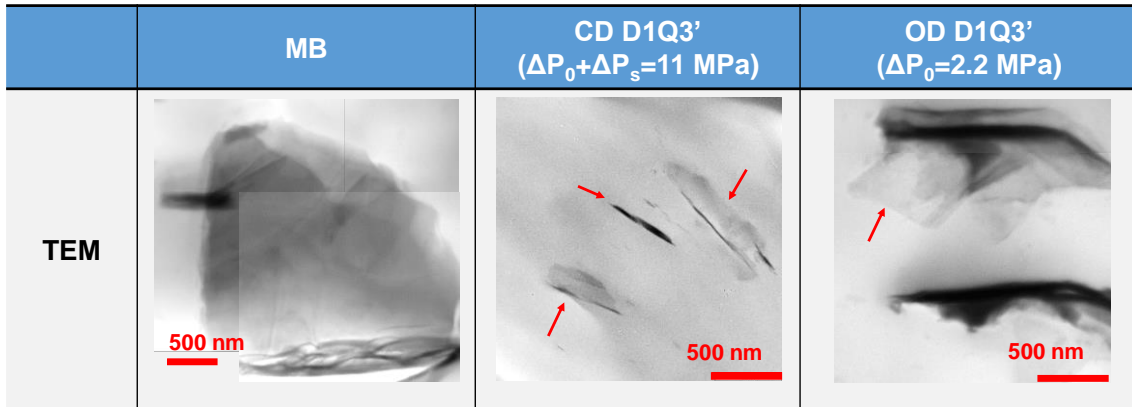


Fig. 2-15 TEM micrograph of MB, process CD and OD under highest pressure drop condition.

次に、これらの材料の溶融粘弾性特性について考察を行う。各圧力損失に対する CD 及び OD 処理における G' をプロットした結果を図 2-16 に示す。OD 処理では約 500 kPa の入口圧力損失までは G' が上昇し、それ以降は緩やかに下降する現象を示し、CD 処理では約 1000 kPa の圧力損失までは G' は上昇するものの、それ以降は大きく減少する傾向が得られた。 G' は粒子とポリマーとの分子鎖との絡み合い構造に依存する²²⁻²³⁾ことから、 G' の減少は Gr 粒子の破壊に起因していると推察される。また、CD 処理では G' の減少が著しいことから、モルフォロジー観察でも判明したように粒子が著しく破壊されていることが原因であると考えれば理解しやすい。CD では伸長とせん断の両方の作用を受けているため、せん断作用と伸長作用を分離するために、式 2-13 及び式 2-14 を用いて補正を行った。

$$\Delta G'_{shear} = G'_{CD} - G'_{OD} \quad (2-13)$$

$$\Delta G'_{Extension} = G'_{OD} - G'_{MB} \quad (2-14)$$

ここで、 G'_{CD} はキャピラリーダイ処理で得られた貯蔵弾性率、 G'_{OD} はオリフィスダイ処理で得られた貯蔵弾性率、 G'_{MB} は MB の貯蔵弾性率を示す。この計算方法にて再度プロットし、応力で整理結果を図 2-17 に示す。この結果より、せん断流動ではせん断応力が増加するとともに $\Delta G'$ は減少する傾向が得られた。一方で伸長流動では伸長応力が増加するととも

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

に $\Delta G'$ が増加する真逆の傾向が得られた。この結果はせん断を作用させればさせるほど Gr の破壊を引き起こし、伸長流動は粒子を破壊せずに剥離が可能であることを示している。よってこれらのデータにより、伸長流動は粒子の破壊を抑制しながら剥離する効果があり、グラフェンやナノクレイでも破壊を抑制して剥離分散が可能であることが期待される。

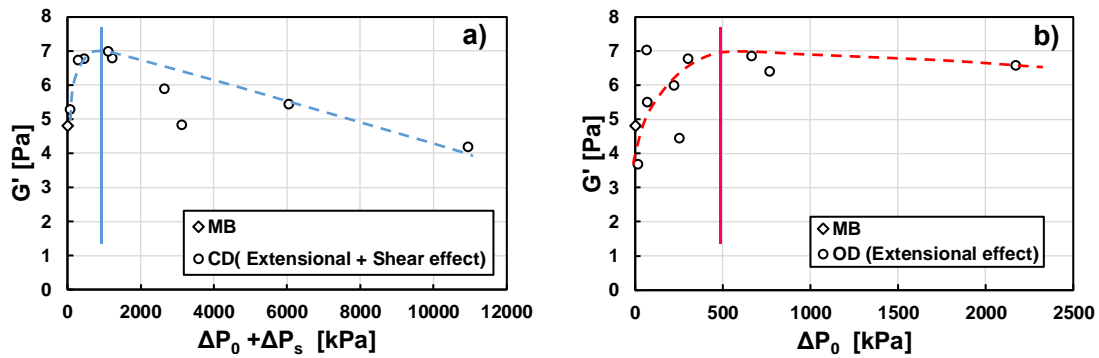


Fig. 2-16 G' data against pressure drop at $\omega=0.018$ rad/s;

a) process of CD (extensional and shear effect) and b) process of OD (extensional effect).

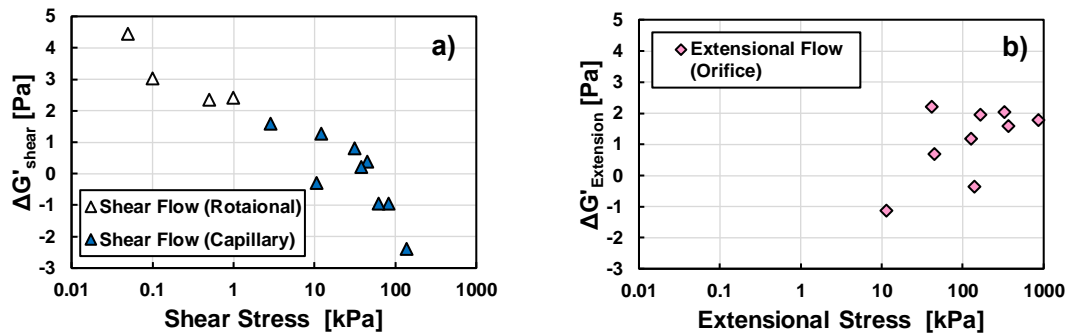


Fig. 2-17 G' data against stress magnitude at $\omega=0.018$ rad/s;

a) effect of shear flow mixing and b) effect of extensional flow mixing.

2.5 結言

2 章では収縮流れを用いた伸長流動場に着目し、MWCNT または Gr を 1.0 wt% 添加した PP ナノコンポジットを材料モデルとして用い、伸長流動が MWCNT の分散状態に与える影響及び、その流動が Gr 粒子の破壊に与える影響を調査した。特に本章では極力純粋な伸長流れを作りだせるようにオリフィスダイを用いて押出実験を行い、その分散状態や粒子の破壊状態にして実験調査を行った。その結果を次にまとめる。

- 1) 収縮流れによる伸長流動は PP 中の MWCNT を分散させる能力がある。
- 2) 収縮部の伸長流動による入口圧力損失が増加するに伴って、伸長速度及び伸長応力は増加し、MWCNT の分散も改善される。また、MWCNT/PP の系において、最低限分散（導電性発現）に必要な臨界入口圧力損失は約 200 kPa であり、これは Cogswell の式から算出した伸長応力が約 120 kPa・伸長速度が約 50 s⁻¹ に相当することが判明した。
- 3) 収縮流動による伸長流動は PP 中の Gr の破壊を極力抑制しながら層間剥離が可能であり、アスペクト比の大きな Gr が得られる。
- 4) 伸長作用とせん断作用が両方働くキャピラリーダイでは、細管内部のせん断作用によって Gr の粒径は大きく減少することが確認された。

これまでの検討により、伸長流動によって MWCNT が分散することが確認された。また、分散に必要な臨界入口圧力損失も示すことができた。この臨界圧力値、または臨界伸長応力が示されたことで、シミュレーション等の解析によって飛躍的に MWCNT の分散コントロールが容易になると推測される。これらの基礎データは二軸押出技術に展開する上で非常に重要なデータになると考えられる。

参考文献

- (1) K. Kohlgruber, Co-Rotating Twin Screw Extruder: Fundamentals, Technology, and Applications, *Carl Hanser Publishers*, Munich, (2007), pp. 39.
- (2) J. Vlachopoulos and D. Strutt, Polymer rheology and extrusion., Mc Master University, Hamilton, Canada (1994), pp.1-25.
- (3) V. Sharma, S.J. Haward, J. Serdy, B. Keshavarz, A. Soderlund, P. Threlfall-Holmes and G.H. McKinley, The Rheology of Aqueous Solutions of Ethyl Hydroxy-ethyl Cellulose (EHEC) and Its Hydrophobically Modified Analogue (hmEHEC): Extensional Flow Response in Capillary Break-up, Jetting (ROJER) and in a Cross-slot Extensional Rheometer, *Soft Matter*, Vol.11(2015), pp.3251-3270.
- (4) J. Li, M.T. Ton-That, W. Leelapornpisit, and L.A. Utracki, Melt compounding of polypropylene-based clay nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.47 (2007), pp. 1447–1458.
- (5) L.A. Utracki, Fiber from polymeric nanocomposites, *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, Vol.31 (2006), pp.15-28.
- (6) M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepehr, J. Li and Y. Simard, Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.46 (2006), pp.1040-1050.
- (7) N.T. Dintcheva and F.P.L. Mantia, The Role of Elongational Flow in Morphology Modification of Polyethylene/OMMt Nanocomposite System, *InTech Publisher*, (2011), pp.429-440.
- (8) R.I. Gómez, R. Muller, M. Bouquey, J. Rondin, C.A. Serra, F. Hassouna, Y.E. Mouedden, V. Toniazzo and D. Ruch, Processing of nanocomposites PLA/graphite using a novel elongational mixing device. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.55 (2015), pp.214-222.
- (9) R.M. Novais, J.A. Covas and M.C. Paiva, the effect of flow type and chemical functionalization on the dispersion of carbon nanofiber agglomerates in polypropylene, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.43 (6) (2012), pp.833-841.
- (10) C. Vilaverde, R.M. Santos, M.C. Paiva and J.A. Covas, Dispersion and re-agglomeration of graphite nanoplates in polypropylene melts under controlled flow conditions, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.78 (2015), pp.143-151.
- (11) K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin and P. Krawczak, Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.2 (10) (2008), pp.735-745.
- (12) 富山秀樹, 二次元および三次元ダイスウェル解析と粘弾性構成方程式の妥当性評価に関する研究, 九州工業大学, 2001, 博士論文.
- (13) J. Musil, Development of Improved Entrance Pressure Drop Technique for Extensional Viscosity Determination, Tomas Bata University, (2008), Master Thesis.

第 2 章 キャピラリーレオメータを用いた伸長流動場におけるナノ粒子分散メカニズムの把握

- (14)F.N. Cogswell, converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polym. Eng. Sci.*, Vol.12 (1972), pp.64-73.
- (15)D.M. Binding, an approximate analysis for contraction and converging flows, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol.27 (1988), pp.173-189.
- (16)A.G. Gibson, die entry flows of reinforced polymers, *Composites*, Vol.20 (1989), pp.57-64.
- (17)NN. Technical Data sheet: PRIM POLYMER PP, Prime Polymer Co., Ltd., Tokyo, Japan, (2015).
- (18)NN. Technical Data sheet: NANOCYL NC7000TM series (thin Multi-Wall carbon nanotubes), Nanocyl S.A., Sambrev, (2016).
- (19)NN. Technical Data: Flake Graphite XD150, Ito Graphite Co., Ltd., Mie, Japan, (2014).
- (20)H. Kim, A.A. Abdala, and C.W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, Vol.43 (2010), pp.6515-6530.
- (21)K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, J.Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, Vol.306 (2004), pp.666-669.
- (22)D.S. Bangarusampanth, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, J.K.W. Sandler, D. Garray, and M.S.P. Shaffer, Rheological and electrical percolation in melt-processed poly (ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites, *Chemical Physics Letters*, Vol.482 (2009) , pp.105-109.
- (23)P. Potschke, M.A. Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, Vol.45 (2004), pp.8863-8870.

第 3 章

ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた
多貫通孔セグメントへの適応

3.1 緒言

前章ではキャピラリーレオメータを用いて、細管で作用する伸長流動の強さとポリプロピレン (PP) 中の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の分散状態を紐づけた。本章では最終的に 2 章の結論を二軸押出技術に展開することを念頭に置いている。実用的な技術にするために、細管を多数有するセグメント形状にして、生産性の確保及び、材料がその細管に分かれて流動する分配混合能力と、伸長作用による分散混合能力を付与させることを考えた。そこで、図 3-1 に示す、Coperion Werner & Pfleiderer 社から提案されている Blister Disc セグメント (BD) の形状¹⁾を参考に、多貫通孔セグメントにて生じる伸長流動がフィルターの分散にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることをこの章の目的とする。

二軸押出機中の流動は非常に複雑であるため、前述した多貫通孔セグメントを二軸押出機内に取り入れて混練しても伸長流動の効果を直接的に把握することは非常に困難であると考えられる。そのため、前章に引き続きプランジャー式の押出方法を用いて多貫通孔部で生じる伸長流動の大きさ (圧力損失 ΔP) とフィルターの分散状態の関係を再度把握することとした。圧力損失 ΔP は押出速度や温度といったオペレーション条件と、貫通孔の個数や貫通孔の径、その長さといったセグメントの形状因子に影響を受けると考えられる。そのため、基礎的にその影響とフィルターの分散の関係を把握することは、複雑な二軸押出プロセスにおいて、分散状態を予想する上で大きな手助けとなる。また、その妥当性を評価する上で、複雑な現象を単純化して考察が出来るシミュレーションによる検討は必要不可欠である。よって、双方による手法にて総合的にフィルターの分散状態を把握することとした。

具体的に本章ではシミュレーションを用いながら、BD の貫通孔の直径・個数・長さ及び、プランジャーのピストン速度を変更し、各パラメータが BD 部での圧力損失 ΔP と PP 中の MWCNT の分散に与える影響を調査した。その内容について記述する。

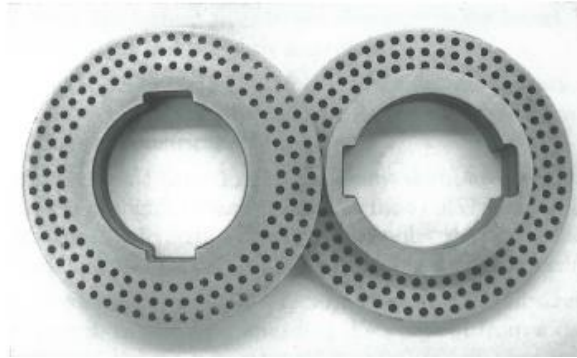


Fig. 3-1 Screw geometry of blister disc (BD) developed by Coperion Werner & Pfleiderer¹⁾.

3.2 実験方法

3.2.1 実験装置

キャピラリーレオメータの装置構造を参考に、図 3-2 に示す BD 用プランジャー式押出装置を独自に製作した。本装置の構成は上から順に押込み部のプランジャー、6 本のカートリッジヒーターと温度制御用の 2 本の熱電対を取付けたバレル部、押出後の材料を板状に成形可能な成形品金型部からなっている。また、スプライン加工が入った二軸押出機用のセグメントが直接取り付けられるように工夫しており、バレルを二つ割りにしているため、様々な形状を有する BD を取替えて実験が可能である。なお、プランジャーが入るリザーバー部は後述の二軸押出機のスクリュ外径の 18 mm にあわせてあり、BD とバレルとの隙間はほぼ無い様に設計してある。さらにバレル部には BD の前後の圧力が測定出来るように、2 本の圧力センサー（Dynisco 社製、NP462）を取り付けており、データロガーにより随時圧力測定を行えるようにしてある。この押出装置を定格荷重 60 kN のサーボプレス（TAIYO 社製、PQCS2-60kN-FC）に取付けた。本サーボプレスは速度制御が可能であり、一定の速度で押し出すことが可能なキャピラリーレオメータと同様の実験が実施できる。押し出した後の材料は分散状態を確認するための試料として厚み 4 mm、80 mm 四方の板に成形されるようになっている。

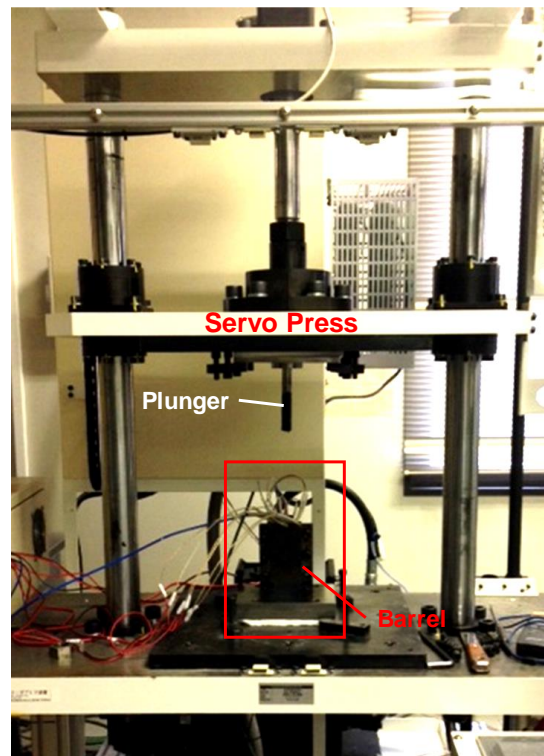
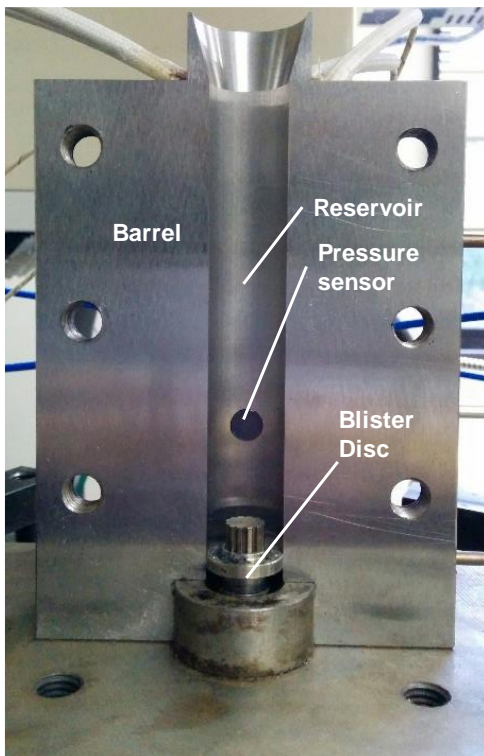
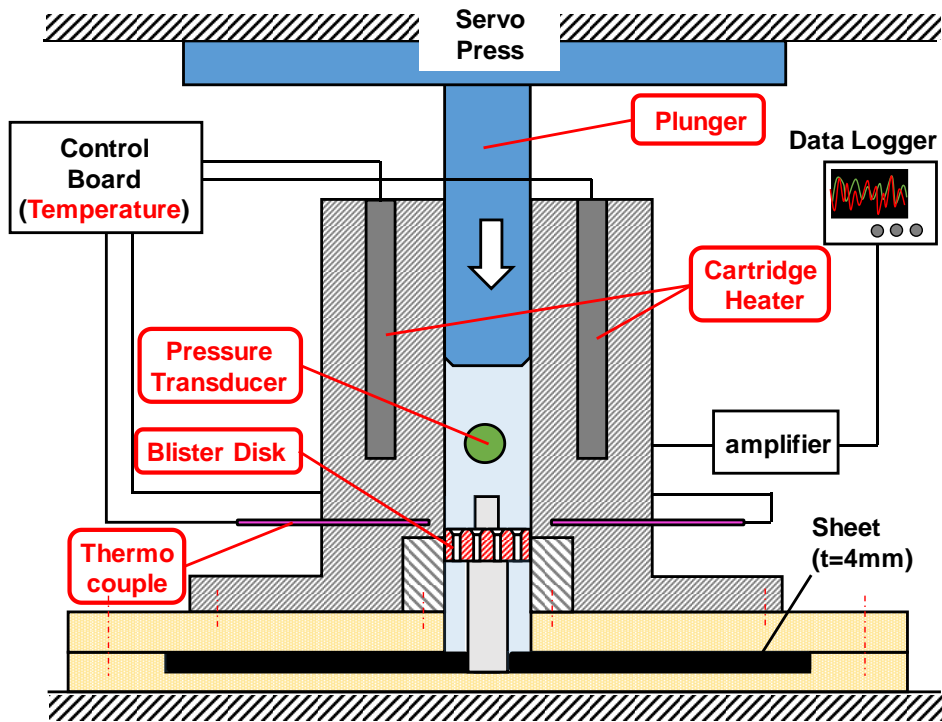


Fig. 3-2 Schematic view (upside) and actual equipment of photographs (downside) of self-designed extrusion equipment.

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

3.2.2 実験材料

ナノコンポジットのマトリックスとして PP (PRIME POLYMER 社製, J108M) を用いた。ホモポリマーであり、密度は 0.91 g/cm^3 , MFR は 45 g/10min (230°C , 2.16 kg) である²⁾。ナノフィラーとして多層カーボンナノチューブ MWCNT (NANOCYLSA 社製, NC7000TM) を用いた。BET 比表面積は $250\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均長さ (l) は $1.5 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は 9.5 nm , 炭素純度 90% (Fe 不純物 $<1\%$) である³⁾。

3.2.3 ナノコンポジットの作製方法

ナノコンポジットの作製には同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGAlab) を用いた。二軸押出機のスクリュ外径 (D) は 18 mm , 長さは $40D$, 10 個のバレルで構成され、ヒーター制御は 7 箇所で行うことが可能なラボスケールの押出機である。PP と粉末状の MWCNT を濃度が $1.0 \text{ wt}\%$ となるように室温にてドライブレンドを行い、そのプリミックスしたものを二軸押出機のメインホッパーから供給を行う方法を用いた。スクリュ構成は図 3-3 に示す様に、搬送スクリュのフルフライト (FF) が主体となっており、上流側に可塑化を目的とした 3 条のニーディングセグメント (KD) を配置している。また、混練条件は、バレル温度が 200°C となるようにし、回転数 150 min^{-1} , 処理量 4.5 kg/h を用いた。これは、基礎押出実験にて BD 部での分散効果を把握するために混練作用を極力与えないスクリュ構成及び、オペレーション条件としている。混練された材料はストランド状で押し出され、ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーを用いてストランドカットを行い、濃度 $1.0 \text{ wt}\%$ のナノコンポジットのマスターバッチ (MB) を得た。

3.2.4 基礎押出実験

基礎押出実験装置を用いて、各形状の異なる BD を取付けた基礎実験装置のリザーバー部に作製した MB を投入し、所定の温度・ピストン速度にて押出実験を行い、厚さ 4 mm の板

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

材を得た。また、押出中のピストン速度や荷重、圧力の計測も行った。取り付けた BD の形状は図 3-4 に示す通りであり、図中の赤枠で示している様に、穴径 (D) が 1.0 mm・貫通孔個数 (N) が 16 個・貫通孔長さ (W) が 3.0 mm を基準形状の BD とした。この形状を基準にして、表 3-1 に示す様に、①穴径のみを変更した形状、②貫通孔個数のみを変更した形状、③貫通孔長さのみを変更した形状の計 7 種類のセグメントを試作した。また、押出条件は樹脂温度を 200 °C とし、ピストン速度は 3.0 mm/s (約 2.5 kg/h), 5.5 mm/s (約 4.5 kg/h), 7 mm/s (約 5.7 kg/h) を選定し、押出機内の流量と相関が取れるように設定を行った。

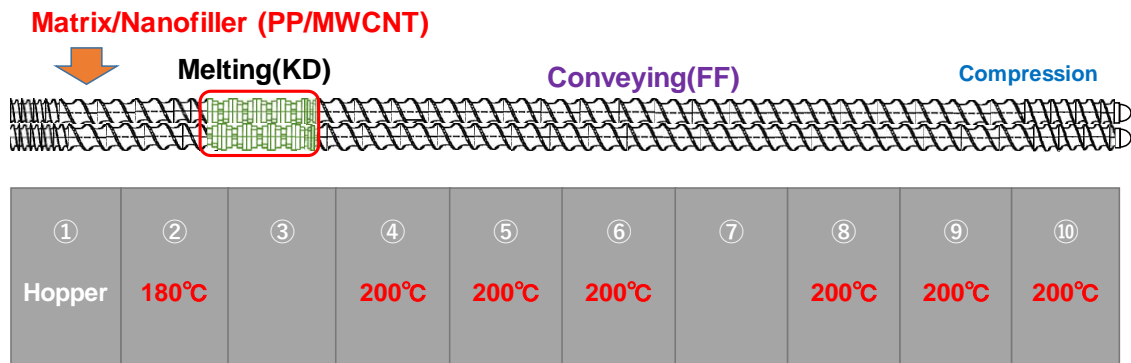


Fig. 3-3 Schematic viewing of screw configuration and barrel temperature for fabrication of PP/MWCNT MB granules with 1.0 wt% concentration.

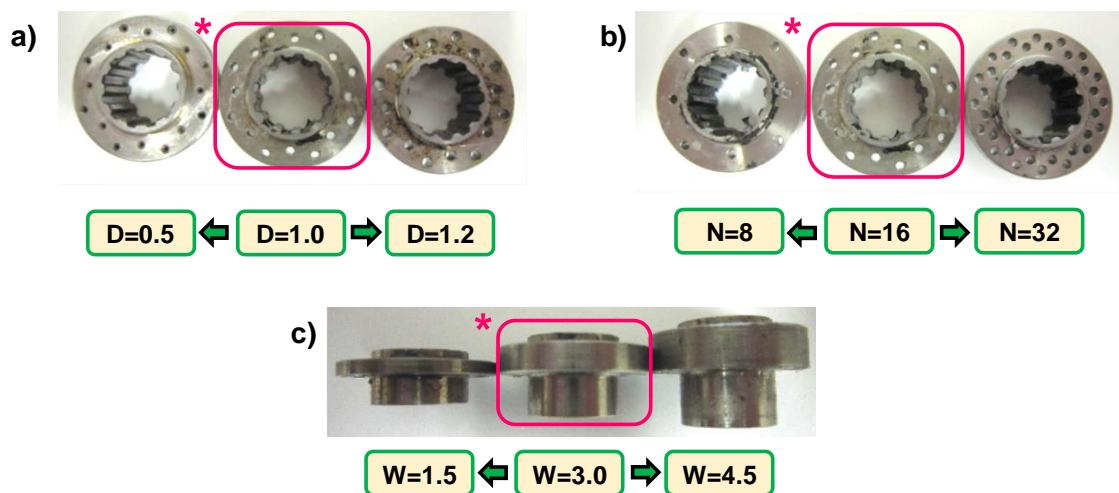


Fig. 3-4 Self-designed BD with various geometries; a) various hole diameter, b) various hole numbers, and c) various hole length. (* standard geometry of BD; $D=1.0$ mm, $N=16$, $W=3.0$ mm)

Table 3-1. Properties of self-designed BD screw geometry.

Geometry	D [mm]	N [-]	W [mm]	Total Hole Area [mm ²]
BD SD	1.0	16	3.0	12.6
BD D0.5	0.5	16	3.0	3.14
BD D1.2	1.2			18.1
BD N8	1.0	8	3.0	6.28
BD N32		32		25.1
BD W1.5	1.0	16	1.5	12.6
BD W4.5			4.5	

3.2.5 MWCNT の分散評価

直接的な分散評価にはモルフォロジー観察を行った。巨視的に CNT の凝集・分散状態を観察することが可能⁴⁾な光学顕微鏡観察と、TEM にてナノスケールの分散状態を観察する方法の 2 つの手法を用いた。光学顕微鏡による観察では、マイクロトーム（日本マイクロトーム研究所株式会社製, RMD-5 型）を用いて 4 mm 厚の板を薄さ 2 μm の薄片に切り出し、光学顕微鏡により光を透過させて倍率 230 倍にて観察を行った。各条件でランダムに 9 枚選出し、画像処理システム SigmaScan Pro（Systat Software Inc.社製）を用いて得られた画像の 2 値化処理を行った。観察画像中の 1 μm^2 以上の個々の CNT 凝集塊面積を計算し、その平均凝集塊面積を算出した。また、TEM 顕微鏡観察では、ダイヤモンドナイフを取付けたマイクロトームを用いて約 100 nm の薄片を切出し、透過型電子顕微鏡（JEOL 日本電子株式会社製, JEM-2100）を用いて倍率 10,000 倍・加速電圧 200 kV にて観察を行った。

光学顕微鏡及び TEM 観察では局所的にしか観察できないため、溶融粘弾性測定によるペレット中の CNT の構造把握を行うことで分散状態を議論することとした。溶融粘弾性の測定には、回転レオメーター（Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II）を用いて周波数依存（oscillation）測定を行った。測定には成形した板材の一部を使用し、直径 25 mm・コーン角 5.4° のコーンプレートを用いて、温度 200 °C、周波数範囲 0.018~100 rad/s、線形粘弾性

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

範囲にあたる 1% のひずみ量を印加して測定を行った。

また、押出後の板材の電気伝導性を調査するために、ヒートプレスを用いて厚さ 2 mm に再加工し、縦 80 mm 横 50 mm の板を得た。この板の体積抵抗率を調査するために、JIS K 6911 に従い高抵抗抵抗率計（三菱ケミカルアナリテック社製、ハイレスタ UP）を用いて体積抵抗率を測定した。1 枚の板材で 5 点測定を行い、その対数平均（相乗平均）を求めた。

3.3 有限要素法による流動解析

圧力損失や貫通孔部で生じる伸長流動・せん断流動において、ピストン速度や BD の形状因子の影響を調査するために流動解析を行うことは非常に有効な手段である。また、プランジャー方式における押出実験であるため、材料は充満し、定常流れの状態で解析が行えるため精度良く解析が行えると考えられる。流動解析には粘性・粘弾性流体有限要素解析ソフトウェア ANSYS POLYFLOW 14.5（POLYFLOW S.A.社製）を用いた。

3.3.1 材料データ

解析を行うためには材料物性が必要であり、非ニュートン流体の流れの解析を行うには、粘度データが必要となる。そこで、ツインキャピラリーレオメータ（Malvern Instruments Ltd, Rosand RH2200）を用いて、作製しておいた MB ペレットのせん断粘度及び伸長粘度の測定を行った。本装置はツインボアタイプであるため 2 本のピストンを用いて一度で管長補正（Bagley プロット）が可能である。一方には長さ(L)が 16 mm、直径(D)が 1 mm であり、長さ と直径の比の L/D が 16 のキャピラリーダイを、片方には D が 1mm で L/D が 0.25 のオリフィスダイをキャピラリーレオメータに取付け、温度 200 °C にて粘度測定を行った。得られたキャピラリーダイとオリフィスダイの圧力損失のデータをもとに式 3-1 に示す Bagley プロットによる管長補正及び、式 3-2 に示すせん断速度の Rabinowitsch 補正を適応し、式 3-3 より真のせん断粘度を算出した。

$$\tau_{correct} = \frac{(\Delta P - \Delta P_0)d}{4L} \quad (3-1)$$

$$\dot{\gamma}_{correct} = \frac{4Q}{\pi d^3/8} \frac{3n+1}{4n} \quad (3-2)$$

$$\eta_s = \frac{\tau_{correct}}{\dot{\gamma}_{correct}} \quad (3-3)$$

ここで、 $\tau_{correct}$ は真のせん断応力、 ΔP はキャピラリーダイで生じる圧力損失、 ΔP_0 はオリフィスダイで生じる圧力損失、 Q は体積流量、 n は Power law 指数を示す。低せん断速度領域のせん断粘度については、前述の回転レオメーターに、直径 25 mm・コーン角 5.4°のコーンプレートを取付け、温度 200 °C にてせん断粘度の測定を行った。また、2章で取り扱った様に、伸長粘度は Cogswell の式⁵⁾を用いて表すことが可能であり、式 3-4 で表される。また、平均伸長応力及び伸長速度は式 3-5、式 3-6 で表され、

$$\eta_e = \frac{9}{32} \frac{(n+1)^2}{\eta_s} \frac{\Delta P_0^2}{\dot{\gamma}_{correct}^2} \quad (3-4)$$

$$\langle \sigma_E \rangle_{AVR} = \frac{3}{8} (n+1) \Delta P_0 \quad (3-5)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\langle \sigma_E \rangle_{AVR}}{\eta_e} \quad (3-6)$$

これらの式を用いて得られた各粘度データを図 3-5 に示す。解析を行うにはこれらの実験データを関数で数式化する必要があり、後述するモデル式でフィッティングを行う。詳細は次節で述べる。

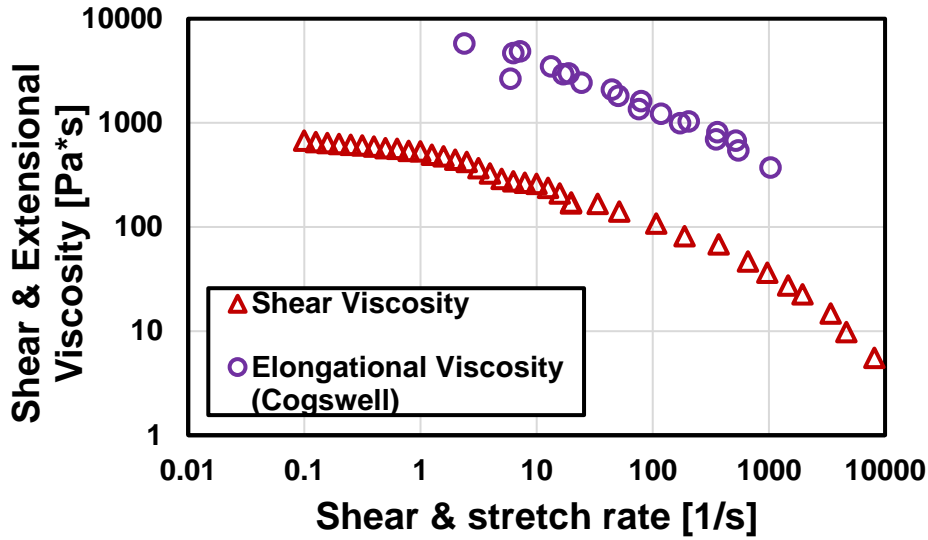


Fig. 3-5 Shear and extensional viscosity of MWCNT with 1.0 wt% filled PP nanocomposite (MB).

3.3.2 解析手法

XBD での流動解析における仮定は非圧縮性で等温流体，体積力項は無視し，熔融樹脂は流路内で完全充填であるとした．この場合の非圧縮性の連続の式及び，コーシーの運動方程式（運動量保存の式）は式 3-7，式 3-8 で表せる⁶⁾．

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3-7)$$

$$-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} = \rho \mathbf{a} \quad (3-8)$$

ここで， \mathbf{v} は流速， p は圧力， \mathbf{T} は余剰応力テンソル， $\rho \mathbf{a}$ は慣性項を示す．また，余剰応力テンソル \mathbf{T} は式 3-9 で表され，

$$\mathbf{T} = 2\eta_s(\dot{\gamma}, T)\mathbf{D} \quad (3-9)$$

ここで， η_s はせん断粘度， $\dot{\gamma}$ はせん断速度， T は温度， \mathbf{D} は変形速度テンソルを示す．ここでは等温条件解析であるため，せん断粘度はせん断速度のみに依存する．局所せん断速度は

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

式 3-10 に示す様に、変形速度テンソル \mathbf{D} の第二不変量 II_D を用いて表すことが出来る。式 3-9 におけるせん断粘度依存関する式は式 3-11 の Carreau-Yasuda モデルを用いて、前述の測定により得られたせん断粘度のデータのフィッティングを行った。

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2II_D} \quad (3-10)$$

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left\{ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right\}^{\frac{n-1}{a}} \quad (3-11)$$

ここで、 η_0 はゼロせん断粘度、 λ は時定数、 n は Power law 指数、 a は補正係数を表す。また、本シミュレーションにおいて伸長粘度 η_e は式 3-9 の余剰応力テンソル内には含まれないが、一軸伸長変形下において、変形速度テンソル \mathbf{D} の第三不変量 III_D と第二不変量 II_D を用いて式 3-12 に示す様に間接的に伸長速度を表すことが出来る⁷⁾。また、伸長粘度については式 3-13 に示す伸長速度依存の Sarker-Gupta モデル⁸⁻¹²⁾を用いて、前述の測定により得られた伸長粘度のデータのフィッティングを行った。

$$\dot{\epsilon} = 6III_D / II_D \quad (3-12)$$

$$\eta_e(\dot{\epsilon}) = \eta_0 \left[3 + \delta \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda_1 \dot{\epsilon})^2}} \right\} \right] \left\{ 1 + (\lambda_2 \dot{\epsilon})^2 \right\}^{\frac{m-1}{2}} \quad (3-13)$$

ここで、 λ_1 はひずみ硬化を示す時定数、 λ_2 は非ニュートンを示す時定数、 m は伸長粘度における power-law 指数、 δ は係数である。なお、このモデルは伸長粘度にみられるひずみ硬化を再現でき、またニュートン領域にて一軸伸長粘度とせん断粘度の比が 3 (Trouton's ratio) になるようにモデル化されている。これらの式でフィッティングした結果を図 3-6 に示す。また、式 3-11 及び式 3-13 にてフィッティングに使用したパラメータを表 3-2 に示す。

Table 3-2. Fitting parameters for Carreau-Yasuda model and Sarkar-Gupta model.

	η_0	λ	λ_1	λ_2	a	n	m	δ
Carreau-Yasuda Model	1080	0.006			0.25	0.1		
Sarkar-Guputa Model	1080		0.5	0.2			0.47	3

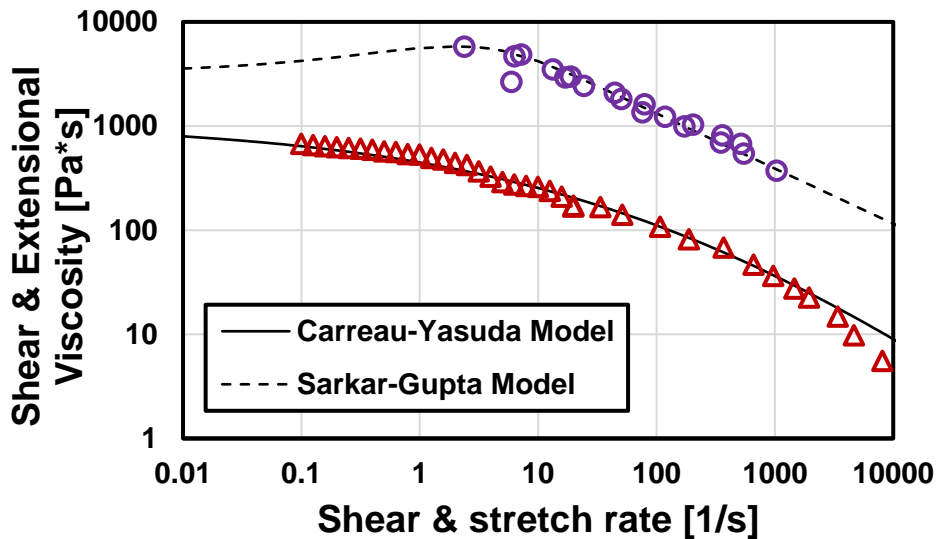


Fig. 3-6 Fitting results of shear and extensional viscosity of 1.0 wt% MWCNT filled PP master batch pellet by Carreau-Yasuda and Sarkar-Gupta Model.

さらに、式 3-10 及び式 3-11 にて表した各ひずみ速度について、例として 2 次元の縮流形状にて解析を実施すると、図 3-7 の様に表示され、せん断流動は細管部壁面にて作用している状態に対して、伸長流動は細管の入口部にて正の伸長速度を取り、出口部にて負の伸長速度

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

を取っていることが示された。伸長流動が縮流部分で大きく働いている状態は、伸長流動のイメージとよく一致しており、せん断流動の状態と伸長流動の状態を表していることがわかる。また、分散と相関のある流動中のせん断応力及び伸長応力は式 3-14、式 3-15 を用いて表すことができる。これらの式を用いて流動解析を実施した。

$$\tau = \eta_s(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (3-14)$$

$$\sigma = \eta_e(\dot{\epsilon}) \cdot \dot{\epsilon} \quad (3-15)$$

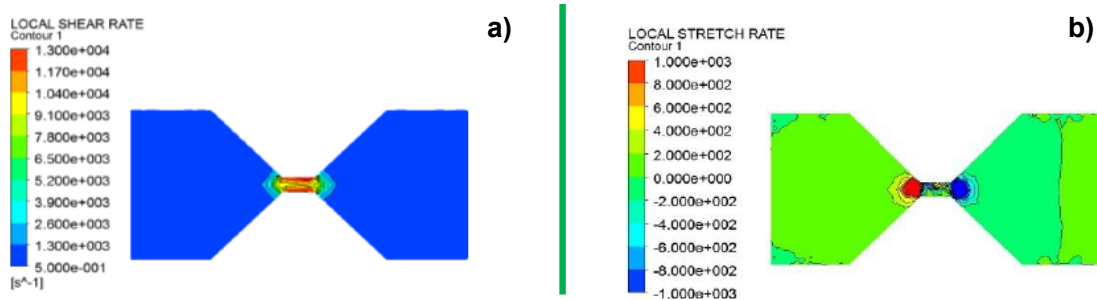


Fig. 3-7 Flow state at convergence and divergence region; a) shear flow and b) extensional flow.

3.3.3 解析条件

解析モデルでは実験で用いた基礎実験押出装置の寸法を用い、代表的に図 3-8 に示す 1/4 対称モデルを用いた。なお、BD の貫通孔部の(a)穴直径、(b)貫通孔個数、(c)貫通孔長さの影響を調査するため、表 3-2 に示す同様の形状のモデルを作成した。BD の貫通孔部の前後は図中に示す様に助走区間を設け、メッシュはヘキサメッシュを用い、貫通孔部のメッシュを特に細かく作成した。メッシュ数はモデルによって異なるが、約 120,000 である。境界条件は、入口部は一様速度境界としピストン速度が 5.5 mm/s と同等になる流量とし、流路部壁面では滑りなし、対称部は対称境界、出口部では垂直荷重及び接線流速がゼロとした。解析は定常解析で行い、貫通孔での圧力損失 ΔP やせん断・伸長応力等の状態を調査した。

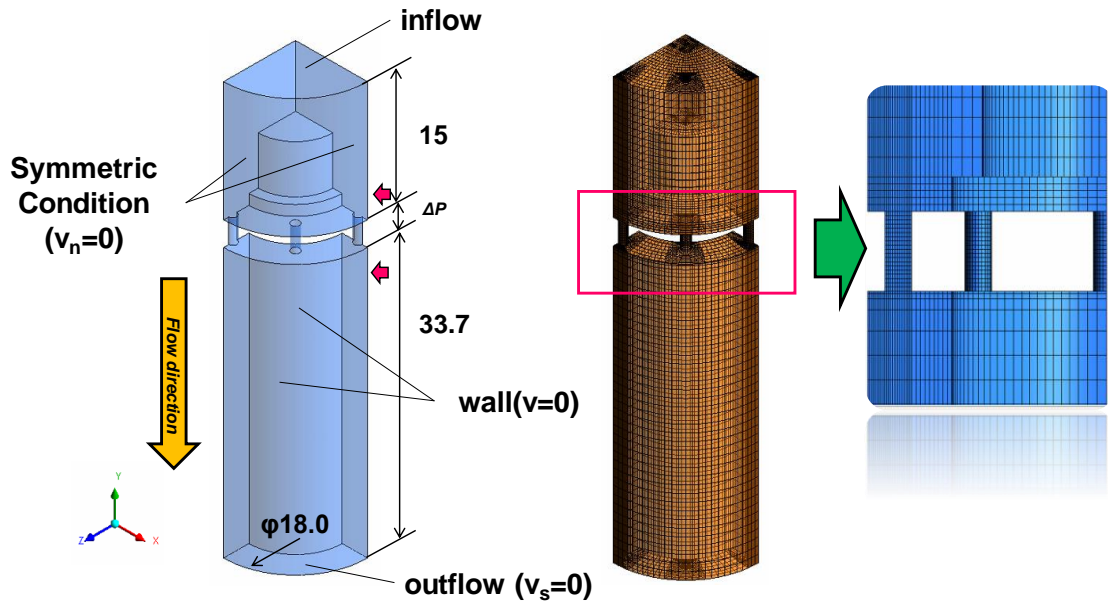


Fig. 3-8 FEM analysis model of flow domain for extrusion equipment with installation of BD.

3.4 結果及び考察

3.4.1 BD の形状パラメータ・ピストン速度と圧力損失の関係

BD の各形状パラメータを変更して押出実験にて得られた圧力損失のデータを表 3-3 にまとめ、その結果を簡単にまとめると、

- 1) 貫通孔の直径：穴径が小さくなるにつれて圧力損失は増加する。
- 2) 貫通孔個数：貫通孔個数が少なくなるにつれて圧力損失は増加する。
- 3) 貫通孔長さ：貫通孔の長さが長くなるにつれて圧力損失は増加する。
- 4) ピストン速度：ピストン速度が速くなるにつれて圧力損失は増加する。

という傾向が得られ、圧力損失は BD の貫通孔の形状パラメータに大きく依存していることが判明した。貫通孔の直径や個数を変更した場合、貫通孔通過時の透過面積が変わるため、貫通孔断面積をバレルボアの断面積で割った透過率にて圧力損失のデータを整理した結果を図 3-9 に示す。この様に、貫通孔の透過率が減少するにつれて ΔP は大きく上昇する傾向

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

Table 3-3 Pressure drop data at BD with various geometry parameters and piston speed.

Geometry Name	Total Hole Area [mm ²] (Contraction rate [%])	ΔP [kPa]		
		Piston speed [mm/s]		
		3.0	5.5	7.0
BD SD	12.6 (5.0)	914	1316	1451
BD D0.5	3.14 (1.2)	3224	4090	6159
BD D1.2	18.1 (7.1)	713	829	1097
BD N8	6.28 (2.5)	1171	1814	2072
BD N32	25.1 (9.9)	579	1056	1200
BD W1.5	12.6 (5.0)	87	147	158
BD W4.5		1222	1801	1944

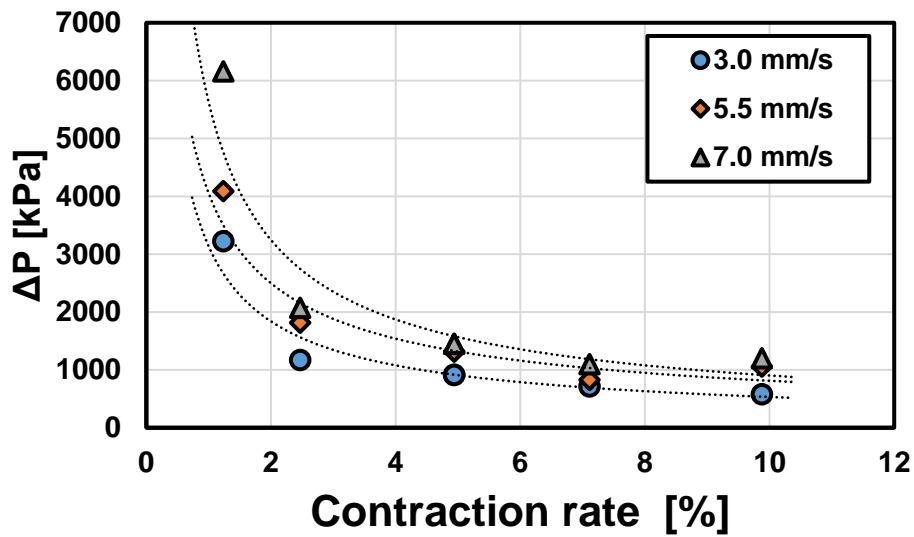


Fig. 3-9 Pressure drop against contraction rate at various piston speed.

が得られた。そこで、この結果が得られた理由について考察する。実験で得られた圧力損失 ΔP は、式 3-16 に示す様に、入口圧力損失 ΔP_0 とせん断による圧力損失 ΔP_s 、出口圧力損失 ΔP_{out} に分解できる。貫通孔部では理論的にせん断流れにより、非ニュートン流体（パワー・ローモデルに従う）の Hagen-Poiseuille 流れが生じていると仮定でき、貫通孔内の ΔP_s は 式 3-17 に示す関係が導きだされ、

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta P_s + \Delta P_{out} \quad (3-16)$$

$$\Delta P_s = 2K \frac{L}{R} \left(\frac{Q}{N} \right)^n \left(\frac{3n+1}{n\pi R^3} \right)^n \quad (3-17)$$

ここで、 K はパワー・ローモデル粘度式 ($\eta_s = K\dot{\gamma}^{n-1}$) におけるゼロせん断粘度、 L はBDの貫通孔部の長さ、 R は貫通孔の半径、 Q/N は貫通孔1個当たりの流量を示す。貫通孔の穴径を変更することは R が変化することを示し、穴個数は貫通孔1個当たりの流量が変化し、貫通孔は L が変化するのと同義である。また非ニュートン流体であるため、せん断粘度 η_s もせん断速度に依存して変化する。式3-17を用いてピストン速度が5.5 mm/s、BD SDの形状から貫通孔径及び穴径・貫通孔長さをそれぞれ変化させて圧力損失を計算すると、図3-10に示す通りとなる。この結果は実験値で得られた傾向と同様であり、透過面積の減少に伴って貫通孔内部の圧力損失は上昇する結果となった。特筆すべき事項は、同等の透過面積でも圧力損失が異なり、貫通孔径穴径の影響が非常に強く出ていることにある。また、貫通孔長さの影響も理論計算から得られた傾向は実験結果と一致しており、実験結果の妥当性が証明されている。

さらに、式3-1に従って、これらの圧力損失値からせん断応力に換算すると、図3-11に示す結果となる。圧力損失の結果と同様に、透過面積が減少する方向にせん断応力が上昇し、穴個数よりも穴径の方がせん断応力の依存性が強くなっている。一方で貫通孔の長さを変えてもせん断応力は変化せず一定である。そのため、貫通孔長さの違いによる圧力損失の変化は、貫通孔の穴径・個数を変更する意味合いとは異なる。一方で、理論計算から入口圧力損失や伸長応力の推定は不可能であるため、これらについては次節で議論を行う。

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

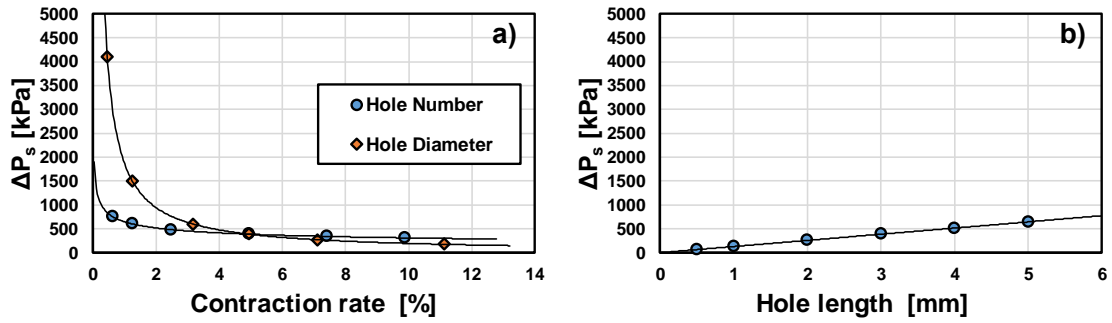


Fig. 3-10 Calculation of pressure drop at BD through Hagen-Poiseuille flow with power-law model; a) various hole diameter and hole number, and b) various hole length.

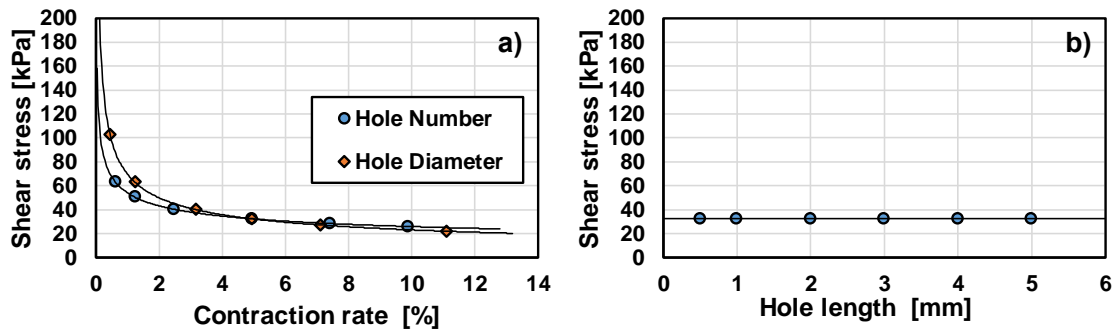


Fig. 3-11 Calculation of shear stress at BD through Hagen-Poiseuille flow with power-law model; a) various hole diameter and hole number, and b) various hole length.

3.4.2 BD 貫通孔部での伸長流動の状態

ここでは、BD の形状パラメータ及びピストン速度を変更した場合のシミュレーションの結果について述べる。シミュレーションから得られた貫通孔中心部での伸長速度と貫通孔内の壁面部せん断速度の挙動例を図 3-12 に示す。この図に示す様に、貫通孔入口部では伸長作用が働き、貫通孔内部ではせん断支配となり、出口部で圧縮作用が働いていることがよくわかる。これらの結果をもとに、透過率と最大伸長速度・最大せん断速度の関係を図 3-13 に、透過率と最大伸長応力・最大せん断応力の関係を図 3-14 に示す。伸長速度及びせん断速度の関係はいずれも伸長速度の方が小さく、透過率が減少するに伴って両者とも上昇している。また、理論式から計算したせん断速度の傾向と同様、伸長速度も貫通孔径の依存度

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

が強い。伸長速度は常にせん断速度よりも小さいが、応力に換算してプロットするといずれの透過率においても伸長応力の方が高くなっている。これは、図 3-6 に示したように伸長粘度がせん断粘度よりも高いためである。つまり、応力の観点で言えば、貫通孔入口付近で伸長応力が支配的となっていると想定される。また、2 章では、分散に要する臨界応力値は 120 kPa であることが示された。この流量条件下では BD の収縮率を 10 %以下にする必要であることも判明した。入口圧力損失に関しては式 3-9 において、本シミュレーションの解析手法においては伸長粘度が構成式に含まれていないため、入口圧力損失の正確な予測は不可能である⁹⁾。しかしながら、その傾向は予測が可能であるため、解析によって得られた貫通孔長さを固定し、穴径とその個数を変更した場合のせん断による圧力損失 ΔP_s と入口圧力損失 ΔP_e を用いて、せん断応力と伸長応力の関係をプロットした。その結果を図 3-15 に示す。この結果より、各圧力損失値と応力は線形関係を示しており、貫通孔の径や穴個数の形状パラメータによらず、圧力損失値は直接的に応力に換算されることが判明した。これは実験によって得られた圧力損失値がそのまま応力として考慮出来ることを示しており、MWCNT の分散の指標として用いることが可能であること示唆している。

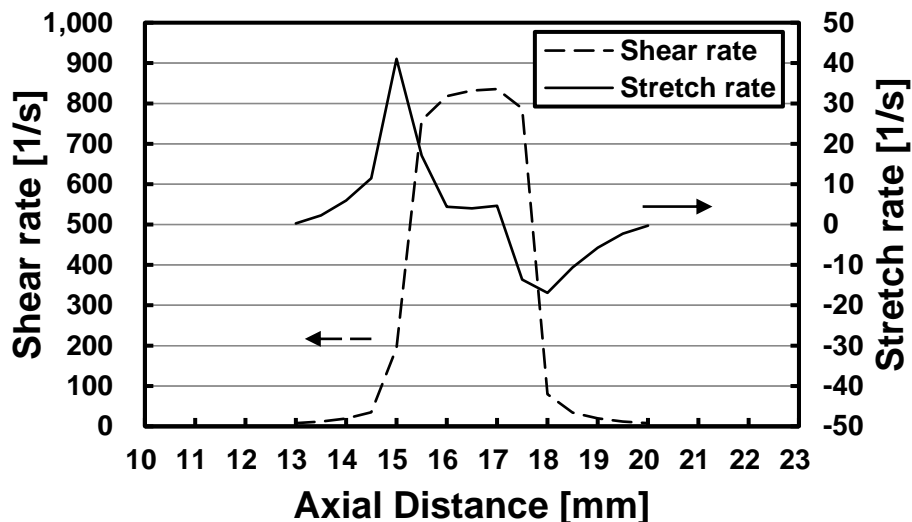


Fig. 3-12 Example of flow state (shear rate and stretch rate) inside of hole at BD.

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

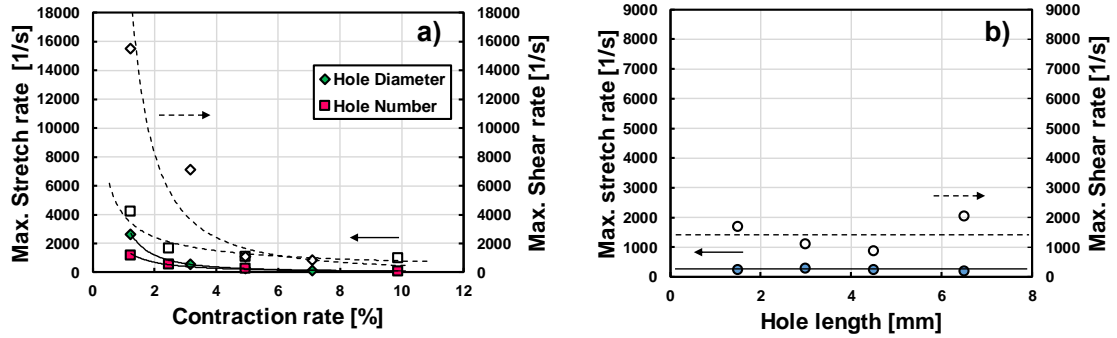


Fig. 3-13 FEM results of shear rate and stretch rate at holes of BD;
 a) influence of hole diameter and number, b) influence of hole length.

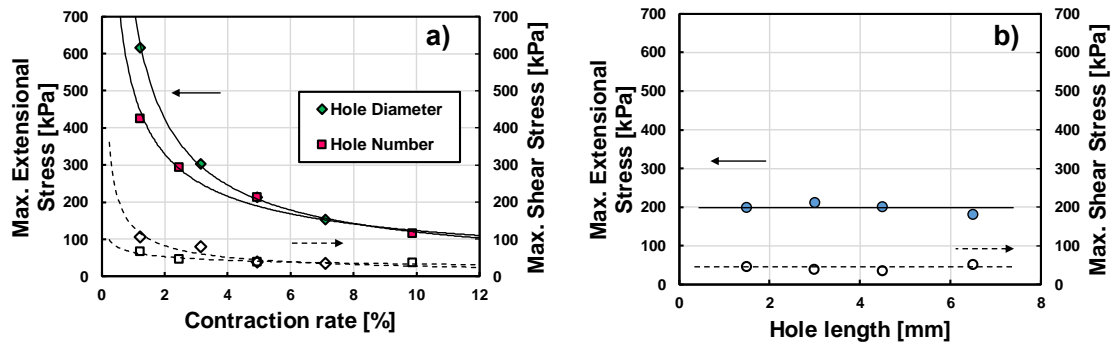


Fig. 3-14 FEM results of shear stress and extensional stress at holes of BD;
 a) influence of hole diameter and number, b) influence of hole length.

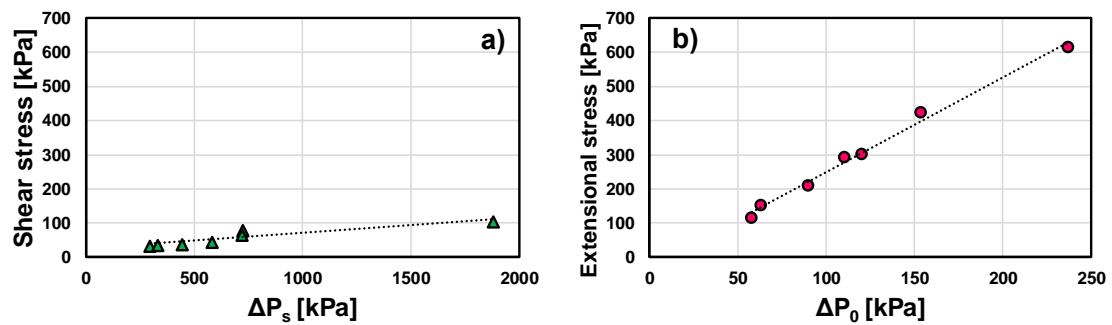


Fig. 3-15 Correlation between Pressure drop and stress from FEM analysis;
 a) pressure drop vs. shear stress and b) entrance pressure drop vs. extensional stress.

3.4.3 BD の形状パラメータ及びピストン速度と MWCNT 分散状態の関係

これまで得られた圧力損失や貫通孔部での伸長・せん断流動の考察をもとに MWCNT の分散状態について考察する。流量（ピストン速度）が増加し、貫通孔面積の透過率が減少するに伴って圧力損失が増加するため、圧力損失と光学顕微鏡画像から計算した MWCNT の平均凝集塊面積の関係とった。その相関関係と光学顕微鏡画像を図 3-16 に示す。

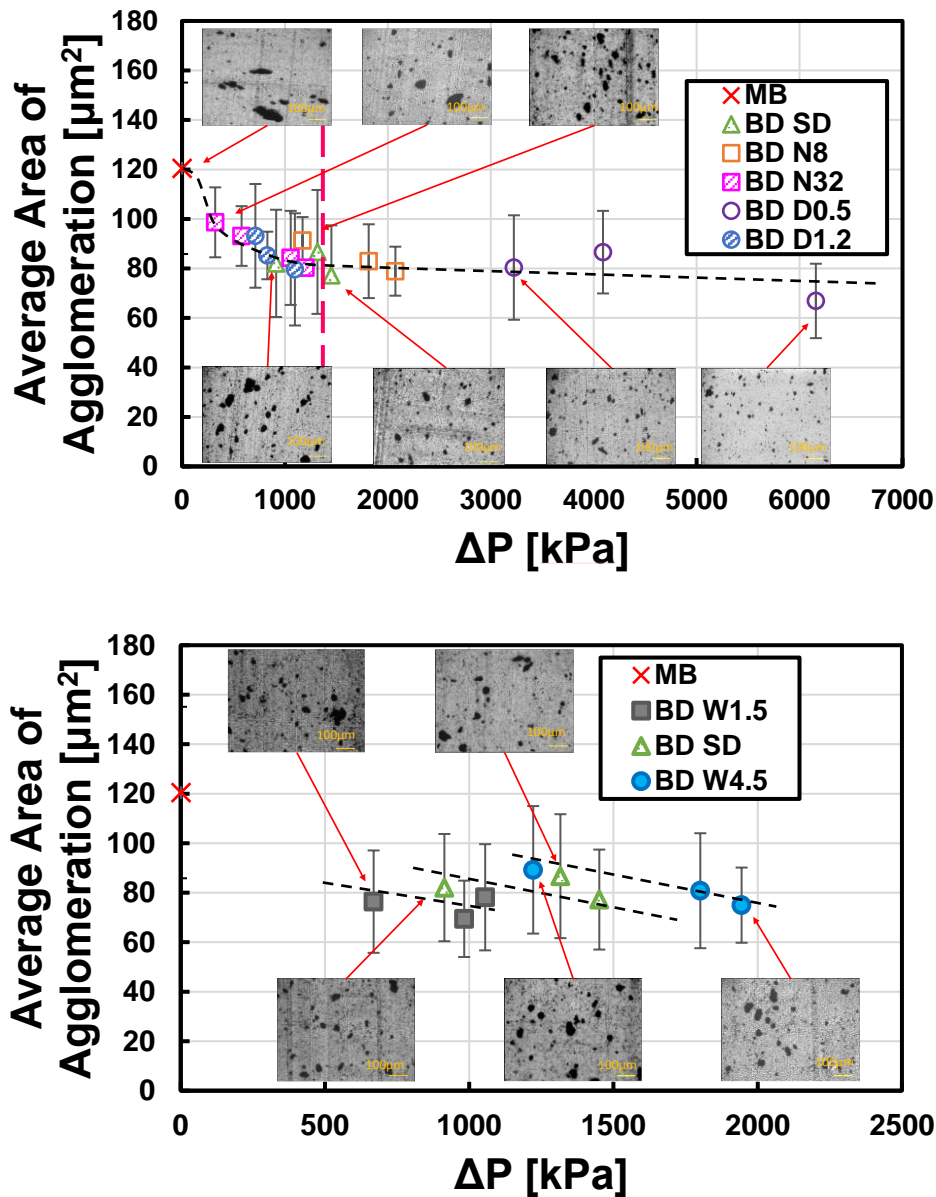


Fig. 3-16 Correlation between averaged MWCNT agglomeration area and pressure drop; a) influence of hole diameter and number and b) influence of hole length.

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

貫通孔長さを一定にして穴径と個数を変更した条件では、圧力損失が増加するとともに MWCNT の凝集塊面積が減少し、光学顕微鏡画像でも確認できるように CNT の凝集塊が微細化している事が確認された。これは前節にて明らかになったように圧力損失と応力は比例関係にあるため、圧力損失の増加に伴って伸長応力とせん断応力が増加したためであると考えられる。さらに、約 1.5 MPa の圧力損失値までは凝集塊面積は大きく減少するが、それ以上での凝集面積の減少は僅かである。一般に、フィラーを分散させる上では、フィラーの凝集力を上回る応力若しくはエネルギーを作用させることで分散が促進すると考えられている¹³⁾。そのため PP/MWCNT の系においても MWCNT が分散するための臨界応力が存在すると仮定出来る。約 1.5 MPa 以下の圧力損失でも分散は促進しているために、その臨界圧力損失は分布を持つと推測されるが、均一に分散させるためには約 1.5 MPa の圧力損失値が必要最低限であることが推察される。さらに、貫通孔の長さを変更させた条件では、MWCNT の凝集面積に対する貫通孔の長さの影響はほぼ見られず、ピストン速度が増加する場合のみ凝集面積は減少する傾向が得られた。これは、貫通孔の長さが増加してもせん断及び伸長応力が変化しないことに起因していると考えられる。

1.5 MPa という圧力損失値の妥当性に関しては、前節の FEM の結果で得られた「流量 4.5 kg/h において、10 %以下の BD の透過率が必要である」という結果から考えると、BD N32 においてピストン速度を 5.5 mm/s で押出した条件と一致し、その条件下での実験結果で得られた圧力損失値は約 1.2 MPa に相当する。多少の圧力損失値の違いはあるが、その値はおおよそ一致していることがわかり、妥当な結果が得られていることが推察される。

また、透過率を変更した場合の TEM 観察の結果を図 3-17 に示す。一本一本での CNT がマトリックス中に均一に存在する状態は確認されなかったが、光学顕微鏡では確認できなかった約 500 nm~1 μ m レベルの凝集体が介在するモルフォロジーが確認された。圧力損失が増加するに伴ってこの凝集体のサイズは微細化していることが確認され、光学顕微鏡でのマクロの分散状態の傾向と一致している。

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

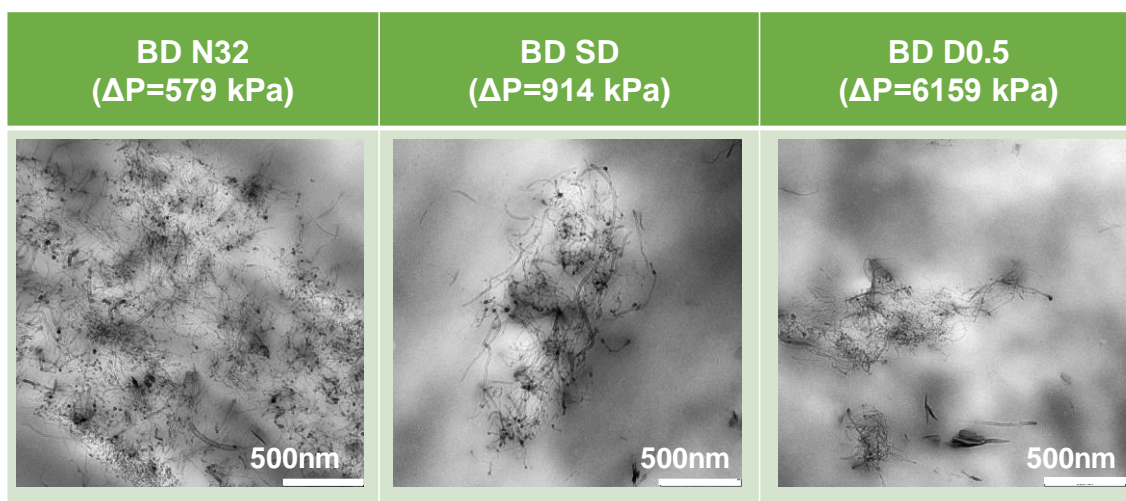


Fig. 3-17 TEM micrographs of MWCNT dispersion state at PP matrix under various BD geometry conditions (under various pressure drop conditions).

これらの局所的な評価を補うために測定した粘弾性特性の例を図 3-18 に示す。図の様に圧力損失値が変わると周波数が 0.018 rad/s では、貯蔵弾性率 G' 及び複素粘度 $|\eta^*|$ は大きく異なる。そのため、周波数が 0.018 rad/s における G' を圧力損失で整理すると図 3-19 に示す通りとなる。圧力損失の大きさに依存しておおよそ 1.5 MPa まで G' は大きく向上し、それ以上は緩やかに上昇していく傾向を示した。これはモルフォロジーで得られた結果と同様の傾向であり、分散の状態をよく表している。また、貫通孔の長さの影響については、 G' と貫通孔の長さとの相関性は得られなかった。これはモルフォロジー観察結果と同様に流動中の応力が変化していないために、分散状態は変化していない結果が表れたものと考えられる。さらに、体積抵抗率の結果を図 3-20 に示す。圧力損失の依存性は同様に表れ、約 1.5 MPa まで抵抗値は下がり続け、それ以降はなだらかに下がり続ける。また、貫通孔長さも同様に明確な傾向が得られなかった。すべての分散評価から BD 貫通孔部にて 1.5 MPa という分散に必要な臨界圧力値が確認され、分散に必要な条件がこの実験から示された。

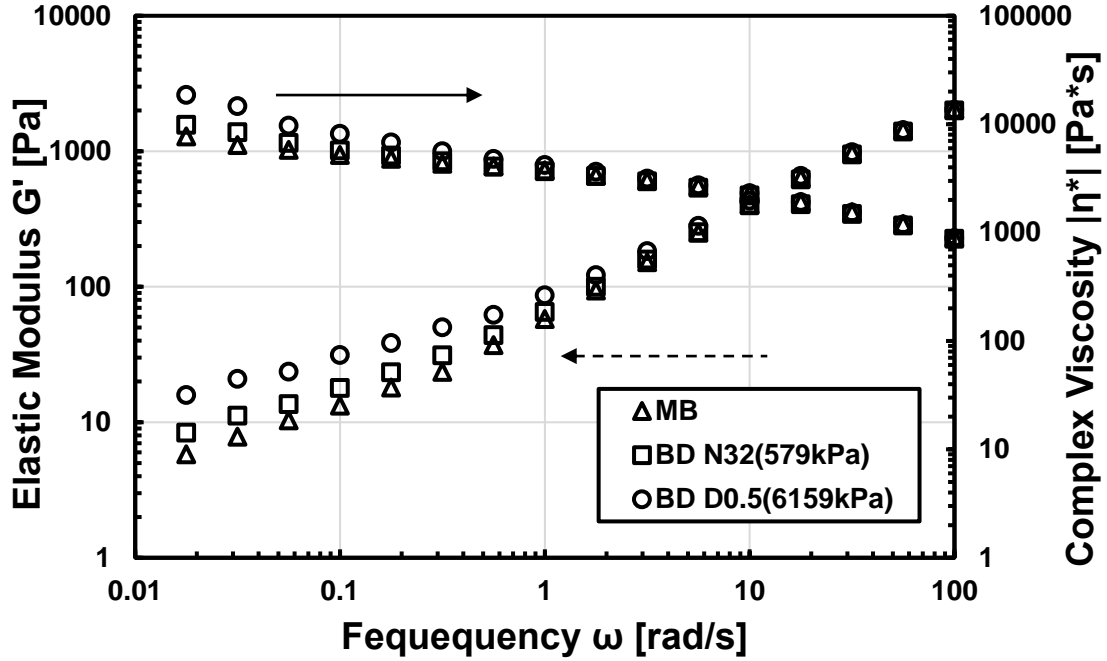


Fig. 3-18 The viscoelastic properties (elastic modulus G' and complex viscosity $|\eta^*|$) through various pressure drop conditions.

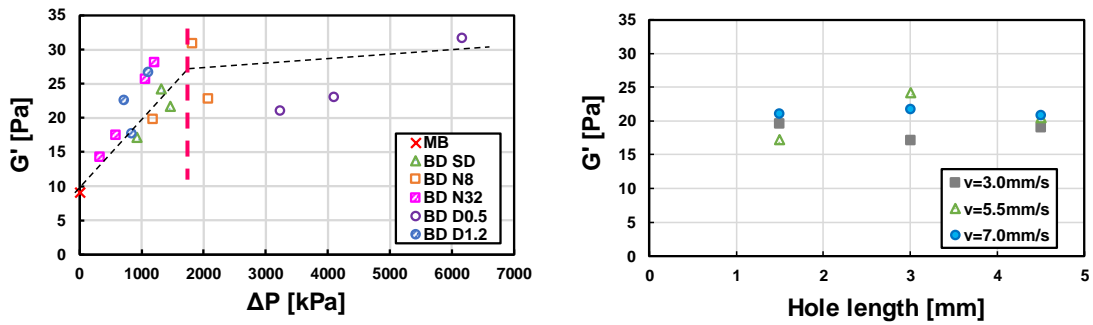


Fig. 3-19 Correlation between G' and BD geometry parameters at $\omega=0.018$ rad/s;

a) pressure drop vs. G' and b) hole length vs. G' .

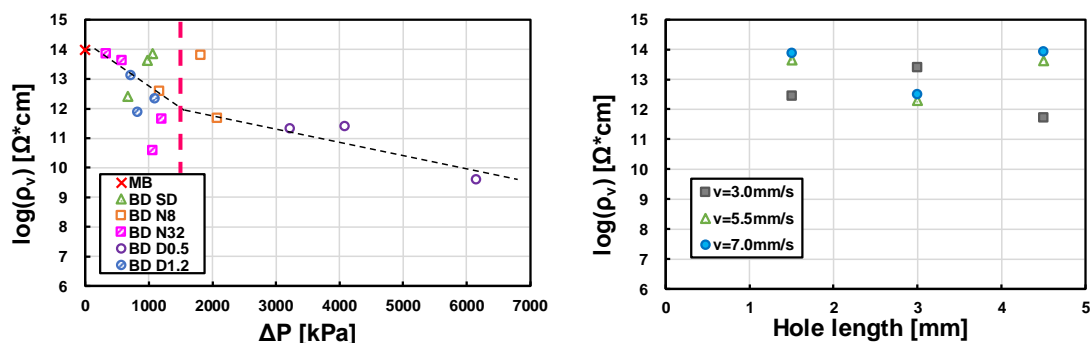


Fig. 3-20 Correlation between volume resistivity and BD geometry conditions;
a) pressure drop vs. volume resistivity and b) hole length vs. volume resistivity.

3.5 結言

3章では2章で得られた結果を多貫通孔セグメントに展開を行い、MWCNTを1.0 wt%添加したPPナノコンポジットの系において、機械的な形状パラメータ(貫通孔の穴径や個数、貫通孔長さ)とオペレーション条件(ピストン速度)がMWCNTの分散状態に与える影響を調査した。また、FEM有限要素解析を行い、貫通孔部分の伸長流動への影響も調査を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 流量が増加し、BDの貫通孔部の透過面積が減少すれば圧力損失は上昇する。特に貫通孔個数よりも貫通孔の穴径に強く影響を受ける。また圧力損失の上昇に伴い、貫通孔入口部の伸長応力と貫通孔壁面部でのせん断応力が上昇する。
- 2) BDの貫通孔の長さが長くなれば圧力損失は上昇するが、Hagen-Poiseuilleの式の関係から貫通孔内でのせん断応力は変化しない。また、伸長応力も貫通孔長さに依存せず一定である。
- 3) PP中のMWCNTの分散状態はBDの透過面積が減少し・流量が増加することに伴う圧力損失の上昇に比例して向上する。圧力損失の上昇に伴って、モルフォロジー観察では

第 3 章 ナノ粒子分散のための伸長流動場を用いた多貫通孔セグメントへの適応

大きな MWCNT の凝集体が微細化された状態が確認された。また、溶融粘弾性特性と導電性も改善され、PP 中へ MWCNT を均一分散させるには約 1.5 MPa の臨界圧力損失値が必要であることが示され、これは 2 章における臨界伸長応力 120 kPa（入口圧力損失約 200 kPa）をもとに FEM から算出された条件におおよそ一致する。

- 4) PP 中の MWCNT の分散状態に関して、貫通孔の長さに影響をうけない。また、溶融粘弾性特性及び導電性についても同様に有意差は確認されなかった。

本章にて特筆すべき事項は、BD の形状にて分散に必要な臨界圧力値が確認されたことである。これは、二軸押出技術に展開する上で、分散をコントロールするための一つの指標となる。二軸押出機では、スクリュセグメントの構成やオペレーション条件（スクリュ回転数・処理量・バレル温度）等によって流動中の圧力は大きく変動する。この基礎実験の結果を二軸押出プロセスに落とし込むことで、飛躍的に CNT の分散制御が容易になると考えられる。

また、2 章の結果（臨界入口圧力損失 200 kPa、臨界伸長応力 120 kPa、臨界伸長速度 50 s⁻¹）に基づき、BD にて発生する伸長応力を FEM 計算から求めることで MWCNT の分散に必要な流量・BD 形状（流量 4.5 kg/h において、収縮率が 10%以下）を間接的に予測することが出来た。しかしながら、伸長粘度が構成式に含まれていないために、BD における入口圧力損失は予測できず、実験的な検討でしか臨界圧力値を予測できない。入口圧力損失値をシミュレーションにて正確に予測出来る様になれば、多貫通孔セグメントにて分散に必要な臨界圧力損失値を予測することが可能になり、二軸押出プロセスの最適化に貢献が可能であると考えられる。有限要素解析における粘性解析において、構成式に伸長粘度を考慮することに関しては今後検討の必要性があると考えられる。

参考文献

- (1) K. Kohlgruber, Co-Rotating Twin Screw Extruder: Fundamentals, Technology, and Applications, Carl Hanser Publishers, Munich, (2007), pp. 235.
- (2) NN. Technical Data sheet: PRIM POLYMER PP, Prime Polymer Co., Ltd., Tokyo, Japan, (2015).
- (3) NN. Technical Data sheet: NANOCYL NC7000TM series (thin Multi-Wall carbon nanotubes), Nanocyl S.A., Sambrev, (2016).
- (4) H. Takase, Y. Mikata, S. Matsuda and A. Murakami, Dispersion of Carbon-Nanotubes in a Polymer Matrix by a Twin-Screw Extruder, *Seikei-Kakou*, Vol.14, No.2 (2015), pp.126-131.
- (5) F.N. Cogswell, Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies, *Polym. Eng. Sci.* Vol.12 (1972), pp. 64-73, 1972.
- (6) ANSYS Polyflow User's Guide Release 15.0, ANSYS, Inc. Canonsburg, PA, United States of America, (2017).
- (7) B. Debbaut and M. J. Crochet, Further Results on the Flow of a Viscoelastic Fluid through an Abrupt Contraction., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol.20, (1986), pp.173-185.
- (8) D. Sarkar and M. Gupta, Further Investigation of the Effect of Elongational Viscosity on Entrance Flow, *J. Reinf. Plast. Comp.*, Vol.20 (17) (2001), pp.1473-1484.
- (9) M. Gupta, Entrance Flow Simulation Using Elongational Properties of Plastics, *SPE ANTEC Tech. Papers*, vol.45 (1999), pp.1254-1259.
- (10) M. Gupta, Effect of Elongational Viscosity on Die Design for Plastic Extrusion, *SPE ANTEC Tech. Papers*, vol.45 (1999), pp.83-87.
- (11) M. Gupta, Effect of Elongational Viscosity on Axisymmetric Entrance Flow of Polymers, *polym. Eng. Sci.*, Vol.40 (2000), pp.23-35.
- (12) M. Gupta, Effect of Elongational Viscosity on Die Design for Plastic Extrusion, *J. Reinforced Plastics and Composites*, Vol.20(17) (2001), pp.1464-1472.
- (13) T. Masaki, Y. Nakayama and T. Kajiwara, Fundamental Understanding of Filler Dispersion Behavior from Mechanics Viewpoint [Review], *Seikei-Kakou*, Vol.27 (12) (2015), pp.533-539.

第 4 章

伸長流動を応用した多貫通孔セグメント
の二軸押出機への適応

4.1 緒言

3 章では多貫通孔を有するセグメント (Blister Disc : BD) を用いて, その貫通孔の穴径や個数, 長さを変化させながら貫通孔で生じる伸長流動の状態を確認し, その流動状態と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の分散状態との相関関係が得られた. 本章ではこれまで得られた基礎データをもとに, これらの多貫通孔セグメントを二軸押出技術に適応し, 二軸押出での分散状態を議論することを目的とする. 本章では前章にて試作した形状の異なる BD を二軸押出機中の溶融部に配置し, これまでと同じ MWCNT 添加ポリプロピレン (PP) ナノコンポジットの系にて MWCNT の分散状態に与える影響を調査した. また, 有限要素 (FEM) 解析を用いて二軸押出中の流動状態についても調査を行った.

また, 本章で用いる二軸押出機は噛み合い式同方向二軸押出機であるために, BD セグメントは噛み合い構造をとり, ディスク間にて隙間が生じる. さらに, BD セグメントとバレルとの隙間も存在する. また, BD セグメント自体も回転するため, 貫通孔に流入する現象は非常に複雑であると想定される. そのため, 二軸押出機内では BD の貫通孔を通過せずにその隙間からポリマーが漏洩し, 貫通孔部の伸長流動作用が均一に働かない可能性がある. そこで, 本章ではさらに従来型のセパレート型 BD から, 隙間を排除した固定式 BD (Fixed Blister Disc : XBD) に改良を行い, 新たな形状を提案した. この形状に変更した狙いは, バレルとのクリアランスやディスク間の隙間を排除することで確実に貫通孔を通過させることにある. 本章ではさらに従来型の BD と XBD の比較を行い, その分散効果についても検討することとした.

4.2 二軸混練押出における異なる形状の BD の混練効果の検討

4.2.1 実験方法

4.2.1.1 実験材料

ナノコンポジットのマトリックスとして PP (PRIME POLYMER 社製, J108M) を用いた。ホモポリマーであり、密度は 0.91 g/cm^3 , MFR は 45 g/10min (230°C , 2.16 kg) である¹⁾。ナノフィラーとして多層カーボンナノチューブ MWCNT (NANOCYL SA 社製, NC7000TM) を用いた。BET 比表面積は $250\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均長さ (l) は $1.5 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は 9.5 nm , 炭素純度 90% (Fe 不純物 $<1\%$) である²⁾。

4.2.1.2 ナノコンポジットの作製方法

ナノコンポジットの作製には同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGAlab) を用いた。二軸押出機のスクリュ外径 (D) は 18 mm , 長さは $40D$, 10 個のバレルで構成され、ヒーター制御は 7 箇所までコントロールが可能なラボスケールの押出機である。材料の混練方法については混練のばらつきを抑えるためにマスターバッチ (MB) を作製し、その後所定の濃度に薄める方法を用いた。マスターバッチの作製には、PP と粉末状の MWCNT を濃度が $5.0 \text{ wt}\%$ となるように室温にてドライブレンドを行い、そのブレンドを二軸押出機のメインホッパーから供給を行う方法を用いた。また、濃度が $1.0 \text{ wt}\%$ になるように再度 PP ペレットと得られた MB のドライブレンドを行い、そのブレンドを再度メインホッパーから投入することで所定の濃度の MWCNT/PP ナノコンポジットを得た。MB 作製と濃度調製の両方のプロセスにて同じスクリュ構成を用いた。スクリュ構成は図 4-1 に示す様に、上流側に可塑化を目的とした 3 条のニーディングセグメント (KD) 及び、溶融部に形状の異なるそれぞれの BD を配置した構成を用いた。また本実験で使用した BD 形状を図 4-2 に示す。3 章と同様、図中の赤枠に示している様に、穴径 (D) が 1.0 mm ・貫通孔個数 (N) が 16 個・貫通孔長さ (ディスク幅 W) が 3.0 mm を基準形状の BD とした。各使用した BD の形状プロファイルを表 4-1 に示す。2 個でペアとなるため、併せて貫通孔の透過面積の合計

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

及び、バレル流動部の断面積で除した透過率も記す。尚、1 回目に使用した BD 形状と 2 回目に使用した BD 形状は同一のものを用いている。また、混練条件は、バレル温度が 200 °C となるようにし、回転数 150 min^{-1} 、処理量 4.5 kg/h を用いた。混練された材料はストランド状で押し出され、ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーにてストランドカットを行い、濃度 1.0 wt% の MWCNT/PP ナノコンポジットを得た。

また、二軸押出機において各セグメントにおける圧力損失を計測するために、図 4-3 に示す 2 本の圧力センサー（Dynisco 社製、NP462）が取り付け可能な自作のバレルをとりつけた。各 BD 形状の前後での圧力測定結果から時間平均にて圧力損失の平均値を求めた。

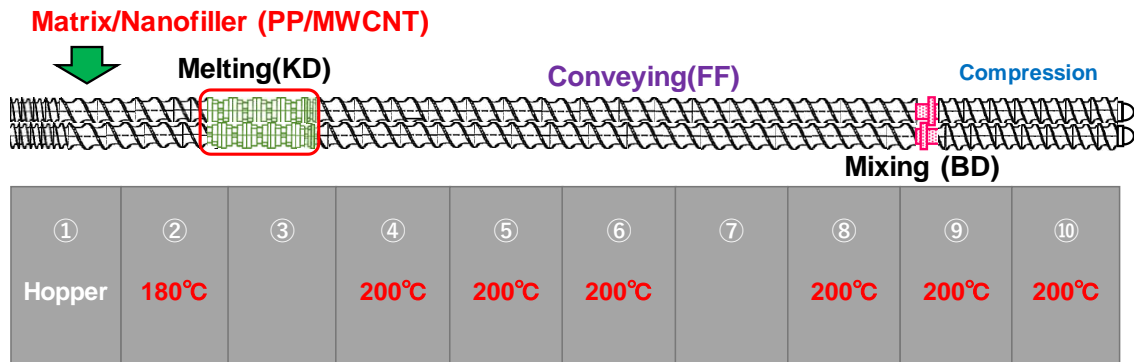


Fig. 4-1 Schematic viewing of screw configuration and barrel temperature for fabrication of PP/MWCNT MB granules with 1.0 wt% concentration.

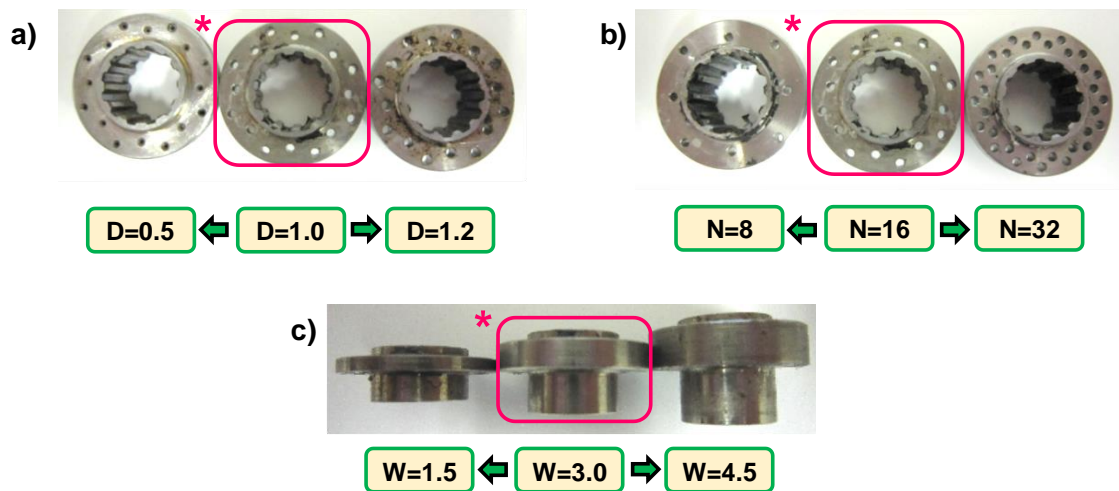


Fig. 4-2 Self-designed BD with various geometries; a) various hole diameter, b) various hole numbers, and c) various hole length. (* standard geometry of BD; $D=1.0 \text{ mm}$, $N=16$, $W=3.0 \text{ mm}$)

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

Table 4-1 Properties of self-designed BD screw geometry for twin-screw extruder.

Geometry	D [mm]	N [-]	W [mm]	Total Hole Area [mm ²]	(Contraction ratio [%])
BD SD	1.0	16	3.0	25.1	(5.0)
BD D0.5	0.5	16	3.0	6.28	(1.3)
BD D1.2	1.2			36.2	(7.3)
BD N8	1.0	8	3.0	12.6	(2.5)
BD N32		32		50.3	(10.1)
BD W1.5	1.0	16	1.5	25.1	(5.0)
BD W4.5			4.5		(5.0)

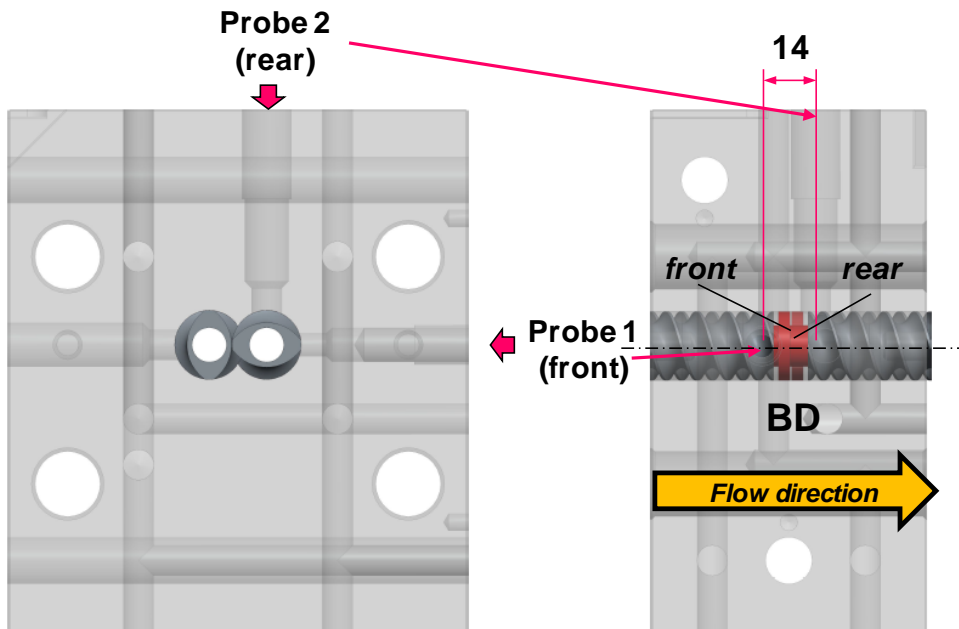


Fig. 4-3 Schematic viewing of self-designed barrel for measuring pressure drop between BDs.

4.2.1.3 MWCNT の分散評価

分散評価はこれまでと同様、モルフォロジー観察（光学顕微鏡・透過型電子顕微鏡）、溶融粘弾性特性、体積抵抗率測定により総合的に評価を行った。モルフォロジー観察では巨視的に CNT の凝集・分散状態を観察することが可能な光学顕微鏡観察と、TEM にてナノスケールの分散状態を観察する方法の 2 つの手法を用いた。光学顕微鏡による観察では、マイクローム（日本マイクローム研究所株式会社製, RMD-5 型）を用いて得られたペレットを厚み

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

2 μm の薄片に切り出し、光学顕微鏡により光を透過させて倍率 230 倍にて観察を行った。各条件でランダムに 9 枚選出し、画像処理システム SigmaScan Pro (Systat Software Inc.社製) を用いて得られた画像の 2 値化処理を行った。観察画像中の 1 μm^2 以上の個々の CNT 凝集塊面積を求め、その平均凝集塊面積を算出した。また、TEM 顕微鏡観察では、ダイヤモンドナイフを取付けたマイクロームを用いて約 100 nm の薄片を切出し、透過型電子顕微鏡 (JEOL 日本電子株式会社製, JEM-2100) を用いて加速電圧 200 kV にて観察を行った。

光学顕微鏡及び TEM 観察では局所的にしか観察できないため、溶融粘弾性測定によるペレット中の CNT の構造把握を行うことで分散状態を議論することとした。溶融粘弾性の測定には、回転レオメーター (Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II) を用いて周波数依存 (oscillation) 測定を行った。測定には成形した板材の一部を使用し、直径 25 mm・コーン角 5.4° のコーンプレートを用いて、温度 200 °C、周波数範囲 0.018~100 rad/s、線形粘弾性範囲にあたる 1% のひずみ量を印加して測定を行った。

また、押出後の板材の電気伝導性を調査するために、ヒートプレスを用いて厚さ 2mm に再加工し、縦 80 mm×横 50 mm の板を得た。この板の体積抵抗率の測定は JIS K 7194 に従い低抵抗低効率計 (三菱ケミカルアナリティック社製, ロレスタ GP) を用いて体積抵抗率を測定した。1 枚の板材で 5 点測定を行い、その対数平均 (相乗平均) を求めた。

4.2.2 二軸押出機中の BD セグメントの FEM 解析

4.2.2.1 解析手法

二軸押出中の BD の流動解析における仮定は非圧縮性で等温流体、体積力項は無視し、溶融樹脂は完全充満であるとした。流路内に回転するスクリュが存在し、回転ステップごとに回転体部のメッシュを打ち消して流路内の流動解析を行う手法 Mesh Superposition Technique (MST) を適応した。MST 法におけるコーシーの運動方程式は式 4-1 で表せる³⁾。

$$H(\mathbf{v} - \bar{\mathbf{V}}) + (1 - H)(-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} - \rho \mathbf{a}) = 0 \quad (4-1)$$

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

ここで、 H はステップ関数、 \mathbf{v} は流速、 $\bar{\mathbf{V}}$ はスクリュ部の局所速度、 P は圧力、 \mathbf{T} は余剰応力テンソル、 $\rho\mathbf{a}$ は慣性項を示す。また、余剰応力テンソル \mathbf{T} は式 4-2 で表され、

$$\mathbf{T} = 2\eta_s(\dot{\gamma}, T)\mathbf{D} \quad (4-2)$$

ここで、 η_s はせん断粘度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 T は温度、 \mathbf{D} は変形速度テンソルを示す。ここでは等温条件解析であるため、せん断粘度はせん断速度のみに依存する。式 4-1 において H は 0 から 1 の間を取り、スクリュ外的位置では $H=0$ となり、スクリュ部では $H=1$ とみなされる。また、質量保存に関する関係は式 4-3 で表され、

$$\nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\beta}{\eta_s} \Delta p = 0 \quad (4-3)$$

ここで β ($=0.01$) は相対圧縮係数を示し、 η_s は局所的なせん断粘度を示す。局所せん断速度は式 4-4 に示す様に、変形速度テンソル \mathbf{D} の第二不変量 II_D を用いて表すことが出来る。式 4-2 におけるせん断粘度依存に関する式は式 4-5 の Carreau-Yasuda モデルを用いた。また、せん断応力 τ はせん断粘度 η_s とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の積で表され、式 4-6 で表される。

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2II_D} \quad (4-4)$$

$$\eta_s(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left\{ 1 + (\lambda\dot{\gamma})^a \right\}^{\frac{n-1}{a}} \quad (4-5)$$

$$\tau = \eta_s(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (4-6)$$

ここで、 η_0 はゼロせん断粘度、 λ は時定数、 n は Power law 指数、 a は補正係数を表す。また、局所伸長速度は式 4-7 に示す様に、変形速度テンソル \mathbf{D} の第三不変量 III_D と第二不変量 II_D を用いて表すことが出来る⁴⁾。また、伸長粘度は式 4-8 に示す伸長速度依存の Sarker-Gupta モデル⁵⁾を用いた。式 4-9 より伸長応力 σ は伸長粘度 η_e と伸長速度 $\dot{\epsilon}$ の積で表される。

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

$$\dot{\epsilon} = 6III_D/II_D \quad (4-7)$$

$$\eta_e(\dot{\epsilon}) = \eta_0 \left[3 + \delta \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + (\lambda_1 \dot{\epsilon})^2}} \right\} \right] \left\{ 1 + (\lambda_2 \dot{\epsilon})^2 \right\}^{\frac{m-1}{2}} \quad (4-8)$$

$$\sigma = \eta_e(\dot{\epsilon}) \cdot \dot{\epsilon} \quad (4-9)$$

ここで、 λ_1 はひずみ硬化を示す時定数、 λ_2 は非ニュートンを示す時定数、 m は伸長粘度における power-law 指数、 δ は係数である。挿入する粘度データは前章で用いた MWCNT を 1.0 wt% 添加した PP ナノコンポジットの粘度データを用いた。フィッティングした結果を図 4-4 に示し、フィッティングに用いたパラメーターを表 4-2 に示す。

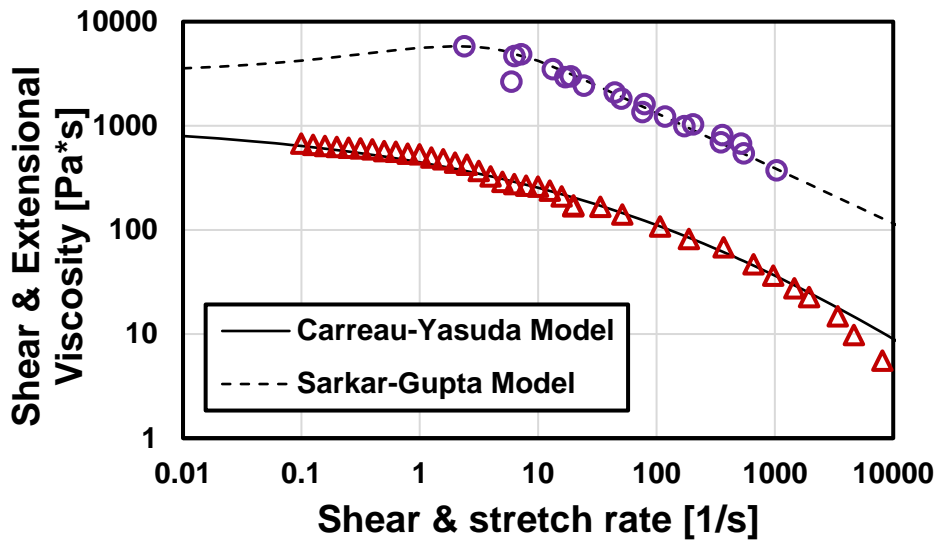


Fig. 4-4 Fitting data of shear viscosity (Δ) and extensional viscosity (\circ) of 1.0 wt% MWCNT filled PP nanocomposite by Carreau-Yasuda (—) and Sarker-Gupta (---) model.

Table 4-2 Fitting parameters for Carreau-Yasuda model and Sarkar-Gupta model.

	η_0	λ	λ_1	λ_2	a	n	m	δ
Carreau-Yasuda Model	1080	0.006	/	/	0.25	0.1	/	/
Sarkar-Guputa Model	1080	/	0.5	0.2	/	/	0.47	3.0

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

4.2.2.2 解析条件

使用する解析モデルを図 4-5 に示す。実際の二軸押出機の寸法を用い、BD の外径は 18.0 mm、二軸押出機のパレル内径は 18.2 mm とし、クリアランス δ は 0.1 mm である。助走区間は前後 3 mm 設けており、流路部のメッシュはヘキサメッシュを用い、メッシュ数は BD 部を合わせて約 150,000 (ノード数は約 158,900) である。境界条件として、入口部を一様速度境界、流路壁面部は滑りなし、出口部では垂直荷重及び接線流速がゼロとした。スクリュ回転数及び流量条件は、実験と同様に 150 min^{-1} 、4.5 kg/h である。解析は非定常解析で行い、1 ステップ 18° のスクリュ 1 回転分 (20 ステップ) の解析を行った。

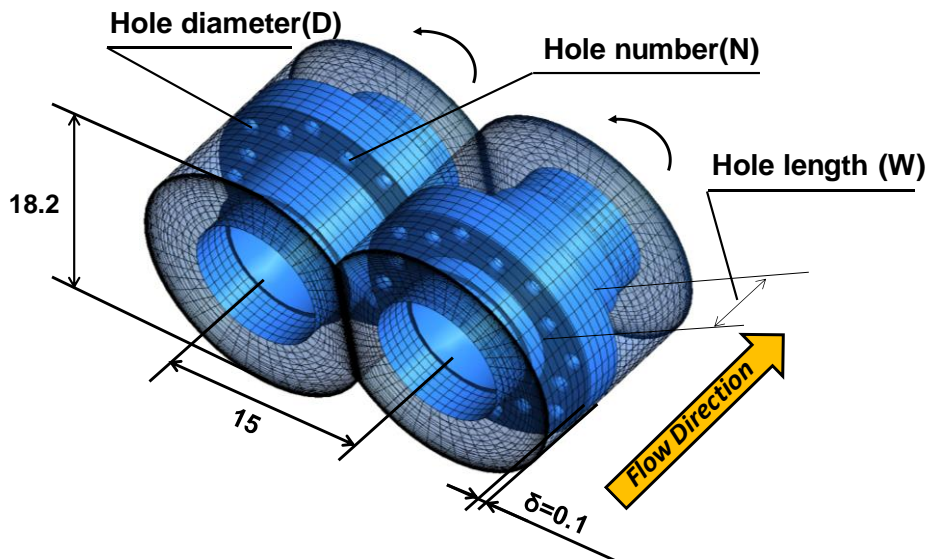


Fig. 4-5 FEM model of BDs and flow domain at barrel (nodes: 158900, elements: 149872).

4.2.3 結果及び考察

4.2.3.1 MWCNT の分散状態

二軸押出実験にて得られた各材料の光学顕微鏡画像を図 4-6 に示す。3 章で得られた傾向と同様に、貫通孔の穴径が小さく、穴個数が少ない程 MWCNT の凝集体は微細化しており、貫通孔長さについては大きな変化は見られないような結果となっていることがわかる。さらにこれらの光学顕微鏡観察画像をもとに、個々の CNT の平均凝集塊面積を求めた結果は

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

図 4-7 の通りとなる。この結果からも貫通孔の透過率の減少に伴って CNT 凝集面積は減少し、貫通孔の穴長さが短くなるにつれて凝集面積が減少する傾向が定量的に得られた。同様に、TEM 観察画像についても図 4-8 に示す。この TEM 像中においても、透過率が大きいものはマクロな凝集体としてマトリックス中に残存しており、透過率が小さいものはある程度解繊された MWCNT が確認された。このように二軸押出プロセスにおいても BD の貫通孔面積を減少させることで分散状態を改善出来ることが判明した。

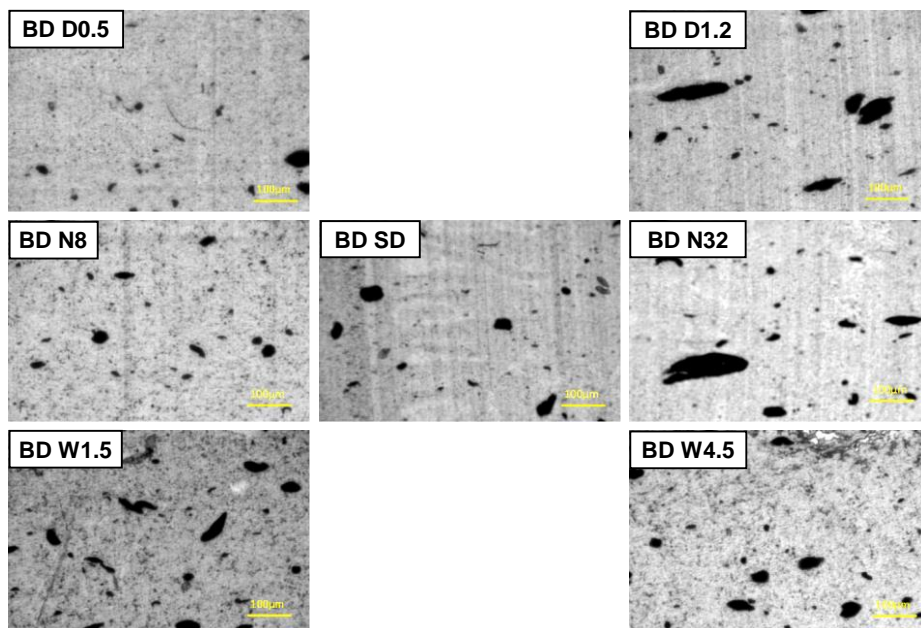


Fig. 4-6 Optical micrographs of 1.0 wt% MWCNT filled PP nanocomposite fabricated with twin-screw extruder equipped different geometry BDs.

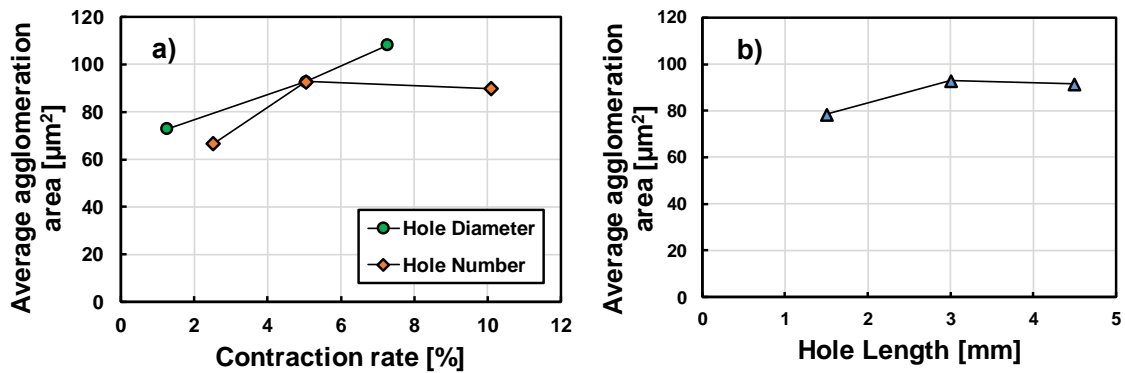


Fig. 4-7 Averaged agglomeration area of MWCNT at various process conditions.

a) Influence of BD hole area, and b) influence of BD hole length.

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

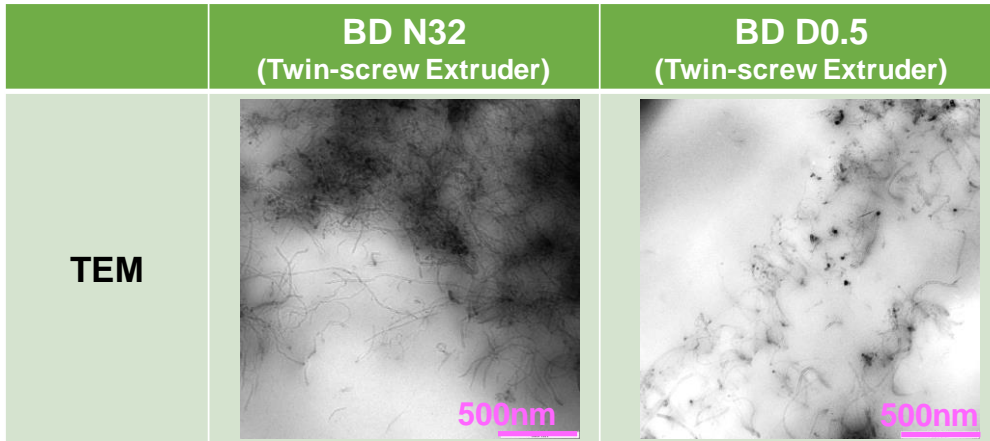


Fig. 4-8 TEM micrographs of MWCNTs in PP matrix: comparison of dispersion state.

さらに、材料全体の分散評価を行うために、溶融粘弾性特性について考察を行う。低周波数 ($\omega=0.018 \text{ rad/s}$) にて G' が大きく異なるため、それぞれ透過率及び貫通孔長さでプロットした結果を図 4-9 に示す。貫通孔長さについては長さが短い程 G' は向上し、光学顕微鏡観察から得られた傾向と一致した。しかしながら、3 章の結果では貫通孔長さは G' に影響を与えないという結果と異なっている。これは、貫通孔長さが長くなるにつれて圧力損失が上昇するため、貫通孔部に材料が入らずに BD の噛み合い部を通過している可能性が考えられる。また、透過率の減少に伴って、 G' は向上しているが、貫通孔面積が最も小さい BD D0.5 (透過率 1%) の条件では低下している。これについても 3 章で得られた傾向と異なっており、噛み合い部をショートパスしている可能性が示唆された。

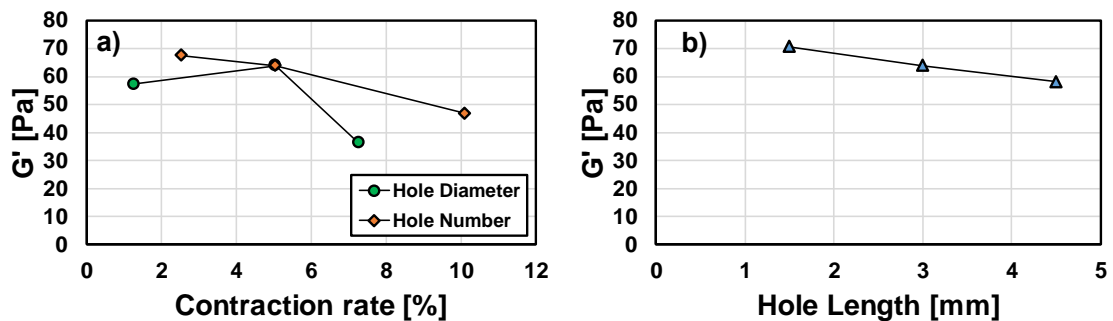


Fig. 4-9 Elastic moduli G' data of MWCNT at various process conditions.

a) Influence of BD hole diameter and hole number, b) influence of BD hole length.

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

また、溶融粘弾性特性と相関関係がある体積抵抗率の結果を図 4-10 に示す。この結果も同様に、透過率が最も小さい BD D0.5 の条件のみ体積抵抗率は悪化する傾向を示し、貫通孔長さが短い程体積抵抗値は小さくなる傾向を示した。これは 3 章の基礎検討で行った結果と異なり、二軸押出では貫通孔の透過率を減少させることによる圧力損失の上昇は困難であることを示唆している。

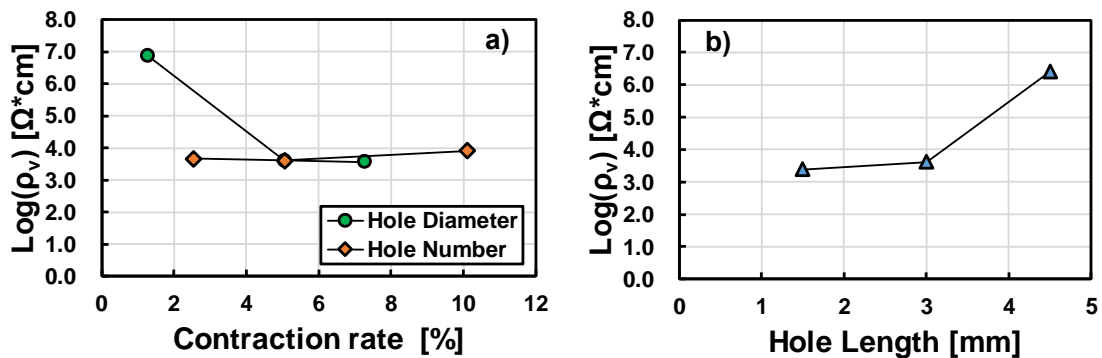


Fig. 4-10 Volume resistivity of MWCNT at various process conditions;
a) Influence of BD hole diameter and hole number, b) influence of BD hole length.

4.2.3.2 二軸押出機中の BD における流動状態

これまでの章での評価と同様に、①圧力損失、②貫通孔部での伸長・せん断応力に着目して考察する。初めに、解析及び実験で得られた BD での全体圧力損失 ΔP の結果を図 4-11 に示す。実験及び解析両方の結果において、圧力損失は 3 章での基礎検討の結果と同じ傾向を示し、二軸押出においても 3 章で議論した結果が保証されると考えられる。また、実験の方が解析結果よりも圧力損失の値が小さくなる傾向がみられるが、10 %程度以内の精度となっている。しかしながら、透過率に対する圧力値は 3 章の結果（図 3-9 の 5.5 mm/s における圧力損失値を参照）と比較して大きく低下していることから、BD の噛み合い部からの漏洩が生じていることがわかる。

さらに、貫通孔内の最大せん断応力を表した結果を図 4-12 に、貫通孔入口部での最大伸長応力を表した結果を図 4-13 に示す。透過率の影響については、圧力損失の傾向と同様に透過率の減少に伴いせん断応力及び伸長応力は増加傾向を示すが、BD D0.5 の条件ではせん

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

断及び伸長応力が急激に下がる結果を示した。これはまさに実験で得られた分散の傾向と酷似している。この条件では高い圧力損失値を示しているにも関わらず、応力の値が大きく低下している。これは貫通孔部に流動する割合が減少したために、応力が減少していることを示唆している。故に、BD D0.5 の条件では MWCNT が貫通孔を通過する割合が減少し、発生する応力が臨界応力値以下であったために分散不良が生じたと推察される。

また、貫通孔の長さの影響では、貫通孔の長さの減少に伴ってせん断及び伸長応力は上昇傾向を示している。この点においても、実験結果より得られた MWCNT の分散状態の傾向と一致している。このことから、MWCNT の分散状態は BD 部分での伸長・せん断応力が最も相関のある因子であることも判明した。つまり、BD の透過率を下げて圧力損失を上昇させても貫通孔に流動せず、逆に分散不良を引き起こす可能性があることが示された。

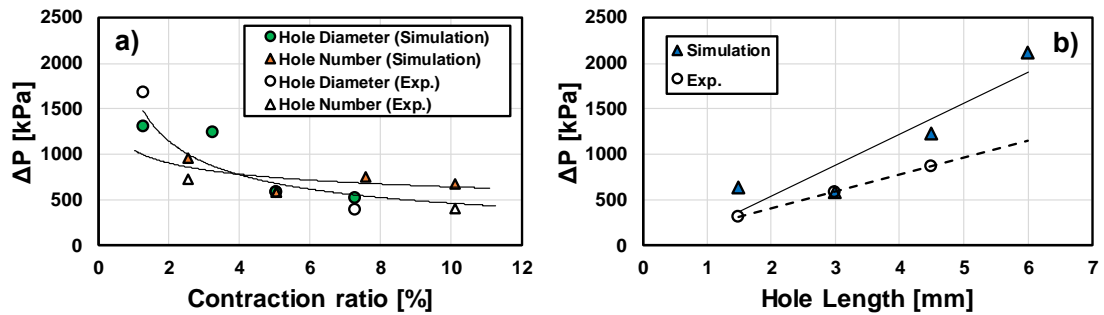


Fig. 4-11 Pressure drop at BD segments for various geometries;
a) Influence of BD hole diameter and hole number, b) influence of BD hole length.

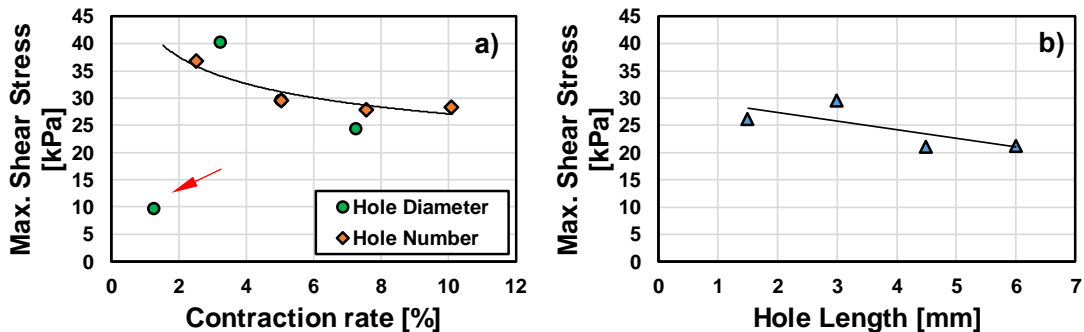


Fig. 4-12 Shear stress at BD hole for various geometries;
a) Influence of BD hole diameter and hole number, b) influence of BD hole length.

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

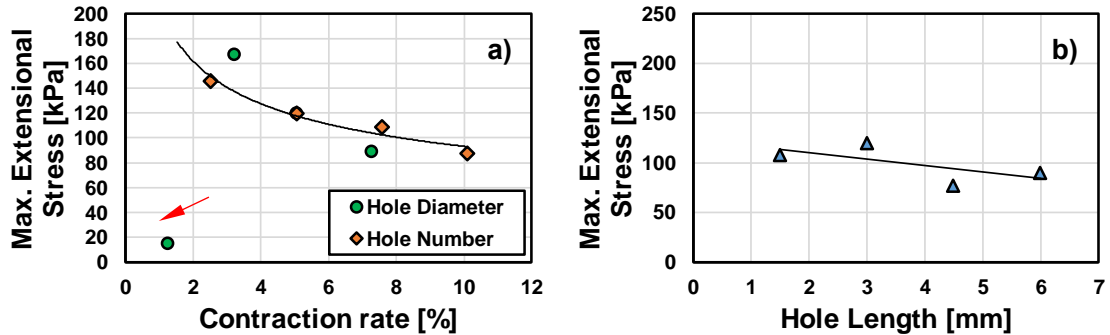


Fig. 4-13 Extensional stress at BD entrance of hole for various geometries;
a) Influence of BD hole diameter and hole number, b) influence of BD hole length.

4.2.4 まとめ

4.2 節では 3 章で使用した貫通孔の穴径・個数・長さが異なる BD を二軸押出機のスクリーンに導入し、その分散効果を実験的分散評価及びシミュレーションの流動解析による圧力損失・せん断及び伸長応力といった観点から検討した。これらの検討により次の事が明らかになった。

- ① 基礎押出実験の結果と同様に、二軸混練押出においても貫通孔の透過率を減らす（穴径を小さく、穴個数を減らす）ことで、MWCNT の分散状態は改善される。しかしながら、透過率を減少させすぎると貫通孔部分でのせん断応力及び伸長応力が減少し、MWCNT の分散状態は悪化する。
- ② 基礎押出実験では貫通孔の長さは MWCNT の分散に影響しないが、二軸混練押出において貫通孔の長さを変化させた場合、貫通孔長さが短い程せん断応力及び伸長応力は上昇し、MWCNT の分散状態は改善される。

また、2 章の結果より得られた、分散に必要な臨界伸長応力値 120 kPa を達成するためには、少なくとも透過率を 5% 以下 (BD N8 の形状が望ましい) にする必要があることも示された。

4.3 二軸混練押出における固定式 BD の混練効果の検討

4.3.1 固定式多貫通孔セグメント(XBD)

二軸押出中の BD における流動状態は非常に複雑であり、分散制御が非常に困難であることが前節の検討内容により明らかになった。これは BD のディスク間やスクリュとのクリアランスが存在し、貫通孔への流動が阻害されているためであると考えた。そこで、貫通孔へ確実に MWCNT を流入させるために、BD セグメントを駆動させずに混練が可能なスタティックミキサーという技術⁶⁻⁸⁾に着目した。具体的には、噛み合い構造をとるためにセパレート型になっていた BD から、ベアリングを用いて二軸押出機のスクリュシャフト部分のみが回転する構造にすることで、ディスク間の隙間を除去した一体型の BD 形状に変更を行った。この形状変更についての概要図を図 4-14 に示す。以後、従来の BD 形状を Conventional Blister Disc (BD) と称し、新規に考案した BD の形状を Fixed Blister Disc (XBD) と称する。本節では、これまでの MWCNT/PP ナノコンポジットの系において、この BD と XBD の混練作用の違いについて検討を行った。

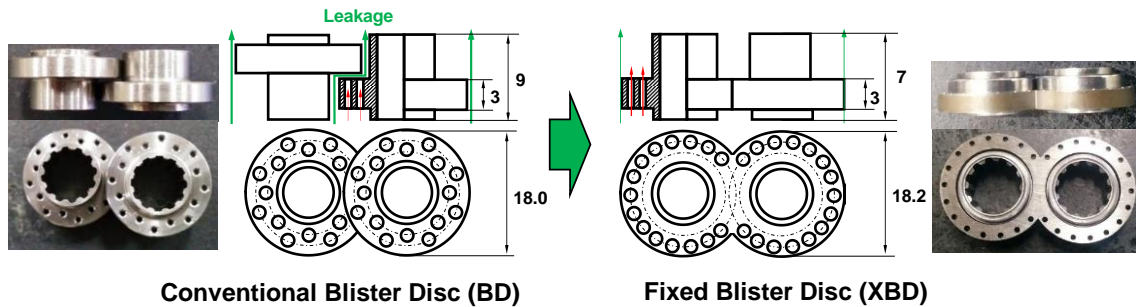


Fig. 4-14 Schematic view of fixed blister disc (XBD)

4.3.2 実験方法

4.3.2.1 ナノコンポジットの作製方法

ここでは 4.2 節で用いた同一の材料を用い、ナノコンポジットの作製には同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGAlab) を用いた。材料の混練方法については、PP

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

をメインホッパーから容積式フィーダーを用いて供給を行い、上流部に位置する 3 条の KD にてマトリックスを可塑化させた後、粉末用二軸フィーダー（カラーマックスシステムズ社製，C/S-V-T17）を用いてサイドフィーダーにより MWCNT を投入し混練を行った。用いたスクリュ構成を図 4-15 に示す。BD 及び XBD は熔融部に配置し、ここで比較のためにせん断支配となるニーディングセグメント（KD）も配置した。用いたセグメント形状の詳細を図 4-16 に示す。ここでオペレーション条件として、スクリュ回転数は 250 min^{-1} ，処理量 5.4 kg/h ，主なバレル温度は $200 \text{ }^\circ\text{C}$ としている。作製した濃度は $0.5/1.0/2.0/3.0 \text{ wt}\%$ とした。混練された PP/MWCNT ナノコンポジットはストランド状で押し出され、ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーを用いてストランドカットを行い、MB ペレットを得た。

また、4.2 節と同様に圧力損失を計測し、混練の影響を調査するために各混練条件において先端吐出温度を熱電対により測定した。また、混練によって材料に与えられる動力（トルク M_{VT} と回転数 N_s の積）を処理量 Q で除した比エネルギー（Specific Mechanical Energy: SME）をデータロギングにより算出した。SME は式 4-10 で表される。

$$SME = \frac{2M_{VT}N_s \times 1.05}{9550Q} \text{ [kWh/kg]} \quad (4-10)$$

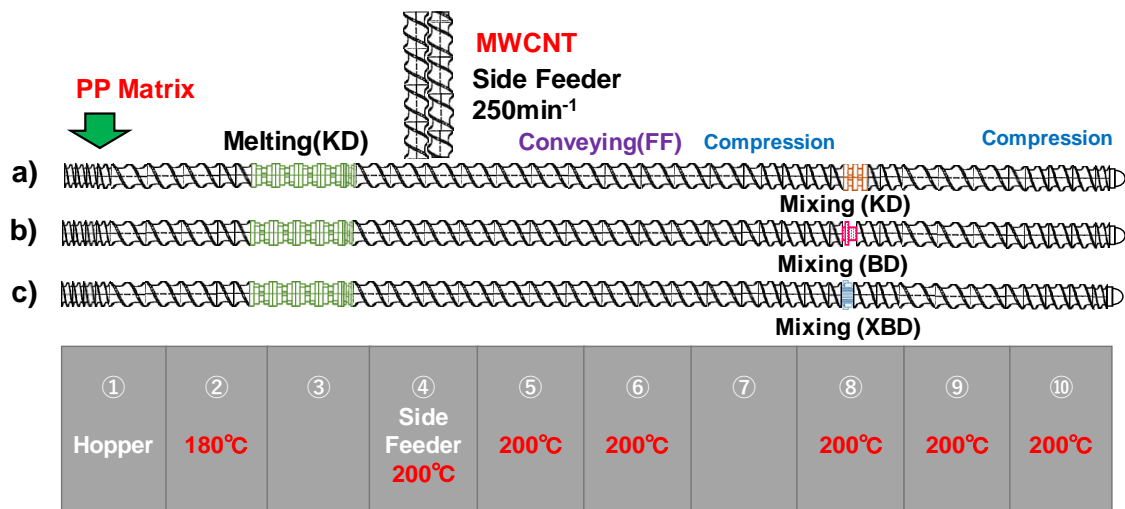


Fig. 4-15 Schematic viewing of screw configuration and barrel temperature for fabrication of PP/MWCNT MB granules. a) KD, b) BD, and c) XBD.

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

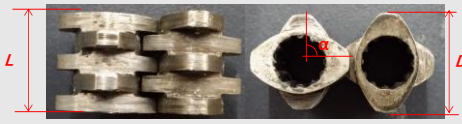


	Screw Configuration	Screw Geometry	Details
(a)	KD		L:16mm D:18mm $\alpha: 90^\circ$
(b)	BD		L:9mm (W:3 mm) D:18mm N:32, d:1mm
(c)	XBD		L:7mm (W:3mm) D:18.2mm N:30, d:1mm

Fig. 4-16 Screw geometries and properties for twin-screw compounding. a) KD, b) BD, and c) XBD.

4.3.2.2 MWCNT の分散評価方法

分散状態を調査する上で、混練後のペレットの CNT 含有量が設定通りとなっているか把握しておく必要がある。そのため、電子比重計（アルファーマイラージュ（株）社製，SD-200L）を用いて密度計測を行った。測定試料は後述の射出成形によって得られたダンベル状試験片を用いて測定を行った。計測回数は 3 回としその平均値を算出した。

分散評価は、①モルフォロジー観察（光学顕微鏡）、②溶融粘弾性特性、③体積抵抗率測定、④引張強度評価により総合的に評価を行った。光学顕微鏡による観察では、マイクロトーム（Leica BIOSYSTEMS 社製，RM2265）を用いて得られた 5 個のペレットを厚さ 20 μm の薄片に切り出し、光学顕微鏡により光を透過させて倍率 200 倍にて観察を行った。

局所的な光学顕微鏡観察による分散評価は十分ではないために、溶融粘弾性によりペレット中の CNT の構造把握を行うために、回転レオメーター（Thermo Scientific 社，HAAKE MARS II）を用いて周波数依存測定にてレオロジー特性の評価を行った。温度 220°C，20 mm の平行プレートを用い、隙間 1 mm，0.1~350 rad/s の周波数範囲にて測定を行った。また、ひずみは線形粘弾性領域である 10 %を用いた。さらに、ヒートプレスを用いて得られたペレットを 2×50×80 mm の板に成形を行い、低抵抗低効率計（三菱ケミカルアナリティック

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

ク社製、ロレスタ GX) を用いて 3 枚の板の中央部分の体積抵抗率を測定した。

引張試験では、得られたペレットを射出成形機 (東洋機械金属 (株) 社製, PLASTER ET-40V) を用いて JIS K7161 (ISO527) に従うダンベル状試験片 A 1 号に成形を行った。成形条件はシリンダー温度 200 °C, 金型温度 40 °C, 背圧 2.7 MPa, スクリュ速度 100 min⁻¹, 射出速度 22.7cm³/s (50 mm/s)とした。得られた試験片はオートグラフ万能試験機 ((株) 島津製作所, AG-100kN) を用いて JIS K 7161 に従い, 室温にて 7 本引張試験を行った。引張速度は 0.5 %ひずみまでは 1 mm/min とし, それ以降は 10 mm/min とした。

4.3.3 二軸押出機中の XBD セグメントの FEM 解析

KD と BD, XBD における詳細な流動状態を把握するために有限要素解析を行った。解析手法は 4.2.2.1 に示した手法を用い, 4.2.2.2 で用いた同様の境界条件・粘度データを用いた。ここで, 図 4-17 に示す解析モデルを用い, 混練セグメントの前後に送りセグメントを配置した。それぞれのセグメントに対して圧力損失, ひずみ速度分布, 応力分布等調査を行った。

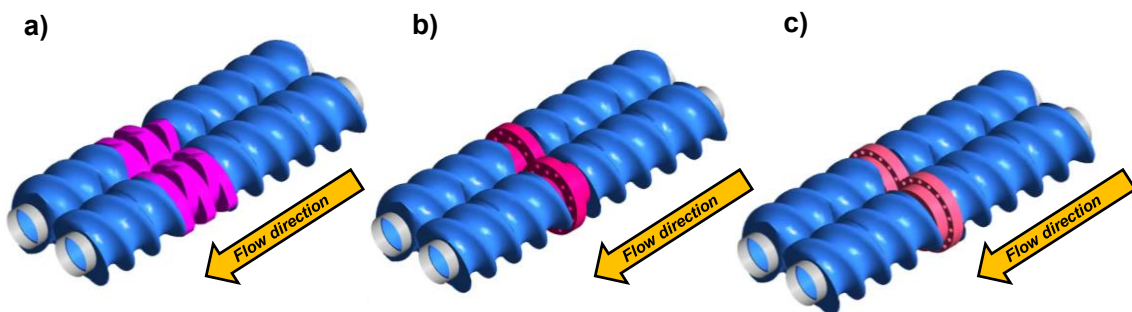


Fig. 4-17 FEM model for flow analysis. a) KD, b) BD, and c) XBD.

4.3.4 結果及び考察

4.3.4.1 各セグメントのプロセス特性の比較

押出機内のエネルギーバランスは機械的に与えた仕事量とバレルからの熱量 (放熱分を含む) の合計が最終的な樹脂温度に換算されるとされている⁹⁻¹⁰⁾。KD によるせん断支配の

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

混練と BD, XBD の伸長流動支配の混練では流動が大きく異なるため、機械的に与えられる仕事量に対する樹脂の粘性発熱割合も異なると考えた。ここで、機械的に与えられる仕事量を処理量で除したものが SME に相当する。一般的にせん断流動ではせん断発熱を誘発し、伸長流動はその発熱が抑制されると考えられている¹¹⁾。

混練セグメントにおける SME と樹脂温度の相関関係を表したものを図 4-18 に示す。この結果より、KD と BD/XBD を比較すると、同じ SME でも樹脂温度は 5 °C 異なる結果となり、伸長流動支配の混練セグメントは発熱が小さいということが判明した。さらに、BD と XBD を比較すると、XBD の SME 及び樹脂温度が BD のそれに比べて高くなる傾向が得られた。これは、BD でのディスク間の隙間を排除したため、ディスク前で樹脂の充満長が長くなり、発熱と動力の増加を引き起こしたのではないかと推察される。しかしながら SME と樹脂温度の関係の傾きは BD と変化しないため、KD に比べて発熱の影響は小さい。

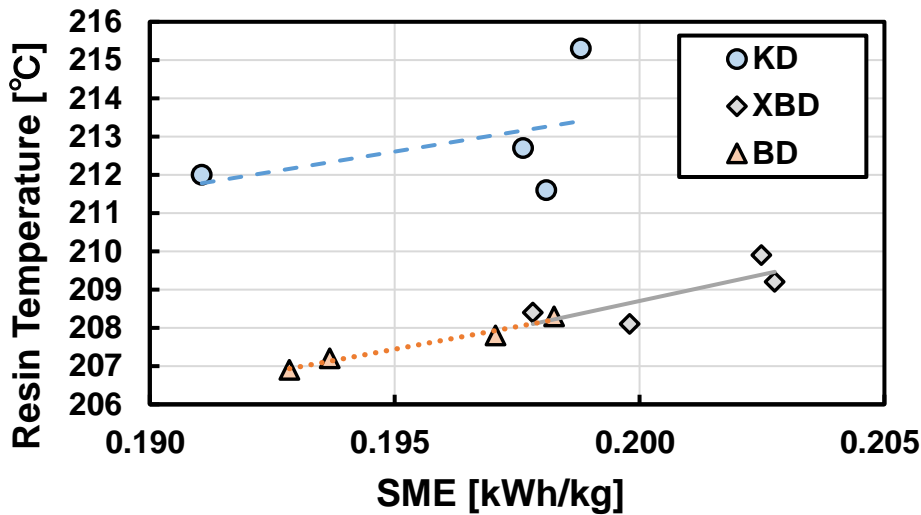


Fig. 4-18 Comparison of process characteristic (SME vs. resin temperature at outlet).

4.3.4.2 各セグメントにおける MWCNT の濃度特定

密度測定による各引張試験片中の CNT 含有量の同定には、以下の式 4-10 を用いて計算を行った。ここで、 α は CNT 含有率 (wt%)、 ρ_{Matrix} 、 ρ_{CNT} 、 $\rho_{Composite}$ はそれぞれ PP の密度、

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

CNT の密度，計測より得られるナノコンポジットの密度を表す．各種密度において，PP は 0.91 g/cm^3 ，MWCNT は 1.75 g/cm^3 ¹²⁾として計算を行った．

$$\alpha = \left(\frac{1}{\rho_{Matrix}/\rho_{CNT} - 1} \right) \left(\frac{\rho_{Matrix}}{\rho_{Composite}} - 1 \right) \times 100 \quad (4-10)$$

これらの計測によって得られた CNT 濃度と設定値として添加した CNT 濃度を表 4-3 に示す．この結果に示されているように，KD ではおおよそ設定値通りの濃度になっているが，BD 及び XBD では濃度増加に伴って設定値からずれる傾向が示された．特に，BD では設定濃度から大きく外れている．これは，樹脂と MWCNT をそれぞれ分割してフィードしており，混練セグメントの滞留状態によって濃度がばらついた結果だと考えられる．あくまでも推測ではあるが，BD のディスク間の隙間は背圧によってのみ下流側に押出されるため滞留時間の分布が広がり結果的に濃度のばらつきにつながったのではないかと考えられる．一方で，XBD は BD に比べて濃度は設定濃度に近づき，安定した混練が可能であることを示唆している．以後 MWCNT の分散評価には実際の濃度を用いる．

Table 4-3 Identification of actual MWCNT concentration for each mixing segments.

MWCNT [wt%]	Actual MWCNT Concentration [wt%]		
	KD	BD	XBD
0.5	0.40±0.05	0.41±0.04	0.42±0.03
1.0	0.86±0.04	0.79±0.04	0.70±0.04
2.0	1.98±0.02	1.29±0.07	1.78±0.06
3.0	3.16±0.02	1.88±0.04	2.89±0.04

4.3.4.3 各セグメントにおける MWCNT の分散状態の比較

設定濃度に対する各セグメントで混練を行った光学顕微鏡観察画像を図 4-19 に示す．また，定量的に評価を行うためにこれらの画像から CNT 凝集塊面積の分布を算出した結果の

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

一例（設定濃度 0.5 wt%）を図 4-20 に示す。ヒストグラムのピークは $5\mu\text{m}^2$ で見られ、累積分布においてその累積分布から全体の CNT 凝集体に対して $5\mu\text{m}^2$ 以下の MWCNT の凝集体が占める割合で整理し結果を図 4-21 に示す。この結果より低濃度側では光学顕微鏡画像からもわかるように XBD は KD・BD よりも良い分散状態を示していることが判明した。

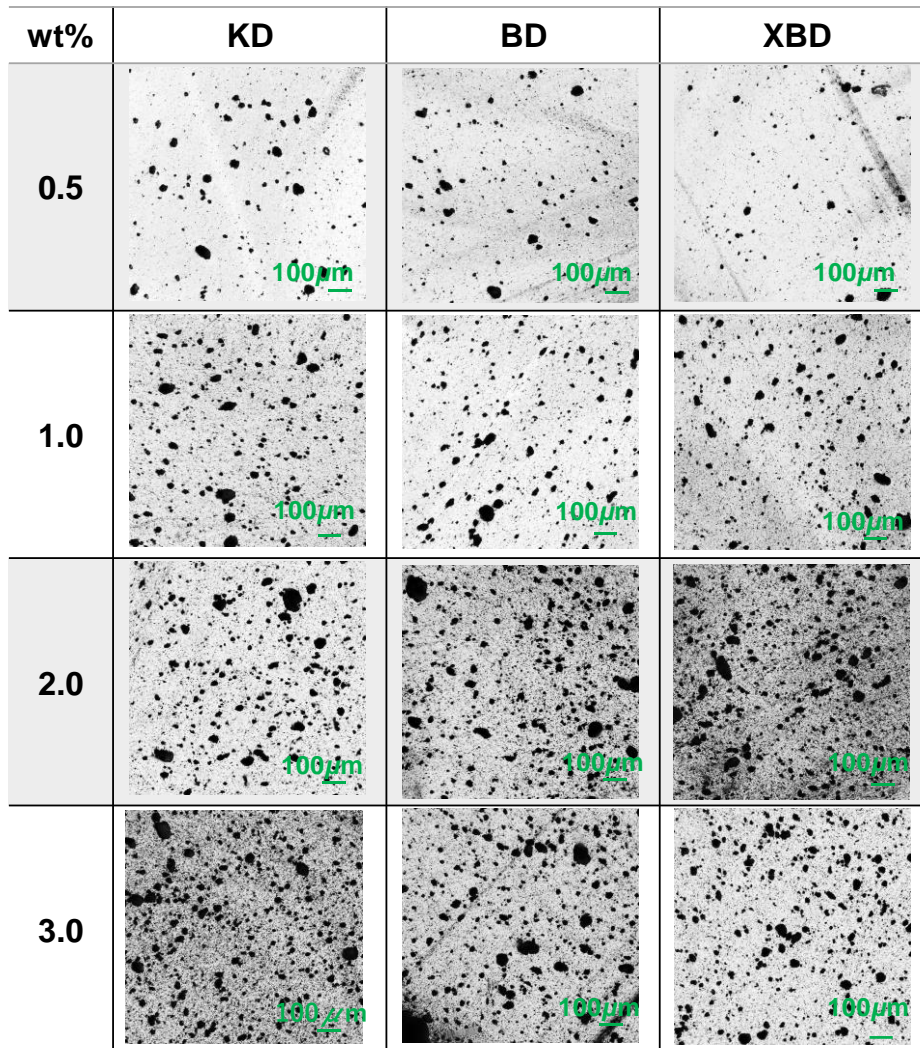


Fig. 4-19 Optical micrographs of MWCNT/PP nanocomposite for using KD, BD, and XBD segments.

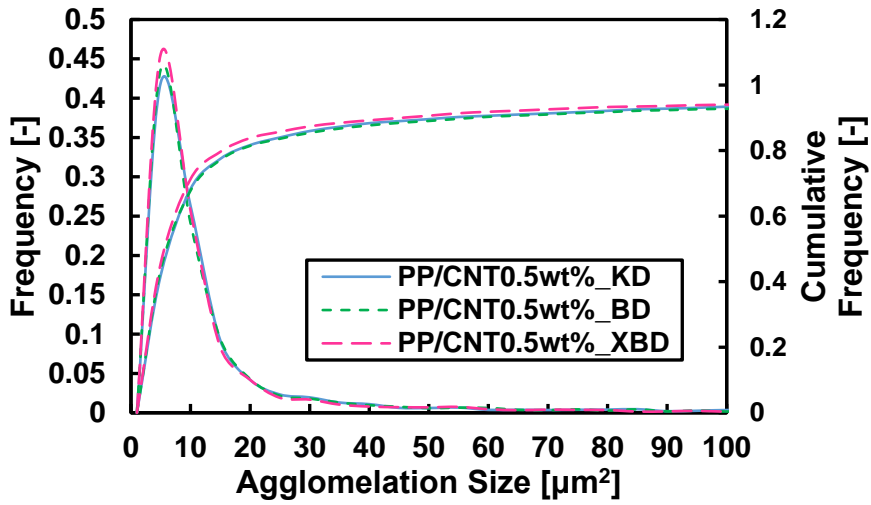


Fig. 4-20 Distribution of MWCNT agglomeration area at 0.5wt % for each segment.

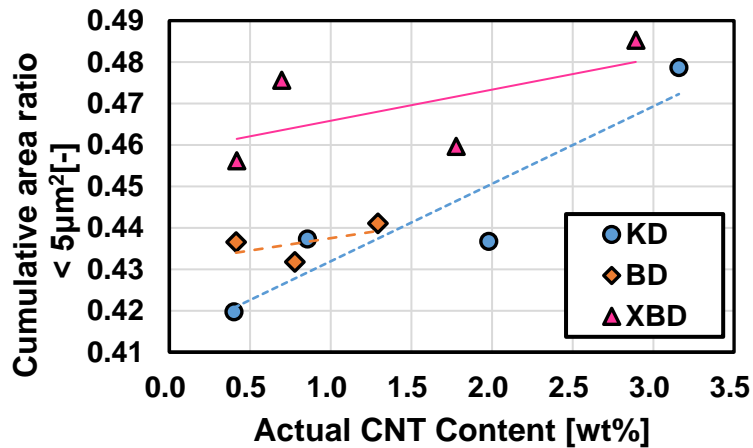


Fig. 4-21 Comparison of cumulative area ratio between KD, BD, and XBD process.

このようにモルフォロジー観察からその分散の違いが示されたが、他の測定結果からもその妥当性について確認を行う。溶融粘弾性における G' 及び体積抵抗率の測定結果を図 4-22 に示す。溶融粘弾性の結果では、低濃度側で G' が大きく異なり、XBD の優位性が確認された。しかしながら、濃度が上昇していくとともにその差は見られない結果となった。これは、光学顕微鏡画像でも観察された様に、濃度が増加するにつれてその分散の違いが見られなくなる傾向に一致する。さらに、体積抵抗値の結果を確認すると、今回の実験ではパーコ

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

レーション閾値での挙動は確認できなかったが、XBD は他のセグメントと比較して、僅かながらに低い値を示していることがこの結果からも把握することが出来た。さらに、引張特性（引張強さ σ 、ヤング率 E 、破断伸び ϵ_B ）についてまとめた結果を図 4-23 に示す。引張強さ及び剛性については XBD が最も高い値をとり、この機械的強度からも BD のディスク隙間をなくす有効性が証明された。

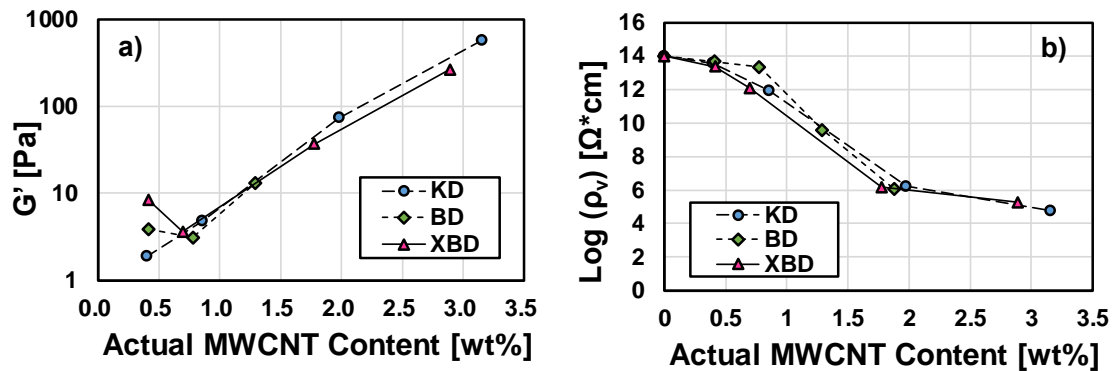


Fig. 4-22 a) Storage modulus G' and b) volume resistivity ρ_v for using KD, BD, and XBD segment.

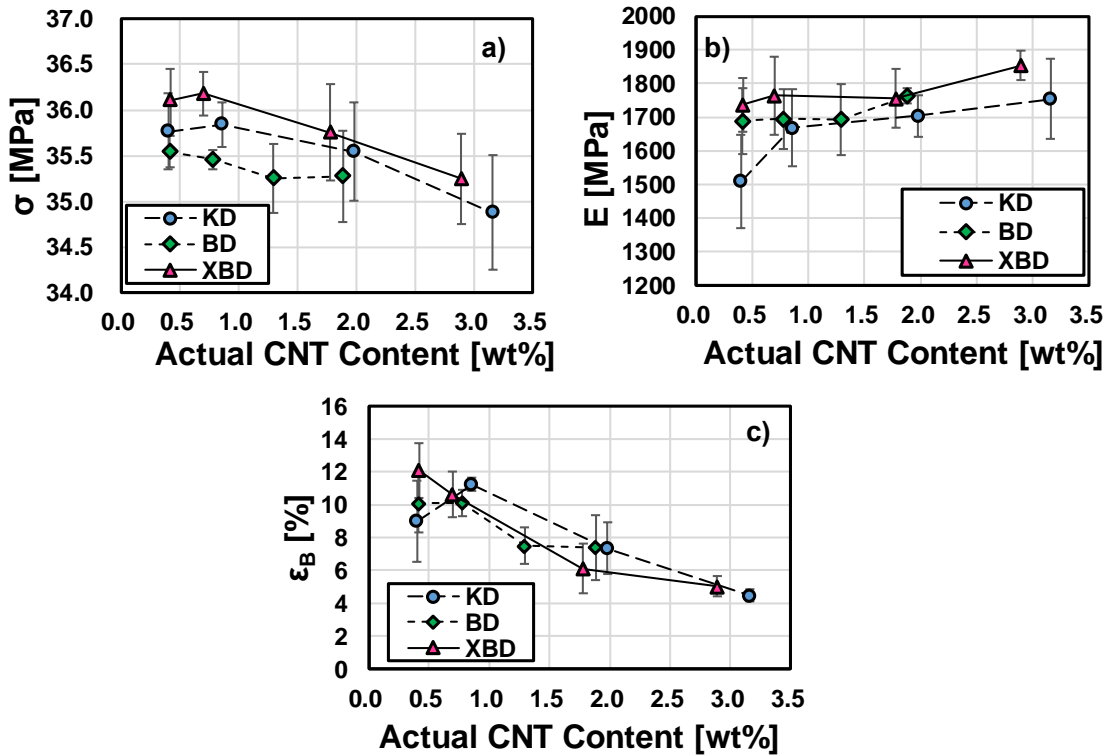


Fig. 4-23 Comparison of mechanical properties a) tensile strength, b) elastic modulus, and c) elongation at break between KD, BD, and XBD segment.

4.3.4.4 各セグメントの流動状態の把握(FEM)

これまでの実験結果により、XBD の分散効果がある程度優れることが確認された。この理由については、FEM 解析によって把握した流動状態の特性から考察を行う。初めに、各セグメントにおける圧力損失の状態について表した結果を図 4-24 に示す。ここではスクリュが 1 回転する間の圧力損失の状態を表している。この結果から、圧力損失の大きさの関係は $XBD > BD > KD$ の関係にあることがよくわかる。また、シミュレーションの結果から、スクリュが一回転する間で圧力損失が変動することも判明した。これは貫通孔に入る手前の搬送スクリュの影響を受けているものだと考えられる。シミュレーションから得られた一回転における圧力損失の平均値及び、実験より得られた平均圧力値を表 4-4 に示す。この結果より、BD から XBD に形状を変更したことで、解析上で約 35%、実験でも約 60%の圧力損失の上昇が得られ、本形状に変更した有効性が確認された。

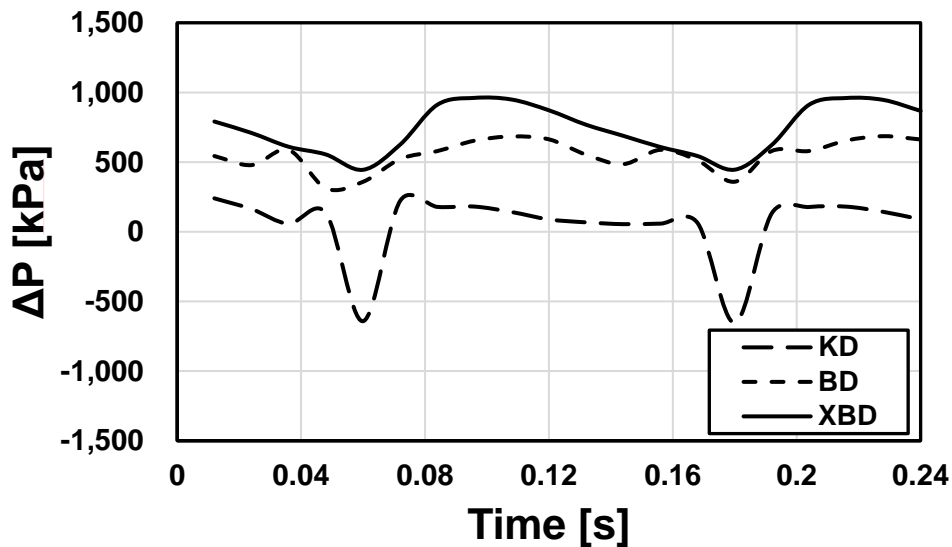


Fig. 4-24 The behavior of Pressure drop at 1 screw rotation for KD, BD, and XBD.

Table 4-4 Comparison of average pressure drop between KD, BD, and XBD.

	KD	BD	XBD
ΔP (Simulation) [kPa]	54	552	740
ΔP (Experiment) [kPa]	52	585	931

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

また、流入部のノード部に仮想粒子を 2000 個配置して出口まで通過させた時に、その仮想粒子が得た応力の履歴から、最大せん断応力及び伸長応力の分布を求めた。その結果を図 4-25 に示す。この結果より、最大せん断応力の分布では KD が最も高い応力値側にピークが表れ、XBD、BD といった順番にピークが表れている。そのため、この解析結果からも KD はせん断支配の流動場であることを示しており、BD/XBD では大きなせん断応力は発生しないことを示している。そのため、KD を用いたプロセスでは、結果的に樹脂温度が高くなったと想定される。

一方で、最大伸長応力分布をみると、第一ピークが 200~300 kPa の範囲で見られ、500 kPa 付近で BD または XBD のみ微小な第二ピークが見られた。これは、図 4-24 で示した圧力損失の分布に示されている様に、ある程度の圧力損失の幅を持つため、二つのピークが表れたと考えられる。つまり第二ピークは、最大の圧力損失の時に通過した粒子であると考えられる。第二ピークの高伸長応力を見ると、XBD の割合が最も高く、BD、KD の順番となっている。実験ではせん断作用をあまり受けない XBD を用いたプロセスにて最も良い分散状態が得られている。つまり、XBD では高い伸長応力を作用出来るために、前述した分散状態が得られたと推測される。これは、ディスク間の隙間をなくした影響に他ならない。

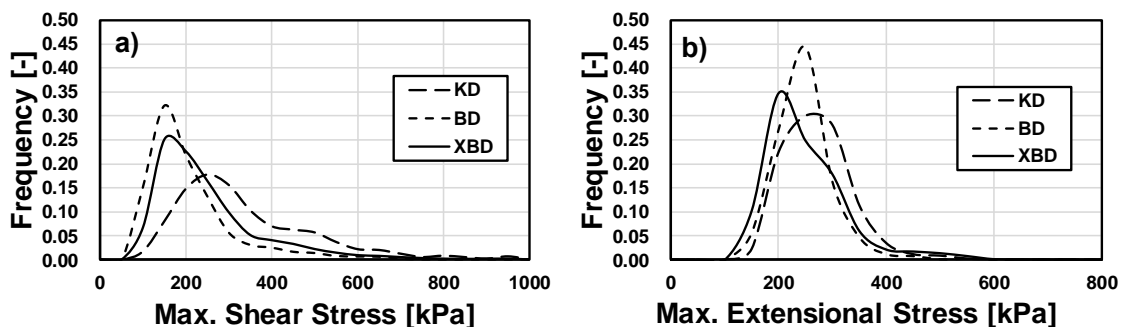


Fig. 4-25 FEM results through particle tracking analysis (2000 particles);

a) maximum of shear stress distribution and b) maximum of extensional stress distribution.

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

4.3.5 まとめ

ここでは新たに固定式セグメント XBD を導入し、せん断流動支配の KD, 従来の BD と比較しながら PP 中の MWCNT 分散効果について議論を行った。その内容について次のようにまとめる。

- ① XBD は KD と比較して同 SME に対する樹脂温度は約 5 °C 抑制することが出来た。しかしながら、従来の BD に比べて 1~2 °C 発熱する。
- ② XBD は BD や KD よりも良い分散状態が得られ、導電性や機械的特性を改善することが出来る。
- ③ ディスク間の隙間をなくしたことで、圧力損失は向上し、せん断応力を抑えながらも伸長応力を上昇させることが出来る。しかしながら、圧力損失は分布を持つため、貫通孔にて均一な応力を付与することは難しい。

4.4 結言

4 章では 2~3 章にかけて検討した収縮流れの基礎理論を二軸押出技術に展開を行った。多貫通孔セグメント BD を実際に二軸に配置し、3 章の検証結果をもとに MWCNT の分散効果を調査した。また、従来の BD セグメントの形状改善を行い、ディスク間の隙間を無くした固定式 BD を提案し、さらにこれまでの従来セグメントと比較しながらその混練分散の効果を調査した。その結果を次にまとめる。

- 1) 従来型の BD を二軸押出機に適応した場合、貫通孔の透過率を減らす（穴径を小さく、穴個数を減らす）ことで、MWCNT の分散状態は改善される。しかしながら、透過率を減少させすぎると貫通孔部分でのせん断応力及び伸長応力が減少し、MWCNT の分散状態は悪化する。

第 4 章 伸長流動を応用した多貫通孔セグメントの二軸押出機への適応

- 2) 二軸混練押出において従来型の BD の貫通孔長さを変化させた場合、貫通孔長さが短い程せん断応力及び伸長応力は上昇し、MWCNT の分散状態は改善される。
- 3) 従来型の BD は KD と比較して同 SME に対する樹脂温度は約 5 °C 抑制することが出来る。また、ディスク隙間を無くすことで、XBD は従来の BD に比べて 1~2 °C 発熱するが、KD よりも発熱は大きく抑えることが可能である。
- 4) XBD は BD よりも約 60 %高い昇圧能力を有し、せん断応力を抑えながら高い伸長応力の付与が可能である。そのため、従来型の BD よりも MWCNT の分散を改善することが可能であり、導電性及び機械的性質が向上する。

第 4 章では、従来の BD から XBD に改良を行うことでより高い分散状態を得るプロセスを提案することが出来た。しかしながら、3 章のプランジャー式の押出実験と異なり、XBD の貫通孔部の圧力損失は分布を持つことも示された。幅広い圧力分布を持つことは、一方で分散状態にもムラが生じることに他ならない。そのため、より均一でより高い圧力損失を付与するための制御が非常に重要であることがこれらの検討事項から明らかになった。

また、XBD にて PP 中の MWCNT を分散させるのに必要な約 1.5 MPa の圧力損失（入口圧力損失：200 kPa、伸長応力：120 kPa、伸長速度：50 s⁻¹）を付与できているのかはここでは不明ではあるが、XBD は容易に圧力損失及び応力のコントロールが出来ると考えられる。この圧力損失は二軸押出機の操作条件（回転数・バレル温度・処理量）やこれまで明らかにした様に貫通孔の形状に左右されるはずである。圧力を制御する上で、これらの影響を把握することは非常に重要である。これらの影響については、次章について検討を行う。

参考文献

- (1) NN. Technical Data sheet: PRIM POLYMER PP, Prime Polymer Co., Ltd., Tokyo, Japan, (2015).
- (2) NN. Technical Data sheet: NANOCYL NC7000TM series (thin Multi-Wall carbon nanotubes), Nanocyl S.A., Sambrev, (2016).
- (3) ANSYS Polyflow User's Guide Release 14.5, ANSYS, Inc. Canonsburg, PA, United States of America, (2015).
- (4) B. Debbaut and M. J. Crochet, Further results on the flow of a viscoelastic fluid through an abrupt contraction., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol.20, (1986), pp.173-185.
- (5) D. Sarkar, and M. Gupta, Further Investigation of the Effect of Elongational Viscosity on Entrance Flow, *J. Reinf. Plast. Comp.*, Vol.20 (17) (2001), pp.1473-1484.
- (6) P. Gramann, B. Davis, T. Osswald, and C. Rauwendaal, A New Dispersive and Distributive Static Mixer for the Compounding of Highly Viscous Materials, *SPE/ANTEC proceedings* (1999), pp.162-166.
- (7) A. Rios, P. Gramann and C. Rauwendaal, Extruder breaker plate offers more efficient mixing, In *Plastics, Additives and Compounding*, Vol.2 (10) (2000), pp.30-33.
- (8) S.O. Carson, J.A. Covas, and J.M. Maia, A New Extensional Mixing Element for Improved Dispersive Mixing in Twin-Screw Extrusion, Part 1: Design and Computational Validation, *Adv. Polym. Technol.*, Vol.36 (2017), pp.455-465.
- (9) J.A. Colbert, Scale Up of Extruders, Practicalities and Pitfalls /Screws for polymer processing II, Published by Rapra Technology Ltd., (1998), UK, pp.1-5.
- (10) A. Dreiblatt, E. Canedo, Distribution of Specific Energy in Twin-screw Corotating Extruders Using One-dimensional Process Simulation, *ANTEC/NPE Technical papers*, (2012).
- (11) M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepehr, J. Li, and Y. Simard, Extensional flow mixer for polymer nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.46 (2006), pp.1040-1050.
- (12) M.S.P. Shaffer and A.H. Windle, Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites, *Advanced Materials*, Vol.11 (1999), pp.937-941.

第 5 章

二軸押出技術における伸長流動セグメント
のナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.1 緒言

前章ではポリプロピレン (PP) と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の系において、新たに固定式伸長流動セグメント (XBD) を導入し、その分散効果を議論した。この章では、XBD のプロセス特性及び CNT の分散効果をさらに詳しく検討することにした。具体的には、二軸押出機の操作条件及びスクリュ構成が XBD で生じる圧力損失・CNT の分散状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。また、ここでは新たにオレフィン系エンジニアリングプラスチックであるシクロオレフィンポリマー (COP) とより分散が困難な単層カーボンナノチューブ (SWCNT) のナノコンポジットの系を導入し、伸長流動プロセスによる分散効果を検討することとした。

SWCNT は、単層のグラフェンシート 1 枚を筒状に丸めたもので、カイラリティ (巻き方) によってその CNT の直径や電気・熱伝導特性等が大きく異なることが知られている¹⁾。MWCNT の直径は 5~50 nm に対して、SWCNT の直径は 0.5~数 nm と非常に小さく、長さは 1~10 μm に及び非常に大きなアスペクト比を有する。それ故に、SWCNT をポリマーに添加した場合は、その大きなアスペクト比によりネットワーク構造の形成が容易であり、MWCNT よりも少量で導電性等の機能発現が可能となるため大きな注目を集めている。しかしながら、SWCNT は MWCNT と比較して比表面積が非常に大きく、その大きな比表面積はファンデルワールス力の増大を招くために凝集力が非常に強い。そのために、SWCNT をポリマーに分散させることは非常に困難であるといえる³⁻⁵⁾。

SWCNT を樹脂中に分散させる方法は、溶液混合法、in-situ 重合法や溶融混練法があげられ、一般に in-situ 重合法や溶液混合法の様に低粘度のモノマーの状態や溶媒中にて SWCNT の分散が可能であることがわかっている^{2,4,6-7)}。また、そのような方法においても、SWCNT 同士のポテンシャルエネルギーを小さくするように分散剤を用いる等の化学溶媒を用いなければ分散は容易ではないことがわかっている⁸⁾。in-situ 重合法や溶液混合では生産効率が悪く、化学溶媒の利用はポリマーの物性の低下の恐れがある。一方で、溶融混練法は高粘度

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ポリマーへ SWCNT を均一分散させることは非常に困難であるとされている^{3,9)} が、非常に経済的なプロセスである。溶融混練法における SWCNT の分散状態を調査した報告は未だ少ないがいくつか存在する。インターナルミキサー若しくは循環型二軸混練機を用いて PP/SWCNT ナノコンポジットの調製を行い、PP の結晶化度が大幅に向上した結果が得られている¹⁰⁻¹¹⁾。Krause らは同じ系において循環型二軸混練機を用いて調製し、そのナノコンポジットの電気伝導性について調査した。0.1 wt% の SWCNT の添加で 10^5 ohm-cm 程度の体積低効率を示し、溶融混練法でもポリマー中に SWCNT は分散が可能であることを示している⁵⁾。しかしながら、これらの報告は数重グラム程度のバッチ式混練下での結果であり、工業スケールの連続式二軸押出技術を用いた報告例はほぼない。その理由としては未だ SWCNT の材料コストが非常に高い点にあると考えられる。今後、これらの材料を工業化する上で連続式二軸押出技術は欠かせないものであり、分散剤等の溶媒を用いず、二軸押出中のプロセスと SWCNT の分散状態の相関関係を把握することは非常に重要である。

本章で用いるマトリックスの COP はアモルファスの透明プラスチックであり、メタクリル酸メチル (PMMA) やポリカーボネート (PC) を超える特性を有する。特に、透明性・複屈折・低吸湿・高耐熱性・精密成形性において非常に優れており、導光板や自動車部品、容器、ディスク等の光学的な部品に利用されている¹²⁻¹³⁾。PMMA・PC 等の極性樹脂と異なり COP はオレフィン系の非極性樹脂であるために、一般に炭素構造由来により疎水性を示す CNT との相性は悪いと考えられる¹⁴⁻¹⁵⁾。そのため、エンジニアリングプラスチックでありながら PP と同様に、SWCNT を COP 中に分散させることは困難であると考えられる。また、本章で取り扱う SWCNT は化学気相合成 (CVD) 法の一つであるスーパーグロース法と呼ばれる方法にて合成されたスーパーグロース法単層カーボンナノチューブ (SGCNT) である¹⁶⁻¹⁷⁾。この合成技術は、SWCNT の成長効率が非常に高くカーボン純度が非常に高いため、高品質で安価な SWCNT として注目を集めている。

本章では COP/SGCNT ナノコンポジットの系において二軸押出のプロセスと SGCNT の

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

分散との相関性について調査を行った。特に、前章で用いた二軸押出機用固定式伸長流動セグメント XBD を用いた伸長流動支配のプロセスと、従来のニーディングディスク (KD) によるせん断流動支配によるプロセスと比較しながらその分散状態を議論する。また、XBD の混練特性やその分散効果については前章では深く議論していなかった。そのため本章では、二軸押出の運転条件を変更しながら XBD の持つ混練特性を明らかにすることを重要視した。本章の構成は、① COP マトリックス中の SWCNT と MWCNT の分散状態の比較、② 様々なオペレーション条件下にて XBD を用いた場合の二軸押出特性およびその分散効果、③ XBD を用いたセグメント構成の最適化についてから成り立っており、これらの内容について記述する。

5.2 COP マトリックスにおける SWCNT と MWCNT の分散状態の比較

5.2.1 実験方法

5.2.1.1 実験材料

ナノコンポジットのマトリックスとして COP 樹脂(日本ゼオン(株)社製, ZEONOR 1420R)を用いた。密度は 1.01 g/cm^3 , MFR は $20 \text{ g/10min. (280}^\circ\text{C, 2.16 kg)}$, Tg は 136°C である¹⁸⁾。また、ナノフィラーは単層カーボンナノチューブとして SWCNT (ゼオンナノテクノロジー(株)社製, ZEONANO™ SG101) を用いた。BET 比表面積は $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、長さ (l) は $100\sim 600 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は $3\sim 5 \text{ nm}$, 炭素純度 99% 以上 (Fe 不純物 $<1\%$) である¹⁹⁾。また、多層カーボンナノチューブとして、MWCNT (NANOCYLSA 社製, NC7000™) を用いた。BET 比表面積は $250\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均長さ (l) は $1.5 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は 9.5 nm , 炭素純度 90% (Fe 不純物 $<1\%$) である²⁰⁾。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.2.1.2 ナノコンポジットの作製方法

初めに各 CNT でマスターバッチ(MB)の作製を行った。MB の作製には、同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGA lab) を用いた。二軸押出機のスクリュ外径 (D) は 18 mm, 長さは 40D, 10 個のバレルで構成され, ヒーター制御は 7 箇所で行われることが可能なラボスケールの押出機である。MB の作製は図 5-1 に示すスクリュ構成にて混練を行った。COP をメインホッパーから容積式フィーダーを用いて供給を行い, 図 5-1 の上流部に位置する 3 条の KD にてマトリックスを可塑化させた後, 粉末用二軸フィーダー (カラーマックスシステムズ社製, C/S-V-T17) を用いてサイドフィーダーにより CNT を投入し, 極力混練作用を与えずに COP と CNT を混練した。ここでスクリュ回転数は 150 min^{-1} , 処理量 4.0 kg/h , 主なバレル温度は 300°C とし, MB 濃度は $2.0 \text{ wt}\%$ としている。混練された COP/CNT ナノコンポジットはストランド状で押し出され, ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーを用いてストランドカットを行い, MB ペレットを得た。

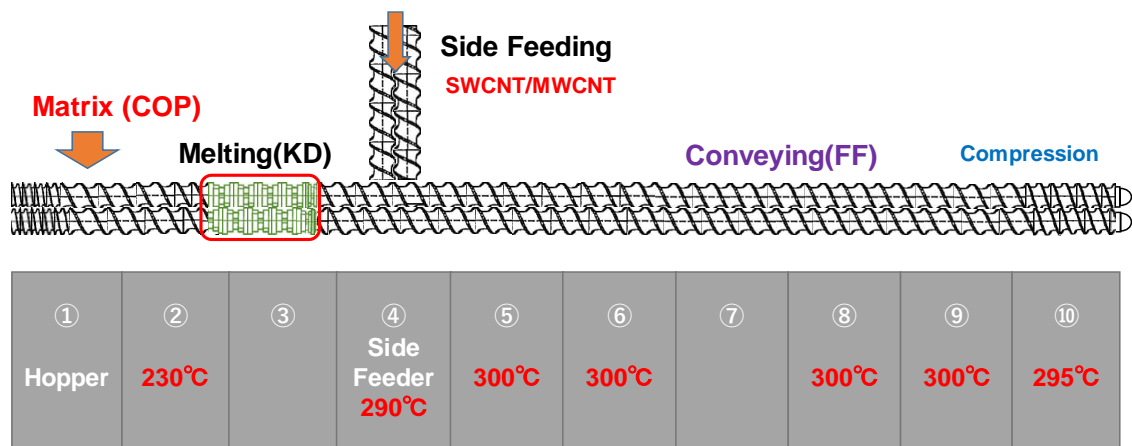


Fig. 5-1 Schematic view of screw configuration and barrel temperature for fabrication of COP/CNT MB granules.

次に, 得られた MB と COP のペレットを所定の濃度となるようにドライブレンドしたものをメインホッパーから投入し, 図 5-2 に示す 2 タイプのスクリュ構成にて再度混練を行った。スクリュ構成においての共通点は上流側から順に① 可塑化ゾーン ②第一分散混合ゾ

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ーン（送り角度 45°長さ 24 mm の KD）③第二分散混合ゾーン ④分配混合ゾーン（逆送りギアタイプの ZME セグメント）を有する点にある。また、③の第二分散混合ゾーンでは (a) せん断流動が支配的となるセグメント（角度 90°，長さ 16 mm の KD），(b) 伸長流動が支配的となる固定式セグメント（XBD）を用いた。ここで用いた XBD は貫通孔幅（ W ）が 3 mm，貫通孔穴径（ d ）が 1 mm，貫通孔の数（ N ）が 30 個のものであり，以後 XBD N30D1 と称する。MB と同様のプロセス条件（回転数 300 min⁻¹，処理量 4.0 kg/h，混練温度 300°C）にてペレットを作製した。SWCNT では，0/0.05/0.1/0.25/0.5/1.0 wt% の濃度のペレットを作製し，MWCNT では，0/0.5/1.0/1.5 wt% の濃度のペレットを作製した。

また，各混練の特徴を把握するために COP のみ混練を行い，図 5-2 中に示した位置での圧力を測定した。圧力測定においては，図 5-3 に示す 2 本の樹脂圧力センサー（Dynisco 社製，NP462）が取り付け可能な自作したバレルを用いた。また，XBD の前後の 2 点間の圧力測定結果から時間平均にて算出した圧力損失を求めた。さらに，混練中の先端樹脂温度の測定及び，混練中の比エネルギー（SME）も同様に算出した。

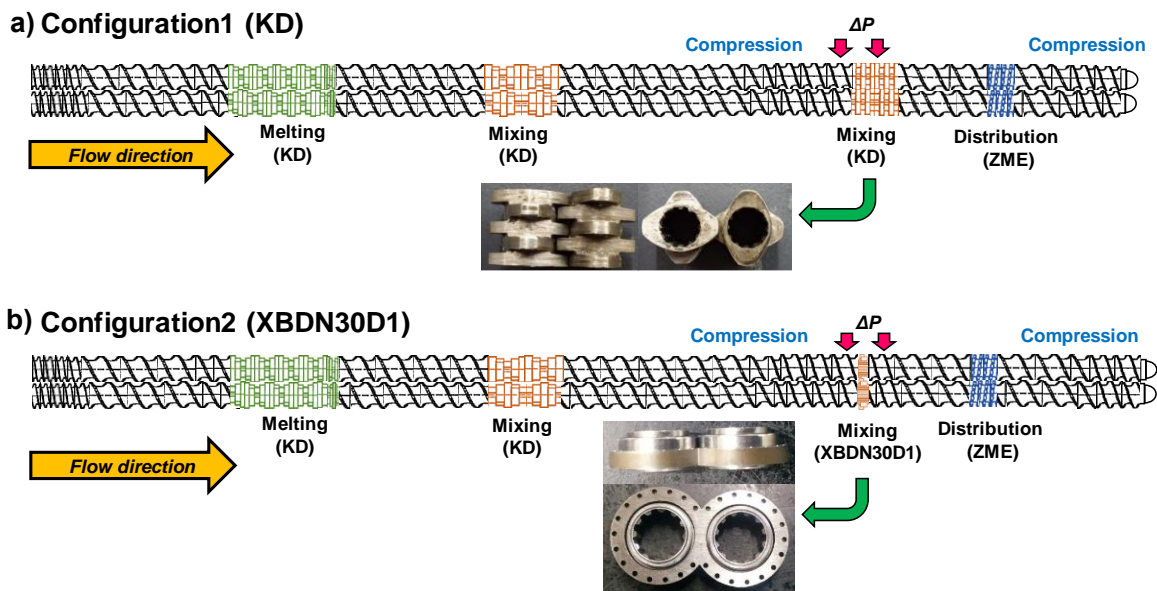


Fig. 5-2 Schematic view of screw configurations for dispersing CNTs in matrices;
 a) configuration of shear flow mixing, b) configuration of extensional flow mixing.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

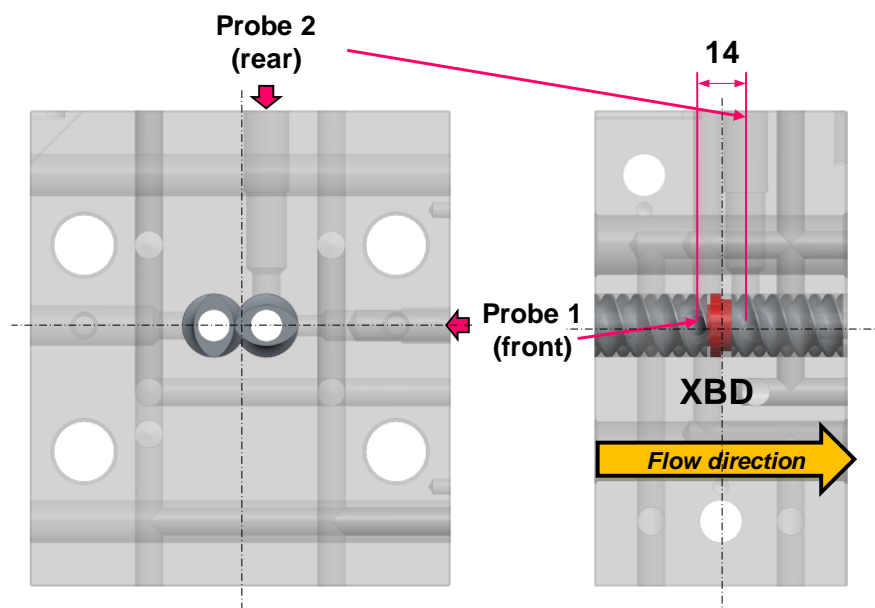


Fig. 5-3 Schematic view of self-designed barrel for attachment of pressure sensors.

5.2.1.3 SWCNT/MWCNT 分散状態の評価

分散状態を調査する上で、混練後のペレットの CNT 含有量が設定通りとなっているか把握しておく必要がある。そのため、電子比重計（アルファーマイラージュ（株）社製，SD-200L）を用いて密度計測を行った。測定試料は後述の射出成形によって得られたダンベル状試験片を用いて測定を行った。計測回数は 3 回としその平均値を算出した。

次に、直接的な分散評価としてモルフォロジー観察を行った。モルフォロジー観察はペレット中の CNT を光学顕微鏡によりマクロに分散・凝集状態を観察する方法と、FE-SEM にてマイクロ状態の分散状態を観察する方法の 2 つの手法を用いた。光学顕微鏡による観察では、各濃度のペレットをランダムに 5 個抽出し、ウルトラマイクロトームを用いて約 $2\mu\text{m}$ の薄片に切り出した。切り出した薄片は光学顕微鏡を用いて倍率 230 倍にて観察を行った。次に、画像処理システム SigmaScan Pro（Systat Software Inc.社製）を用いて、観察画像中の $1\mu\text{m}^2$ 以上の CNT 凝集塊約 1000 個以上の各凝集面積を計算した。また、SEM 観察では、FE-SEM（（株）日立ハイテクノロジーズ社製，SU8200）を用いて、後述のペレットをプレスし

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

た厚み約 100 μm のフィルム断面を加速電圧 0.5 kV にて観察を行った。

モルフォロジー観察では局所的な分散評価となるため、溶融粘弾性測定によるペレット中の CNT の構造把握を行うことで分散状態を議論することとした。ポリマー中の CNT の分散状態は CNT 同士の 3 次元ネットワーク構造を構築することに由来し、周波数依存測定において、低周波数域での貯蔵弾性率 G' や複素粘度 $|\eta^*|$ の挙動に大きく影響を与えることが知られている²¹⁻²²⁾。そのため、回転レオメーター (Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II) を用いて周波数依存測定を行った。測定は得られたペレットを用い、直径 25 mm のパラレルプレートを用いて、温度 210 $^{\circ}\text{C}$ 、隙間 1.5 mm、周波数 0.1~100 rad/s の範囲、事前にひずみ振幅依存測定によって算出した線形粘弾性範囲にあたる 2% のひずみ量を印加した。

得られたペレットの電気伝導性を調査するために、ヒートプレスを用いてペレットをプレスし、縦・横長さ 10 cm、厚み約 100 μm のフィルムを成形した。プレス荷重は 2.0 MPa、プレス時間は 3 分、プレス温度は 270 $^{\circ}\text{C}$ とした。この得られたフィルムの電気伝導性を調査するために、低抵抗低効率計 (三菱ケミカルアナリティック社製, ロレスタ GX MCP-T700) を用いて、フィルムの表面抵抗率測定を行った。測定は 1 枚のフィルムで 5 点測定を行い、その対数平均 (相乗平均) を求めた。尚、導電性は粘弾性における特性と同様、CNT のネットワーク構造に起因して導電性が発現すると考えられている²³⁾。

また、混練による CNT へのダメージを調査するために、レーザーラマン顕微鏡 (Bruker 社製, SENTERRA) を用いて、ラマンスペクトルの測定を行った。炭素共通の CNT が有する六員環構造に由来する 1590 cm^{-1} の波長で生じる G-band でのピーク強さと CNT の欠陥構造に由来する波長 1350 cm^{-1} の波長で生じる D-band のピーク強さの比 (I_G/I_D) から欠陥量を推定することが可能である⁷⁾。測定条件は、光強度 5 mW、倍率 20 倍にて測定を行い、ペレットをプレスしたフィルムを用いて測定を行った。

さらに、機械的特性の調査を行うために、射出成形機 (東洋機械金属 (株) 社製, PLASTER ET-40V) を用いて得られたペレットを JIS K7161(ISO527)に従うダンベル状試験片 A 1 号に

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

成形を行った。成形条件はシリンダー温度 280 °C、金型温度 75 °C、背圧 8.0 MPa、スクリュ速度 50 min⁻¹、射出速度 13.6 cm³/s (30 mm/s)とした。得られた試験片はオートグラフ万能試験機（(株)島津製作所、AG-100kN）を用いて JIS K 7161 に従い、室温にて 7 本引張試験を行った。引張速度は 0.5 %ひずみまでは 1 mm/min とし、それ以降は 10 mm/min とした。

5.2.2 実験結果及び考察

5.2.2.1 各スクリュ構成における混練特性

各スクリュ構成における計測位置での圧力損失 ΔP 及び、SME、樹脂温度について表 5-1 に示す。XBD は KD と同等の SME を示しながらも約 10 倍以上の大きな圧力損失を与えることが可能であり、KD 以上の発熱は見られないことが判明した。この大きな圧力損失は XBD の貫通孔部での流動抵抗を示しており、確実に伸長作用が作用していると考えられる。また、圧力損失と樹脂温度の関係については、圧力損失値そのものが SME や発熱に大きく寄与しておらず、伸長流動は発熱を引き起こさないことも示唆していると考えられる。

Table 5-1 Processing data while compounding pure COP at each screw configuration.

Screw Configuration	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]
KD	44	0.345	330.1
XBD N30D1	632	0.342	324.9

5.2.2.2 コンパウンド後の CNT 含有率の同定

密度測定による各引張試験片中の CNT 含有量の同定には、以下の式 5-1 を用いて計算を行った。ここで、 α は CNT 含有率 (wt%)、 ρ_{Matrix} 、 ρ_{CNT} 、 $\rho_{Composite}$ はそれぞれ COP の密度、CNT の密度、計測より得られるナノコンポジットの密度を表す。各種密度において、COP

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

は 1.01 g/cm^3 , SWCNT は 1.30 g/cm^3 ²⁴⁾, MWCNT を 1.75 g/cm^3 ²⁵⁾として計算を行った。

$$\alpha = \left(\frac{1}{\rho_{Matrix}/\rho_{CNT} - 1} \right) \left(\frac{\rho_{Matrix}}{\rho_{Composite}} - 1 \right) \times 100 \quad (5-1)$$

これらの計測によって得られた CNT 濃度と設定値として添加した CNT 濃度を図 5-4 に示す。この結果より、設定濃度に対してある程度の濃度のずれが確認された。これは、容積式フィーダーの搬送精度に起因して生じる差であると考えられる。厳密に比較するために、以後濃度比較をする上において、実測による濃度値を用いることとする。

5.2.2.3 モルフォロジー観察

光学顕微鏡観察によって得られた CNT の凝集状態を設定濃度でまとめた観察図を図 5-5 にまとめた。MWCNT では大きな CNT の凝集が観察されたが、それ以外の部分では大きな凝集体は見られなかった。一方で、SWCNT の凝集状態は MWCNT 程の大きな凝集体は形成されていないが、約 $10\sim 30 \mu\text{m}$ 程度の細かな凝集体が観察された。この結果について定量的に評価を行うために、画像処理によって得られた各 CNT の凝集塊面積のヒストグラムの一例 (XBD N30D1 構成, 濃度 1.0 wt%) を図 5-6 に示す。この結果に示された様に、 $5 \mu\text{m}^2$ 程度の CNT 凝集体割合は MWCNT の方が非常に高く、累積頻度ではどの凝集体面積の値においても SWCNT の方がその値が低いことから、SWCNT の分散状態は MWCNT に比べ悪いと考えられる。濃度及びスクリュ構成の影響を比較するために、累積頻度から求めた $15 \mu\text{m}^2$ 以下の凝集面積の割合で比較した結果を図 5-7 に示す。この図より、MWCNT では濃度増加に伴いその面積割合は増加傾向にあり、スクリュ構成においては大きな差は見られなかった。一方で、SWCNT では濃度増加に伴いその面積割合は減少傾向にあり、濃度が高くなる程、XBD を用いたプロセスではその面積割合が KD より高くなる傾向が得られた。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

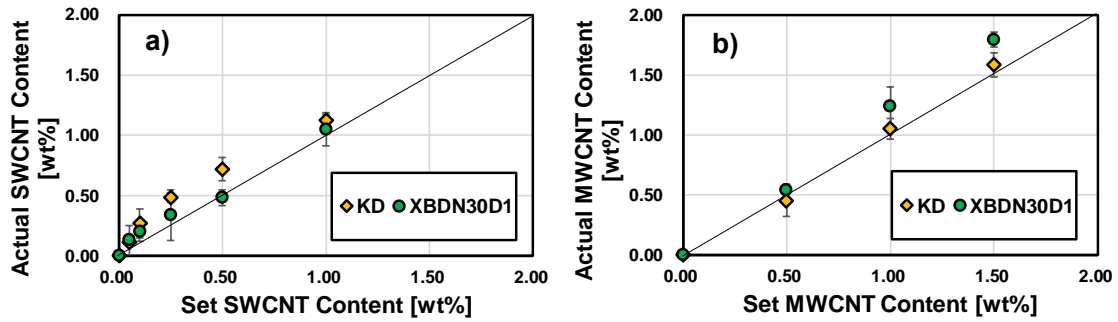


Fig. 5-4 Identification of actual CNT contents in nanocomposite; a) SWCNT, b) MWCNT.

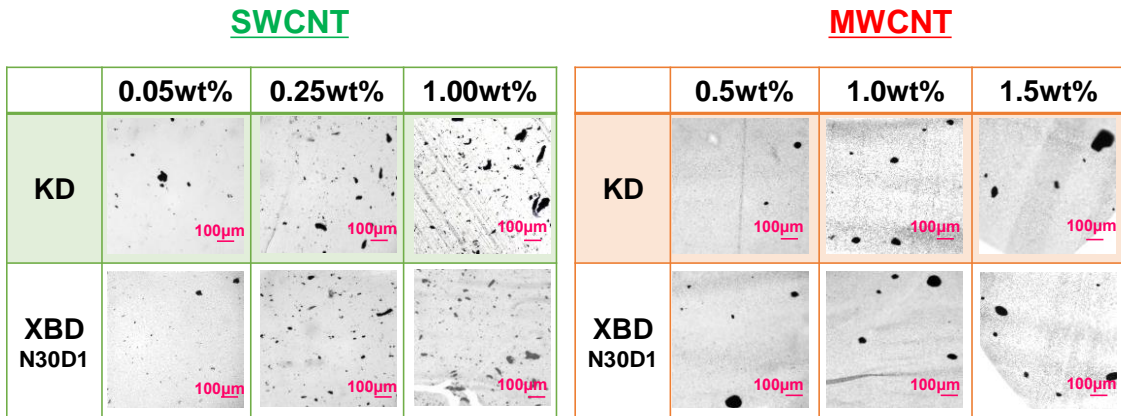


Fig. 5-5 Comparison of CNT agglomeration size through optical microscopy observation.

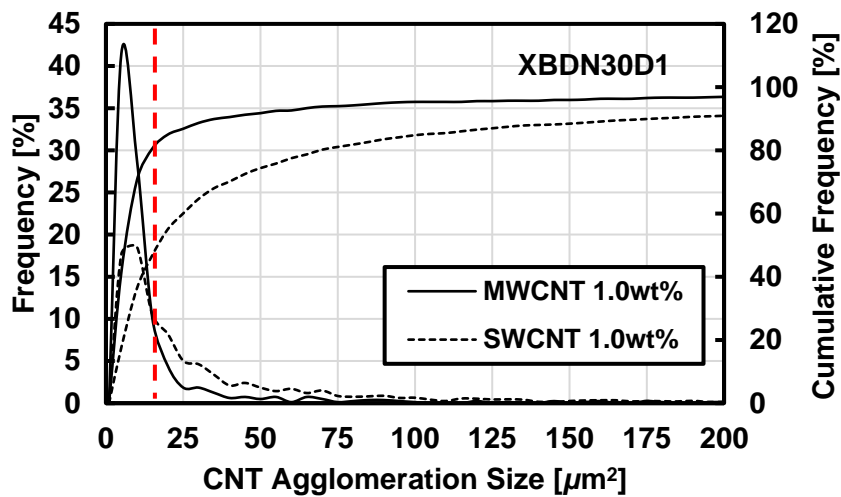


Fig. 5-6 Comparison of frequency and cumulative frequency between SWCNT and MWCNT agglomeration area at 1.0 wt% concentration during processing of XBDN30D1.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

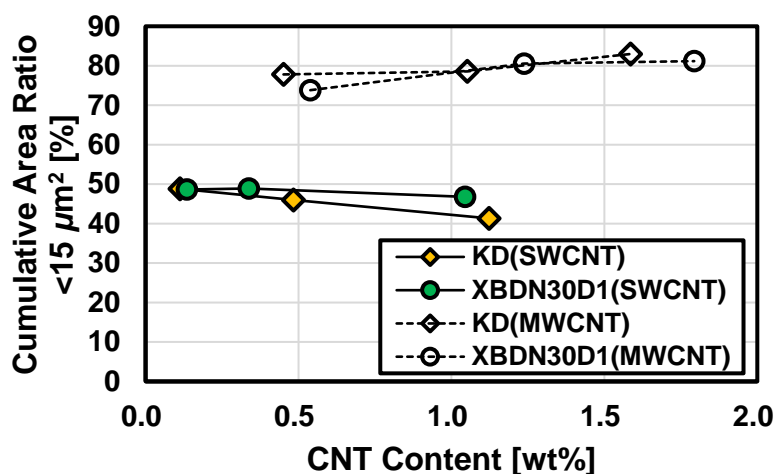


Fig. 5-7 Comparison of cumulative CNT area ratio under $15 \mu\text{m}^2$ between two kinds of CNT types and screw configurations.

また、FE-SEMにて観察したSEM観察画像を図5-8に示す。SEM画像中の白色部分はCNTを示し、光学顕微鏡画像では観察できなかった $1 \mu\text{m}^2$ 以下のCNT凝集塊が観察された。MWCNTでは、両方のプロセスにおいてCNTの分散状態は大きく異ならず、SWCNTにおいてはKD混練プロセスでは分散が不十分であり、大きなCNTの凝集体（バンドル）が確認され、XBD混練プロセスでは大きな凝集体はほぼ確認されなかった。このSEM画像は光学顕微鏡画像と同様の傾向を示しており、これまでの傾向と一致している。

5.2.2.4 熔融粘弾性特性及び電気伝導性

これまでの局所的な分散評価を補うべく、熔融粘弾性特性の観点から分散状態について議論を行う。SWCNTの濃度を変化させた場合の粘弾性特性の例を図5-9に示す。多くの研究報告でもあるように、 0.1 rad/s 付近での低周波数ではネットワーク構築が起因してCNT濃度の増加に伴い G' 、 G'' 、 $|\eta^*|$ が増加している結果が得られた。分散比較をする上では 0.1 rad/s における G' の値を用いるが、マトリックス単体において各スクリュ構成で混練を行った場合 G' の値が大きく異なるため、各プロセスにおいてマトリックス単体の G' の値で正規化した上で比較を行った。その結果を図5-10に示す。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

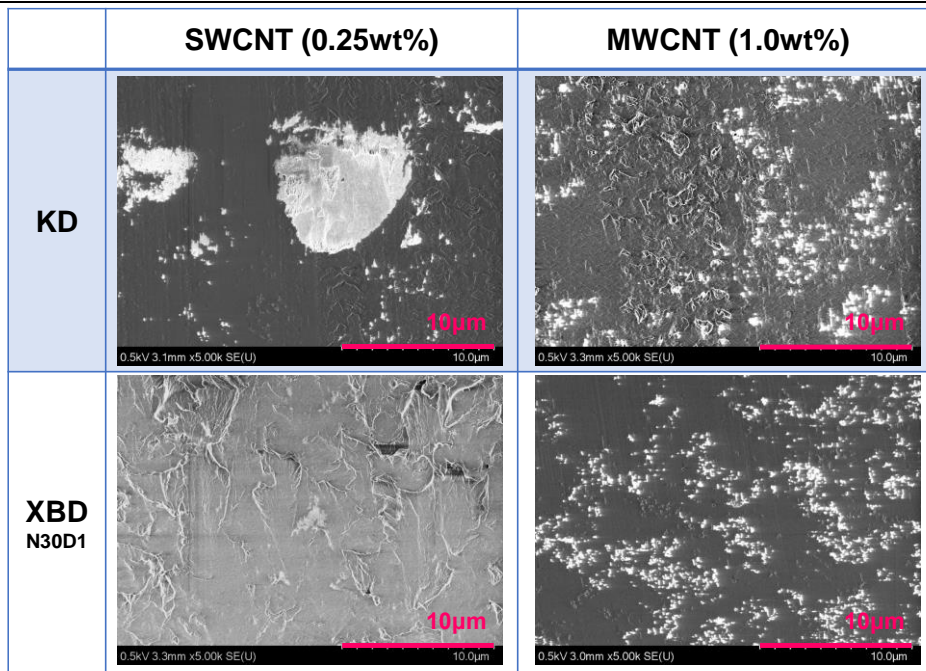


Fig. 5-8 Comparison of dispersion state for SWCNTs at 0.25 wt% concentration and MWCNTs at 1.0 wt% concentration between two screw configurations.

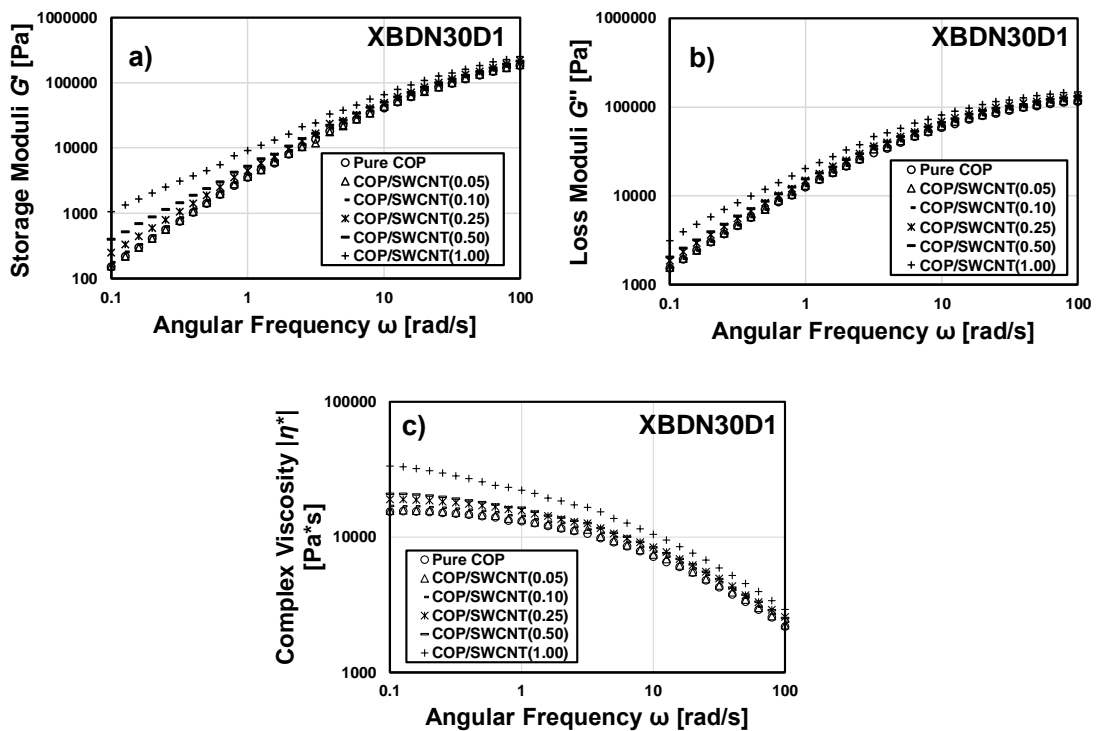


Fig. 5-9 Viscoelastic characteristics of SWCNT filled COP nanocomposite via XBDN30D1 process;
 a) Elastic modulus G' , b) Viscous modulus G'' , c) Complex viscosity $|\eta^*|$

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

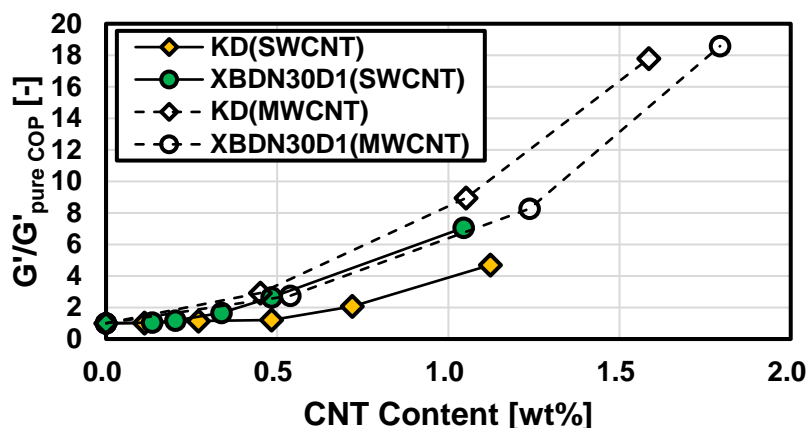


Fig. 5-10 Comparison of storage modulus G' of SWCNT or MWCNT filled COP nanocomposite between KD process and XBD process.

SWCNT は MWCNT と比較して大きな比表面積を有しているにも関わらず、 G' の値は MWCNT と同等もしくは非常に低い値を示し、分散されていなければ SWCNT による補強効果は MWCNT に比べ劣るという結果が得られた。この結果はモルフォロジー観察結果において得られた傾向と非常によく一致しており、このデータからも SWCNT の分散が困難であることを示唆していると考えられる。また、SWCNT ナノコンポジットにおいて XBD を用いた伸長流動プロセスの場合、KD のせん断混練よりも比較的高い G' が得られた。この結果についてもモルフォロジー観察結果と同様に XBD にて SWCNT の分散が促進しているためであると考えられる。しかしながら、MWCNT ではモルフォロジー観察において大きな差がみられなかったが、XBD よりも KD の G' が高くなる傾向が得られた。これについては、用いた CNT の L/D や絡まり方も大きく異なることから SWCNT と MWCNT の分散挙動や分散に必要な ΔP の閾値も大きく異なると考えられる。推測の域を出ないが、表 5-1 に示した XBD での ΔP の値は PP/MWCNT の系に必要な臨界 $\Delta P=1.5\sim 2.0$ MPa よりも低いことから、COP の系において分散に必要な伸長応力が作用していない可能性も考えられる。一方で、SWCNT におけるこの熔融粘弾性特性の結果は、CNT 長さが MWCNT に比べて 100 倍ほど長い SWCNT は低い伸長作用でも有効であることを示唆していると考えられる。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

さらに、表面抵抗率の結果を図 5-11 に示す。この結果でも同様に MWCNT の方が SWCNT よりも低い抵抗値を示し、溶融粘弾性の特徴をよく表している。SWCNT では XBD によるプロセスの方が表面抵抗率は低く、0.5 wt%にて約 10^5 ohm/sq.の抵抗値を示した。また、MWCNT の表面抵抗率の傾向も同様に粘弾性特性の特徴をよく表していることが示された。

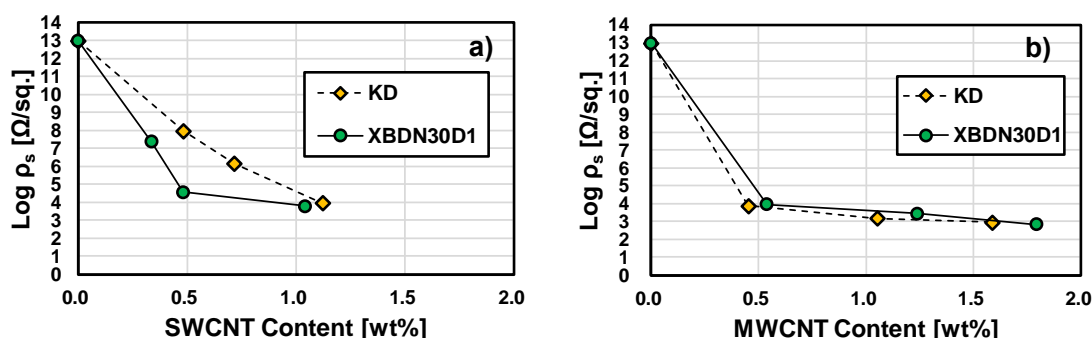


Fig. 5-11 The surface resistivity against CNT concentration; a) SWCNT, b) MWCNT.

5.2.2.5 機械的特性

これまでの分散評価を踏まえて、引張機械特性について述べる。表 5-2 及び表 5-3 に設定濃度及び各プロセスにおける SWCNT ナノコンポジット及び MWCNT ナノコンポジットの引張強度 σ_Y 、弾性率 E 、破断伸び ϵ_B をそれぞれ示す。濃度添加に伴い各ナノコンポジットの弾性率はわずかながら増加傾向にあり、破断伸びは減少傾向にあることが示された。特に、SWCNT の破断伸びは MWCNT と比較して大きく減少していることが分かり、この伸びの傾向からも同様に SWCNT の分散は不十分であるという事がわかる。

また、引張強度についてグラフにまとめた結果を図 5-12 に示す。尚、溶融粘弾性の特徴と同様、CNT 未添加の場合において引張強度が異なるため、各プロセス条件におけるマトリックス単体の引張強度で正規化した値で比較を行う。MWCNT ナノコンポジットにおいては濃度増加に伴い引張強度が増加するが、SWCNT ナノコンポジットの引張強度は 0.5 wt%の添加率まではほぼ変化せず、それ以降は大きく下がる傾向となった。これは図 5-7 に

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

示した結果の様に、MWCNT は濃度増加に伴い微小な MWCNT の凝集体割合が増加していることに起因していると考えられる。一方で、SWCNT は濃度増加に伴い微小な SWCNT の凝集体割合が減少し、大きな凝集体が形成されているために引張強度の低下を引き起こしていると考えられる。さらに、SWCNT においては、KD によるプロセスでのナノコンポジットの引張強度は XBD と比較して大きく劣る結果となった。この傾向についてもこれまでの分散評価によるデータと同様の傾向を示していることが分かった。

Table 5-2 Mechanical properties of SWCNT filled COP nanocomposite through tensile testing.

SWCNT [wt%]	KD			XBD N30D1		
	σ_Y [MPa]	E [MPa]	ϵ_B [%]	σ_Y [MPa]	E [MPa]	ϵ_B [%]
0	65.5±0.3	2021±133	26.8±13.3	64.0±0.4	2187±142	26.0±13.7
0.05	65.5±0.3	2349±188	8.57±0.49	64.0±0.5	2027±191	9.50±1.14
0.10	65.6±0.1	2117±202	8.23±0.21	64.2±0.2	2189±286	8.53±0.40
0.25	65.6±0.3	2190±232	7.93±0.41	64.0±0.1	2268±226	7.81±0.36
0.50	61.4±2.8	2231±161	4.09±1.67	64.2±0.2	2005±181	7.43±0.50
1.00	55.6±3.9	2437±181	2.72±0.38	61.6±2.2	2300±226	3.61±0.50

Table 5-3 Mechanical properties of MWCNT filled COP nanocomposite through tensile testing.

MWCNT [wt%]	KD			XBD N30D1		
	σ_Y [MPa]	E [MPa]	ϵ_B [%]	σ_Y [MPa]	E [MPa]	ϵ_B [%]
0	66.0±0.2	2121±173	23.8±5.89	65.2±0.3	2242±264	16.5±4.82
0.50	66.7±0.2	2222±92	15.8±3.03	65.7±0.3	2267±220	12.9±2.27
1.00	67.2±0.3	2177±101	15.7±4.57	66.2±0.3	2262±130	17.4±3.47
1.50	67.3±0.2	2224±437	16.3±4.48	66.9±0.1	2343±299	15.7±4.66

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

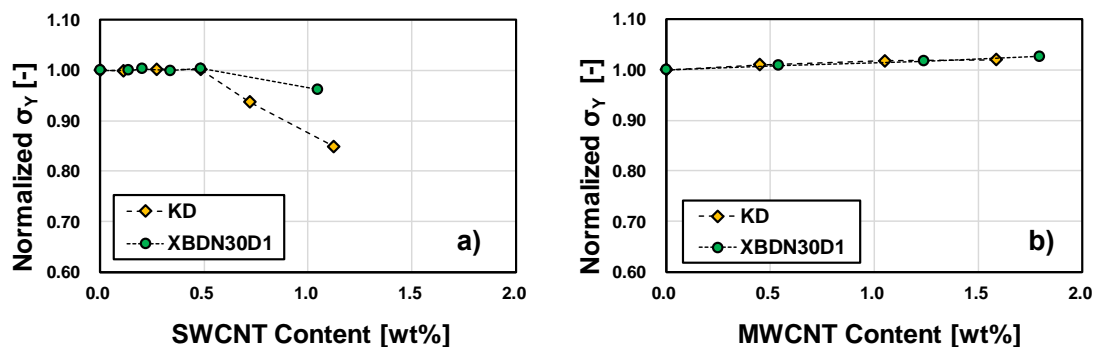


Fig. 5-12 Normalized tensile strength against CNT contents; a) SWCNT, b) MWCNT.

5.2.2.6 各プロセスによるCNT欠陥量の推定

ここでは、各種プロセスにおけるCNTへのダメージ（欠陥量）をレーザーラマン顕微鏡によって調査した結果について議論する。レーザーラマンの測定によって得られたスペクトルから得られたピーク強度から算出した I_G/I_D の結果を図5-13に示す。尚、 I_G/I_D が大きい程ダメージ量は少なく、小さい程ダメージを受けているということになる。また、合成方法によりCNTそのものの欠陥量が異なり、結果的にCNTの種類によって I_G/I_D が異なる。MWCNTの I_G/I_D は約0.9であることが報告されており²⁶⁾、おおよそ同等の値を示していることが分かる。MWCNTの I_G/I_D においてはプロセスの違いはほぼ見られておらず、SWCNTの I_G/I_D においてはプロセス方法によって大きく異なることが確認された。これは、SWCNTの繊維長さが長い影響を受けやすいものであると考えられる。さらにせん断支配のKD混練のプロセスによるものは、伸長支配のXBD混練のプロセスに比べて I_G/I_D が小さく、CNTはせん断によりダメージを受けているものと考えられる。

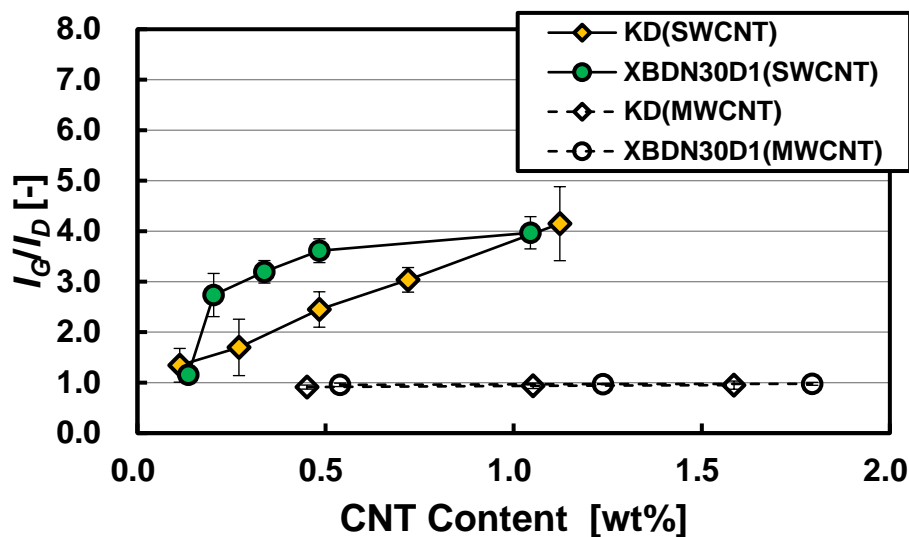


Fig. 5-13 Comparison of I_G/I_D ratio between shear-dominant mixing (KD) and extensional-dominant mixing (XBDN30D1) for SWCNT or MWCNT filled COP nanocomposite.

5.2.3 第 2 節における結言

COP をマトリックスとした SWCNT 及び MWCNT ナノコンポジットにおいて、KD セグメントを用いたせん断流動支配による混練プロセス及び XBD N30D1 セグメントを用いた伸長流動支配による混練プロセスを適応し、その分散状態の違いについて議論した。その結果以下のことが明らかになった。

- 1) XBD セグメントでは KD に比べ高い圧力損失が付加されているにも関わらず、その高い圧力損失は SME 及び樹脂の発熱には大きく寄与しない。
- 2) SWCNT は MWCNT に比べて分散が困難であることが示された。
- 3) COP/SWCNT ナノコンポジットにおいて、XBD の混練プロセスは KD の混練プロセスと比較して CNT へのダメージを抑えながらより良い分散が可能であり、電気伝導性・機械的特性共に優位性が示された。

5.3 SWCNT/COP ナノコンポジットにおける二軸押出機のオペレーション条件が XBD の混練特性及び分散状態に与える影響

5.3.1 実験方法

5.3.1.1 試料

二軸押出機のオペレーション条件による影響を調査するために、ここでは SWCNT の濃度を固定した。実験材料としては、5.2 節で作製した濃度 2.0 wt% の SWCNT（ゼオンナノテクノロジー（株）社製、ZEONANO™ SG101）添加 COP ナノコンポジットの MB ペレット及び、2 節で使用した COP 樹脂（日本ゼオン（株）社製、ZEONOR 1420R）を用いた。

5.3.1.2 ナノコンポジットの作製方法

あらかじめ作製しておいた MB ペレット及び COP ペレットを濃度 0.5 wt% になるようにドライブレンドを行い、そのブレンドを二軸押出機のメインホッパー部に投入した。メインホッパーからブレンド樹脂の供給をしながら、図 5-14 に示すスクリュ構成を有する二軸押出機（Coperion GmbH 製、ZSK-18 MEGA lab）を用いて混練を行った。図 5-14 に示すスクリュ構成は KD による分散作用や ZME による分配作用の影響を取り除くため、貫通孔幅 (W) が 3 mm、貫通孔穴径 (d) が 1 mm、貫通孔の数 (N) が 30 個の固定型伸長流動セグメントの XBD N30D1 を 1 箇所取り付けしたシンプルな構成となっている。また、オペレーション条件は表 5-4 に示す条件を用いた。これらの条件下にて、ストランド状の溶融樹脂を押し出しながらウォーターバスにて水冷をしながらペレタイジングを行い、ペレット試料を得た。また、各条件における混練中の XBD の前後の圧力、SME、先端樹脂温度の計測も同時に行った。

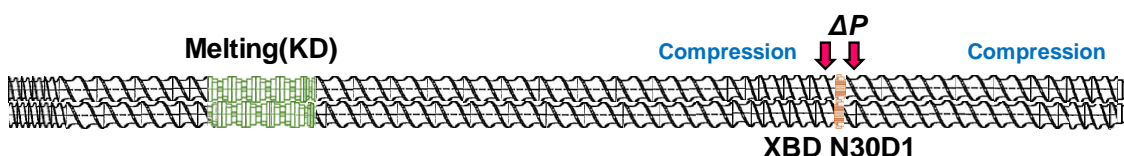


Fig. 5-14 Schematic viewing of screw configuration for XBD N30D1.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

Table 5-4 Operation conditions for investigation of XBD mixing performance.

No.#	Barrel Temp. T [°C]	Screw Speed N_s [min ⁻¹]	Throughput Q [kg/h]	Q/N_s
1	270	300	4.0	0.013
2	285			
3	300			
4	300	200	4.0	0.020
5		500		0.008
6	300	300	2.0	0.007
7			6.0	0.020

5.3.1.3 ナノコンポジット中の SWCNT の分散評価

各プロセス条件において作製されたナノコンポジットペレットの分散状態評価には、溶融粘弾性特性測定、表面抵抗率測定、引張試験測定、SEM 及び光学顕微鏡観察によるモルフロジー観察を用いて総合的に調査を行った。溶融粘弾性特性は、回転レオメーター (Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II) を用いて周波数依存測定を行った。測定は各条件下にて混練を行ったペレットを用い、直径 25 mm の平行プレートを用いて、隙間 1.5 mm、温度 210 °C、周波数 0.1~100 rad/s の範囲、事前にひずみ振幅依存測定によって算出した線形粘弾性範囲にあたる 2% のひずみ量を印加した。

さらに、表面抵抗率測定のために、ヒートプレスを用いて得られたペレットをプレスし、縦・横長さ 10 cm、厚み約 100 μ m のフィルムを成形した。プレス荷重は 2.0 MPa、プレス時間は 3 分、プレス温度は 270 °C とした。低抵抗低効率計 (三菱ケミカルアナリテック社製、ロレスタ GX MCP-T700) を用いて、フィルムの表面抵抗率測定を行った。測定は 1 枚のフィルムで 5 点測定を行い、その対数平均 (相乗平均) を求めた。

引張試験では、得られたペレットを射出成形機 (東洋機械金属 (株) 社製, PLASTER ET-40V) を用いて JIS K7161 (ISO527) に従うダンベル状試験片 A 1 号に成形を行った。成形

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

条件はシリンダー温度 280 °C, 金型温度 75 °C, 背圧 8.0 MPa, スクリュ速度 50 min⁻¹, 射出速度 13.6 cm³/s (30 mm/s) とした。得られた試験片はオートグラフ万能試験機 ((株) 島津製作所, AG-100kN) を用いて JIS K 7161 に従い, 室温にて 7 本引張試験を行った。引張速度は 0.5 %ひずみまでは 1 mm/min とし, それ以降は 10 mm/min とした。

また, 得られた引張試験片の標線間の断面部を, ウルトラミクロトームを用いて約 2 μm の薄片に切り出した。切り出した薄片は光学顕微鏡を用いて倍率 230 倍にて観察を行った。さらに引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 FE-SEM (日本電子製, JSM-7001FD) を用いて加速電圧 10.0 kV にて観察を行った。

5.3.2 有限要素法解析(POLYFLOW)を用いた二軸押出機中の XBD セグメントの解析

様々な外乱を除いて二軸押出機中の XBD N30D1 セグメントの流動状態を把握するには流動解析を行うことが最も有効な手段だと考えられる。流動解析には粘性・粘弾性流体有限要素 (FEM) 解析ソフトウェア ANSYS POLYFLOW 18.0 (POLYFLOW S.A.社製) を用いた。

5.3.2.1 解析手法

XBD での流動解析における仮定は非圧縮性で等温流体, 体積力項は無視し, 熔融樹脂は完全充満であるとした。流路内に回転するスクリュが存在し, 回転ステップごとに回転体部のメッシュを打ち消して流路内の流動解析を行う手法 Mesh Superposition Technique (MST) を適応し, その場合のコーシーの運動方程式は式 5-2 で表せる²⁷⁾。

$$H(\mathbf{v} - \bar{\mathbf{V}}) + (1 - H)(-\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} - \rho \mathbf{a}) = 0 \quad (5-2)$$

ここで, H はステップ関数, \mathbf{v} は流速, $\bar{\mathbf{V}}$ はスクリュ部の局所的な速度, P は圧力, \mathbf{T} は余剰応力テンソル, $\rho \mathbf{a}$ は慣性項を示す。また, 余剰応力テンソル \mathbf{T} は式 5-3 で表され,

$$\mathbf{T} = 2\eta(\dot{\gamma}, T)\mathbf{D} \quad (5-3)$$

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ここで、 η はせん断粘度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 T は温度、 \mathbf{D} は変形速度テンソルを示す。ここでは等温条件解析であるため、せん断粘度はせん断速度のみに依存する。式 5-2 において H は 0 から 1 の間を取り、スクリュ外の位置では $H=0$ となり、スクリュ部では $H=1$ とみなされる。また、質量保存に関する関係は式 5-4 で表され、

$$\nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\beta}{\eta} \Delta p = 0 \quad (5-4)$$

ここで $\beta(=0.01)$ は相対圧縮係数を示し、 η は局所的なせん断粘度を示す。式 5-3 におけるせん断粘度依存関する式は式 5-5 の Carreau モデルを用いて、予めキャピラリーレオメータにより測定しておいた 270 °C、280 °C、290 °C、300 °C における COP 樹脂の樹脂粘度のフィッティングを行った。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left\{ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} \quad (5-5)$$

ここで、 η_0 はゼロせん断粘度、 λ は時定数、 n は Power law 指数を表す。各温度の粘度フィッティングカーブを図 5-15 に示す。また、フィッティングしたパラメータを表 5-5 に示す。

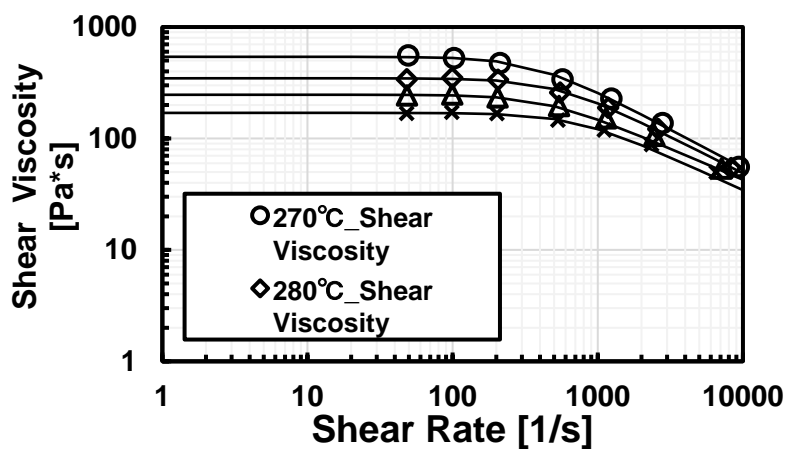


Fig. 5-15 Fitting data of Shear viscosity for pure COP.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

また、局所せん断速度及び伸長速度は式 5-6、式 5-7 で表され、

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2II_D} \quad (5-6)$$

$$\dot{\epsilon} = 6III_D / II_D \quad (5-7)$$

ここで II_D 及び III_D は変形速度テンソルの第二不変量及び、第三不変量を示す。

Table 5-5 Fitting parameters for Carreau Model at 270 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C.

Temp.[°C]	270	280	290	300
η_0 [Pa*s]	541	347	247	170
λ [s]	0.00278	0.00196	0.00230	0.00145
n [-]	0.31	0.34	0.45	0.45

5.3.2.2 解析条件

解析モデルでは実験で用いた二軸押出機の寸法を用い、図 5-16 に示すモデルを用いた。XBD 部の前後にピッチ 8 mm の搬送スクリュを配置し、MST 法により搬送スクリュ部のみを回転させ、XBD 部は固定されるようにした。流路部の助走区間は前後 6 mm とし、メッシュはヘキサメッシュを用い、メッシュ数は約 11,000 である。スクリュ部はヘキサメッシュとテトラメッシュの組み合わせでメッシュを作成した。境界条件は、入口部は一様速度境界とし、流路部壁面では滑りなし、出口部では垂直荷重及び接線流速がゼロとした。樹脂温度・スクリュ回転速度・流量条件は表 5-4 に示すものと同様の条件を用いた。解析は非定常解析で行い、1 ステップ 15°とし 24 ステップのスクリュ 1 回転分の解析を行った。

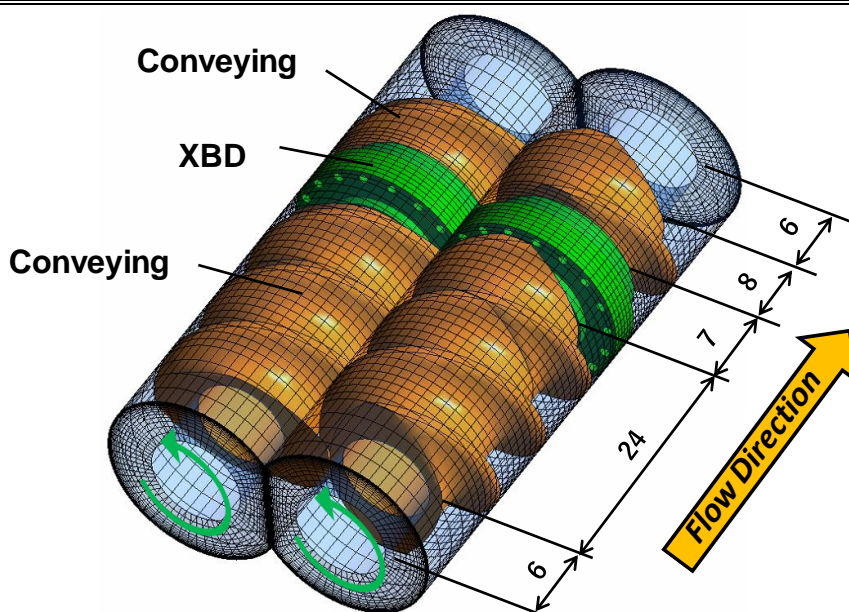


Fig. 5-16 Schematic viewing of assembled screw geometries and flow channel (flow domain).

5.3.3 結果及び考察

5.3.3.1 XBD で生じる ΔP とオペレーション条件の関係

表 5-6 に各オペレーション条件下における XBD での圧力損失, SME, 吐出樹脂温度の結果を示す. これらの各オペレーション条件下について傾向をまとめると,

- 1) バレル温度: 温度上昇に伴い, ΔP と SME は減少傾向にある.
- 2) スクリュ速度: 回転数増加に伴い, ΔP は減少し SME は増加傾向にある.
- 3) 処理量: 処理量増加に伴い, ΔP は増加し SME は減少傾向にある.

となっている. このように, バレル温度のみを変えた条件下では SME と ΔP は比例傾向にあり, バレル温度が一定の条件下では SME と ΔP は逆の傾向になることが示された. また, 樹脂温度は SME の増加に伴い上昇していることが判明し, ΔP には依存していないということもこのデータから示された. SME はオペレーション条件との関係がすでに示されており, 得られた混練データの妥当性が示されているが, ΔP とオペレーション条件との理論的な相関は不明である.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

Table 5-6 Process data of XBD N30D1 during compounding with ZSK-18 twin-screw extruder.

No.#	Process condition				Process data		
	T [°C]	N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	Q/N_s	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]
1	270				890	0.356	312.2
2	285	300	4.0	0.013	659	0.327	321.2
3	300				408	0.302	330.0
4	300	200	4.0	0.020	465	0.223	326.0
5		500		0.008	307	0.469	339.1
6		300	2.0	0.007	197	0.422	330.0
7			6.0	0.020	602	0.258	329.6

そこで、シミュレーションによって得られた結果に基づいて議論を行う。実現象として、XBD では流体が充満していると考えられるため、本解析結果を用いた議論は有効である。また、等温解析を行っているためせん断発熱等の影響を考慮する必要がなく、外乱を除いて議論が可能である。シミュレーションによって得られた各オペレーション条件と圧力損失 ΔP の関係を図 5-17 に示す。また図中には実験データも併せて示してある。実験データと解析データにおける圧力損失値の傾向は同様であり、実験結果の妥当性を証明している。また、実験結果は解析値よりも低いことから、バレル温度に対して XBD 部位置での樹脂温度は高くなっているということが推察される。貫通孔部では理論的に非ニュートン流体の Hagen-Poiseuille 流れが生じていると仮定でき、式 5-8 に示す様な関係が導きだされる。

$$\Delta P = 2K \frac{L}{R} \left(\frac{Q}{N} \right)^n \left(\frac{3n+1}{n\pi R^3} \right)^n \quad (5-8)$$

ここで、 K はパワー・ロー則における $\dot{\gamma}=1$ の場合のせん断粘度、 n はパワー・ローインデックスを示し、 L は XBD の貫通孔部の長さ、 R は貫通孔の半径、 Q/N は貫通孔 1 個当たりの

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

流量を示す。 R や L は XBD の機械的形狀であるため、オペレーション条件は Q や η に影響を与えると考えることが出来る。ここで、シミュレーションにおいて変更した樹脂温度は式 5-8 における温度依存の関する粘度 (K) に影響を与え、処理量は Q に相当し、スクリュ速度は発熱の影響がない (実際には影響する) ためせん断速度依存に関する η に影響を与えるものと考えられる。そこで、図 5-18 に示す様に横軸に η と Q/N との積と ΔP の相関関係を見ると条件によらず一本の直線に乗ることが判明した。このことから、XBD 部の圧力損失 ΔP は粘度と流量によって制御が可能であり、二軸プロセスにおけるバレル温度・処理量・スクリュ回転数を変更することは粘度と流量を変更しているものと等価であるということが推察される。そのため、バレル温度を下げ、処理量を上げ、スクリュ速度を下げることで ΔP を高く取ることが可能であることがわかる。ここで、実際の二軸押出におけるオペレーションにおける Q/N_s 比に注目して ΔP の実験値及び SME の相関を図 5-19 に示す。

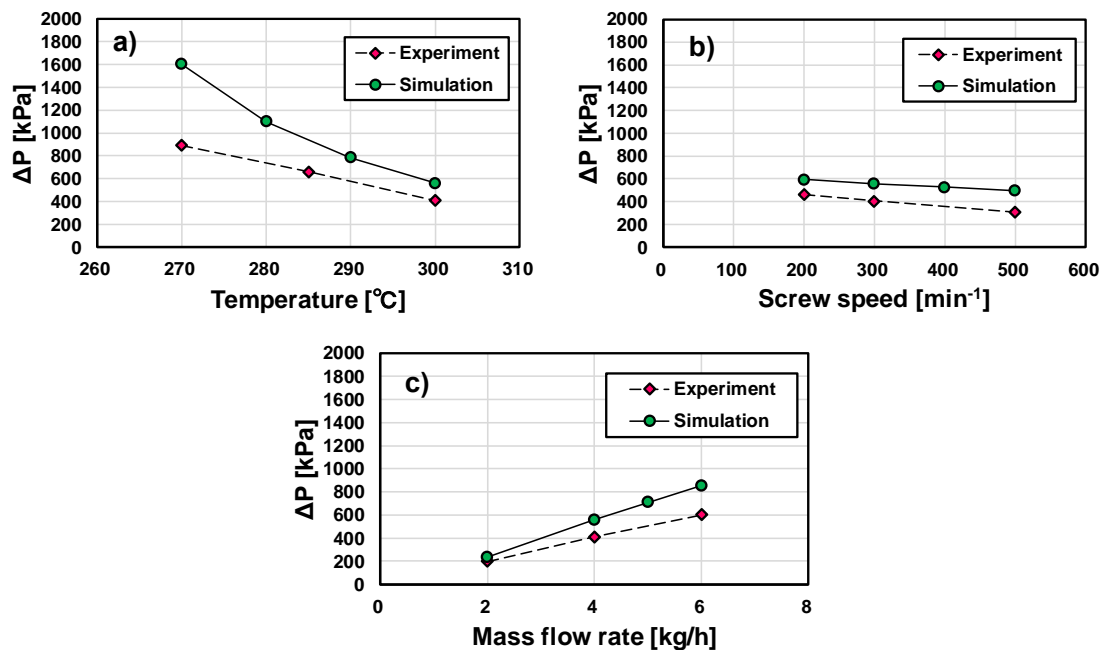


Fig. 5-17 Pressure data from FEM analysis and experimental measurement at various conditions; influence of a) temperature, b) screw speed, c) mass flow rate.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

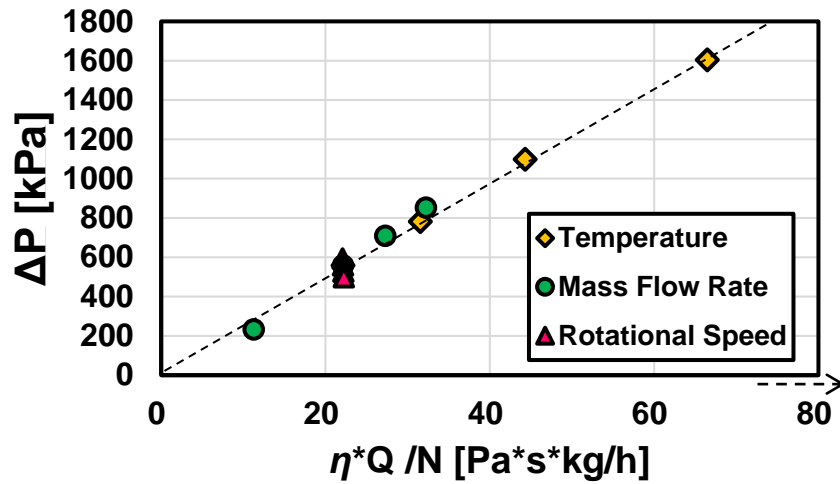


Fig. 5-18 Correlation between pressure drop at XBD and η^*Q/N from FEM analysis data.

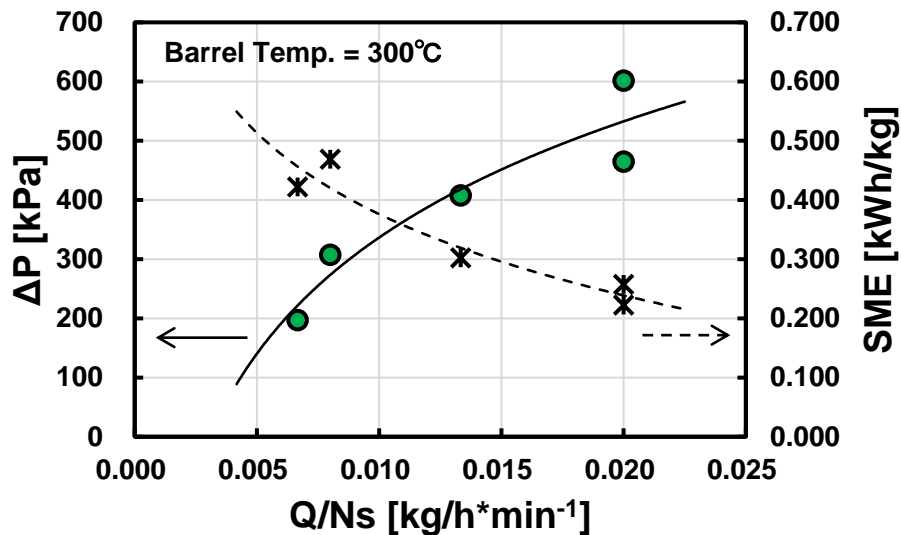


Fig. 5-19 Correlation between Q/N_s and ΔP , and SME from experimental data.

図 5-19 に示すように、バレル温度が一定の条件下では、 Q/N_s と ΔP の間に相関関係がみられた。これは、解析結果で得られた様に流量と粘度の積に比例するという関係によるものであると推察される。これらの理由により、バレル温度が一定の条件下では ΔP と SME は相反する関係にあり、バレル温度のみを変更した場合は ΔP と SME は比例関係にあることが示された。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.3.3.2 オペレーション条件と XBD の SWCNT 分散効果の関係

オペレーション条件と XBD 部の圧力損失・SME の相関関係が示された上で、COP 中の SWCNT の分散状態について議論を行う。バレル温度が一定の条件下では圧力損失と SME は相反関係にあるため、分散がどちらのパラメータに従うかは不明である。ここでは圧力損失と SME のパラメータに着目しながら分散状態との相関関係を議論する。

これまでは ΔP の値を確認していたが、実際に分散は応力に依存するため、ひずみ速度の大きさを知ることが分散状態を議論する上で有用であると考えられる。そこで、シミュレーションの結果から得られたオペレーション条件と貫通孔入口部の平均伸長速度及び、貫通孔内の平均せん断速度の関係を図 5-20 に示す。ひずみ速度の温度依存性は当たり前ながら見られないが、スクリュ速度及び流量のせん断速度・伸長速度は圧力損失と同様の傾向がみられた。ひずみ速度と粘度（温度に依存する）を掛け合わせることで応力となり、XBD で生じる圧力損失 ΔP とせん断応力・伸長応力は比例関係にあると考えてよいと推察される。

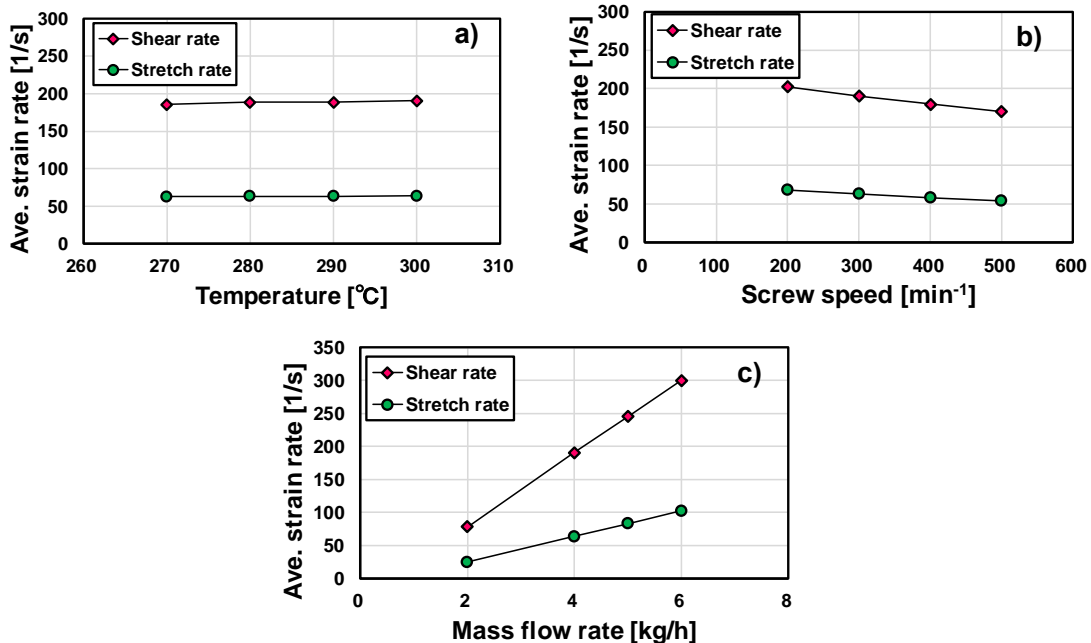


Fig. 5-20 Analysis results of shear rate and stretch rate at holes of XBD;
a) various temperature, b) various screw speed, c) various mass flow rate.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

次に、実験で得られた各オペレーション条件下における溶融粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 G' 、表面抵抗率 ρ_s 、引張試験の結果を表 5-7 に示す。オペレーション条件別に傾向をまとめると、

- 1) バレル温度：温度上昇に伴い G' は低下し、 ρ_s は悪化し、引張特性は低下する。
- 2) スクリュ速度：回転数増加に伴い G' は上昇し、 ρ_s は改善され、引張特性は低下する。
- 3) 処理量：処理量増加に伴い G' は低下し、 ρ_s は悪化し、引張特性は上昇する。

という結果になった。各物性値はオペレーション条件に大きく左右されていることがわかる。バレル温度を変更した場合においては、溶融粘弾性・表面抵抗率から得られた分散状態と引張特性は同様の傾向を示している。しかしながら、しかしながら、バレル温度一定の条件下においては、溶融粘弾性及び表面抵抗率から得られた分散の傾向と引張特性は真逆の傾向を示した。これまでの結果では、 G' の上昇は CNT が分散されネットワークが構築されていることを示すため、 ρ_s の値は低下し、引張特性は向上するという傾向が得られていた。これは一般的に見られない特異的な傾向を示している。

Table 5-7 Experimental results of elastic modulus G' , surface resistivity ρ_s and tensile properties (tensile strength σ_Y , modulus E and elongation at break ϵ_B) at various operation conditions.

No.#	G' [Pa]	Log(ρ_s) [$\Omega/\text{sq.}$]	Tensile properties		
			σ_Y [MPa]	E [MPa]	ϵ_B [%]
1	601.5	6.11	65.8±1.3	2193±310	7.24±1.58
2	648.6	6.77	66.2±2.4	2040±96	6.46±1.97
3	583.7	8.01	63.7±3.9	2062±247	5.10±1.79
4	434.3	8.13	66.3±0.2	2222±261	6.57±0.83
5	729.9	4.95	61.9±5.8	2075±99	5.14±2.44
6	738.7	5.42	60.5±1.7	2197±273	3.27±0.25
7	494.1	7.37	67.3±0.3	2155±88	8.37±0.83

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ここで、熔融粘弾性特性・表面抵抗率と SME の相関関係及び、引張特性と ΔP との相関関係を図 5-21 に示す。このように、熔融粘弾性特性と導電性においては、 ΔP は低下するが SME に依存して上昇し、逆に SME は低下しても ΔP の増加に伴い引張強度だけでなく破断伸びも向上するという相関関係が得られた。これについて深く議論を行うため、引張試験片断面のモルフォロジーの状態から考察を行う。

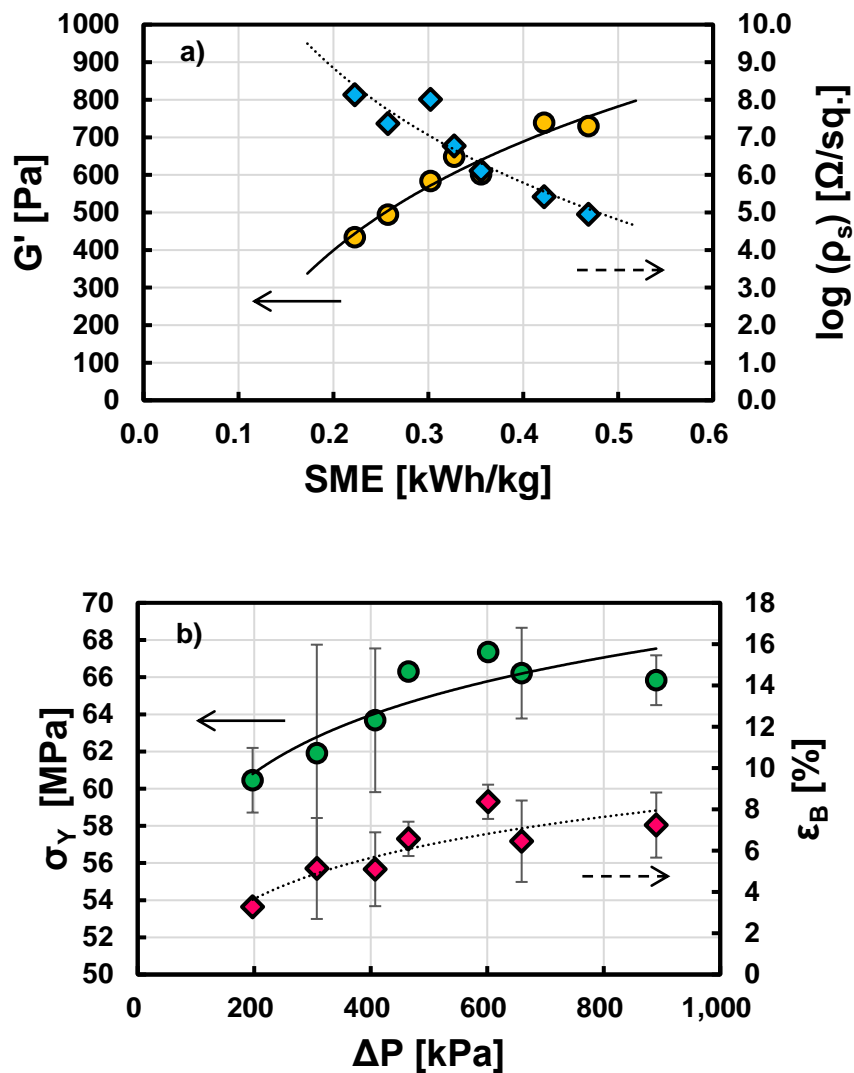


Fig. 5-21 Correlation between material properties and process parameter;
 a) SME vs. G' and ρ_s , b) ΔP vs. σ_γ and ϵ_B .

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

図 5-22 にバレル温度が 300°C の時の各オペレーション条件における光学顕微鏡及び SEM 観察図を示す。光学顕微鏡観察では、SME が高い条件にも関わらず大きな SWCNT の凝集体が観察され、圧力損失が高い条件では大きな凝集体は確認されなかった。定量的に評価を行うため、画像解析により得られた CNT 凝集体面積のヒストグラムを用いて考察を行う。得られたヒストグラムの累積頻度における $20\mu\text{m}^2$ 以下の凝集体が占める面積割合及び、ヒストグラムのばらつきを表す変動係数（相対標準偏差）をそれぞれ図 5-23 にまとめる。

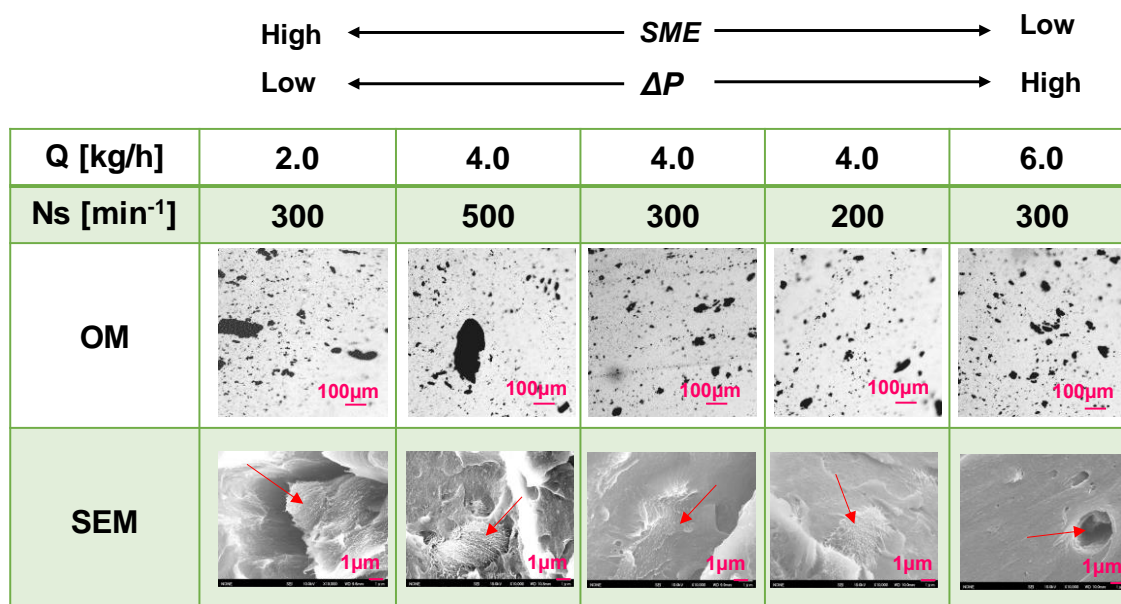


Fig. 5-22 OM and SEM micrographs of SWCNT filled COP nanocomposite (0.5 wt%) under various operation conditions and 300°C barrel temperature.

図 5-23 を見ると、 $20\mu\text{m}^2$ 以下の凝集体が占める面積割合が Q/Ns の増加に伴い減少していることがわかる。面積割合の減少は凝集を示すから、 Q/Ns の増加に伴い SME が減少し CNT の分散は不十分であることが分かった。つまり、サブミクロンオーダーでの分散は搬送スクリュ部での混練作用による SME に依存していることが示唆された。一方で、変動係数を見ると Q/Ns の増加に伴い ΔP が増加し、ばらつきが減少していることを示している。これは、XBD 部で大きな ΔP (伸長応力) を与えることは、大きな CNT 凝集体を分散させる能力があり、分散の均一化が可能であることを示唆していることに他ならない。

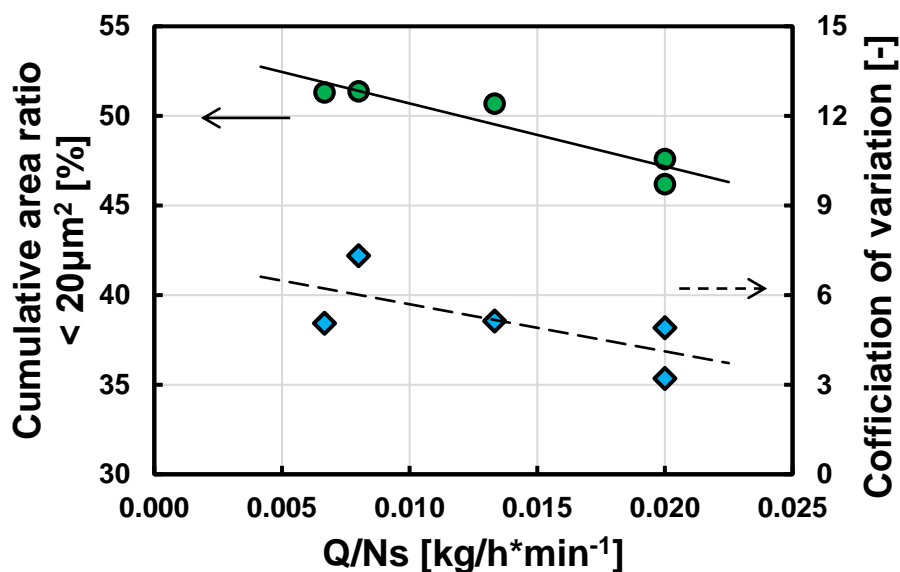


Fig. 5-23 Correlation between Q/Ns and cumulative area ratio and coefficient of variation.

5.3.4 第 3 節における結言

COP/SWCNT ナノコンポジットの CNT 濃度を 0.5 wt% に固定し、バレル温度・スクリュ回転数・処理量を変更した場合の XBD のプロセス特性及び SWCNT の分散効果について実験と FEM 計算の両方の観点から調査した。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) XBD セグメントにおける ΔP は粘度と流量に依存し、バレル温度と Q/Ns に比例する。
 また、バレル温度一定の条件下でスクリュ回転数・処理量を変更した場合、 ΔP と SME は相反関係にあり、樹脂発熱は SME に依存する。
- 2) SWCNT のサブミクロンレベルの分散は SME に依存し、粘弾性特性と導電性を向上させる要因となっているが、分散状態のばらつきが大きい。
- 3) SWCNT のミクロンオーダーの大きな凝集体の分散には、伸長流動によって生じる圧力損失 ΔP が効果的であり、分散状態の均一化が可能である。そのため、機械的特性（引張強度及び破断伸び）の向上につながった。

5.4 SWCNT/COP ナノコンポジットにおける XBD セグメント構成の最適化

5.4.1 実験方法

5.4.1.1 実験材料

前節と同様に、二軸押出機のスクリュ構成による影響を調査するために SWCNT の濃度を固定した。実験材料としては、5.2 節で作製した濃度 2.0 wt% の SWCNT（ゼオンナノテクノロジー（株）社製、ZEONANO™ SG101）添加 COP ナノコンポジットの MB ペレット及び、5.2 節で使用した COP 樹脂（日本ゼオン（株）社製、ZEONOR 1420R）を用いた。

5.4.1.2 ナノコンポジットの作製方法

あらかじめ作製しておいた MB ペレット及び COP ペレットを濃度 0.5 wt% になるようにドライブレンドを行い、そのブレンドしたものを二軸押出機のメインホッパー部に投入した。メインホッパーからブレンド樹脂の供給をしながら、前節の表 5-4 に示すオペレーション条件下にて二軸押出機（Coperion GmbH 製、ZSK-18 MEGAlab）を用いて混練を行った。スクリュ構成による影響を把握するために以下の観点に着目してスクリュを構成した。

- ① XBD の配置個数の影響（伸長作用を与える回数）
- ② XBD の合計貫通孔面積の影響（伸長応力の影響）
- ③ XBD 手前部のスクリュピッチの影響（昇圧能力による圧力損失の影響）

各影響を調査するために、以下のスクリュ構成を用いた。初めに、①の XBD の個数の影響については、図 5-24 に示す XBD N30D1（貫通個数 N 30 個、貫通孔直径 D 1 mm）を 1 個配置した構成（前節で用いた図 5-14 と同様）と 2 個配置した構成を用いた。2 個配置させた場合 XBD 手前部の充満長さを考慮してスクリュ長さ l とスクリュ径 d の比 (l/d) を約 5.5 程度の距離をとっている。どちらも図中に示す位置にて圧力損失を計測した。

次に、②の XBD の貫通孔部の透過面積の影響については、図 5-25 に示す構成を用いた。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ここで用いた XBD は a) XBD N30D1 及び, b) XBD N8D1(貫通個数が 8 個のもの)の 2 パターンを用いた. 透過面積の比率は XBD N30D1 に対して XBD N8D1 の貫通孔透過面積は約 1/4 となっている. これらのスクリュについても図 5-25 中に示す. これらも図中に示す位置にて圧力損失を計測した.

最後に, ③XBD 手前部のスクリュピッチの影響については, 図 5-26 に示す構成を用いた. スクリュ構成は a)ピッチ幅 8 mm のフルフライト (FF) を約 3D 分の 56 mm 分配置したものと, b)ピッチ幅が 12 mm の FF を 60 mm 分 (約 3D 分) 配置した構成を用いた. なお, b) の構成においては, 第一分散混合セグメント KD から XBD 部 まではすべてピッチ幅 12 mm の FF を用いており, 双方の構成において XBD N8D1 セグメントを配置した. 同様に図中に示す位置にて圧力損失を計測した.

これらの各構成・各オペレーション条件下にて, スtrand 状の溶融樹脂を押し出しながらウォーターバスにて水冷をしながらペレタイジングを行い, SWCNT 濃度 0.5 wt% の COP ナノコンジットペレット試料を得た. また, 各条件における混練特性を把握するべく SME, 先端樹脂温度の計測も同時に行った.

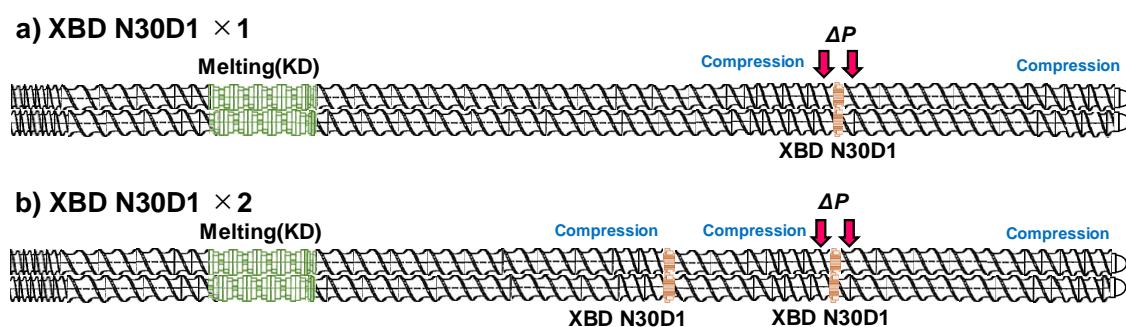


Fig. 5-24 Screw configuration of XBD N30D1 with various number of XBD installation;
a) one pair of XBD N30D1 and b) two pairs of XBD N30D1.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

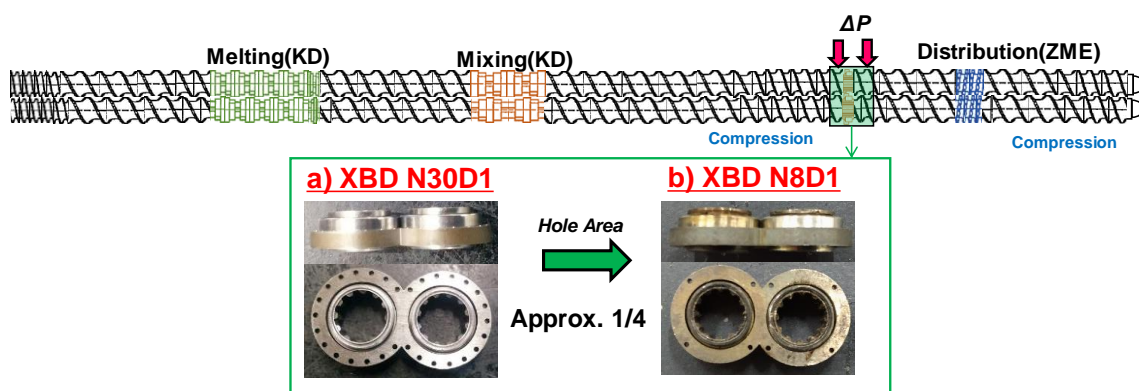


Fig. 5-25 Screw configurations of XBD with various permeation area;
 a) XBD N30D1 and b) XBD N8D1.

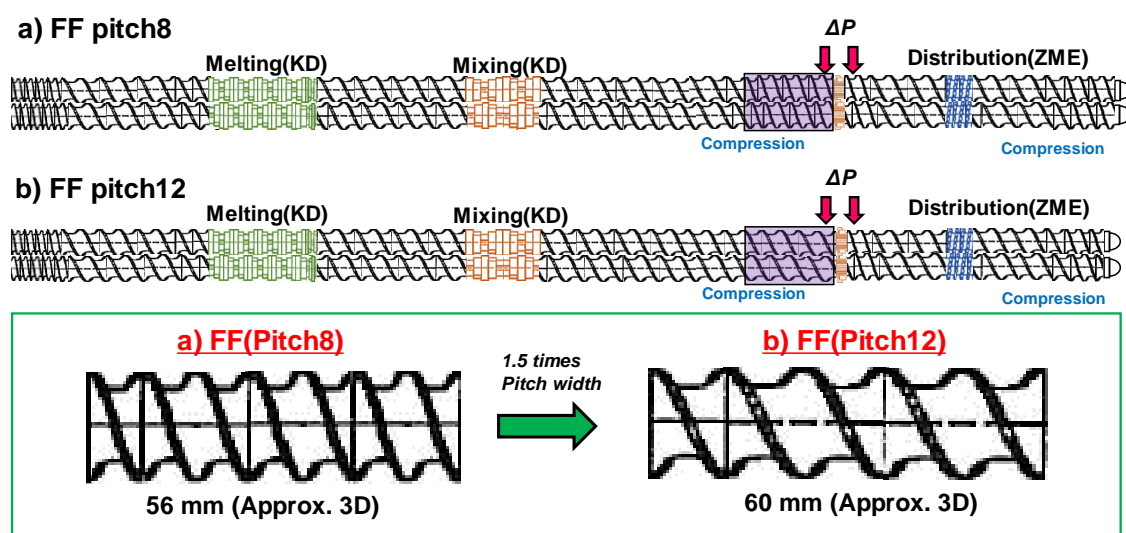


Fig. 5-26 Screw configurations of XBD with various screw pitch of full flight (FF) segment;
 a) FF with 8 mm pitch width, b) FF with 12 mm pitch width.

5.4.1.3 ナノコンポジット中の SWCNT の分散評価方法

SWCNT の分散状態評価には、溶融粘弾性特性測定、表面抵抗率測定、引張試験測定の最低限の測定を用いて総合的に調査を行った。溶融粘弾性特性は、回転レオメーター (Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II) を用いて周波数依存測定を行った。測定は各条件下にて混練を行ったペレットを用い、直径 25 mm の平行プレートを用いて、隙間 1.5 mm、温度 210 °C、周波数 0.1~100 rad/s の範囲、事前にひずみ振幅依存測定によって算出した線形

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

粘弾性範囲にあたる 2% のひずみ量を印加した。

さらに、表面抵抗率測定のために、ヒートプレスを用いて得られたペレットをプレスし、縦・横長さ 10 cm、厚み約 100 μm のフィルムを成形した。プレス荷重は 2.0 MPa、プレス時間は 3 分、プレス温度は 270 $^{\circ}\text{C}$ とした。低抵抗低効率計（三菱ケミカルアナリテック社製、ロレスタ GX MCP-T700）を用いて、フィルムの表面抵抗率測定を行った。測定は 1 枚のフィルムで 5 点測定を行い、その対数平均（相乗平均）を求めた。

引張試験では、得られたペレットを射出成形機（東洋機械金属（株）社製、PLASTER ET-40V）を用いて JIS K7161（ISO527）に従うダンベル状試験片 A 1 号に成形を行った。成形条件はシリンダー温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 、背圧 8.0 MPa、スクリュ速度 50 min^{-1} 、射出速度 13.6 cm^3/s (30 mm/s) とした。得られた試験片はオートグラフ万能試験機（（株）島津製作所、AG-100kN）を用いて JIS K 7161 に従い、室温にて 7 本引張試験を行った。引張速度は 0.5% ひずみまでは 1 mm/min とし、それ以降は 10 mm/min とした。

5.4.2 有限要素法解析

透過面積の異なる XBD や FF のスクリュピッチ幅の影響を調査する上でも、FEM は有用な手段だと考えられる。流動解析には粘性・粘弾性流体有限要素 (FEM) 解析ソフトウェア ANSYS POLYFLOW 18.0 (POLYFLOW S.A.社製) を用いた。前節と同様の解析手法を用い、解析モデルは図 5-27 に示す透過面積が異なる構成モデルと、図 5-28 に示すピッチ幅が異なる構成モデルをそれぞれ用意した。流路部のメッシュは前節で用いた同様のものを用いており、境界条件は、入口部は一様速度境界とし、流路部壁面では滑りなし、出口部では垂直荷重及び接線流速がゼロとした。樹脂温度・スクリュ回転速度・流量条件は前節に示した表 5-4 に示すものと同様の条件を用いた。解析は非定常解析で行い、1 ステップ 15 $^{\circ}$ とし 24 ステップのスクリュ 1 回転分の解析を行った。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

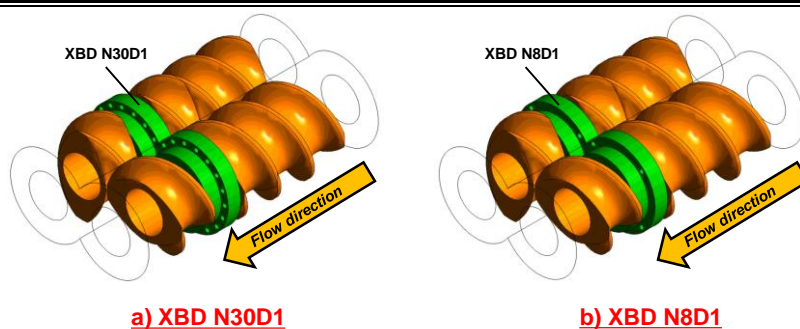


Fig. 5-27 FEM model of XBD with various permeation area;
a) XBD N30D1 and b) XBD N8D1.

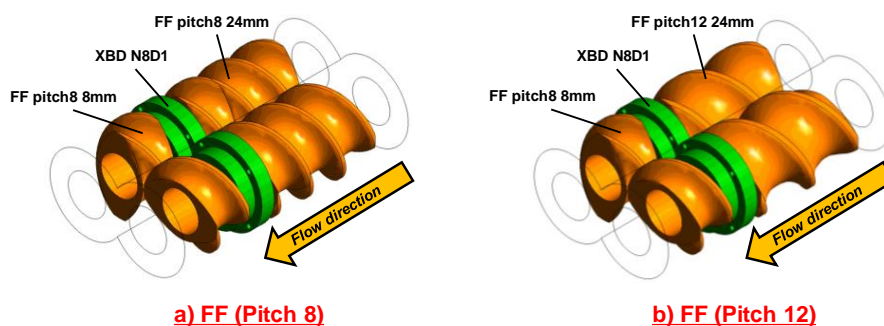


Fig. 5-28 FEM model of XBD N8D1 with various screw pitch of FF segment;
a) FF with 8 mm pitch width, b) FF with 12 mm pitch width.

5.4.3 結果及び考察

5.4.3.1 XBD の配置個数の影響

XBD N30D1 に配置個数別に得られた、プロセスデータを表 5-8 に示す。得られたプロセスデータより、あらゆるオペレーション条件下において、XBD の配置個数が 2 個に増えた場合、SME 及び樹脂温度は僅かながら増加傾向にあることが分かった。また、圧力損失は配置個数増加に伴って減少している。配置個数の増加に伴って樹脂温度が上がっている要因について考察すると、要因は①貫通孔内部でのせん断発熱または、②XBD 手前のフルフライト部の滞留部での発熱の二つが考えられる。バレル温度が一定の条件下では、圧力損失が高い程樹脂温度の発熱が顕著に見られている。つまり、圧力損失の増加に伴い、貫通孔内部のせん断速度及び滞留部の充満長さの増加を引き起こし、発熱が起こっていると考える

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

のが妥当である。また、圧力損失は式 5-8 で示した様に粘度に大きく依存するため、2 個目の XBD にて樹脂温度が高くなっているために粘度低下を引き起こし、圧力損失の低下を招いていると推察される。そのため、XBD を 2 個配置させた場合は発熱の影響を受けて、1 個目と 2 個目の XBD にて同様の伸長作用を付与させることが困難であり、2 個目では 1 個目に比べて伸長応力が低下していると考えられる。

Table 5-8 Process data of XBD N30D1 with various installation disc number.

No.#	Operation Condition			XBD N30D1×1			XBD N30D1×2		
	T [°C]	N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp.[°C]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp.[°C]
1	270			890	0.356	312.2	550	0.365	312.0
2	285	300	4.0	659	0.327	321.2	378	0.346	322.0
3	300			408	0.302	330.0	290	0.325	330.7
4	300	200	4.0	465	0.223	326.0	323	0.232	327.0
5		500		307	0.469	339.1	223	0.471	339.0
6		300	2.0	197	0.422	330.0	144	0.454	329.0
7		300	6.0	602	0.258	329.6	433	0.261	331.5

さらに、SWCNT の分散状態について XBD の配置個数の影響について考察を行う。これまで得られた粘弾性特性・表面抵抗率は SME に従うという結果をもとに、個数別に SME に関してまとめた結果を図 5-29 に示す。この結果より配置が 2 個の場合、高い SME（低処理量・高回転数）では、1 個の場合と比べて G' 及び ρ_s が低下し分散状態が低下している傾向を示した。一方で、低い SME（高処理量、低回転数）側では配置個数が 1 個のものに比べ、各特性は向上している。これはまさに XBD の圧力損失が高い側で分散状態が向上しており、圧力損失が低い側では逆に分散が低下していることを示している。

さらに、XBD 配置個数別に圧力損失に関して引張強さをまとめた結果を図 5-30 に示す。ここでは、XBD の配置個数が異なり圧力損失で比較ができないために、各オペレーション条件別にまとめた。この結果より、温度一定の条件下では引張強度自体の値は個数増加とと

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

もに若干増加する傾向がみられ、ばらつきが大きく減少していることが判明した。これは前節で考察したように、大きな圧力損失は大きな SWCNT の凝集体を均一に小さくする能力をもつため、伸長作用を複数回作用させることが SWCNT の分散状態のばらつきを減らし、引張強度の向上とばらつきの低減につながったと推察される。

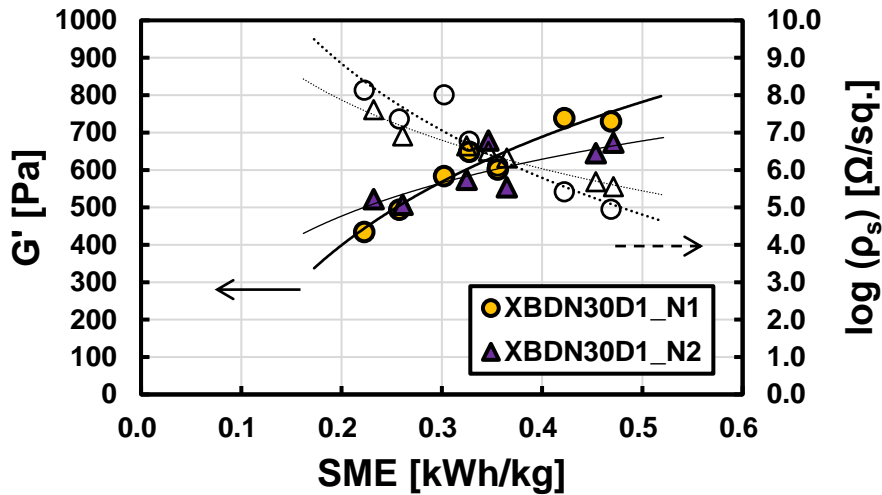


Fig. 5-29 Influence of XBD installation number on G' and ρ_s against SME.

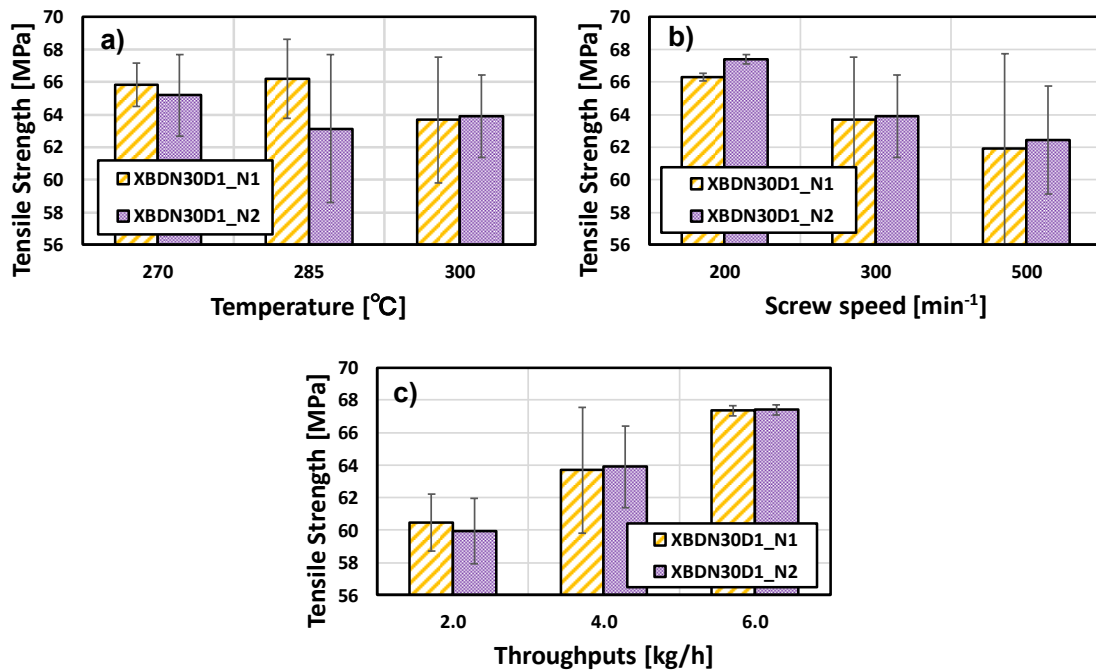


Fig. 5-30 Influence of XBD installation number on σ_Y against;
 a) Temperature, b) Screw Speed and c) Throughputs.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.4.3.2 XBD の透過面積の影響

貫通孔の透過面積が異なる各 XBD についてのプロセスデータを表 5-9 に示す。XBD の透過面積が減少しても、SME 及び樹脂温度へは大きく影響を与えていないことが判明した。また、透過面積が減少するにつれて圧力損失も上昇する傾向があるにも関わらず、樹脂温度にはほぼ影響を及ぼしていないことから、XBD の貫通孔部での発熱は大きくないものと推察される。そのため、前節で考察したように XBD 手前での充満長さが発熱に最も影響を及ぼしているのではないかと考えられる。バレル温度が 300 °C の条件下では、貫通個数が 8 個の圧力損失は 30 個のものに比べて若干高くなっているが大きくは上昇しなかった。しかしながらバレル温度が低くなるにつれて大きく差は開いていることから、大きな圧力損失を付与するために、貫通孔の透過面積を減少させることは有用であることがわかる。

Table 5-9 Process data of XBD with various permeation area.

No.#	Operation Condition			XBD N30D1			XBD N8D1			
	T [°C]	N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]	
1	270			890	0.424	309.6	1741	0.416	311.0	
2	285	300	4.0	659	N/A	N/A	1196	0.364	321.0	
3	300			408	0.351	330.0	724	0.337	329.0	
4	300	200	4.0	465	0.260	323.8	856	0.246	323.9	
5		500		307	0.531	339.8	530	0.512	338.3	
6		300	2.0		197	0.491	330.0	394	0.501	329.5
7		300	6.0		602	0.293	327.9	1102	0.294	328.1

これらの圧力損失のデータの妥当性と、貫通孔内部で生じているせん断速度・伸長速度を把握するために解析を行った結果を図 5-31 及び図 5-32 に示す。この結果は透過面積が減少すれば理論的に圧力損失は大きく向上することを示している。さらに、平均せん断速度および伸長速度は貫通孔の透過面積の減少に伴って増加傾向にあり、あらゆるオペレー

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

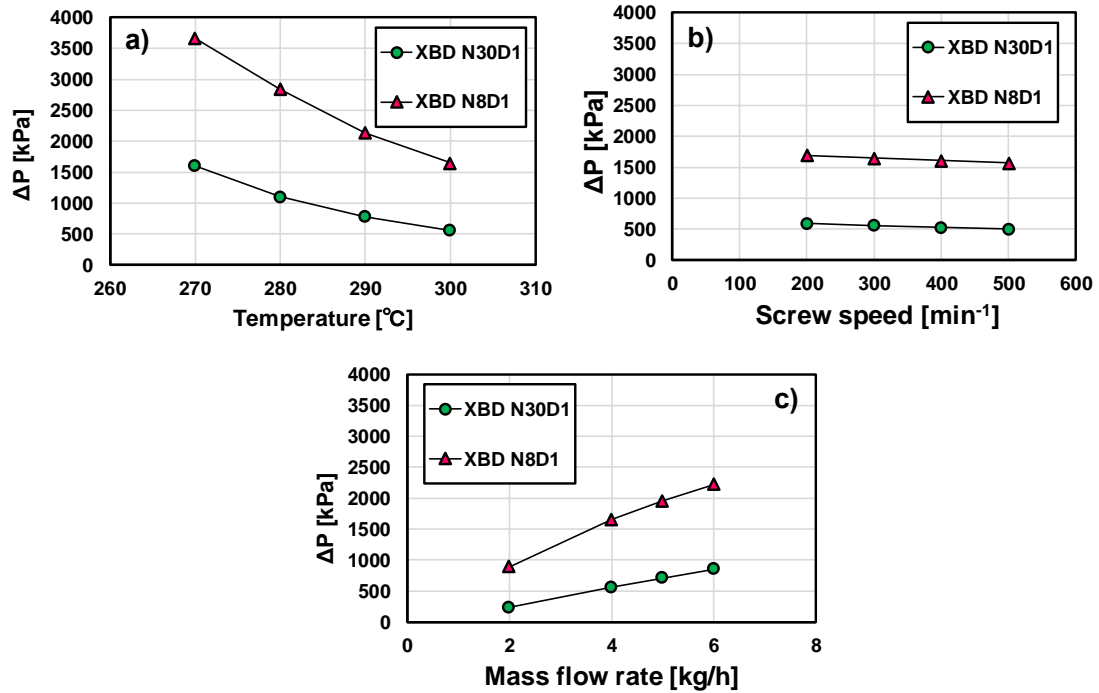


Fig. 5-31 FEM results of pressure drop at XBD with various permeation area;
 Influence of a) temperature, b) screw speed and c) mass flow rate.

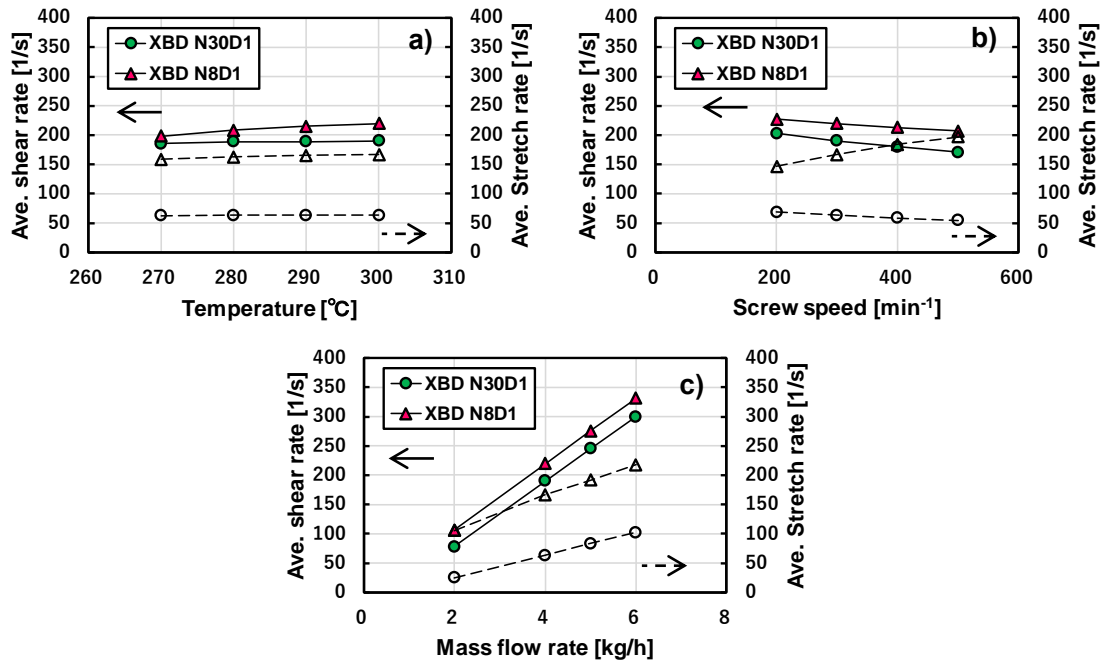


Fig. 5-32 FEM results of average shear and stretch rate at XBD with various permeation area;
 Influence of a) temperature, b) screw speed and c) mass flow rate.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

ション条件下にて貫通孔部で生じる応力も向上していることがわかる。また、伸長速度は貫通孔の透過面積の減少に伴い大きく増加し、その増加率はせん断速度の増加率よりも大きく、貫通孔の面積を減少させることでより伸長流動が支配的になっていることがこの結果からわかる。つまり、このことは貫通孔の面積が減少しても、貫通孔内のせん断速度は大きく変化せず、結果的にせん断発熱を引き起こしにくいことが示唆される。

これらの混練特性をもとに、SWCNT の分散状態について議論を行う。SME に対する融粘弾性特性の結果と表面抵抗率の結果を図 5-33 に示す。この結果より、XBD N30D1 から XBD N8D1 へ透過面積を減少させることで、全域にわたるオペレーション条件において G' 及び ρ_s とともに向上していることが分かった。これは紛れもなく透過面積の減少に伴って貫通孔部での伸長応力及びせん断応力が大きくなったことにより、サブミクロンレベルでの分散が向上したためと推察される。

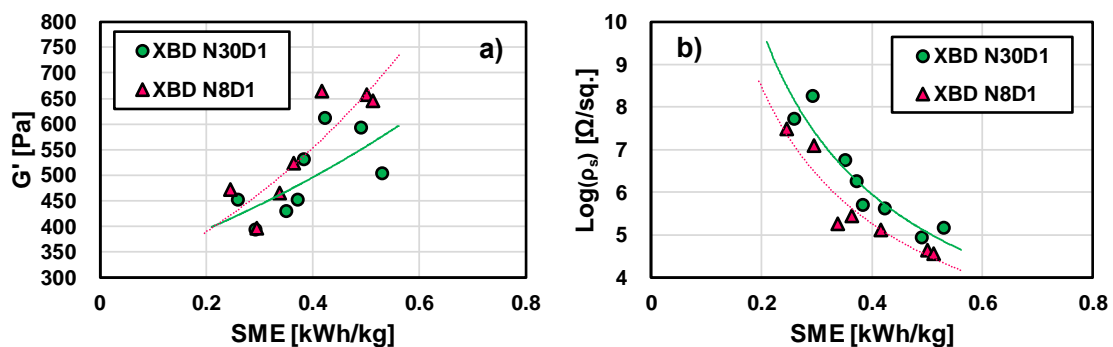


Fig. 5-33 Influence of permeation area of XBD on a) G' and b) ρ_s against SME.

次に、引張強さの結果について図 5-34 に示す。尚、この結果では圧力損失と引張強度の相関が得られなかった。これは XBD 以外にも KD や攪拌作用の ZME がスクリュ構成内に含まれているためであると考えられる。XBD のみを配置した場合は、回転数が高くなるにつれて引張強さは低下したが、本構成においては回転数の増加に伴い、引張強度は僅かながら増加している。この原因は XBD 通過後の ZME の高回転数による攪拌作用により、SWCNT の分散の均一性に寄与したためと推察される。また、処理量を変更した場合においては、

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

XBD N8D1 においてすべての条件において引張強度の向上及び、そのばらつきは大きく減少している。この要因は、XBD 部の圧力損失の向上によりマクロな SWCNT の凝集体がより小さくなり、より均一性のある分散状態が得られたためと考えられる。しかしながら、処理量 6.0 kg/h では処理量 4.0 kg/h の条件下に比べて引張強さは低下している。引張強さは分散のばらつきに依存することがわかっているため、圧力損失 ΔP による伸長流動混練と攪拌作用のバランスが重要であることも示唆していると考えられる。つまり低処理量では、XBD 部にてマクロな凝集体が十分に分散されていない状態にて ZME 部で攪拌されたため強度が低く、高処理量では XBD 部でマクロな凝集体が分散されるが、処理量が高いために ZME 部分で攪拌が出来ず逆に不均一性を招いたものだと推察される。

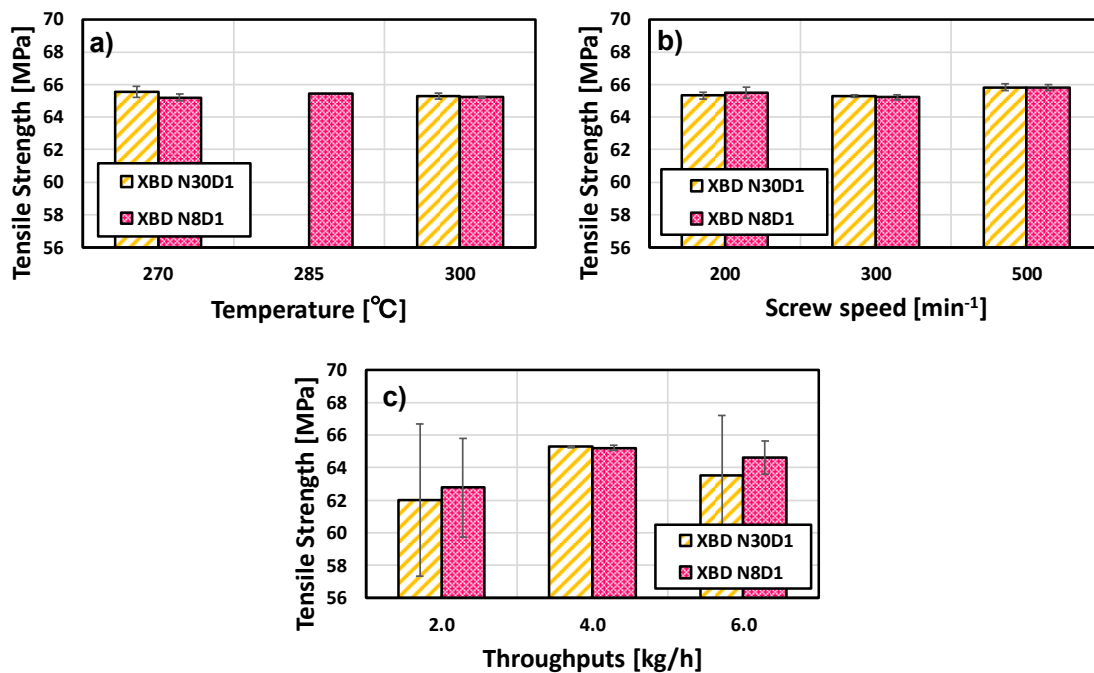


Fig. 5-34 Tensile strength of SWCNT (0.5 wt%) filled COP nanocomposite via processing of XBD with different permeation area; influence of a) Temperature, b) Screw Speed and c) Throughputs.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.4.3.3 スクリュピッチの影響

XBD N8D1 の FF 部のスクリュピッチ別に得られたプロセスデータを表 5-10 に示す。一般的にスクリュピッチの幅を狭めれば、搬送能力が落ちるために圧力が上昇する²⁸⁾。しかしながら、スクリュピッチの幅を変更してもデータに示す様に圧力損失は大きく変化しなかった。また、樹脂温度についてはピッチ幅が狭くなると若干の増加傾向が確認されるが、SME についてはほぼ影響がみられない。

Table. 5-10 Process data of XBD N8D1 equipped various pitch of FF.

No.#	Operation Condition			FF Pitch 8			FF Pitch 12		
	T [°C]	N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]	ΔP [kPa]	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]
1	270			1741	0.416	311.0	1937	0.416	310.5
2	285	300	4.0	1196	0.364	321.0	1189	0.370	319.6
3	300			724	0.337	329.0	799	0.332	328.5
4	300	200	4.0	856	0.246	323.9	872	0.251	323.0
5		500		530	0.512	338.3	470	0.514	338.6
6		300	2.0	394	0.501	329.5	453	0.497	328.3
7		6.0	1102	0.294	328.1	944	0.288	327.7	

この傾向について解析より得られたデータで考察する。図 5-35 に各パラメータに関する圧力損失の結果を、図 5-36 に各パラメータに関する伸長速度・せん断速度の傾向について示す。解析では 24 mm のフルフライト区間ではあるが、ピッチ幅を狭めることでわずかに圧力損失は向上しているが大きな差は見られなかった。ピッチ幅の圧力損失への影響は僅かであるために、実験においても圧力損失がほぼ変化しなかったと考えられる。図-36 に示したせん断速度と伸長速度については、ピッチ幅を狭くしても伸長速度にはほぼ影響が無く、せん断速度は僅かながらに上昇する傾向が得られた。しかしながら、このせん断速度の上昇はこれまでの考察から発熱には余り寄与していないと考えられる。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

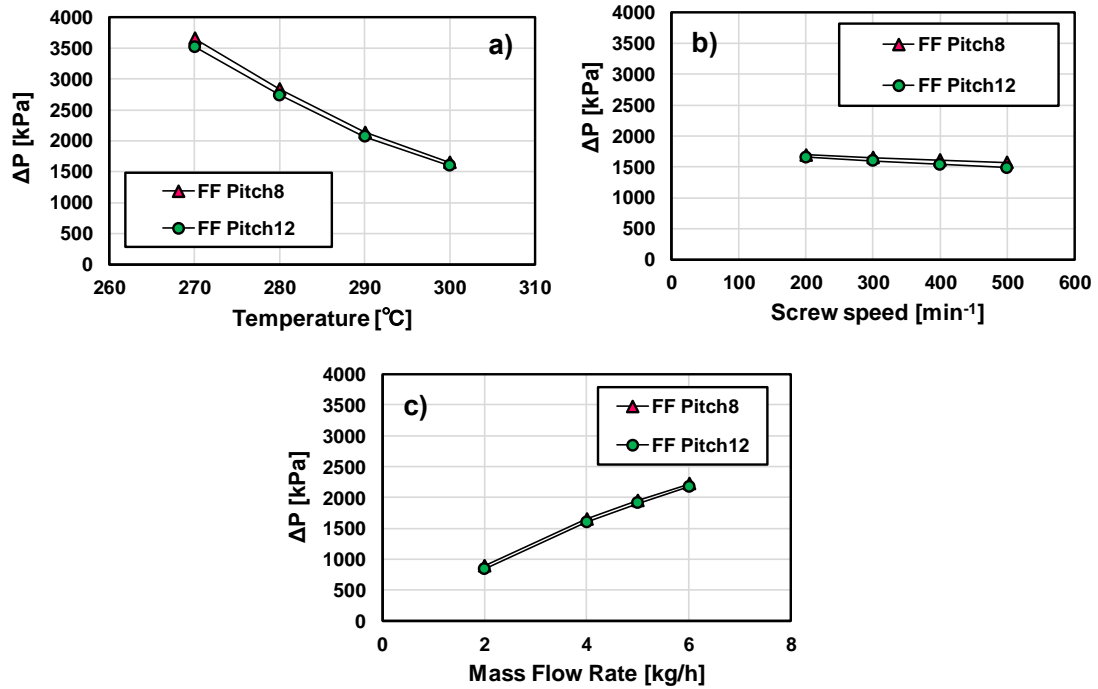


Fig. 5-35 FEM results of pressure drop at XBD equipped various screw pitch of FF; influence of a) temperature, b) screw speed and c) mass flow rate.

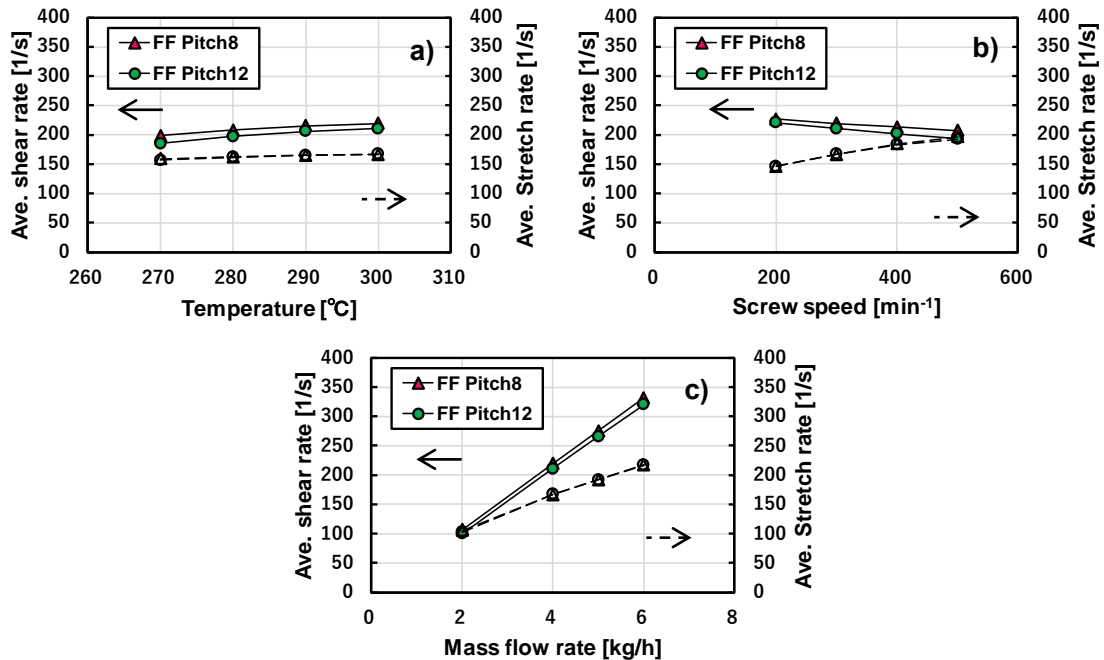


Fig. 5-36 FEM results of average shear and stretch rate at XBD equipped various screw pitch of FF; influence of a) temperature, b) screw speed and c) mass flow rate.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

さらに、これらのデータをもとに SWCNT の分散状態について議論を行う。熔融粘弾特性及び表面抵抗率の結果を図 5-37 に示す。この結果ではピッチ幅を狭くすると G' は低下するが、 ρ_s はほぼ変化しない結果となった。図 5-38 に引張強さの結果を示す。引張強さ自体への影響はあまり見られない結果となったが、処理量を変更した場合においてはその違いが大きく見られた。高処理量においては、ピッチ幅が広い方がばらつきは少ないが、低処理量では逆にばらつきが生じているため、処理量によって適切な FF のピッチも存在することがこの結果から示唆された。

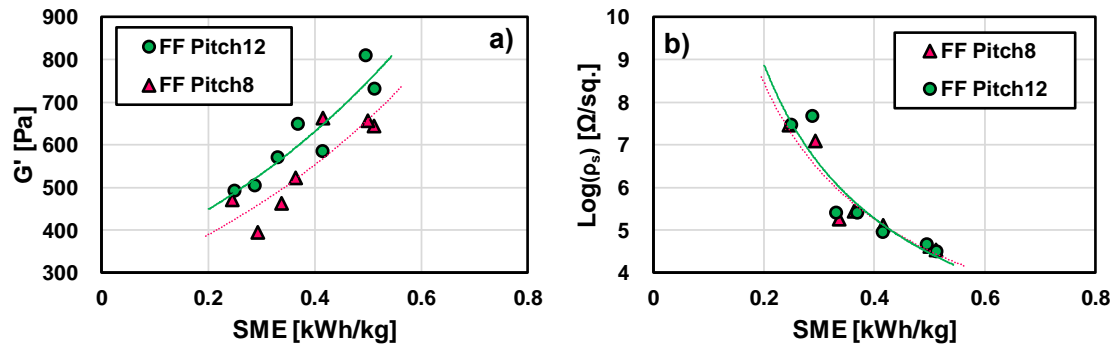


Fig. 5-37 Influence of FF screw pitch in front of XBD N8D1 on a) G' and b) ρ_s against SME.

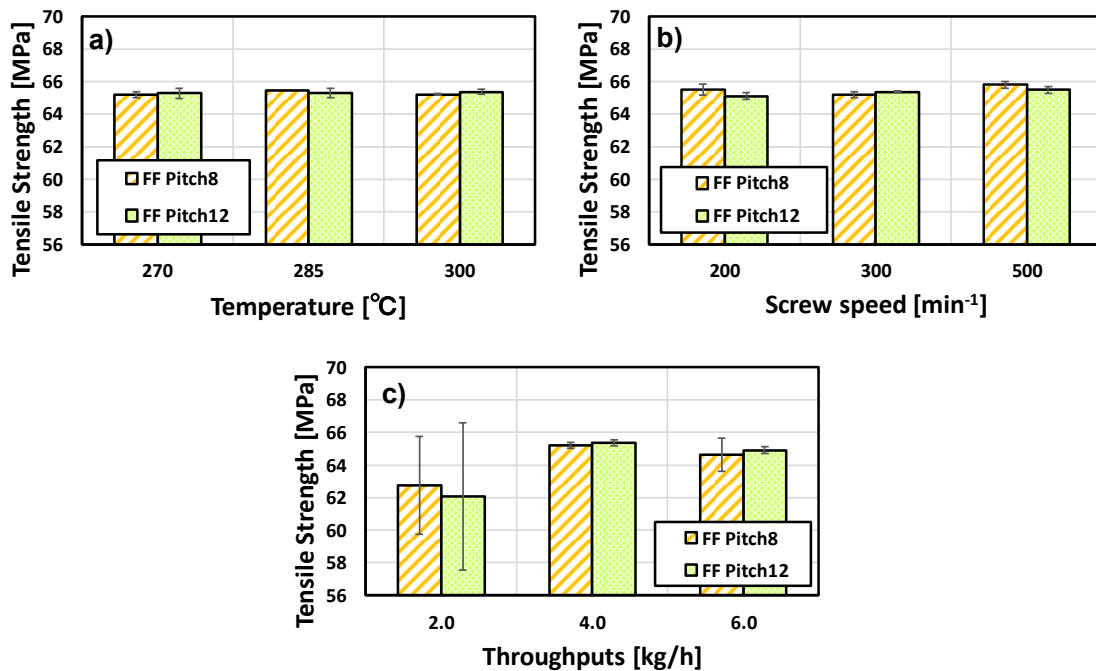


Fig. 5-38 Influence of FF screw pitch in front of XBD N8D1 on Tensile strength; influence of a) Temperature, b) Screw Speed and c) Throughputs.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

5.4.4 第 4 節における結言

COP/SWCNT ナノコンポジットの CNT 濃度を 0.5 wt% に固定し、XBD を用いたスクリュ構成の状態がそのプロセス特性や SWCNT の分散状態に与える影響について調査を行った。スクリュ構成については、①XBD の配置個数の影響、②XBD の透過面積の影響、③XBD 手前でのスクリュピッチ幅の影響について検討を行った。その結果、次のことが判明した。

①XBD の配置個数の影響：

- 1) 配置個数を増やすと SME と樹脂温度が上昇し、粘度が低下するため ΔP も低下する。
- 2) 高い圧力をかけた条件では配置個数の増加に伴い、導電性及び溶融粘弾性特性が改善され、引張強度は僅かに上昇し、そのばらつきを大きく減らすことが可能である。

②XBD の透過面積の影響：

- 1) 透過面積の減少に伴い ΔP は向上するが、SME や樹脂温度にはほぼ影響を与えない。
- 2) 透過面積の減少に伴う ΔP の上昇は、導電性・溶融粘弾性特性を大きく改善し、引張強度の改善及びそのばらつきを減らすことが可能である。

③XBD 手前部でのスクリュピッチ幅の影響：

- 1) スクリュピッチを狭めても XBD 部での ΔP はほぼ変化せず、SME や樹脂温度にもほぼ影響を与えない。
- 2) 導電性においては大きな影響を与えないが、低処理量の条件では引張強度が低下し、ばらつきも増加するが、高処理量の条件では引張強度の改善及びそのばらつきの低減が確認され、条件によって最適なスクリュピッチが存在する

5.5 結言

5 章では 4 章で提案した XBD の混練特性を把握するために、SWCNT 添加 COP ナノコンポジットの材料をモデル対象として、二軸押出のプロセスが SWCNT の分散状態に与える影響を議論した。XBD の混練特性をさらに掘り下げるために、二軸押出機のオペレーション条件が SWCNT の分散に与える影響を調査した。さらに、XBD の効果を最大限に発現させるために、スクリュ構成の最適化を検討した。以下に本章で得られた結論をまとめる。

- 1) SWCNT は大きな BET 比表面積を有するため、MWCNT に比べて分散が困難である。
- 2) XBD は KD よりも大きな圧力損失 ΔP を付与することが可能であり、樹脂のせん断発熱と SME を抑えながら混練することが可能である。
- 3) SWCNT の分散にはせん断支配の混練よりも伸長支配の混練の方が効果的であり、導電性及び機械的特性を改善することが可能である。
- 4) XBD で生じる ΔP は粘度と流量の積に比例し、 Q/Ns の増加に伴い上昇する。また、 Q/Ns の増加に伴って SME が減少するため、バレル温度が一定の条件下では SME と ΔP は相反する関係にある。また、樹脂の発熱は SME に依存する。
- 5) SME と XBD で生じる ΔP は相反関係にあり、 ΔP の増加に伴い引張強度及び破断伸びが大きく改善されるが、一方で SME の増加に伴い導電性が改善されるといった、相反する結果が得られた。これは、モルフォロジー観察により、大きな ΔP は SWCNT の均一分散化が可能であり、SME は全体的な分散状態と相関があることが判明した。
- 6) XBD の配置個数を増やすことで、樹脂の若干の発熱が起こるが、伸長作用を複数回作用することが可能であり、導電性・機械的強度の改善が可能である。

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握 - プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

- 7) XBD の貫通孔透過面積を減少させることは XBD 部で ΔP を上昇させ、大きな伸長応力を付与することが可能であり、導電性・引張強さの改善が可能である。また貫通孔面積を減少させても SME と樹脂温度にはほぼ影響が無い。
- 8) XBD 手前部での FF のスクリュピッチの幅は SME、樹脂温度にほぼ影響を与えず、ピッチ幅を狭めても ΔP はほぼ増加しない。そのため、導電性・機械的特性には大きな影響が見られないが、条件によっては改善される場合がある。

以上の検討事項から、XBD は従来の KD 混練とは全く違ったプロセス特性を有することが判明した。特に、全体的な分散は SME に依存するものの、XBD での圧力損失を向上させることは SWCNT の分散の均一性を上げることにつながることを示された。SME と圧力損失は相反する傾向にあるが、良い分散状態を得るためには、SME と圧力損失の両方を向上させるプロセスが必須であることが判明した。つまり、均一分散に必要な臨界圧力損失を XBD で発生させながら、高い SME を与えるプロセスを見つけることが課題となる。この解決策としては、XBD の透過面積を減らして圧力損失を上げ、バレル温度を下げた SME と圧力損失を上昇させることが有効であると考えられる。そのうえで、スクリュ回転数や処理量・スクリュ構成を調整することで、良い分散状態が得られると考えられる。

2 章から 5 章までの検討により、伸長流動の分散特性から、二軸押出機での伸長流動プロセスの特徴が判明した。新たなプロセス方法を導入したと共に、その課題点が明らかになり、これらを克服することで、従来の熔融混練法のせん断混練技術では得られなかったナノ粒子の均一分散技術の高度化に貢献できると考えられる。

参考文献

- (1) B. Mensah, H.G. Kim, J.H. Lee, S. Arepalli and C. Nah, Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review, *International Journal of Smart and Nano Materials*, Vol.6(4) (2015), pp.211-238.
- (2) Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *In Progress in Polymer Science*, Vol.35(3) (2010), pp.357-401.
- (3) Y.Y. Huang and E.M. Terentjev, Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties, *Polymers*, Vol.4(1) (2012), pp.275-295.
- (4) B.P. Grady, D.J. Arthur, and J. Ferguson, Single-walled carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites with percolation at low nanotube contents. *Polym. Eng. Sci.*, Vol.49 (2009), pp.2440-2446.
- (5) B. Krause, P. Pötschke, E. Ilin, and M. Predtechenskiy, Melt mixed SWCNT-polypropylene composites with very low electrical percolation, *Polymer*, Vol.98 (2016), pp.45-50.
- (6) R. Haggemueller, F. Du, J.E. Fischer, and K.I. Winey, Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites, *Polymer*, Vol.47(7), (2006), pp.2381-2388.
- (7) H. Yoon, M. Yamashita, S. Ata, D.N. Futaba, T. Yamada, and K. Hata, controlling exfoliation in order to minimize damage during dispersion of long SWCNTs for advanced composites, *Scientific Reports*, 4 (2014), Article number: 3907.
- (8) S. Azoz, L.M. Gilbertson, S.M. Hashmi, P. Han, G.E. Sterbinsky, S.A. Kanaan, J.B. Zimmerman, and L.D. Pfefferle, Enhanced dispersion and electronic performance of single-walled carbon nanotube thin films without surfactant: A comprehensive study of various treatment processes, *Carbon*, Vol.93 (2015), pp.1008-1020.
- (9) B. Krause, R. Boldt and P. Pötschke, A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing, *Carbon*, Vol.49(4) (2011), pp.1243-1247.
- (10) A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite, *Polymer*, Vol.44(8) 2003, pp.2373-2377,
- (11) W. Leelapornpisit, M.T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, K.C. Cole, J. Denault, and B. Simard, Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol.43 (2005), pp. 2445-2453.
- (12) T. Kohara, Development of new cyclic olefin polymers for optical uses, *Macromol. Symp.*, Vol.101, (1996), pp.571-579.
- (13) T. KOHARA, Development and application of the cyclo-olefin polymer for the optical use, *NIPPON GOMU KYOKAISHI*, Vol.79(4) (2006), pp.244-249.

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

-
- (14)S. Bose, R.A. Khare, and P. Moldenaers, Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review, *Polymer*, Vol.51(5) (2010), pp.975-993.
- (15)D.L. Inglefield, R.J. Bodnar, and T.E. Long, Hydrogen bond containing multiwalled carbon nanotubes in polyurethane composites. *Polym. Compos.*, Vol.37 (2016), pp.1425-1434.
- (16)K. Hata, a super-growth method for single-walled carbon nanotube Synthesis -development of a mass production technique for industrial application-, *Synthesiology*, vol.9 (3) (2016), pp.165-177.
- (17)K. Hata, D.N. Futaba, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, Vol.306(5700) (2014), pp.1362-1364.
- (18)NN. Technical Data sheet: ZEONOR 1420R, Cyclo Olefin Polymer, ZEON corporation, Tokyo, Japan, (2012).
- (19)NN. Technical Data Sheet: ZEONANO™ (Single-Wall carbon nanotubes), Zeon Nano Technology Co., Ltd., Tokyo, (2017).
- (20)NN. Technical Data Sheet: NANOCYL NC7000™ series (thin Multi-Wall carbon nanotubes), Nanocyl S.A., Sambrev, (2016).
- (21)Petra Pötschke, T.D. Fornes, and D.R. Paul, Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer*, Vol.43(11) (2002), pp.3247-325.
- (22)K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, and M. Claes, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, Vol.69(11-12) (2009), pp.1756-1763.
- (23)Y. Pan, L. Li, S.H. Chan, and J. Zhao, Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.41(3) (2010), pp.419-426.
- (24)K. Hata, From Super Growth to DWNT forests, CNT solids, Flexible Transparent CNT films and Super-Capacitors and Much More, NT06: *Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, (2016).
- (25)M.S. P. Shaffer and A. H. Windle, Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites., *Advanced Materials*, Vol.11 (1999), pp.937-941.
- (26)C.M. White, R. Banks, I. Hamerton, and J.F. Watts, Characterisation of commercially CVD grown multi-walled carbon nanotubes for paint applications, *In Progress in Organic Coatings*, Vol.90 (2016), pp.44-53.
- (27)ANSYS Polyflow User's Guide Release 18.1, ANSYS, Inc. Canonsburg, PA, United States of America, (2017).
- (28)C. Rauwendaal, Mixing in Polymer Processing, *CRS Press*, (1991), pp.246.
-

第 5 章 二軸押出技術における伸長流動セグメントのナノ粒子分散効果の把握
- プロセス条件及びスクリュ構成の影響 -

第 6 章

伸長流動を応用した二軸押出分散技術
-ハイブリッド成形の界特性の向上化-

6.1 緒言

本章では、5 章で明らかになった固定式伸長流動セグメント (XBD) の混練技術を用いて、新たな技術分野への適応を行った。その技術とは、射出成形法を用いて 2 種の異種プラスチック材料を熔融接着させるハイブリッド射出成形技術^{1-3,6)}である。自動車や航空機産業分野において、プラスチックの接合技術は未だ大きな課題となっており、今日に至るまで非常に多くの取り組みが行われている。近年、環境問題およびエネルギー問題に対する関心が高まっており、世界各国で CO₂ の排出量削減やエネルギー効率の向上が大きな課題となっている。その中で、環境負荷低減を目的とした自動車軽量化の取り組みが行われ続けており、金属の代替として繊維強化樹脂が多くの注目を浴びている⁴⁾。その繊維強化樹脂の中でも、炭素繊維プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP) は、比強度・比剛性に優れているために特に注目を浴びている。

CFRP はマトリックス樹脂の種類によって、熱硬化性 CFRP と熱可塑性 CFRP (CFRTP) に大別される。現在、航空機部品やスポーツ用品においてはエポキシ樹脂をマトリックスとする熱硬化性 CFRP が用いられているが、生産効率が悪く、リサイクルが困難である。一方で CFRTP は、高い物性を維持しながら、生産性が高く、再利用が容易であることから、自動車等の部材への適用が現在も検討され続けている⁵⁾。また、繊維の強化形態は、連続繊維強化若しくは短繊維強化に大別される。長繊維強化ではプレス成形法を用いて単純な形状が成形され、短繊維強化では射出成形法を用いて複雑な形状品が成形される。

ハイブリッド射出成形法は、インサート材として使用する熱可塑性樹脂が含浸した連続繊維基材 (UD テープ・オルガノシート) 等をヒーターで加熱し樹脂を熔融させ型締めにより賦形した後、射出成形により熔融樹脂を金型内に供給して、リブなどの複雑な形状を基材上に成形する方法である。ハイブリッド射出成形技術はインサート材を予め賦形する必要が無く、ヒーターで加熱して賦形するため生産性の向上が期待でき、インサート材として連続繊維基材を使用しているため、高強度・高剛性・耐衝撃性に優れた成形品を得ることがで

第 6 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術 -ハイブリッド成形の界特性の向上化-

きる。しかしながら、ハイブリッド射出成形法は接着剤を使用しない成形方法であるため、インサート材と射出樹脂の層間接着強度の向上が重要であることがわかっている⁷⁻⁸⁾。

そこで、接着強度を改善する方法として、接合層間部に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を介在させることで、ナノレベルでの接着強度を向上させることを考えた。これまでに、H. W. Zhou⁸⁾らによって炭素繊維に MWCNT を生成させた CF を用いた熱硬化 UD プリプレグシートを用いることで、層間接着強度が向上するという報告がなされているが、現状では CFRTP への展開は乏しい。そこで我々は、熱可塑マトリックス中に MWCNT を分散させたフィルムを接合層間部に挿入し、ハイブリッド射出成形する方法を考案した。化学気相成長 (CVD) 法を用いて CF に MWCNT を生成させるバッチプロセスとは異なり、二軸押出機は連続的に MWCNT が分散したフィルムの生産が可能であるため生産効率が良い。このフィルムを作製する上で、ポリプロピレン (PP) フィルム中の MWCNT の分散状態の制御に、第 5 章での XBD を用いた伸長流動プロセスを適応した。層間部における MWCNT 分散状態や MWCNT の介在数は層間接着強度に大きく影響を与えらる。本章では、それらの因子と層間接着強度の関係を調査した。

6.2 実験方法

6.2.1 実験材料

マトリックスはホモ PP (日本ポリプロ社製, NOVATEC-PP MA04A) を用いた。密度は 0.9 g/cm^3 , MFR は $40\text{g}/10 \text{ min}$ ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg) である⁹⁾。ナノフィラーとして MWCNT (NANOCYLSA 社製, NC7000TM) を用いた。BET 比表面積は $250\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均長さ (l) は $1.5 \mu\text{m}$, 平均直径 (d) は 9.5 nm , 炭素純度 90% (Fe 不純物 $<1\%$) である¹⁰⁾。UD 連続繊維基材 (インサート材) として CF/PP オルガノシート (三菱ケミカル社製開発品 $34 \text{ Vol.}\%$) を用いた。射出樹脂は PP/CF 短繊維ペレット (三菱ケミカル社製, PYROFILTM pellet PP-C-20A) を用いた。平均繊維長は 0.6 mm , PP 中の体積含有量は $11 \text{ Vol.}\%$ である。

6.2.2 ハイブリッド成形品の作製方法

6.2.2.1 MWCNT/PP ペレットの作製方法

初めにマスターバッチ (MB) の作製を行った。MB の作製には、同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK-18 MEGAlab) を用いた。MB の作製は図 6-1 (a) に示すスクリュ構成にて混練を行った。PP をメインホッパーから容積式フィーダーを用いて供給を行い、図 6-1 (a) の上流部に位置する 3 条のニーディング (KD) にてマトリックスを可塑化させた後、粉末用二軸フィーダー (カラーマックスシステムズ社製, C/S-V-T17) を用いてサイドフィーダーにより MWCNT を投入し、極力混練作用を与えずに PP と MWCNT を混練した。また、混練条件は、バレル温度が 200 °C となるようにし、回転数 150 min⁻¹、処理量 4.0 kg/h を用いた。混練された材料はストランド状で押し出され、ウォーターバスにて水冷しながらペレタイザーを用いてストランドカットを行い、濃度 5.0 wt% の MB ペレットを得た。

次に、得られた濃度 5.0 wt% の MB と PP のペレットを所定の濃度 (0/0.5/1.0/3.0 wt%) となるように室温でドライブレンドしたものをメインホッパーから投入し、MB 作製に用いた図 6-1 (a) に示すスクリュ構成 (I) と、図 6-1 (b) に示すスクリュ構成 (II) を用いて再度混練を行った。スクリュ構成 (II) は上流側から順に① 可塑化ゾーン (3 条 KD) ② 第一分散混合ゾーン (送り角度 45° 長さ 24 mm の KD) ③ 第二分散混合ゾーン (貫通孔個数 8 個、穴径が 1 mm の XBD N8D1) ④ 分配混合ゾーン (逆送りギアタイプの ZME セグメント) を有する。操作条件については、スクリュ I ではスクリュ回転数を 150 min⁻¹、処理量を 3.8 kg/h とし、スクリュ II では回転数を 500 min⁻¹、処理量を 5.0 kg/h とし、両者ともバレル温度は MB と同様の条件を用いた。尚、スクリュ II で用いた運転条件は、5 章で得られた結論をもとに高比エネルギー (SME) 及び高圧力損失を得ることを目的にこの条件を用いた。各スクリュ構成において SME を求め、XBD 部での圧力損失も計測を行った。

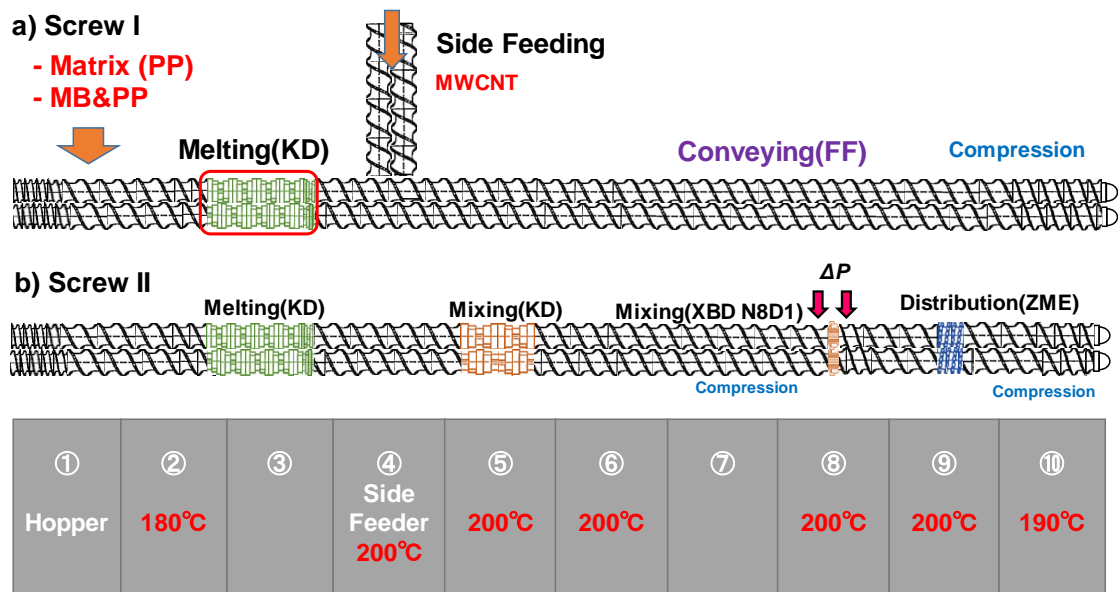


Fig. 6-1 Screw configuration for compounding MB and dilution of CNT concentration.

a) Screw I: FF (without mixing segments) and b) Screw II: XBD N8D.

6.2.2.2 MWCNT/PP フィルムの作製方法

フィルムの作製には 6.2.2.1 にて作製したペレットをスクリュ径が 11 mm の小型二軸押出機 (ThermoFisher Scientific 社製, HAAKE Process11) に投入し, シートダイを用いて厚さ約 $200 \pm 10 \mu\text{m}$, 幅 16.5 mm のシートに成形を行った. 成形したフィルムはシート巻き取り装置を用いて巻き取った. 混練条件は, バレル温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 回転数 100 min^{-1} , 処理量 1.0 kg/h とした. 装置及びプロセスの概要を図 6-2 に示す.

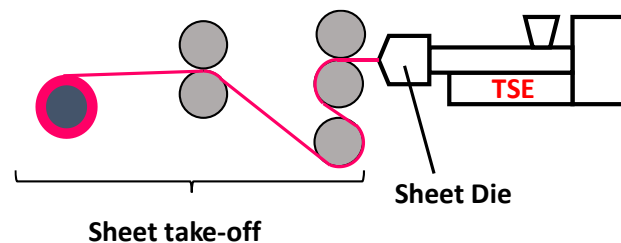


Fig. 6-2 Overview of fabrication process for MWCNT/PP nanocomposite film.

6.2.2.3 インサート材の作製方法

インサート材として使用する CNT 含有プリプレグ積層シートの成形方法を以下に示す。まず CF/PP オルガノシートを $[0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ]_s$ で 10 枚積層し、射出樹脂の接着面となる部分に 6.2.2.2 で製作した CNT/PP フィルムを最外側層の角部にスポット溶接を行った。次に、積層したものを、定格荷重 60 kN のサーボプレス (TAIYO 社製, PQCS2-60kN-FC) にてプレスし、 $120 \times 70 \times 1.2$ mm の CNT/CF/PP インサート材を作製した。プレス条件は、プレス圧力 1.2 MPa, 成形温度 200°C とした。このプロセスの概要を図 6-3 に示す。

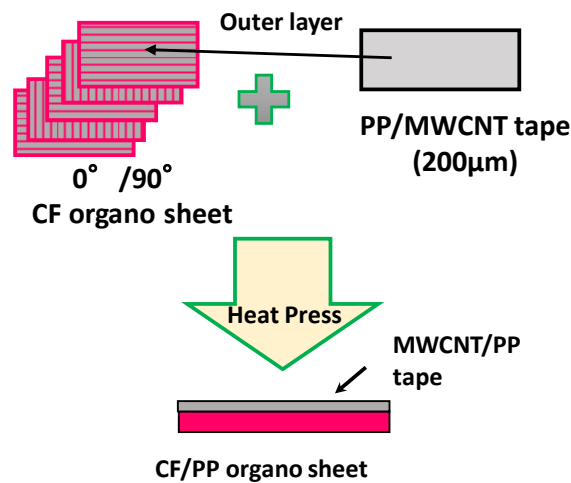


Fig. 6-3 Overview of fabrication process of insert parts (CNT/CF/PP).

6.2.2.4 射出成形工程

ハイブリッド成形品の成形には、射出成形機 (東洋機械金属社製, ET-40V) 及び、厚み 2.4 mm, 120×70 mm の平板形状の金型を用いた。6.2.2.3 で作製した厚み 1.2 mm のインサート材を金型に挿入したうえで、短繊維 CF/PP ペレットを射出成形機のホッパー部から材料を投入し、CF 含有 PP 樹脂をインサート材にオーバーインジェクションを行い、層間に CNT が挿入されたハイブリッド成形品を得た。射出条件は射出速度 100 mm/s, 保持圧力 30 MPa, シリンダ温度 240°C , 金型温度 70°C , スクリュー回転数 100 min^{-1} とした。これらの成形方

第 6 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術 -ハイブリッド成形の界特性の向上化-

法にて得られたハイブリッド成形品を厚み 2.4 mm, 幅 6.3 mm, 長さ 25.4 mm の試験片に切り出した。このプロセスの概要を図 6-4 に示す。

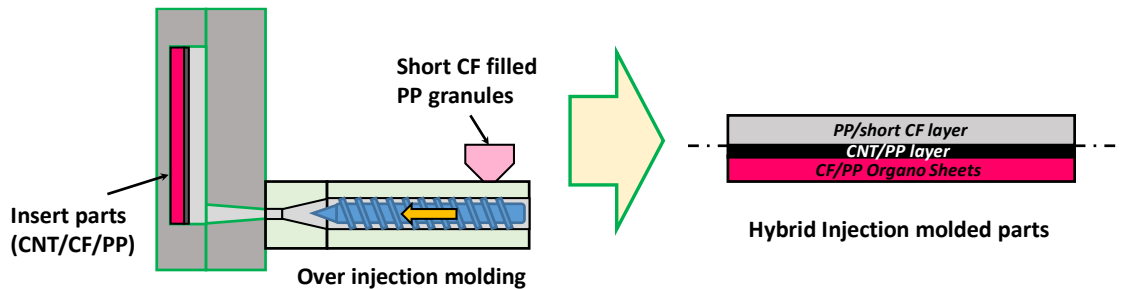


Fig. 6-4 Overview of fabrication process of hybrid injection molded parts.

6.2.3 評価方法

6.2.3.1 MWCNT の分散評価

6.2.2.1 にて作製したペレット中の MWCNT の分散評価を行った。分散評価はこれまでと同様、モルフォロジー観察（光学顕微鏡）、溶融粘弾性特性、体積抵抗率測定により総合的に評価を行った。光学顕微鏡による観察では、サーボプレスを用いて 200 °C にてペレットを厚み 100 μm のシートに成形を行い、そのシートに光を透過させて観察を行った。

また、溶融粘弾性の測定には、回転レオメーター（Malvern Instruments Ltd 製, Bolin Gemini II）を用いて周波数依存（oscillation）測定を行った。得られたペレットを用い、直径 25 mm の平行プレートを用いて、隙間 1.5 mm, 温度 170 °C, 周波数範囲 0.1~100 rad/s, 線形粘弾性範囲にあたる 5% のひずみ量を印加して測定を行った。

また、押出後の板材の電気伝導性を調査するために、ヒートプレスによって得られた厚み 100 μm のシートの表面抵抗率を測定した。この板の体積抵抗率の測定は JIS K 7194 に従い低抵抗低効率計（三菱ケミカルアナリテック社製, ロレスタ GX）を用いて表面抵抗率を測定した。1 枚のシートで 5 点測定を行い、その対数平均（相乗平均）を求めた。

6.2.3.2 層間せん断強度

ハイブリッド成形品の界面接着強度の測定には、界面せん断強度の定量化方法として ASTM D2344 に準じたショートビーム試験法による三点曲げ試験を適用した。試験片の中立軸に発生する界面せん断強度（Inter Laminar Shear Strength：ILSS） τ は式 6-1 で表すことができる。

$$\tau_{MAX} = \frac{3F}{4bh} \quad (6-1)$$

ここで、 F は界面剥離荷重を、 b は試験片幅を、 h は試験片厚さを表す。測定方法の概要とショートビーム試験による荷重-変位曲線の一例を図 6-5 に示す。荷重-変位曲線に示されるように界面で剥離が生じた場合、僅かに荷重が低下する。この時の荷重値を界面剥離荷重として用いることで、界面せん断強度の算出が可能である。

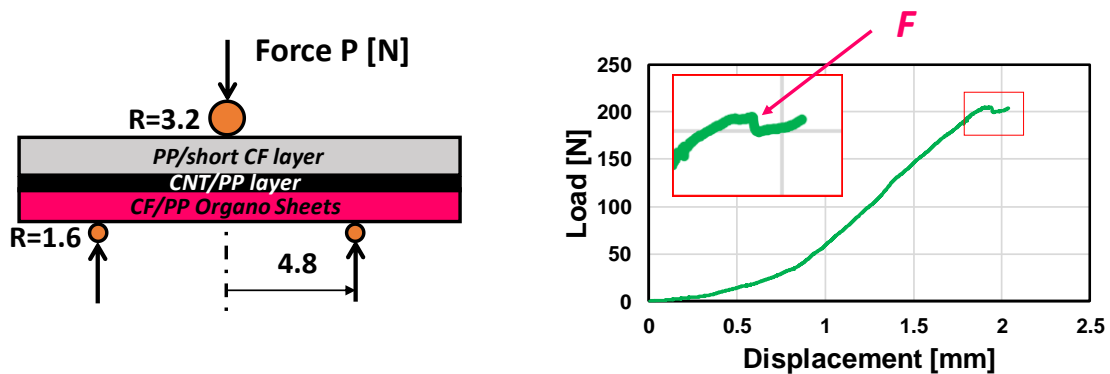


Fig. 6-5 Overview of short beam testing for identification of inter laminar shear strength(ILSS).

6.2.3.3 走査型電子顕微鏡(SEM)

ショートビーム試験を行い、剥離した後の界面に存在する MWCNT の状態を観察するために、走査電子顕微鏡（日本電子社製、JSM7001FD）を用いて、加速電圧 10 kV にて剥離面観察を行った。

6.3 結果及び考察

6.3.1 二軸混練後のペレットの分散状態

初めに二軸混練押出後のペレットの分散状態について考察を行う。スクリュ I 及びスクリュ II でそれぞれ混練を行ったプロセスデータを表 6-1 に示す。このデータより、スクリュ II のプロセスの SME は、スクリュ I のプロセスに比べて約 2.3 倍高く、XBD では約 1.0 MPa 程度の圧力損失が付与されていることがわかる。3 章で得られた分散のための臨界圧力損失 1.5 MPa は満たしていないが、おおよそ強い伸長流動作用が付与されていると推察される。

これらのデータをもとに、光学顕微鏡観察・溶融粘弾性特性・導電性について考察を行う。光学顕微鏡画像を図 6-6 に示す。この結果に示されるように、スクリュ II で混練をおこなった場合は、明らかに CNT の凝集体が減少していることが分かった。ここでは、定性的な評価しか行っていないため、溶融粘弾性特性における貯蔵弾性率 G' 及び表面抵抗率の結果から考察を行う。これらの測定結果を図 6-7 に示す。貯蔵弾性率 G' では、すべて Screw II の条件にて G' が高い値を示し、良い分散状態を示している。濃度別にみると、0.5 wt% で 95% の増加、1.0 wt% で 23% の増加、3.0 wt% で 6% の増加となっていることがわかる。つまり濃度の上昇に伴い、その分散の違いはあまり見られないという結果が得られた。さらに、表面抵抗率の結果をみると、スクリュ II の条件では僅かながら抵抗値は低下していることがわかる。このことからスクリュ II もよい分散状態が達成されていることが明らかになった。

Table 6-1 Process data of using screw I and screw II of twin-screw extruder.

[wt%]	Screw I		Screw II	
	<i>SME</i>	ΔP	<i>SME</i>	ΔP
	[kWh/kg]	[kPa]	[kWh/kg]	[kPa]
0	0.150	N/A	0.373	909
0.5	0.165	N/A	0.374	956
1.0	0.160	N/A	0.376	967
3.0	0.162	N/A	0.377	1071

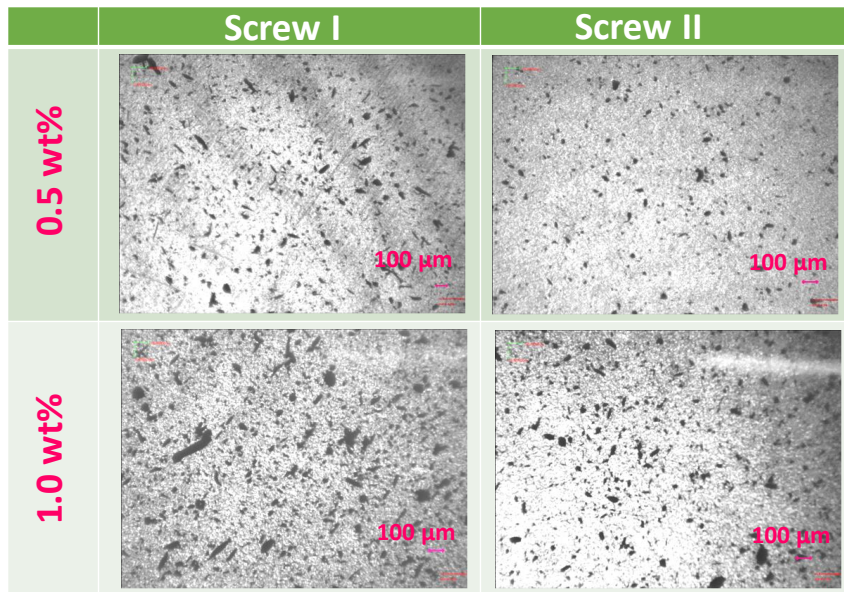


Fig. 6-6 Optical micrograph for comparing of dispersion state between screw I and II process.

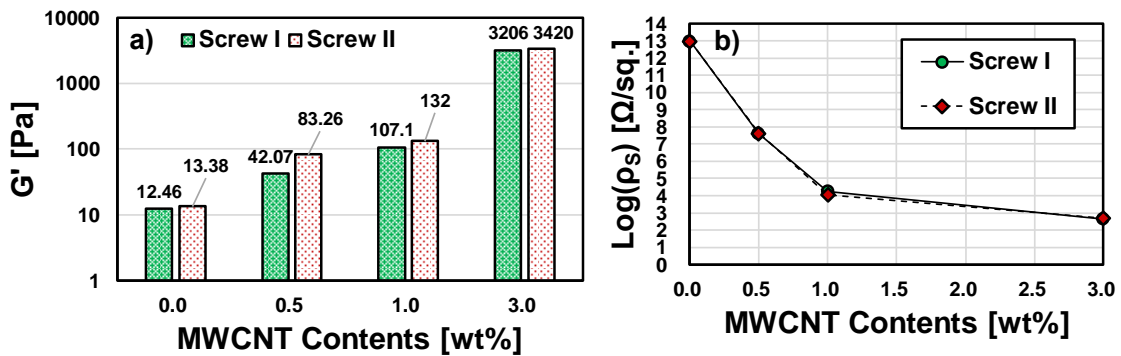


Fig. 6-7 Comparison of a) elastic modulus G' and b) surface resistivity between screw I and screw II process.

6.3.2 MWCNT の分散状態が層間せん断強度に与える影響

図 6-8 に界面せん断強度と CNT/PP フィルム中に含まれる CNT 含有率の関係を示す。この結果を見ると、スクリュ I の条件では 1.0 wt%まで界面せん断強度は緩やかに増加し、3.0 wt%では大きく低下した。一方で、スクリュ II の条件では 0.5 wt%までは界面せん断強度は増加し、1.0 wt%以降で低下していくことが確認された。つまり、界面強度を向上させるためには、最適な濃度が存在することがこの結果より明らかになった。また、スクリュ構成間

で比較を行うと、高分散を達成したスクリュ II では僅か 0.5 wt% でばらつきも少なく最も高いせん断強度の発現に成功している。伸長流動を組み込んだプロセスによる分散制御により、濃度を減らし強度の発現が可能であることがこの結果より見出された。しかしながら、スクリュ II の条件ではよい分散状態が得られているにも関わらず、1.0 wt% で強度は大きく低下している。この理由については次節の SEM 観察より考察を行う。

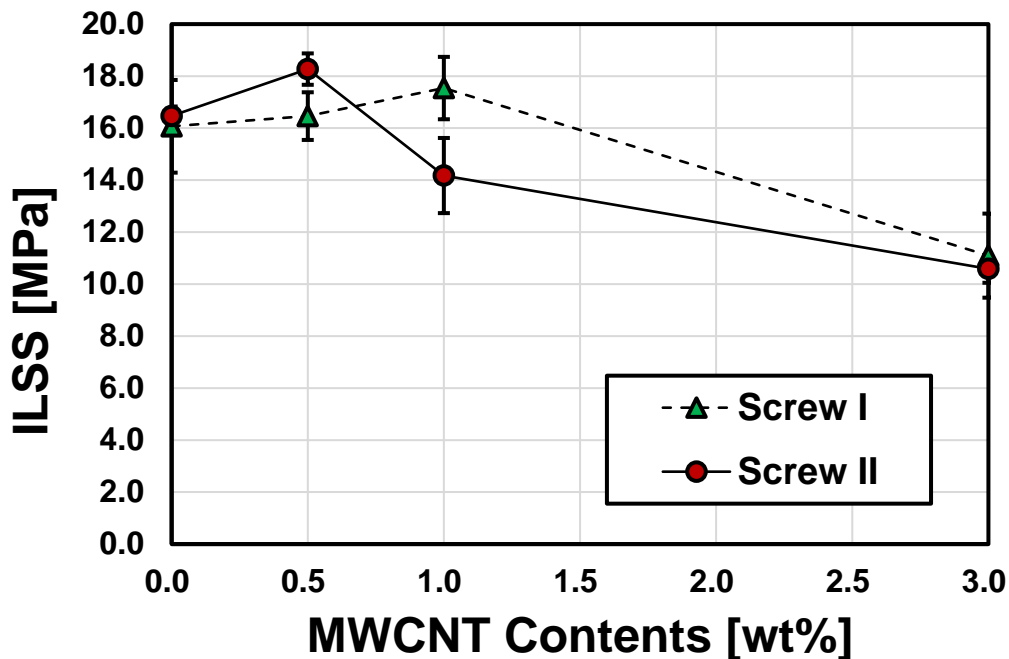


Fig. 6-8 Correlation between MWCNT content and ILSS at different process conditions.

6.3.3 剥離界面における MWCNT の状態

スクリュ II の構成では最も良い分散状態を示しているにも関わらず、僅か 1.0 wt% の添加で界面せん断強度が大きく低下した。これについて SEM 観察画像から得られた、剥離面の MWCNT の状態から考察を行う。剥離後のインサート材側と射出樹脂側の両方の剥離面の SEM 写真をそれぞれの濃度において示す。図 6-9 には MWCNT の濃度が 0.5 wt% のものを、図 6-10 には濃度が 1.0 wt% のものを、図 6-11 には濃度が 3.0 wt% のものを示した。濃度が

第 6 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術 -ハイブリッド成形の界特性の向上化-

0.5 wt%の時の剥離面では、スクリュ I の条件では剥離面両側は平滑な状態を示しているのに対して、スクリュ II の条件では剥離面両面とも非常に粗い界面が得られ、明らかに状態が異なっている。これは分散された CNT がくさび効果によって両方の材料をつなぎとめていた証拠であると考えられる。

さらに、1.0 wt%での剥離面では、最も高い界面せん断強度を示したスクリュ I の条件にて粗い界面が見られ、界面強度が低下したスクリュ II の条件については、平滑な面とは異なる MWCNT が 2 次元的にネットワーク構造をとるような形態が確認された。このことから、界面上昇につながった理由は剥離後の界面の粗さから推測できるものと考えられる。スクリュ II の条件では分散状態が良いことから、このようなネットワーク構造を構築していることは容易に想像が出来るが、低下につながった理由は恐らくこのネットワーク構造に起因していると考えられる。このように MWCNT 同士が構造構築をしてしまうと、くさび効果の役割を果たす MWCNT の数が減少し、界面強度の低下につながったのではないかと推察される。

同様に、2.0 wt%での状態では、スクリュ I 及びスクリュ II の両方の条件にて平滑な剥離界面が観察され、MWCNT がネットワーク構造を構築していることがわかる。そのため、界面に現れる MWCNT はあまり見られていない。そのため、界面せん断強度の低下につながったのではないかと推察される。以上のことより、界面せん断強度の向上には最適な含有量が存在し、ネットワーク構造を構築しない MWCNT の量において均一に分散させることが界面せん断強度の向上につながる可能性が示唆された。

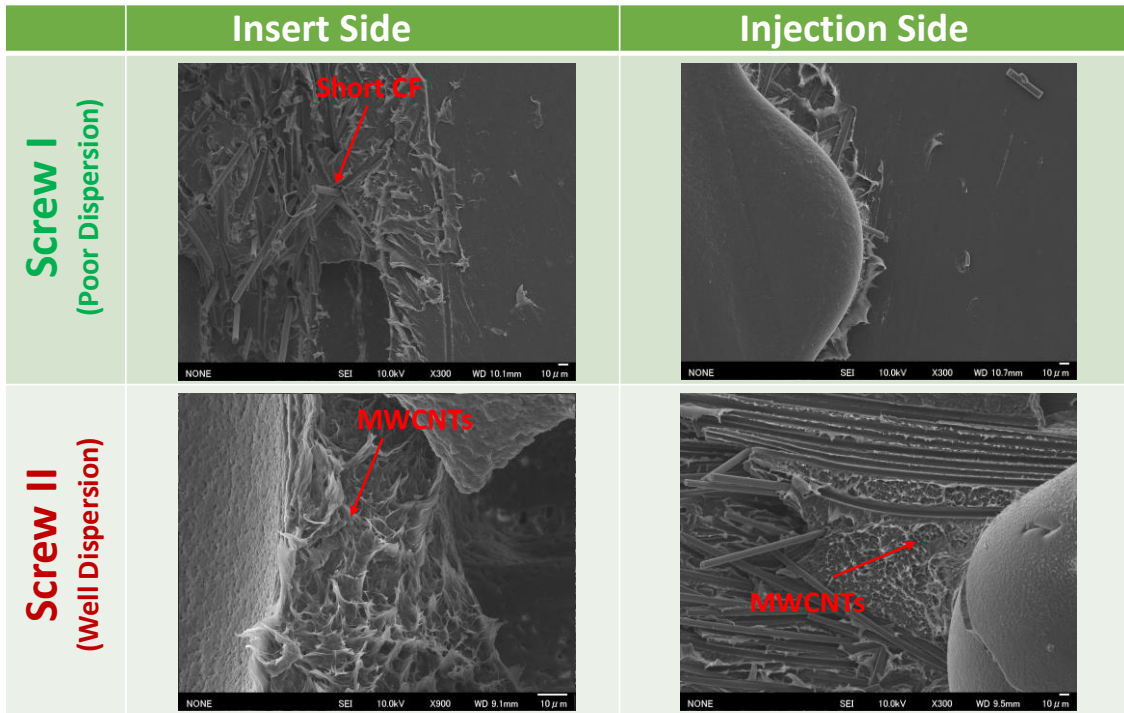


Fig. 6-9 SEM micrograph of peeling surface between injection parts and insert parts at 0.5 wt%.

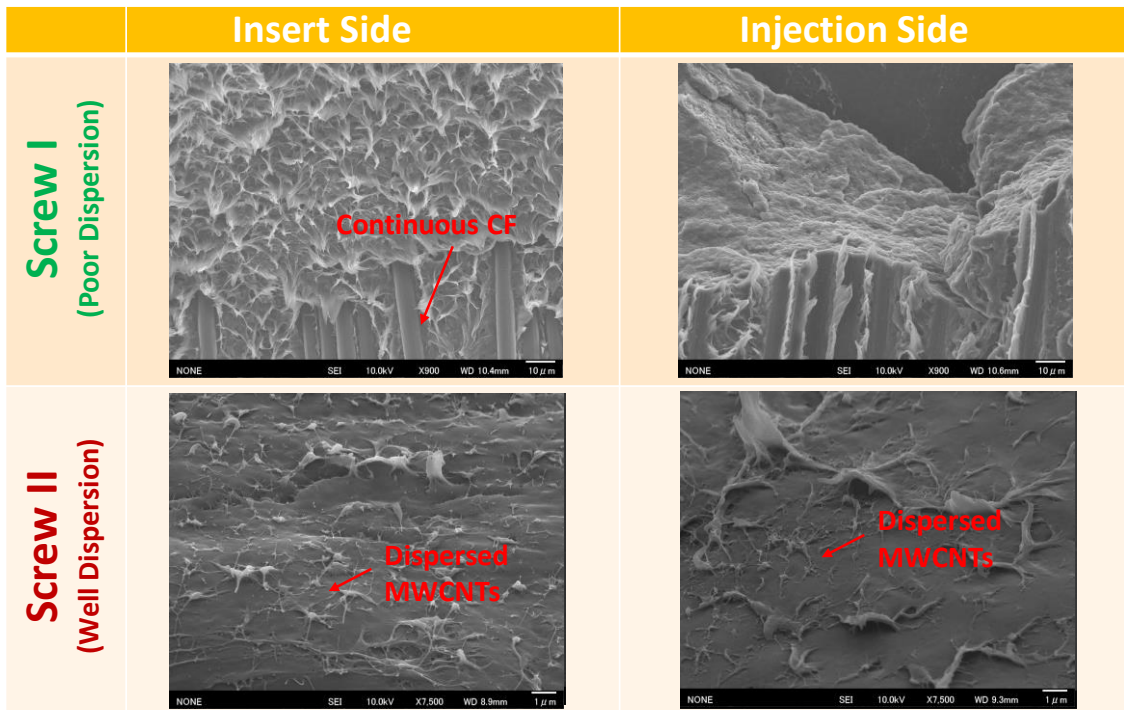


Fig. 6-10 SEM micrograph of peeling surface between injection parts and insert parts at 1.0 wt%.

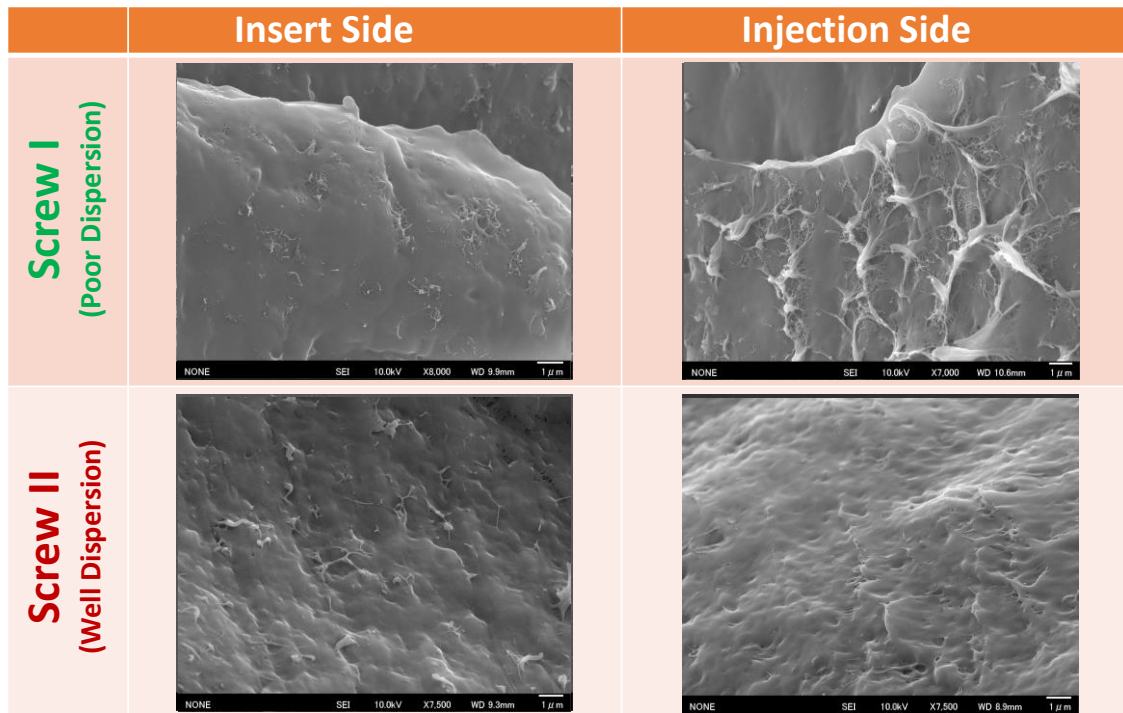


Fig. 6-11 SEM micrograph of peeling surface between injection parts and insert parts at 3.0 wt%.

6.4 結言

これまでの伸長流動を応用した二軸押出技術を用いて分散状態を改善した MWCNT/PP フィルムを作製し、ハイブリッド成形技術における連続繊維強化 CFRTF と短繊維射出 CFRTF の界面特性を向上させる検討を行った。連続繊維の上に作製した MWCNT/PP を熱溶着により貼り付け、その上から短繊維強化樹脂のオーバーインジェクションを行い、ハイブリッド成形品を得た。ショートビーム試験法により界面せん断強度の測定を行い、MWCNT の分散状態と界面せん断強度の関係を調査した。その結果を次にまとめる

- 1) MWCNT 添加 PP フィルムをハイブリッド成形品の界面に挿入するだけで界面特性は向上する。
- 2) フィルム中の MWCNT の分散性を改善することで、0.5 wt%の少量添加で界面接着強度を約 11 %向上させることが可能である。
- 3) 界面せん断強度において、MWCNT の添加量は最適値があることが判明し、過剰な MWCNT の添加は、層界面において MWCNT がネットワーク構造を構築し、くさび効果の発現を抑制するために界面強度を大幅に低下させる。

本章では、これらの伸長流動を応用した二軸押出分散制御技術により、CNT 添加量を減少させつつ接着強度の向上に成功し、伸長流動分散技術の有用性が示された。

参考文献

- (1) M. Kropka, M. Muehlbacher, T. Neumeyer and V. Altstaedt, From UD-tape to Final Part – A Comprehensive Approach Towards Thermoplastic Composites, *Procedia CIRP*, Vol.66 (2017), pp.96-100.
- (2) T. Pfeffernkorn et. al., From Laminate to Component., *Kunststoffe international*, Vol.12 (2013), pp.70-76.
- (3) M. Muehlbacher et. al., High-Performance Lightweight Construction for Large Series Production., *Kunststoffe international*, Vol.5 (2012), pp.28-32.
- (4) 大楠恵美, 自動車構造材の軽量化と多様化, 戦略研レポート, (2014), pp.1-11.
- (5) “革新炭素繊維基盤技術開発の概要について”, 経済産業省製造産業局繊維課, 産業技術環境局研究開発課,(2016).
- (6) 鶴澤 潔ら, CFRP の成形・加工・リサイクル技術最前線, (株) エヌ・ティー・エヌ出版, (2015).
- (7) J. Shiode, T. Tanaka, M. Kawashima, T. Katayama, M. Tomioka and T. Ishikawa, Study on adaptation of recycled CFRTP to the hybrid injection molding, Conference paper, *ICAUTO C 2016*, Lisbon, (2016).
- (8) H.W. Zhou, L. Mishnaevsky, H.Y. Yi, Y.Q. Liu, X. Hu, A. Warriar and G.M. Dai, Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: Effect of CNT distribution on shearing strength, *Composites Part B: Engineering*, Vol.88 (2016), pp.201-211,
- (9) NN. Technical Data sheet: NOVATEC PP, Japan Polypropylene Corporation, Tokyo, Japan.
- (10) NN. Technical Data sheet: NANOCYL NC7000TM series (thin Multi-Wall carbon nanotubes), Nanocyl S.A., Sambrev, (2016).

第 7 章

伸長流動を応用した二軸押出分散技術
- ポリマーブレンドへの展開 -

7.1 緒言

本章では、伸長流動を用いた二軸混練押出分散技術の対象をポリマーナノコンポジットからポリマーブレンドに展開を行う。ポリマーブレンドは少なくとも 2 種類の異なる多成分高分子からなり、物理的な溶融混練法 (melt mixing) や溶媒キャスト法 (solution casting) から化学的なリアクティブプロセス (reactive processing) や重合プロセス (solution graft) を用いた方法により調製される¹⁾。一般に種類の異なる高分子は熱力学の観点から非相溶であり、ある温度以上にて相溶する UCST (Upper Critical Solution Temperature) 型の相図を持つブレンド及び、ある温度以下にて相溶する LCST (Lower Critical Solution Temperature) 型の相図を持つブレンドが存在し、すべての温度領域にて相溶するものや全く相溶しないものもある。また、相溶しているポリマーブレンドは温度変化により相分離が誘発され、海島構造や共連続構造が形成される²⁾。ポリマーブレンドにおいて目的とする性質を得るためにはこの相溶特性を利用し、サブミクロンオーダーからナノオーダーのレベルにて、分散相の構造やそのサイズを制御する必要がある。

相溶性を改善するために相溶化剤を用いる方法も存在するが、溶融混練のプロセス中における圧力や流動による外力が相溶性に影響を及ぼすことが知られている²⁻⁵⁾。分散相の液滴分裂条件は(i) 相対粘度比 $\lambda = \eta_{\text{分散相}} / \eta_{\text{母相}}$, (ii) レオロジー的な力と界面張力の比 $\kappa = \tau d / \nu$ (κ : キャピラリー数 (Ca), τ : 応力, d : 初期の粒子径, ν : 界面張力係数), (iii) 変形に要する時間 t^* に依存するとされている²⁾。Taylor はせん断流動下において、 Ca と母相と相対粘度比を用いて分散相の分裂条件を式 7-1 で示している⁶⁻⁷⁾。

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{\nu} \geq \frac{16(\lambda + 1)}{19\lambda + 16} \quad (7-1)$$

ここで、 η_m は母相の粘度を表し、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度を表している。この式から表される様に、液滴分散の条件は物理的な流動作用に依存するとされている。Grace は実験的にニュートン

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

流体で構成されたエマルジョンにおいて、単純せん断流動場となるクエット流発生装置及び、伸長流動場が支配的となる 4 ロール型（せん断流動場を含む）装置を用いて液滴分裂について検討を行った。その結果より図 7-1 に示す様にせん断流動下においては、粘度比 λ が 3.8 以上では液滴分裂が起こらず、一方で伸長支配においては幅広い粘度域にて液滴分裂が起こることを明らかにした⁸⁾。また、Utracki らは急縮・拡大形状を用いた伸長流動場において、ニュートン流体や粘弾性流体のブレンドを用いて液滴分裂について理論的に検討を行っている。ここでは粘弾性流体とニュートン流体では液滴の変形挙動が異なることを指摘している⁹⁾。

二軸押出技術においては、Huneault らがポリエチレン (PE) とポリスチレン (PS) のブレンドを用いて二軸押出のニーディングディスク (KD) のスクリュパターンが PE の液滴粒径に与える影響を調査した。また、彼らはスクリュの位置によって分散相の径が異なることを明らかにした¹⁰⁾。さらに、Carson らはエクスポネンシャル型の急縮・拡大形状による伸長流動を利用した二軸押出用のスタティック型のエレメント EME (Extensional Mixing Element) を用いて、ポリプロピレン (PP) と PS のブレンドにおける分散を検討した。彼らはせん断支配の KD と比較して伸長流動支配の EME は液滴分裂に有用であることを示した¹¹⁾。これらの報告の様にポリマーブレンドの構造制御における二軸押出プロセスは複雑さを極め、現在でも多くの関心が寄せられている。

本章ではポリマーブレンドのモデルとして、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のブレンドを対象とする。これらの材料は極めて高い透明性を有しているため、ガラス代替品から医療用器具、難燃建材用途、カメラレンズ等に利用されている。特に PMMA は高い剛性と透明性を有しているが、衝撃強度及び耐熱性に劣るという欠点も有する。一方で PC はその欠点を補うべく、高い衝撃強度及び延性に優れ、高い耐熱性も有する。そこで、これらの利点を組み合わせるべく、PMMA に PC を添加した PMMA/PC ポリマーブレンドは、これらの問題解決を図ることが可能な材料として注目を浴びている。こ

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

のポリマーブレンドにおいて要求される事項は透明性を維持しながら、機械的強度及び耐熱性を向上させることにある。

これらのブレンドでは、実験的に LCST 型の相図を持つことが知られており¹²⁾、臨界温度を超えると 2 相に分離するため透明性が失われてしまうという難点が存在する。一方で、透明性を発現するためには PC を PMMA 中にナノレベルで分散させる必要があるため¹³⁾、均一性のある高い応力を付与させる必要があるが、せん断発熱を引き起こし樹脂温度が臨界温度を超えてしまう可能性がある。しかしながら、Li らは最大 $4,400 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度を与えられる高せん断装置を用いて、PC 中に PMMA を 20 wt% 添加した系でも溶融混練法のみで高い透明性を実現しており、物理的な混練においても相溶可能であることを示した¹³⁾。

本章では、相溶化剤等の化学的処理を用いずに、伸長流動を導入した二軸押出による物理的な混練において、そのプロセスが PMMA 中の PC の液滴分散に与える影響を明らかにすることを目的とした。ポリマーブレンドにおいて、二軸押出機中の伸長流動場の状態と最終的に得られるモルフォロジーや材料特性についての相関関係は定量的に調査されていない。本章ではその相関関係について調査した内容を記述する。

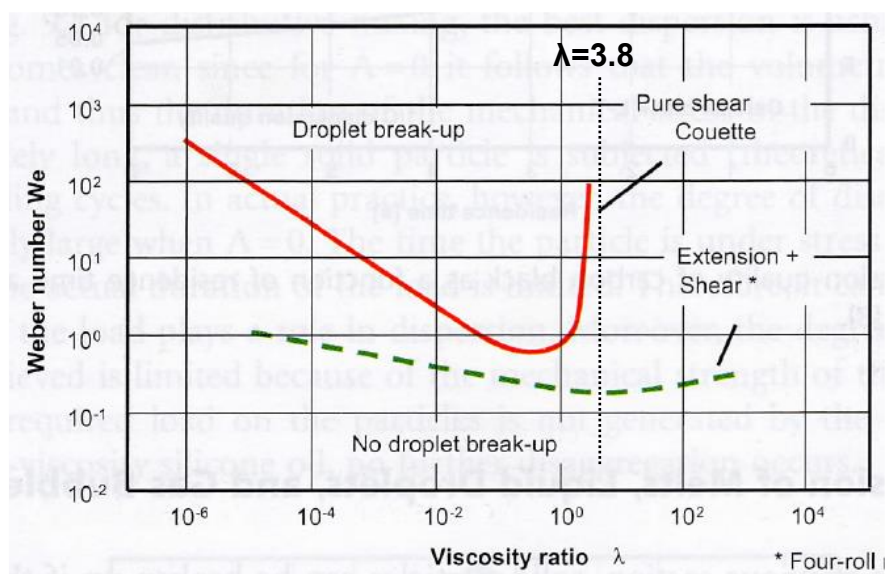


Fig. 7-1 Correlation between viscosity ratio and capillary (weber) number for droplet break-up^{8,16)}.

7.2 実験

7.2.1 試料

ポリマーブレンドのマトリックスとして PMMA (三菱ケミカル (株) 社製, VH001) を用いた. 密度は 1.19 g/cm^3 , MFR は 2.0 g/10min ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, 3.73 N)¹⁴⁾, 数平均分子量 M_n は $43,000$, 重量平均分子量 M_w は $96,000$ ¹⁹⁾である. また, 分散相として PC (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 社製, H-4000) を用いた. 密度は 1.20 g/cm^3 , MFR は 63 g/10min ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.20 kgf)¹⁵⁾, 数平均分子量 M_n は $16,700$, 重量平均分子量 M_w は $30,200$ である²⁰⁾.

7.2.2 PMMA/PC の粘度比測定

二軸混練中のせん断速度範囲は 100 s^{-1} 以上にあるため¹⁶⁾, 高圧式ツインキャピラリーレオメーター (Malvern Instruments Ltd.製, Rosand RH2200) を用いて各樹脂の定常流動粘度測定を行った. 熱風乾燥機にて $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 時間以上乾燥させた各々の樹脂を用いて, 約 $100 \text{ s}^{-1} \sim 10,000 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度範囲及び, $240 \text{ }^\circ\text{C}$ から $280 \text{ }^\circ\text{C}$ まで $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 刻みにて計測を行った. 粘度は細管において生じる圧力損失から算出されるせん断応力とピストン速度より算出されるせん断速度によって求められる. 長さ (L) が 16 mm , 直径 (D) が 1 mm であり, 長さ と直径の比の L/D が 16 のキャピラリーダイと, L/D が 0.25 以下のオリフィスダイを用いて, Bagley プロットによる管長補正及び, Rabinowitsch 補正を適応し, 真のせん断粘度を算出した. Bagley プロット及び Rabinowitsch 補正式は式 7-2, 式 7-3 で与えられる.

$$\tau_{correct} = \frac{(\Delta P - \Delta P_0)d}{4L} \quad (7-2)$$

$$\dot{\gamma}_{correct} = \frac{4Q}{\pi d^3/8} \frac{3n+1}{4n} \quad (7-3)$$

ここで, $\tau_{correct}$ は真のせん断応力, ΔP はキャピラリーダイで生じる圧力損失, ΔP_0 はオリフ

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

イスダイで生じる圧力損失, Q は体積流量, n は Power law 指数を示す. 真のせん断粘度は真のせん断応力を修正せん断速度で割ることで求められる. この得られた各温度における PMMA と PC の粘度値を Carreau モデルの式 (式 7-4) を用いてフィッティングを行った.

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left\{ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} \quad (7-4)$$

ここで, η_0 はゼロせん断粘度, η_{∞} は無限せん断粘度, λ は時定数, n は Power law 指数を表す. 上記の式を満たすように各パラメーターの決定を行い, これらの得られた粘度曲線を基に, 各温度における PMMA と PC の粘度比の算出を行った.

7.2.3 PMMA/PC ポリマーブレンドの作製方法

ポリマーブレンドの作製には, 同方向回転二軸押出機 (Coperion GmbH 製, ZSK18 MEGAlab) を用いた. 二軸押出機のスクリュ外径 (D) は 18 mm, 長さは 40D, 10 個のバレルで構成され, ヒーター制御は 7 箇所で行うことが可能なラボスケールの押出機である. PMMA/PC ブレンドは LCST 型の相図を有するために, 2 相に分離してしまう臨界温度が存在し, 二軸押出機の実運用条件やスクリュ構成を注意深く決定する必要がある. そのため, 初めに PMMA に PC を添加したブレンドを用いて, 樹脂温度と透明度の関係を調査した. 出来るだけ低温でかつ広い条件の実運用操作を可能としたいため, トルクの限界値の約 70~80 % 程度になるように主なバレル温度を 250 °C とし, 図 7-2 に示すような上流側に可塑化のための 3 条ニーディングディスクを配置し, 熔融部においては混練セグメントを含まないスクリュ構成を用いた. PMMA 及び PC は 80 °C・24 時間以上乾燥させたものを用い, PC を 4.0 wt% 添加した系においてあらかじめドライブレンドしておいたものを, 容積式フィーダーを用いてメインホッパーから供給を行った. スクリュ回転数を 200~500 min⁻¹ の範囲, 処理量を 2.0~5.0 kg/h 範囲で運転条件を変更しながら, 熱電対

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

を用いて吐出樹脂温度の計測及び、スクリュ回転数 N_s ・トルク M_{VT} の値をロギングし比エネルギー (SME) を算出した。透明度については、先端のストランドダイから出てきた溶融樹脂の状態を目視で確認し、透明 (○)・半透明 (△)・不透明 (×) の三段階で判別した。その参考データを図 7-3 に示す。この参考データより、少なくとも先端樹脂温度が 280 °C 以下であることが望ましいことが判明し、LCST が 280~285 °C 付近にあることを示している。

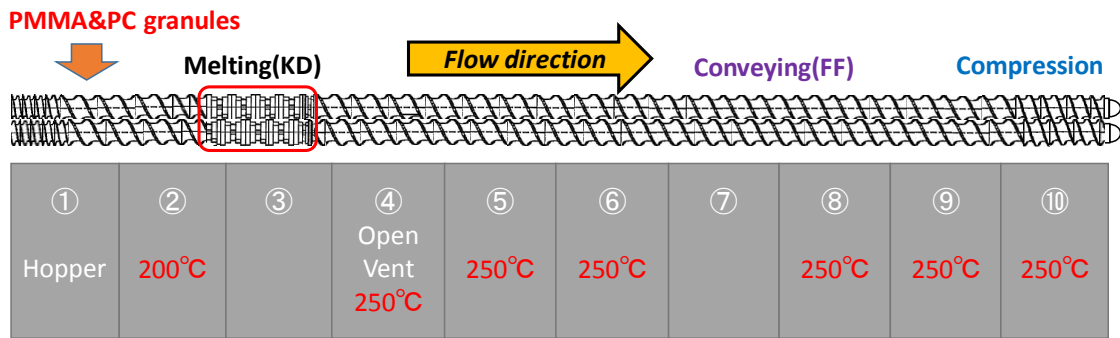


Fig. 7-2 Screw configuration of twin-screw extruder for determination of LCST.

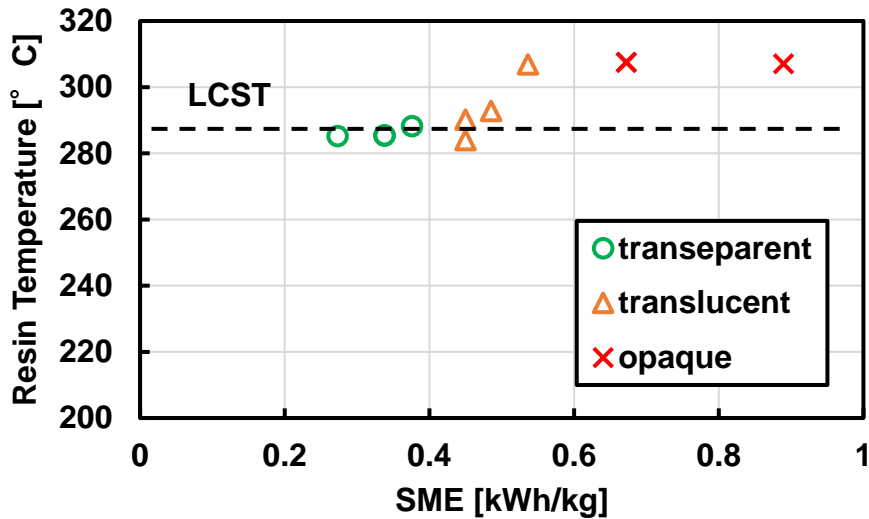


Fig. 7-3 Correlation between SME and resin temperature at outlet.
(Lower Critical Solution Temperature = approx.285 °C)

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

以上のことから、ダイ先端での樹脂滞留及び圧力上昇による発熱が考えられたため、バレル温度を上流側から 200°C/250°C/250°C/250°C/240°C/230°C/225°C とし、先端に向かいバレル温度を下げることで出口樹脂温度を 10 °C 程度下げることが出来るように温度設定を行った。また、(i) 混練効果が少ないフルフライトセグメント (FF), せん断流動が支配的な KD セグメント, 伸長流動が支配的な XBD (Fixed Blister Disc) セグメントのそれぞれの液滴分裂の効果を調査するために、図 7-4 (a)~(d)に示すスクリュ構成を用いた。なお、ここで用いた KD はせん断が支配的になるようにずらし角が 90 °で長さが 16 mm のものを用い、XBD は貫通孔幅 (W) が 3 mm, 貫通孔穴径 (d) が 1 mm, 貫通孔の数 (N) が 30 個 (以下 XBD N30D1) のものを用いた。また、(ii) XBD 部での圧力損失の影響を検討する目的で、貫通孔の N を 8 個にした XBD N8D1 セグメントも同様に図 7-4 (c)と同様に配置した。さらに、(iii) 貫通孔の通過回数の影響を調査する目的で、図 7-4 (d)に示す配置の様に XBD N30D1 セグメントを 2 個配置した構成を用いた。また用いた混練セグメントの詳細を図 7-5 に示す。これら計 5 種類のスクリュ構成において、オペレーション条件の影響も検討するために表 7-1 に示す操作条件範囲にて、PMMA に対して PC を 4 wt%添加したブレンドにて混練を行い、ストランドを水冷にて冷却しながらペレタイザーを用いてブレンドのペレットを得た。また、プロセス中の樹脂温度、SME、図 7-4 に示す位置での圧力の計測も行い、XBD 及び KD における圧力損失 ΔP の算出も行った。なお、圧力損失 ΔP はこれまでの章で述べたように応力と線形的な相関関係があり¹⁷⁾、粘度 (温度, ひずみ速度の関数)・流量に依存する。

Table 7-1 Operation conditions for compounding PMMA and PC (4 wt%).

ID	Screw speed N_s [min^{-1}]	Throughput Q [kg/h]	Q/N_s
1	150	3.5	0.023
2	200		0.018
3	300		0.012
4	150	2.0	0.013
5		5.0	0.033

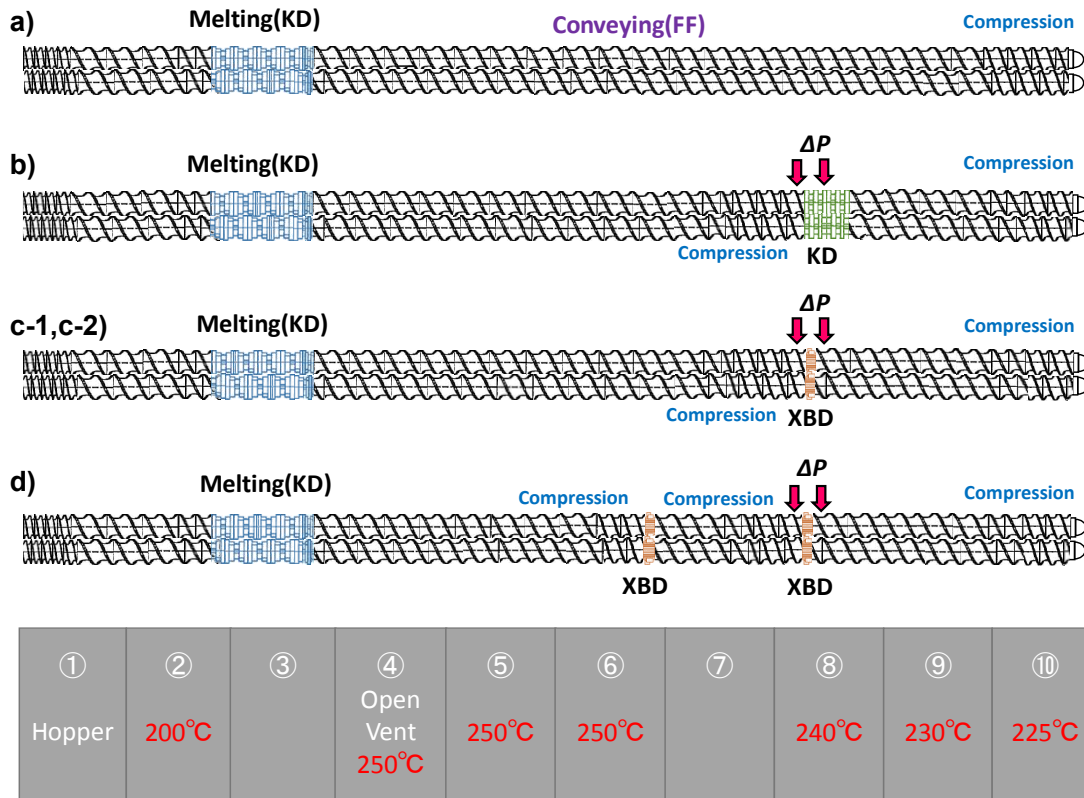


Fig. 7-4 Screw configurations for compounding PMMA and PC. a) FF, b) KD, c-1) XBD N30D1 or XBD N8D1, and d) XBD N30D1 (2 pairs).

	Screw Configuration	Screw Geometry	Details
(a)	FF		L:24mm D:18mm
(b)	KD		L:16mm D:18mm $\alpha: 90^\circ$
(c-1)	XBD N30D1		L:7mm D:18.2mm N:30, d:1mm
(c-2)	XBD N8D1		L:7mm D:18.2mm N:8, d:1mm
(d)	XBD N30D1 × 2		-

Fig. 7-5 Screw profiles for employing in twin-screw extruder.

7.2.4 モルフォロジー観察

PMMA/PC ポリマーブレンドの組織状態観察は、透過電子顕微鏡 TEM（日本電子（株）製，JEM-2100）を用いた。二軸押出により得られたペレットをマイクロトームにより厚さ約 100 nm の薄片に切り出し，加速電圧 200 kV にて観察を行った。PMMA 中の PC の平均液滴直径 d_{PC} は，画像処理システム SigmaScan Pro（Systat Software Inc.社製）を用いて，倍率 40,000 倍にて観察した TEM 像中における PC を約 300 個以上測定し，その PC の平均粒径 d_{PC} 及びその標準偏差を算出した。

7.2.5 透明性評価

PMMA/PC ポリマーブレンドの透明性評価のためのサンプルは二軸押出によって得られたペレットを射出成形機（東洋機械金属（株）社製，PLASTER ET-40V）により成形した板状の試験片を用いた。板状試験片寸法は縦 120 mm，横 70 mm，厚み 3.4 mm である。成形条件は，シリンダー温度 240 °C，スクリュ回転数 150 min⁻¹，射出速度 10.0 mm/s，背圧 10.0 MPa，金型温度 70 °C とした。これらの条件の下で，80 °C・24 時間以上乾燥させたペレットを用いて，板状試験片を 3 枚作製した。透明性評価にはヘイズメーター（日本電色工業（株）社製，NDH2000）を用いて，JIS K 7136（ISO 14782）に準じヘイズ測定を行った。ヘイズ(%)は以下の式 7-5 にて算出される。

$$Haze(\%) = [(\tau_4 / \tau_2) - \tau_3(\tau_2 / \tau_1)] \times 100 \quad (7-5)$$

ここで， τ_1 は入射光の光束， τ_2 は試験片を透過した全光束， τ_3 は装置で拡散した光束， τ_4 は装置及び試験片で拡散した光束を示す。

7.2.6 ガラス転移温度 (T_g) 測定

PMMA/PC ポリマーブレンドの耐熱性評価については、示差走査熱量計 DSC ((株) リガク社製, DSC8230) を用いてガラス転移温度 (T_g) の測定を行った。測定試料は、射出成形により成形した板状試験片から切り出したものを用いた。測定条件は窒素雰囲気下、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲にて、昇温速度を $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として実験を行った。 T_g の同定については 1 度 LCST 以下の $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、自然冷却にて熱緩和させた後に再度昇温させ、2nd run heating においてベースラインのシフトした位置から算出した。

7.3 結果及び考察

7.3.1 粘度比

キャピラリーレオメータによる測定によって得られた各温度における真の粘度と修正せん断速度の関係及び、carreau の式によってフィッティングしたデータを図 7-6 に示す。約 500 s^{-1} 以下のせん断域においては PC よりも PMMA の粘度が高いが、PMMA はせん断速度依存性が強く、約 500 s^{-1} 以上のせん断領域では PC の粘度が高くなっていることがわかる。また、温度の上昇に伴い PC と PMMA の粘度が入れ替わる位置は高せん断速度側にシフトしていることもこのデータからもわかる。

これらの粘度データを用いて、各温度における粘度比を求めた結果を図 7-7 に示す。せん断速度が 100 s^{-1} 以下では温度に関係なく粘度比は $0.25\sim 0.35$ の間を取り、図 7-1 における液滴分裂条件において最も分裂しやすい領域に位置している。一方で、 100 s^{-1} 以上ではせん断速度の増加に伴い粘度比が大きく増加し、温度の増加に伴い粘度比は下がる傾向にある。つまり、 100 s^{-1} 以上の領域ではせん断速度が高く・低温になる程 PMMA 中に PC の分散が困難になる傾向にあることが示唆される。なお本実験で行うプロセス条件において、搬送スクリューでの平均せん断速度は、POLYFLOW による解析値より回転数 $150, 200, 300\text{ min}^{-1}$ において、約 $185, 250, 380\text{ s}^{-1}$ であり、Suparno らが報告している二軸押出機におけるせん断

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

速度値とおおよそ一致している¹⁸⁾。これらの回転数における粘度比は図 7-7 に示す通りである。XBD の貫通孔におけるせん断速度は式 7-3 より簡易的に算出可能であり、流量 Q と貫通孔個数 N に依存するが、処理量が 2.0, 3.5, 5.0 kg/h において、XBD N30D1 形状では、貫通孔部でのみかけの平均せん断速度は約 80, 138, 196 s^{-1} となる。故に、貫通孔内部での粘度比は小さいと考えられる。その一方で、XBD N8D1 では上記処理量にて、見かけの平均せん断速度は約 295, 516, 737 s^{-1} と高くなり、分散させにくい状況下にあることがわかる。

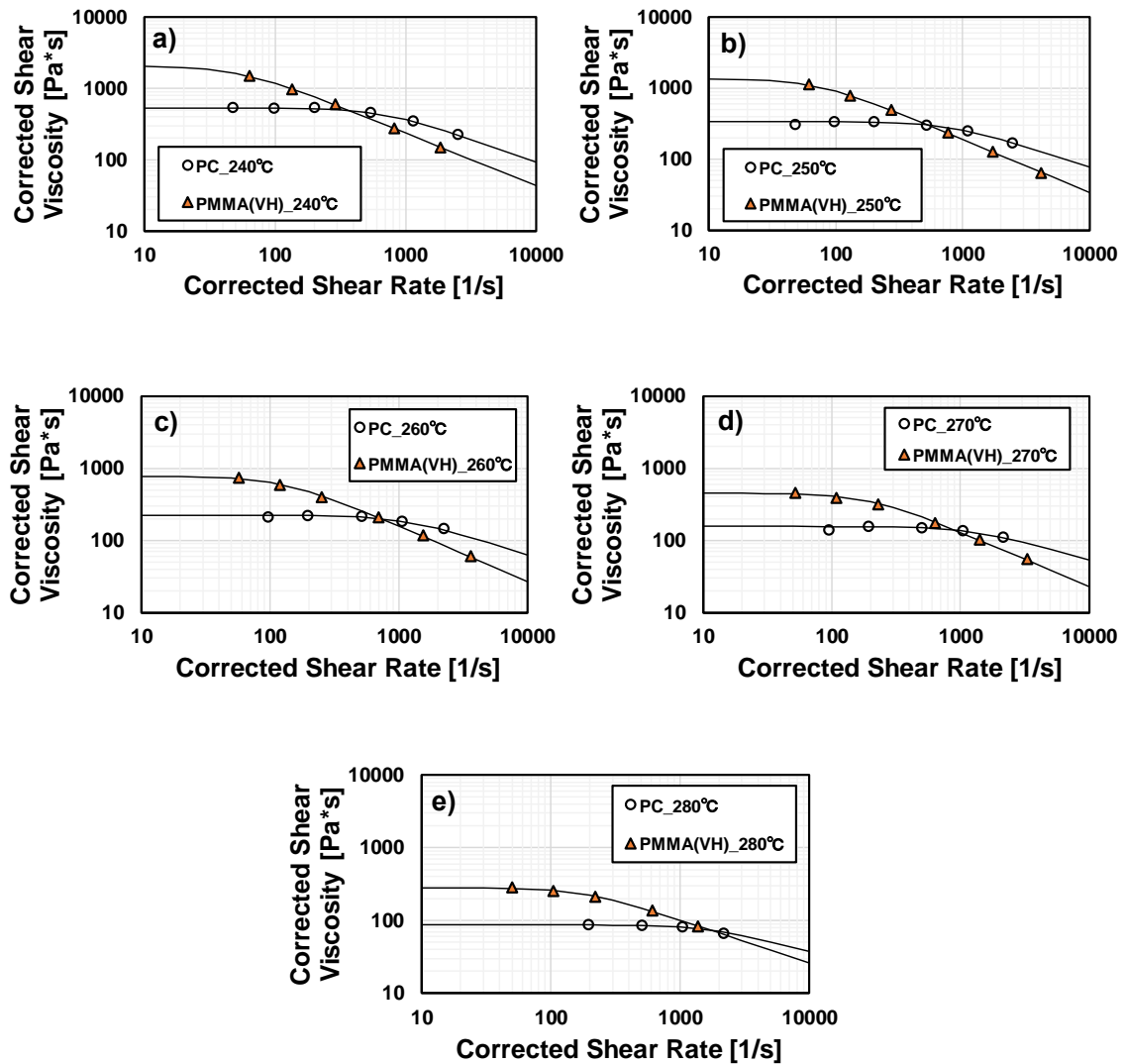


Fig. 7-6 Viscosity data of PMMA and PC at various temperature.

a) 240 °C, b) 250 °C, c) 260 °C, d)270 °C, and e) 280 °C

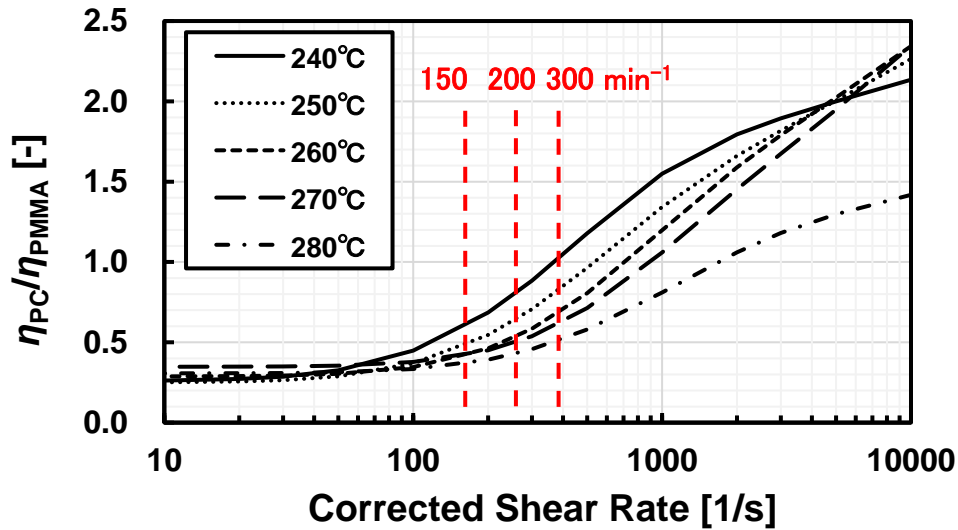


Fig. 7-7 Viscosity ratio vs. shear rate at various temperature.

7.3.2 各セグメント構成における混練特性

図 7-4, 図 7-5, 表 7-1 に示した各スクリュ構成・オペレーション条件における, SME・出口樹脂温度・圧力損失 ΔP の結果を表 7-2 に示す. これらのデータから, (i) FF, KD (せん断流動支配) 及び XBD N30D1 (伸長流動支配) における混練特性の比較, (ii) XBD における圧力損失の影響及び, (iii) XBD N30D1 の配置個数の影響についてそれぞれ考察する.

(i) FF, KD 及び XBD N30D1 における混練特性の比較

Q/N_s と SME 及び ΔP との関係を示したものを図 7-8 に示す. Q/N_s が大きくなるにつれて SME は減少し, ΔP は増加傾向にあり傾向が相反する関係となっている. これは, 5 章で述べた傾向と同様である. スクリュ構成に関わらず, Q/N_s に対して SME の差は 5%以内であり, ポリマーブレンドに与えられるエネルギーは同等であることがわかる. また, XBD N30D1 は KD と比較して大きな ΔP が発生し伸長作用がはたらいっているにも関わらず, 3 つのスクリュ構成間で樹脂温度の大きな差は無く, 伸長作用は発熱に大きく寄与しないことも示唆された.

(ii) XBD における圧力損失と混練特性の関係

表 7-2 のデータより、XBD の穴個数を 30 個から 8 個に減らしたことによる透過面積の減少に伴い、 ΔP は大きく増加していることがわかる。そのため、貫通孔入口部の伸長作用は増大していると考えられる。また、 ΔP の増加は SME に影響を与えないが、樹脂の発熱温度は約 1~2 °C 増加傾向にあることが示された。これは、透過面積の減少に伴い貫通孔内でのせん断速度は増加するため、貫通孔内でのせん断発熱が考えられる。しかしながら一方で、圧力損失の増加に伴い、XBD 上流部側の樹脂の充満長さの増加も考えられる。そのため、樹脂滞留を引き起こし搬送スクリュによるせん断発熱が樹脂温度に影響を与えている可能性も考えられる。どちらの影響が支配的であるかは不明であるが、これらの要因が複合的に作用しているものと考えられる。

(iii) XBD の配置個数と混練特性の関係

表 7-2 のデータより、XBD N30D1 を 1 個配置した場合と 2 個配置した場合において圧力損失は大きく変わらず、配置個数を 2 個とした場合では同等の伸長作用が 2 回作用していると考えられる。また、XBD N30D1 の配置個数を増やしても SME は大きく変化せず、樹脂温度は 1 個の配置と比較して 2 個の配置では最大で約 3.5 °C の発熱が確認され、明らかに発熱が起こっている。また、この発熱は圧力損失の増加に伴うわけではなく、スクリュ回転速度が高い程顕著に表れている。XBD の配置個数を増やしてもオペレーション条件が同じであれば、配置位置によらず貫通孔内で発生するせん断速度は同等であると仮定される。今回の発熱は貫通孔個数を減らすよりも XBD 配置個数を増やした方が若干発熱傾向にある。つまり、貫通孔内部でのせん断発熱よりも、XBD の配置個数を 2 個に増やしたことによる樹脂滞留部でのせん断発熱が支配的になっていると考えられる。そのため、配置個数を増やすことは明らかに発熱を誘発し、PMMA/PC の系では相分離を誘発しやすい状況にあると考えられる。

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

Table 7-2 Processing data (SME, resin temp., and ΔP) for all compounds.

No.	Material	Operation Condition				Compounding Data		
		Screw Configuration	N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	Q/N_s	SME [kWh/kg]	Resin Temp. [°C]	ΔP [kPa]
a	PMMA	FF	150	3.5	0.023	0.255	269.8	N/A
a-1	PMMA/PC (4.0 wt%)		150	3.5	0.023	0.280	269.8	N/A
a-2			200		0.018	0.340	276.2	N/A
a-3			300	0.012	0.444	284.7	N/A	
a-4			150	2.0	0.013	0.337	270.6	N/A
a-5			150	5.0	0.033	0.223	269.4	N/A
b	PMMA	KD(90°)	150	3.5	0.023	0.255	273.6	262
b-1	PMMA/PC (4.0 wt%)		150	3.5	0.023	0.266	273.3	249
b-2			200		0.018	0.339	276.8	203
b-3			300	0.012	0.435	284.2	135	
b-4			150	2.0	0.013	0.339	270.8	144
b-5			150	5.0	0.033	0.220	272.3	391
c1	PMMA	XBD N30D1	150	3.5	0.023	0.278	272.8	1295
c1-1	PMMA/PC (4.0 wt%)		150	3.5	0.023	0.271	271.7	1300
c1-2			200		0.018	0.346	275.1	852
c1-3			300	0.012	0.421	284.0	636	
c1-4			150	2.0	0.013	0.338	272.3	657
c1-5			150	5.0	0.033	0.219	270.9	1239
c2	PMMA	XBD N8D1	150	3.5	0.023	0.263	272.8	1633
c2-1	PMMA/PC (4.0 wt%)		150	3.5	0.023	0.271	272.7	1658
c2-2			200		0.018	0.325	276.9	1520
c2-3			300	0.012	0.442	285.8	1014	
c2-4			150	2.0	0.013	0.326	271.1	965
c2-5			150	5.0	0.033	0.213	271.8	1713
d	PMMA	XBD N30D1×2	150	3.5	0.023	0.273	272.6	1323
d-1	PMMA/PC (4.0 wt%)		150	3.5	0.023	0.261	272.0	1275
d-2			200		0.018	0.332	278.7	881
d-3			300	0.012	0.442	287.2	632	
d-4			150	2.0	0.013	0.343	271.9	662
d-5			150	5.0	0.033	0.211	271.6	1102

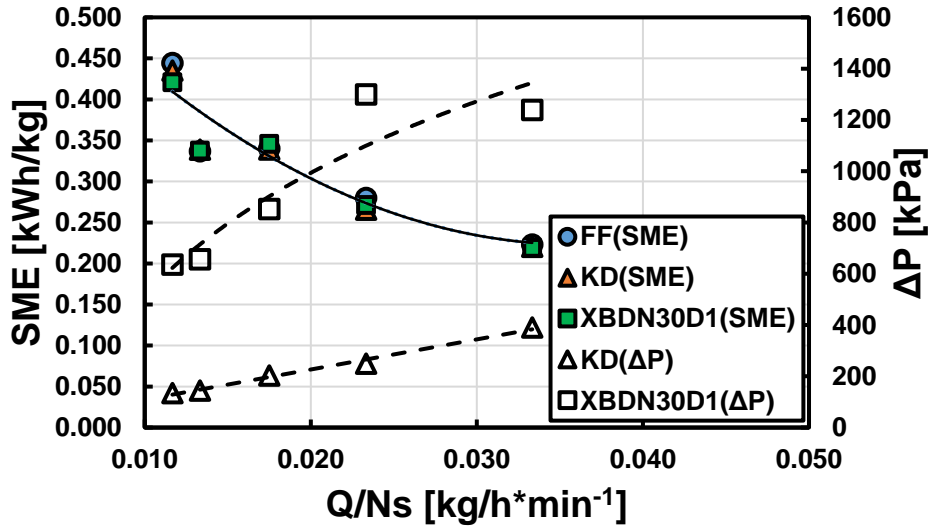


Fig. 7-8 Correlation between Q/Ns and SME, Pressure drop at XBD.

7.3.3 各スクリュ構成・オペレーション条件と PC 粒子径の関係

ここでは、表 7-2 に示した混練データをもとに、実際に混練したブレンド中における PC の平均直径 d_{PC} と混練特性との相関関係について考察する。図 7-9 に各プロセスにおける TEM 像と平均直径をまとめたものを示す。TEM 像中の黒い黒点は PC を示しており、複数の TEM 像を用いて PC の平均液滴径を計測し数平均 d_{PC} を算出した。この結果からわかるように、FF とその他のセグメントを比較すると、FF のプロセスにおける PC のドメインサイズは明らかに大きく、FF による混練では十分に分散していないことが分かる。一方で、FF を除くスクリュ構成では、 Q/Ns が大きい程 PC の直径は小さくなり、 Q/Ns が小さい程 PC の直径は大きくなっている。これは二軸押出機のプロセスにおいて、処理量が高く・回転数が低い程 PC の径が小さくなっていることを示している。これは、回転数増加による大きな SME を与えて混練すると逆に PC が液滴分裂しにくく、5 章で述べたナノコンポジットの混練分散と全く逆の傾向を示している。これについては次の 2 点の原因が考えられる。1 点目は図 7-8 に示すように Q/Ns が小さくなるにつれて SME も増加するため、せん断発熱が発生し LCST 臨界温度域に近づいていることが原因により、2 相に分離されやすい状況になっ

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

ていることが考えられる。2 点目は図 7-7 に示した粘度比のせん断速度依存性である。回転数増加割合はせん断応力の増加割合とほぼ比例しているために混練作用が増加しているものの、粘度比も増加するため液滴分裂に至る応力が付与されていないということである。これらの要素が複合的に作用したために、 Q/Ns が小さい程 PC の直径が大きくなったものと考えられる。

また、興味深いことに高回転数における低 Q/Ns において、KD のせん断支配による混練では PC が引き伸ばされた状態で確認され、高い応力が作用しているにも関わらず液滴分裂に至っていない状態が確認された。一方で、同じ条件下において XBD を用いた伸長支配による混練では PC は液滴分裂した状態で確認され、また標準偏差も KD 処理に比べて小さく、より均一な状態であることがこのデータからわかる。このことから伸長流動支配の XBD は PC をより均一に液滴分裂させることが可能であることが示唆される。

さらに、XBD の透過面積を減少させたことによる圧力上昇により、わずかな差であるが PC の径は小さくなっていることが分かった。樹脂温度もほぼ変わらないことから、単純に貫通孔部での伸長応力が増加した結果であると考えられる。同様に、XBD の配置個数を増やした場合でも PC の粒径が小さくなっており、伸長作用を与える回数を増やすことも分散に有用であることが伺える。

7.3.4 PC 分散状態と透明度・ガラス転移温度の関係

表 7-3 に各スクリュ構成・オペレーション条件におけるヘイズの測定結果を示す。また、測定したヘイズ値と PC の平均粒径 d_{PC} の関係を図 7-10 に示す。ばらつきが多いが、PC の平均粒径が小さくなるにつれてヘイズ値は小さくなる傾向が確認された。PC を添加していない PMMA の透明度は約 6~9%の透明度をとっており、PMMA と同等のヘイズ値を達成するためには、約 10 nm レベルの PC 分散径が必要であることがわかる。

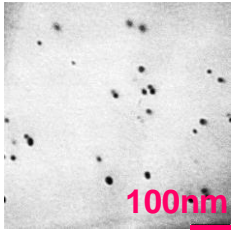
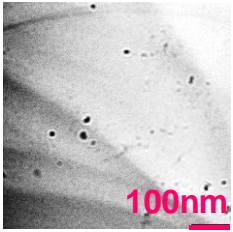
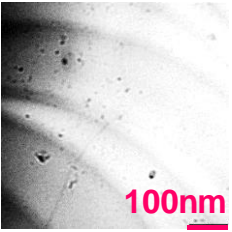
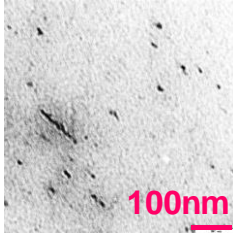
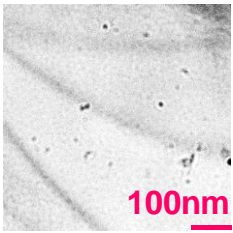
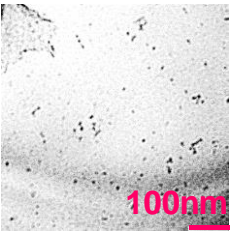
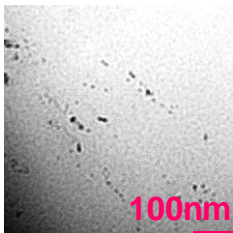
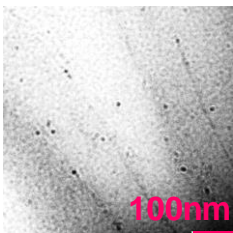
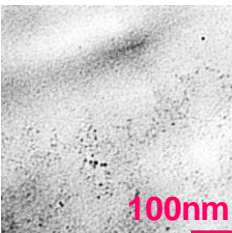
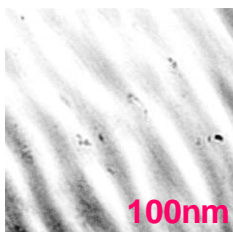
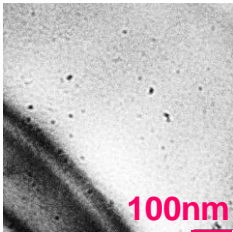
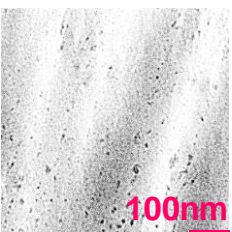
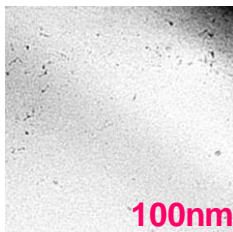
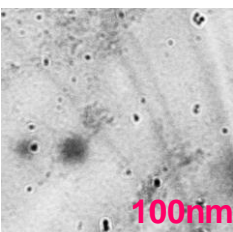
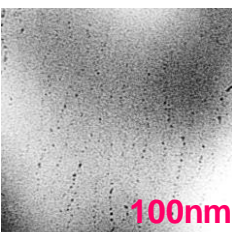
Q/Ns	0.0122 (Ns 300 min ⁻¹ , Q 3.5 kg/h)	0.023 (Ns 150 min ⁻¹ , Q 3.5 kg/h)	0.033 (Ns 150 min ⁻¹ , Q 5.0 kg/h)
d_{pc}	18.6±4.6 nm	19.4±4.5 nm	19.4±5.6 nm
FF			
d_{pc}	15.2±4.8 nm	17.2±5.0 nm	13.6±3.8 nm
KD			
d_{pc}	16.7±3.4 nm	16.4±3.9 nm	12.6±3.3 nm
XBD N30D1			
d_{pc}	15.7±4.3 nm	14.7±3.4 nm	13.4±3.0 nm
XBD N8D1			
d_{pc}	13.6±3.0 nm	14.6±3.9 nm	11.8±3.1 nm
XBD N30D1 × 2			

Fig. 7-9 TEM Micrographs of PMMA/PC blend at various process conditions.

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

しかし、ここでは測定した PC の粒径は押出後のペレットから算出したものであり、測定したヘイズ値は射出成形プロセス後の試料を用いたものである。そのため、射出成形中の樹脂滞留が相分離を引き起こし、PC のドメインサイズの増大とヘイズ値の上昇を引き起こしている可能性は否定できない。また、ヘイズ値は測定サンプルの表面平滑状態やコンタミ等に大きく影響を受けることが知られている²¹⁾。スクリュ構成によって PMMA 単体のヘイズ値は異なっているため、各スクリュ構成の条件で混練したあとの PMMA のヘイズ値を基準にして正規化したものを表 7-3 に合わせて括弧書きにて示した。正規化した値で比較を行うと、ヘイズ値は $FF > KD > XBD N30D1$ の関係が見られ、ここからも XBD の分散効果は高いことが予想される。

ヘイズ測定では表面の平滑性に左右され、正しい議論が行えないため、DSC 測定から得られた T_g の値から考察を深める。 T_g の測定結果を表 7-4 に示す。この結果からも同様に、KD, XBD を用いたプロセスは FF よりも T_g が高くなり耐熱性が向上していることがわかる。XBD 間で比較すると、貫通孔の個数を減らしたことによる圧力損失の増加は T_g を改善させており、配置個数を増やした場合も条件によって T_g が上昇している。これは測定した TEM 中の PC のドメインサイズの傾向と同じ傾向を示しており、この結果の妥当性が伺える。また、このデータより、XBD N30D1 を 2 個配置させるよりも、透過率の小さい XBD N8D1 を 1 個配置させた方が、 T_g は上昇している。これは、低い圧力損失を複数回与えるよりも、高い圧力損失を一度与える方が効果的であることを示している。これは液滴分裂に至る臨界応力値以下にて貫通孔を流動しているか、発熱による相分離化が進行していることが理由に考えられる。表 7-2 にも示した様に、XBD の貫通孔の個数を減らすよりも、XBD の配置個数を増やすことで明らかに樹脂は発熱している。そのためここでは樹脂の発熱が T_g の上昇を阻んでいると考えるのが妥当である。そのため、この材料系においては貫通孔個数を減らすことによって高い圧力損失を与えることが有用であり、透明性と耐熱性の向上につながったと考えられる。

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

Table 7-3 Results of transparency (haze) for PMMA/PC blend under various process conditions.

Operation Condition			Haze (%)									
N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	Q/N_s	FF		KD		XBD N30D1		XBD N8D1		XBD N30D1×2	
PMMA (Pure)			7.5	(1.0)	6.7	(1.0)	9.0	(1.0)	8.3	(1.0)	7.2	(1.0)
150	3.5	0.023	16.2	(2.2)	9.2	(1.4)	11.1	(1.2)	11.2	(1.3)	11.3	(1.6)
200		0.018	19.2	(2.6)	10.4	(1.6)	10.0	(1.1)	11.0	(1.3)	12.7	(1.8)
300		0.012	22.5	(3.0)	11.2	(1.7)	14.6	(1.6)	14.7	(1.8)	12.0	(1.7)
150	2.0	0.013	17.1	(2.3)	14.5	(2.2)	18.8	(2.1)	14.0	(1.7)	12.6	(1.8)
	5.0	0.033	13.4	(1.8)	9.6	(1.4)	8.9	(1.0)	9.0	(1.1)	9.7	(1.3)

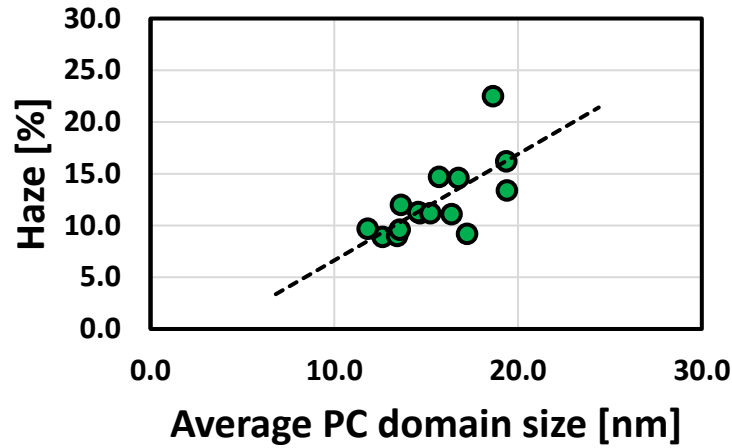


Fig. 7-10 Correlation between dispersed PC domain size and haze value.

Table 7-4 Results of glass transition temperature (T_g) for PMMA/PC blend under various process.

Operation Condition			T_g [°C]				
N_s [min ⁻¹]	Q [kg/h]	Q/N_s	FF	KD	XBD N30D1	XBD N8D1	XBD N30D1×2
PMMA (Pure)			113				
150	3.5	0.023	114	115	114	115	114
200		0.018	114	114	114	115	115
300		0.012	113	114	114	115	114
150	2.0	0.013	114	114	114	115	115
	5.0	0.033	113	114	114	115	114

7.4 結言

7 章では伸長流動を応用した二軸押出分散技術を PMMA と PC のポリマーブレンドに適応し、その光学特性と熱特性の発現について検討を行った。PMMA に PC を 4.0 wt% 添加した系にて、PC を分散させることで PMMA の耐熱性や耐衝撃性を改善することが可能であることがわかっている。そこで、本章では従来の FF セグメントを用いた構成とせん断支配の KD、伸長流動支配の XBD を用いて比較を行った。また、XBD において圧力損失を向上させた影響と伸長流動を複数回与えた影響についても検討を行った。その結果を以下にまとめる。

- 1) いずれの混練セグメントにおいても、回転数が高く・処理量が少ない程透明性が失われる傾向が得られた。
- 2) FF の混練に比べて KD 及び XBD を用いた混練では明らかに PC のドメインサイズが小さくなり、透明性及び耐熱性が向上した。また、KD 混練では XBD を用いた場合と比べて PC のドメインサイズのばらつきが大きいことが判明し、若干ではあるが XBD 混練の方が透明性と耐熱性について優位性が示された。
- 3) XBD の貫通孔個数を減らすことで圧力損失は向上し、PC のドメインサイズは減少した。また、耐熱性も向上することが判明した。
- 4) XBD の配置個数を増やすことで複数回伸長作用を与えたが、最大で約 3.5 °C の発熱が生じるために、相分離を引き起こしやすい条件となっていることが分かった。また、結果的に透明性及び耐熱性もあまり向上しない結果となった。

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

PMMA/PC の系のブレンドでは LCST 型の相図をもつため、過剰なせん断発熱は相分離を引き起こす原因となる。このような材料系では、XBD は SME をかけずに高い伸長作用を与えることが出来るため、発熱を抑えながら混練が行うことが出来る。これらの検討事項から、KD よりも XBD の方が PC を均一に分散させることを見出すことが出来た。透明性については深く議論できていないが、僅かながら耐熱性も向上させることができ、伸長流動によるポリマーブレンドの分散技術に対してもその有用性が示された。

参考文献

- (1) L.A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, *Hanser Publisher*, Munich (1989).
- (2) 扇澤 敏明, 構造 I : ポリマーアロイ, 共立出版, 東京, (2014).
- (3) 扇澤 敏明, 色材における基礎科学講座—高分子の相溶・相分離の基礎科学—1. 高分子混合系の相溶性, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, Vol.80 (2007), pp.301-309.
- (4) I.A. Hindawi, J.S. Higgins, R.A. Weiss, Flow-induced mixing and demixing in polymer blends, *Polymer*, Vol.33(12) (1992), pp. 2522-2529.
- (5) W. Soontaranun, J.S. Higgins, T.D. Papathanasiou, Shear flow and the phase behaviour of polymer blends, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.121(1-2) (1996), pp.273-292
- (6) G.I. Taylor and F.R. S., The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proc. R. Soc.*, Vol.138(834) (1932), pp.41-48.
- (7) G.I. Taylor and F.R. S., The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proc. R. Soc.*, Vol.146(858) (1934), pp.501-523.
- (8) H.P. Grace, dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chemical Engineering Communications*, Vol.14(3-6) (1982), pp.225-277.
- (9) D. Bourry, R.E. Khayat, L.A. Utracki, F. Godbille, J. Picot and A. Luciani, Extensional flow of polymeric dispersions., *Polym. Eng. Sci.*, Vol.39 (1999), pp.1072-1086.
- (10) M.A. Huneault, M.F. Champagne, and A. Luciani, Polymer blend mixing and dispersion in the kneading section of a twin-screw extruder. *Polym. Eng. Sci.* Vol.36 (1996), pp.1694-1706.
- (11) S.O. Carson, J.M. Maia, and J.A. Covas, a new extensional mixing element for improved dispersive mixing in twin-screw extrusion, part 2: experimental validation for immiscible polymer blends., *Advances in Polymer Technology*, Vol.0, 21653(1-9).
- (12) J.S. Chiou, J.W. Barlow and D.R. Paul, Miscibility of bisphenol-A polycarbonate with poly (methyl methacrylate). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol.25 (1987), pp.1459-1471.
- (13) Y. Li and H. Shimizu, Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly (methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing., *Polym. Eng. Sci.*, Vol.51 (2011), pp.1437-1445.
- (14) NN. Technical Data Sheet; ACRYPET™, standard grade properties, VH001, Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan.
- (15) NN. Technical Data Sheet; eupilon[□], H-4000, Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, Tokyo, Japan.
- (16) K. Kohlgruber, Co-Rotating Twin Screw Extruder: Fundamentals, Technology, and Applications, *Carl Hanser Publishers*, Munich, (2007), pp. 39.
- (17) F.N. Cogswell, converging flow of polymer melts in extrusion dies, *Polym. Eng. Sci.*, Vol.12 (1972), pp.64-73.

第 7 章 伸長流動を応用した二軸押出分散技術- ポリマーブレンドへの展開 -

- (18)M. Suparno, K.D. Dolan, P.K.W. Ng and J.F. Steffe, Average Shear Rate in a Twin-screw Extruder as a Function of Degree of Fill, Flow Behavior Index, Screw Speed and Screw Configuration. *Journal of Food Process Engineering*, Vol.34 (2011), pp.961–982.
- (19)D. Liu, W. Li, N. Zhang, T. Huang, J. Yang, and Y. Wang, Graphite oxide-driven miscibility in PVDF/PMMA blends: Assessment through dynamic rheology method, *European Polymer Journal*, Vol.96 (2017), pp. 232-247
- (20)O. Murakami, M. Kotaki, and H. Hamada, Effect of molecular weight and molding conditions on the replication of injection moldings with micro-scale v-groove features., *Polym. Eng. Sci.*, Vol.48 (2008), pp.697-704.
- (21)ISO 14782, Plastics -- Determination of haze for transparent materials. (1999), pp.1-6.

第 8 章

本研究の結論と今後の展望

8.1 本研究で得られた結論

本研究は効率的なナノ粒子分散技術の確立を目的に、単純な伸長流動によるナノ粒子分散状態のメカニズムを解明する基礎検討から、伸長流動プロセスを応用した二軸押出技術への展開まで図り、そのプロセス特性や混練特性の関係性の解明に努めた。その結果、第 2 章から第 7 章において、以下のような知見が得られた。

第 2 章では、キャピラリーレオメータにおけるオリフィスダイを用いた収縮流れによる伸長流動場に注目した。材料モデルとして多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とポリプロピレン (PP) ナノコンポジットを用い、収縮流れで発生する入口圧力損失 ΔP_0 と MWCNT の分散状態の相関関係を調査した。その結果、入口圧力損失 ΔP_0 の増加に伴い伸長応力は増加し、MWCNT の分散状態は改善されることが明らかとなった。また、導電性発現のための臨界圧力損失が存在し、 ΔP_0 が約 200 kPa 程度であることが示された。また、グラファイト (Gr) と PP コンポジットの系を用いて、キャピラリーダイ及びオリフィスダイで処理した後の粒子の破壊状態を調査した。その結果、粒子の破壊は伸長流動場よりもせん断流動が支配的となることが示された。これにより、粒子分散における伸長流動の効果が確認された。

第 3 章では、二軸押出機への展開を行うために、2 章の結果を多貫通孔セグメントに展開した。基礎実験用プランジャー式押出装置を製作し、それを用いて流量及び貫通孔の形状 (穴径・個数・長さ) が MWCNT の分散状態に与える影響を調査した。その結果、流量を増加させ、貫通孔部の透過率を減少 (穴径を小さくし個数を減らす) させることで圧力損失 ΔP (入口圧力損失, 出口圧力損失, 貫通孔部での圧力損失の合計) は増加し、MWCNT の分散状態が改善されることが判明した。また、貫通孔長さは圧力が変化してもせん断及び伸長応力は変化しないため、MWCNT の分散状態は変化しないことが示された。さらに MWCNT の分散に必要な臨界圧力損失 ΔP が約 1.5 MPa であることが示され、二軸押出技術にて達成されるべき目標値が明らかになった。

第 8 章 本研究の結論と今後の展望

第 4 章では、3 章で用いた多貫通孔セグメントを二軸押出機に取り入れ、MWCNT に対する分散効果を検討した。その結果、3 章と同様に貫通孔部の透過率を減少させることで分散状態は改善されるが、透過率が 1%以下で分散状態は悪化することが示された。これはセグメント間に隙間が存在するため、貫通孔に MWCNT が通過していないためであることが実験結果と数値計算結果から予想された。この問題点についての解決法を述べ、改良した固定式多貫通孔セグメントの混練特性についても調査を行った。その結果、KD よりも樹脂発熱を 5°C 低く抑えながら、従来のセグメントよりも圧力損失を 60%向上させることが可能であることを見出し、ナノ粒子の分散状態への優位性が示された。

第 5 章では、二軸押出機における固定式多貫通孔セグメントの混練特性の解明について検討を行った。また、ここでは分散がより困難な単層カーボンナノチューブ (SWCNT) とシクロオレフィンポリマー (COP) の系を材料モデルとして扱った。二軸押出機のオペレーション条件 (回転数・処理量・バレル温度) を変化させ、セグメント部で生じる圧力損失と SWCNT の分散状態について調査を行った。この検討により比エネルギーと圧力損失は相反する傾向になり、導電性は比エネルギーに従い、機械的強度は圧力損失に従う結果が得られた。この相反する比エネルギーと圧力損失は双方向向上させる必要性が示され、スクリュ構成の観点からその解決法案を述べた。

第 6 章では、これまでの伸長流動を応用した二軸押出技術を用いて分散状態を改善した MWCNT/PP フィルムを作製し、ハイブリッド成形技術における連続繊維強化 FRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics) と短繊維射出樹脂の界面特性を向上させる検討を行った。連続繊維の上に作製した MWCNT/PP を熱溶着により貼り付け、その上から短繊維強化樹脂のオーバーインジェクションを行い、ハイブリッド成形品を得た。ショートビーム試験法により界面せん断強度の測定を行い、分散不良のものは 1.0 wt% 添加で接着強度のピークが見られたが、伸長流動セグメントを用いたプロセスでは 0.5 wt% 添加で強度ピークが見られその強度

第 8 章 本研究の結論と今後の展望

の向上が確認された。これらの分散制御技術により、CNT 添加量を減少させつつ接着強度の向上に成功し、伸長流動分散技術の有用性が示された。

第 7 章では、二軸押出機における伸長流動分散技術を応用し、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のポリマーブレンドの光学・熱特性発現について検討を行った。PMMA/PC の系では、一定の温度を超えると相分離してしまう LCST 型の相図をもち、低温で混練することが要求される。本技術を適応することにより、低温の混練状態にて高い圧力損失を付与できるため、PMMA 中に PC を均一分散させることが出来ることを見出した。同時に、耐熱性も向上させることができ、伸長流動によるポリマーアロイの分散技術に対してもその有用性が示された。

以上の様に、これまで明らかにならなかった伸長流動のナノ粒子分散効果や二軸押出技術における混練特性が明らかになり、熔融混練法における従来のせん断混練技術に加えてナノ粒子分散技術の確立のための新たな伸長流動分散技術を提案できる内容を示した。

8.2 今後の展望

今後の展望として、混練・分散が困難な材料に対して、高度な二軸押出技術の発展が益々望まれている。厳しい条件下での多種多様なプロセスが求められ、時代のニーズに適応して発展していく必要があると考えられる。しかしながら、混練押出分野において、どの因子が均一な分散状態を達成できるかという本質については、未だ明らかになっておらず、トライアンドエラーによる経験的なアプローチが多い。今一度、高分子化学・レオロジー・伝熱工学・計算力学・機械工学・熱力学・材料力学・化学工学の原点に立ち返り、その現象の本質を追求できるようなアプローチが必要になると考えられる。その中で、本研究にて得られた伸長流動分散技術に関する知見が成形加工におけるあらゆる問題解決、新規プロセス・装置の開発や新規材料の創製の足掛かりとなることを期待して、本論文を締めくくりたい。

研究業績

学術雑誌に発表した論文

- (1) K. Matsumoto, N. Kayamori, T. Tanaka and Y. Arao, "The Optimization of Blister Disk Geometry for Mixing Performance in Co-Rotating Twin-Screw Extruder", Proceedings of PPS-30: The 30th International Conference of the Polymer Processing Society, AIP Publishing, Vol.1664 (2015.5), pp.(02006)1-5.
- (2) K. Matsumoto, T. Morita, Y. Arao and T. Tanaka, "DISPERSION EFFECT OF EXTENSIONAL FLOW FOR PP/CNT NANO-COMPOSITE WITH BLISTER DISK OF TWIN SCREW EXTRUDER", ANTEC®Orlando 2015 Conference Proceedings, Society of Plastics Engineering, (2015.5), pp.989-993.
- (3) K. Matsumoto, Y. Arao and T. Tanaka, "Development of a New Segment to Improve the Dispersion of Nanofiller by Extensional Flow in a Co-Rotating Twin-Screw Extruder", WIT Transactions on Modelling and Simulation, WITpress, Vol.59 (2015.5), pp.33-45.
- (4) K. Matsumoto, Y. Nakade, K. Sugimoto and T. Tanaka, "An Investigation on Dispersion State of Graphene in Polypropylene /Graphite Nanocomposite with Extensional Flow Mixing", Proceedings of PPS-32:The 32nd International Conference of the Polymer Processing Society, AIP Publishing, Vol.1914 (2017.12), pp.(150005)1-5.

国際会議における発表

□ 頭発表・査読あり

- (1) K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, et al., "Comparison of Cellulose, Talc, and Mica as Filler in Natural Rubber Composites on Vibration-Damping and Gas Barrier Properties", The First Asia Pacific Rubber Conference (APRC) 2013, (2013.9.), Thailand.
- (2) K. Matsumoto et al., "The Optimization of blister disk geometry for mixing performance in corotating twin screw extruder", The 30th International Conference of Polymer Processing Society, (2014.6.), Cleveland, USA.
- (3) K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, et al., "The improvement in functional characteristics of eco-friendly composites made of natural rubber and cellulose.", The 30th International Conference of Polymer Processing Society, (2014.6.), Cleveland, USA.
- (4) K. Araki, S. Kaneko, K. Matsumoto, et al., "Improvement of the functionalities of natural rubber/cellulose composites using epoxidized natural rubber", 7th International Conference on Advanced Materials Development & Performance, (2014.7.), Busan, Korea.
- (5) K. Matsumoto, et al., "Dispersion effect of extensional flow for PP/CNT nano-composite with blister disk of twin screw extruder", Asian Workshop on Polymer Processing 2014, (2014.11.), Kenting, Taiwan.

- (6) K. Matsumoto, et al., "Dispersion Effect of Extensional Flow for PP/CNT Nano-Composite with Blister Disk of Twin Screw Extruder", ANTEC® Orland @NPE2015, (2015.3.), Orland, USA.
- (7) K. Matsumoto, et.al., "Development of a New Segment to Improve the Dispersion of Nanofiller by Extensional Flow in a Co-Rotating Twin-Screw Extruder, 17th International Conference on Computational Methods an Experimental Measurements, (2015.5.), Opatija, Croatia.
- (8) K. Matsumoto, et.al., "Estimation of Dispersion Condition for PP/CNT Nano Composite by Using the New Segments with Extensional Flow for Co-Rotating Twin-Screw Extruder", 12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials, (2015.5.), Karlsruhe, Germany.
- (9) K. Matsumoto, T. Morita, Y. Arao and T. Tanaka, "The Effect of Extensional Flow for Dispersibility of PP/CNT Nano-Composite", 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, (2015.6.), Jeju Island, Korea.
- (10) K. Matsumoto, T. Morita and T. Tanaka, "The Fundamental Research of Dispersing CNTs in Polypropylene with Extensional Type Segment for Co-Rotating Twin-Screw Extruder", The Polymer Processing Society Conference 2015, (2015.9.), Graz, Austria
- (11) K. Matsumoto, Y. Nakade, K. Sugimoto and T. Tanaka, "An Investigation on Dispersion State of Graphene in Polypropylene/Graphite Nanocomposite with Extensional Flow Mixing", 32nd International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY, (2016.7.), Lyon, France.
- (12) K. Matsumoto and T. Tanaka, "New Screw Design Induced Extensional Flow for Enhancement of CNT Dispersion in PP Matrix through Twin-screw Extruder", the POLYMER PROCESSING SOCIETY conference 2017, (2017.6.), Dresden, Germany.
- (13) K. Matsumoto, J. Shiode and T. Tanaka, "Effect of Carbon Nanotube Inserted to the Interface of Hybrid CFRTP Specimens on Adhesive Strength", 20th International Conference on Composite Structures, (2017.9.), Paris, France.

国内学会における発表

- (1) 「天然ゴム/扁平状セルロース微粒子複合材料の機械的性質・機能性向上に関する研究」,松本紘宜, 荒木邦紘, 荒尾与史彦, 田中達也, 長谷朝博, プラスチック成形加工学会第24回年次大会, (2013.5.), 東京
- (2) 「二軸押出機による PP/CNT ナノコンポジットの分散混合に関する研究」,松本紘宜, 栢森夏輝, 田中達也, 荒尾与史彦, 同志社大学先端複合材料研究センター第二回複合材料コロキウム, (2013.11.), 同志社大学京田辺キャンパス, 京都

- (3) 「二軸押出機によるナノコンポジットの分散混合に関する研究」,松本紘宜, 栢森夏輝, 田中達也, 荒尾与史彦, プラスチック成形加工学会第 21 回秋季大会, (2013.11.), 岡山
- (4) 「ゴム混練がゴム中のフィラー形状に与える影響」,荒木邦紘, 金子翔之介, 松本紘宜, 田中達也, 荒尾与史彦, 長谷朝博, プラスチック成形加工学会第 21 回秋季大会, (2013.11.), 岡山
- (5) 「扁平状セルロース微粒子を用いた機能性ゴム材料の開発」,長谷朝博, 荒木邦紘, 金子翔之介, 松本紘宜, 田中達也, プラスチック成形加工学会第 21 回秋季大会, (2013.11.), 岡山
- (6) 「ブリスタディスクの機械因子がナノコンポジットの分散性に及ぼす影響」,栢森夏輝, 松本紘宜, 田中達也, 荒尾与史彦, プラスチック成形加工学会第 25 回年次大会, (2014.6.), 東京
- (7) 「伸長流動が PP/CNT ナノコンポジットの分散性に与える影響」,松本紘宜, 森田貴之, 荒尾与史彦, 田中達也, プラスチック成形加工学会第 22 回秋季大会, (2014.11.), 新潟
- (8) 「液相プロセスにおけるグラフェン量産化技術の開発」,中出洋二, 松本紘宜, 田中達也, プラスチック成形加工学会第 23 回秋季大会, (2014.11.), 福岡
- (9) 「伸長流動型混練セグメントを用いた PP/CNT ナノコンポジットにおける CNT 分散に関する基礎的研究」,松本紘宜, 中出洋二, 杉本啓太, 田中達也, プラスチック成形加工学会第 23 回秋季大会, (2015.11.), 福岡
- (10) 「ナノコンポジットの混練技術の研究-アーヘン工科大学のプロジェクト研究-」, 松本紘宜, 田中達也, 第 54 回ハリス理化学研究所研究発表会, (2016.12.), 京都

解説

- (1) 「ナノ繊維・粒子を分散制御した熱可塑性複合材料混練技術<第 1 報>」, 松本紘宜・田中達也, 日本工業出版(株), 『プラスチックス』 8 号, pp.46-51

特許

- (1) 「熱溶解積層型 3 次元プリンタ用フィラメントおよびその製造方法」, 特開 2016-028887 号, 田中達也, 荒尾与史彦, 荒木邦紘, 松岡敬, 松本紘宜
- (2) 「多軸混練機及びこの多軸混練機を用いたナノコンポジットの製造方法」, 特願 2017-030841 号, 田中達也, 松本紘宜
- (3) 「成形品およびその製造方法」, 特願 2017-034020 号, 富岡正雄, 石川健, 田中達也, 塩出純也, 松本紘宜

謝辞

本研究論文をまとめるにあたり，同志社大学理工学部田中達也教授には終始多大なご指導を賜りました．ここに深く感謝の意を表し，お礼の言葉とさせていただきます．

ご多忙の中，副査を引き受けてくださった九州大学 梶原稔尚教授，並びに同志社大学理工学部 山口博司教授には心より感謝申し上げます．さらには様々な機会でご気にかけて下さった同志社大学理工学部機械システム工学科・エネルギー機械工学科の先生方には，本研究に対するご理解と数多くのご助言を頂きました．さらには，同志社大学 先端複合材料研究センターでは多くの研究機会を与えてもらいました．同センタープロジェクト・コーディネーターの上野谷敏之博士と同事務局の納谷智恵子氏には，同センターの活動を通じて様々なご縁と経験を頂きました．ありがとうございました．

また，本論文全章にわたり，有益なる議論とともに数多くのご助言を頂きました静岡大学 酒井忠基客員教授，広島大学 木原伸一准教授，兵庫県立工業技術センター 長谷朝博客員教授には心より感謝しております．そして，二軸押出プロセスの基礎・応用について多くの事をご教示下さった，株式会社日本製鋼所，Coperion GmbH，ThermoFisher Scientific GmbH の皆様，RWTH Aachen University プラスチック工学研究所(IKV)の皆様には大変感謝しております．本論文 2 章から 4 章に渡り，装置の測定のご協力いただいた奈良産業総合振興センターの三木靖浩主任研究員，林達郎総括研究員に深く感謝致します．本論文 5 章の遂行にあたり，何不自由なく材料の提供及び各種装置での測定のご協力いただいた日本ゼオン株式会社様，ゼオンナノテクノロジー株式会社様には大変感謝申し上げます．

また，応用材料工学研究室卒業生の栢森夏輝氏，藤橋麻人氏，中出洋二氏，森田貴之氏，本大学院博士課程前期学生の杉本啓太氏，大森翔氏には本研究遂行のために多大なご協力を頂きました．深く感謝しております．応用材料工学研究室の博士後期課程をされた名取恵子氏，荒木邦紘氏には研究に取り組む姿勢等，様々な事柄をご教示頂きました．研究室において多くの時間を共にし，学生生活を有意義なものとして下さった応用材料工学研究室の諸先輩，後輩，友人の皆様方に感謝致します．

最後に，多大な理解のもと研究生活を支え，本研究を行うにあたり何不自由ない環境を与えて下さった両親に心から感謝致します．

2017 年 11 月 24 日

同志社大学京田辺校地 有徳館東館 YM309 にて

松本 紘宜