

均一分散を目指したナノコンポジットの連続混練技術に関する研究

松本 紘宜*

Study on continuous mixing process of nanoparticles into polymer matrix to achieve a uniform dispersion and distribution state.

Koki MATSUMOTO*

1. 緒言

1. 1 研究背景

約 1~100 nm の機能性ナノ粒子がポリマーマトリックス中に均一分散したナノコンポジット (図 1) は世界各国で 30 年以上に渡り活発に研究が行われている^[1]。ナノ粒子の粒子サイズはナノレベルであることから、大きな比表面積を有しており、ポリマーに少量 (数%程度) の様々な形状の機能性ナノ粒子を添加するだけで、電気・熱伝導性、ガスバリア性、振動特性、光学特性等を付与・制御が可能となる。

しかしながら、ナノ粒子間では静電気力やファンデルワールス力が働き、凝集が引き起こされるために、本来の特性を発揮できずにいる。そのため、このナノ粒子の機能性を最大限に活かすためには、如何にしてポリマー中に均一分散させるかが、技術的課題点となっている。ナノコンポジットが市場へ普及しない大きな原因は、ナノ粒子の材料コストだけでなく、均一分散の難しさ、プロセスの煩雑さ、プロセスコスト、品質管理等が挙げられる。特に、粘度の高い熱可塑性樹脂においては、ナノ粒子の分散が困難であり^[2]、その分散技術は未だ確立されてはいない。

続化が困難である。また、分散剤等の溶媒の利用は材料コストの増加を招き、ポリマーへのダメージも考えられる。一方で、分散は困難であるが、実際の工業化を考えると溶融混練法を用いた連続式プロセスが望ましい。また、出来るだけ物理的に分散状態を改善できる安価で簡易的なプロセスが望まれている。その中で、連続的に混練しながら押出・造粒化が行える、同方向回転二軸押出機 (図 2) に注目が集まっている。しかしながら、連続式のため、限られた混練時間にてナノ粒子を分散させることが求められ、均一分散を達成するためには、非常に技術的難易度が高くなる。

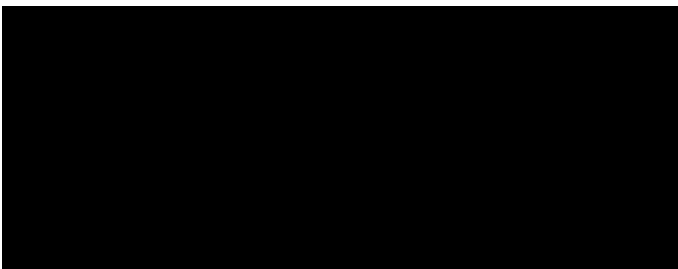


図 2. 二軸押出機のスクリュ断面図と樹脂の流動状態

溶融混練法にて分散させるメカニズムは、二軸押出機に備えられている二本のスクリュが回転することで発生する流動場中の応力の大きさに依存する。二軸押出機中ではせん断流動が支配的であり、せん断応力は樹脂粘度・スクリュ回転数・スクリュ形状に依存する。しかしながら、分散させるためには適切なせん断応力値が存在し、閾値を超えるとナノ粒子が破壊やポリマーの熱劣化が生じてしまう。また、閾値以下であれば、分散は不十分となる。

そこで、本研究では新たに、せん断流動 (図 3 左側) と異なる伸長流動 (図 3 右側) を使って分散させる方法に着目した。ポリマーブレンド・アロイ化の技術においては、経験的に伸長流動によって分散相を微分散化可能であることが知られている。そのため、単軸押出機、射出成形機のスクリュ形状において、伸長流動を発生させるスクリュ形状が検討されつづけている。しかしながら、ナノ粒子の分散において、その効果は詳細に検討されておらず、体系的に研究は実施されていない状況にある。

本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) ナノコンポジットを材料モデルとして選定し、伸長流動が持つ分散効果の基礎的な検討

図 1. ナノコンポジットと使用されるナノフィラー

1. 2 ナノ粒子分散の従来技術と新規に取り組む研究課題

ナノ粒子を樹脂中へ均一分散させる方法として、溶媒にナノ粒子を分散させる湿式法と、樹脂に熱をかけて溶融させながらナノ粒子を混練する乾式法 (溶融混練法) に大別される。均一分散を達成するには、効率の良い機械的な混練と、粒子間の相互作用エネルギーを減少させるような粒子表面の化学処理が必要となる。

湿式法では、比較的分散は容易ではあるが、生産性が悪く、連

*助教 機械工学科

Assistant Professor, Dept. of Mechanical Engineering

を行った。ポリマー中のCNTの分散状態は、SEMやTEMの電子顕微鏡観察では限界があるため、機械的特性のみならず、動的粘弾性や結晶特性、電気伝導性の測定によって定量的に評価を行った。また、二軸押出プロセスのための伸長流動が発生可能な混練セグメントを新規に開発した。本稿では、それらの研究成果を紹介する。

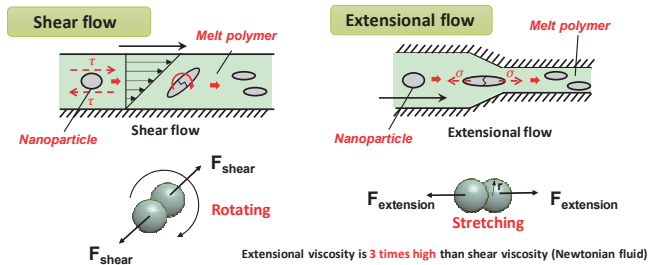


図3. せん断流動と伸長流動場における粒子の分散挙動

2. 単一軸伸長流動場におけるCNTの分散状態

図2に示す様に、混練中では流れ方向に速度差が生じる箇所にて伸長流動変形が生じる。しかしながら、混練中は非常に複雑な流れが生じるため、ここでは理論的な展開が容易な一軸伸長流動変形場におけるCNTの分散について検討を行った。伸長流動は図4に示すキャピラリー粘度計の拡大→縮小部にて伸長流動が発生する。その伸長流動発生に伴い圧力損失（入口圧力損失： ΔP_0 ）が生じる。この損失により、式(1)から伸長応力が求められる^[3]。

$$\sigma = \frac{3}{8}(n+1)\Delta P_0 \quad (1)$$

ここで、 n は非ニュートン流体指数(power-law index)で、ポリマーによって異なる。CNTの分散が応力に依存するという仮定の下で、入口圧力損失と伸長応力が線形関係にあることから、入口圧力損失とCNTの分散の関係性についての議論が可能となる。また、限りなく純粋な伸長流動を発生させるために、オリフィスダイを使用し、オリフィスダイの穴径及び、押出速度を変化させながら、押出されたナノコンポジット中のCNTの分散状態を調査した。

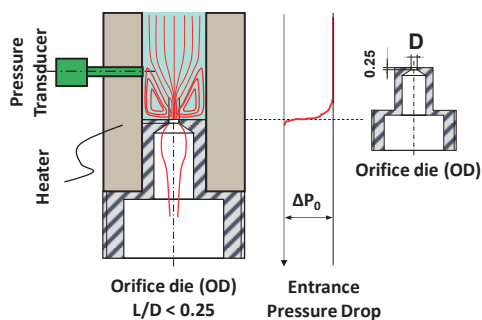


図4. 単純伸長流動場におけるCNT分散実験方法

図5に押出中の入口圧力損失とCNTの凝集体面積の関係を示す。MBは二軸押出機にて極力分散させずに作製したマスターバッチペレットを示す。また、オリフィスダイの穴径をそれぞれ変化させたデータも図5中に示している。低い入口圧力損失値では、CNTの分散は余り進んでいないが、10 kPaを超えるとCNTの分散状態が改善

され、500 kPa程度まで圧力をかけると、図中に示すようにCNTの凝集体（黒）が微細化していることが分かった。この結果より、伸長流動によってナノファイバーを分散させることが可能であること、入口圧力損失の増加に伴いCNTの凝集体面積は大きく減少する傾向が得られ、伸長流動による圧力損失により分散の制御が可能であることが示唆された。

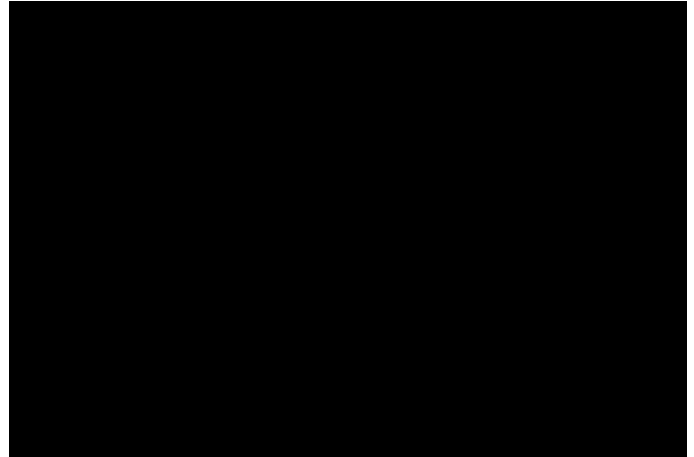


図5. 入口圧力損失とCNT凝集体面積の関係

3. 多貫通孔セグメントにおけるCNTの分散状態

前項では、単純な伸長流動場の分散効果について調査を行った。この技術を工業プロセスに展開するためには、多貫通孔にして生産性を確保する必要がある。そこで、前項と同様に、多貫通孔の場合において、圧力損失とCNTの分散状態を把握する必要がある。また、貫通孔の個数・貫通孔の穴径・貫通孔の長さが圧力損失及び、CNTの分散状態に影響を与えると想定される。ここでは、その影響を調査出来るように、二軸押出機用の多貫通孔セグメントを配置出来るような、図6に示す押出装置を自作した。押出ながら圧力を計測し、押出後にサンプルを取り出せるようになっている。

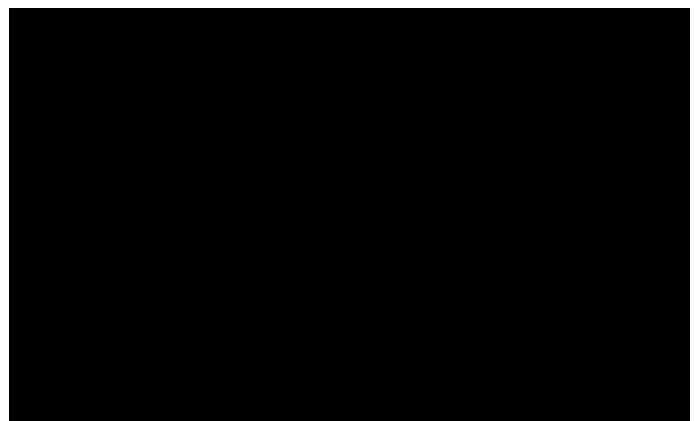


図6. 多貫通孔を備えた基礎押出実験装置の概要図

第2項の基礎実験とは異なり、貫通孔内部ではせん断流動による圧力損失が発生するため、計測した圧力損失は入口圧力損失、管内圧力損失、出口圧力損失が含まれる。この圧力損失は、貫通孔径が小さく、孔数の減少に伴って急激に増加することが、ハーゲン・ポアズイユの式より導出される。従って、大まかには貫通孔部の透過

面積（収縮率）と圧力損失値・応力値に相関性があると言える。図7に多貫通孔を通過させた場合の圧力損失とCNT凝集面積の関係を示す。この結果からも、図5と同様に、圧力損失値の増加に伴って、CNTの分散は進むことが示され、分散に必要な圧力損失の域値（約1.5 MPa）が存在することが示された。この値は二軸押出プロセスにおいても、「圧力によって分散の制御が可能であり、1.5 MPa程度の圧力損失を達成できれば、CNTはおおよそ分散可能である」ということが言える。

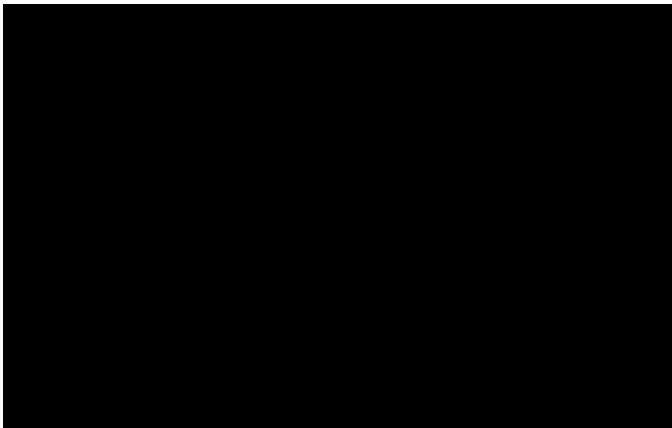


図7. 多貫通孔部における圧力損失とCNT凝集面積の関係

4. 連続プロセスにおける伸長流動混練技術

4.1 研究概要

伸長流動を用いた混練技術を二軸押出プロセスに適応するためには、伸長流動を効率よく発生させるセグメント形状が求められる。第3項で用いたディスク型セグメントでは、図8左側に示す様に、セグメントの噛合い部に隙間が生じるために、昇圧が出来ずに貫通孔部における伸長流動の効果を十分に発揮できていないことが判明した。そこで、図8右側に示す、貫通孔部を取り除いた新たなディスク型セグメントを考案した（特許取得済）^[4]。ここではその新規混練セグメントが有する混練特性と分散効果について記述する。

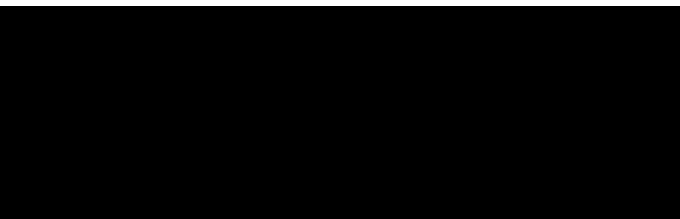


図8. 従来型の貫通孔セグメント形状と新規貫通孔セグメント形状

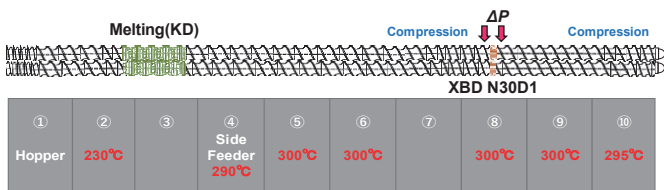


図9. 二軸押出機のスクリュウにおける新規セグメントの配置位置

図9に示すように、新規に発案したセグメント（XBD）を二軸押

出機の混練ゾーンに配置し、XBDセグメントの前後の圧力値を計測できるように、バレルを自作した。混練条件は表1に示すように、バレル温度のみを変化させた条件、スクリュウ回転数のみを変化させた条件、吐出量のみを変化させた条件でCNTとポリマーを混練し、混練後の材料の分散状態をそれぞれ調べた。

表1. 二軸押出機の混練条件

	Process Condition			
	T [°C]	Ns [min ⁻¹]	Q [kg/h]	Q/Ns
1	270	300	4.0	0.013
2	285			
3	300			
4	300	200	4.0	0.020
5		500		0.008
6		300	2.0	0.007
7			6.0	0.020

4.2 ディスクセグメントの混練特性

バレル温度が300℃の場合（実験番号No.4~No.7）の混練データを図10に示す。横軸は流量と回転数の比を示しており、ディスク間で生じる圧力損失と、比エネルギーとの相関を表している。この結果は、押出流量が高く回転数が低い場合に高い圧力損失が生じるが、一方で全体的に材料に与えられるエネルギーが小さいことを示している。

さらに、横軸に比エネルギーを取り、圧力損失と樹脂温度の関係を表したものを図11に示す。このデータより、圧力損失と比エネルギーは反比例の関係にあり、樹脂温度は比エネルギーの増加に伴って上昇する傾向が得られた。つまり、樹脂温度は圧力損失よりも比エネルギーに大きく依存し、伸長流動による樹脂の発熱は支配的ではないことが示された。本セグメントは従来の混練プロセスと異なる特性を有していることが判明した。

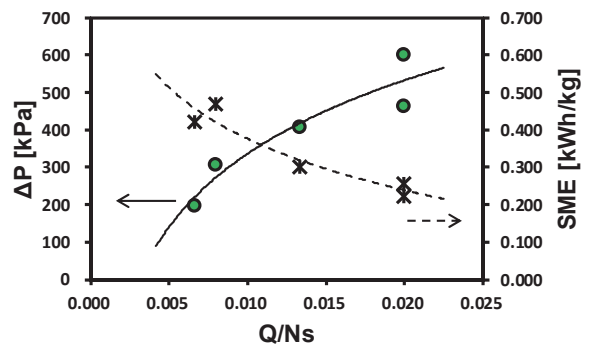


図10. 二軸押出における新規セグメントのプロセス特性

4.3 プロセスデータとナノ粒子分散の相関関係

前項にて得られたデータを基に、測定した物性がプロセス物性になる様に依存するのか調査し、分散状態について考察を行った。図12に表面抵抗率と引張強度の結果を示す。比エネルギーの増加と共に抵抗率は減少し、導電性が改善されているが、一方で比エネルギー

と反比例関係にある圧力損失の向上に伴い引張特性は大きく改善される結果となった。つまり、良い導電特性を有する試料は引張特性が悪く、悪い導電特性を有する試料は引張特性が向上する特異的な結果となった。

この原因について、引張破断面の組織状態(図 13)を観察すると、高い比エネルギーを与えたものは非常に大きな凝集塊が存在し、分散のばらつきが大きな状態となっていた。一方で、高い圧力を与えたものは分散のばらつきが小さい組織形態をとっており、結果的に引張特性の向上が見られたと推察される。

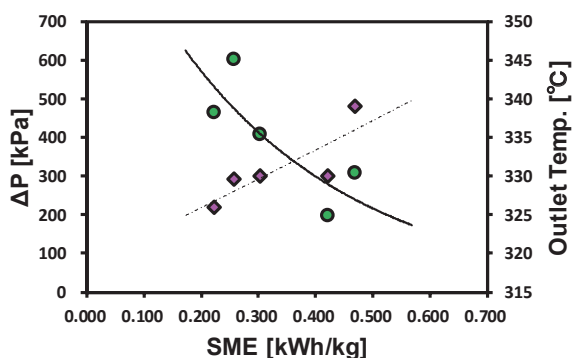


図 11. 比エネルギーと圧力損失・吐出温度の関係

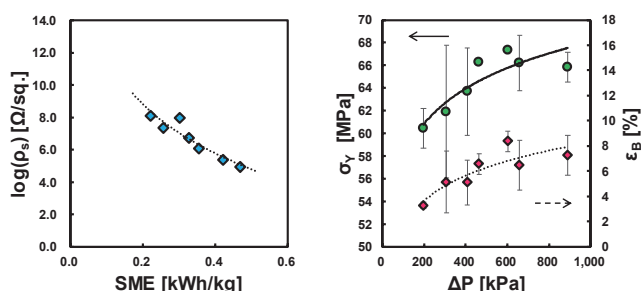


図 12. 比エネルギーと表面抵抗率、圧力損失と引張強度・破断伸びの関係

性を有することが示唆された。しかしながら、本技術の要点は大きな圧力損失を与えることにあるが、押出機の性質上昇能力に乏しく、目標となる圧力損失は達成できていない。これらの課題はプロセスパラメータの制御やスクリュ構成の最適化を通して実現可能であると考えており、さらに深く研究を進めていく計画である。

現在では、この伸長流動の分散技術を射出成形機へ、適応を試みており、射出成形機のノズルの改造の検討を行っている。射出成形では、押出機と異なり高速で押出が可能であるため、これまでは得られなかった、高速流動・高圧押出下(高伸長ひずみ速度場)でのナノフィラーの分散効果についての検討が可能である。

5. 複合材料におけるマルチマテリアル化・接合技術

自動車部品における樹脂材料の適応化が進む中、異なる部品の金属-樹脂接合や樹脂-樹脂接合の課題とその成形品の需要が増加している。特に、樹脂-樹脂接合においては、連続繊維強化からなるテキスタイルコンポジットと短繊維若しくは長繊維強化コンポジットを射出成形機内で一度に成形・接合させる技術が注目されており、強度と超軽量化を兼ねそろえた複雑形状の部品の成形が可能となっている。一度で成形が可能であるメリットも有しながら、接合部の強度は射出成形時の条件に大きく依存し、その信頼性については検討され続けており、十分とは言えない状況にある^[5,6]。

そこで、ナノフィラーが炭素繊維織物の層間補強効果があるという知見^[7-9]をもとに、新たに、この接合界面部に CNT を挿入し接合部をナノレベルで補強できないか検討を行った(文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業, 2013年~2017年)。具体的には、前項で培った二軸押出分散技術を利用して、押出フィルム成形にて CNT が分散した可塑樹脂フィルムを作製し、そのフィルムを界面に配置した状態で、基材の上に射出成形を行う単純なプロセスである。その概略図を図 14 に示す。

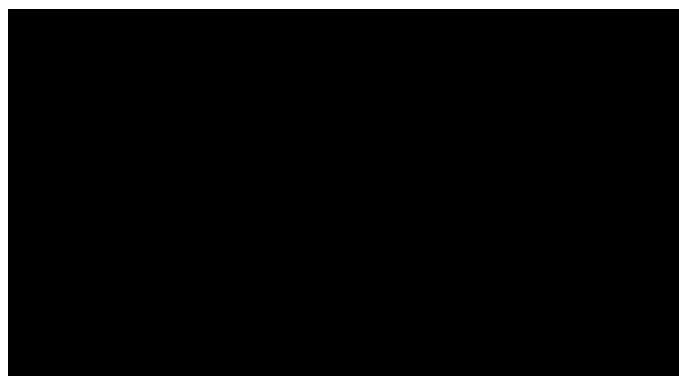


図 14. ナノフィラーを用いた新規接合技術と接合方法

接合強度の評価として、ここは3点曲げショートビーム試験を用いて、層間せん断強度(ILSS)を算出した。図 15 に、CNT の配置をしたものと、配置を行っていないショートビーム試験片の ILSS を比較した結果を示す。基材にオーバーインジェクションをした樹脂が単純なポリプロピレン (PP) と PP に短繊維のカーボンファイバー (CF) が添加された場合でも層間せん断強度は大きく異なるが、CNT の添加により、射出樹脂が PP の場合で 50%、CF 添加 PP の場合で 13% の大きな改善が見られた。

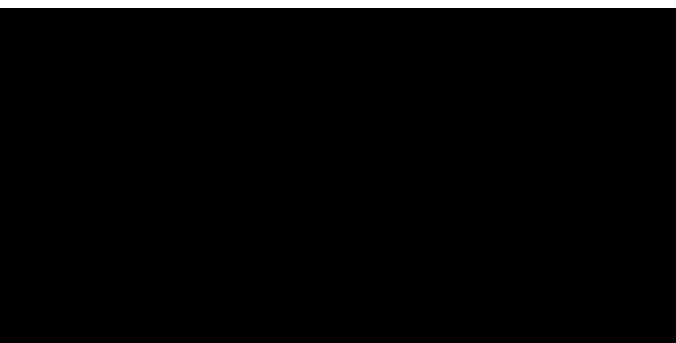


図 13. 各混練条件下 (No. 3~7) における引張試験片の破断面

4. 4 本研究の今後の展望

本技術はスクリュの回転方向での混練ではなく、伸長流動を用いて押出方向に混練作用を持たせる技術である。伸長流動によって生じる圧力損失は熱可塑性樹脂中に均一にナノ粒子を分散させる可能

改善が見られた原因については、明確な理由は明らかになっていないが、層間のせん断方向に作用する力に対して、CNTがアンカー効果を発揮したか、CNT配置部のポリマーの結晶化度が改善され、接合強度の向上につながったのではないかと考えている。

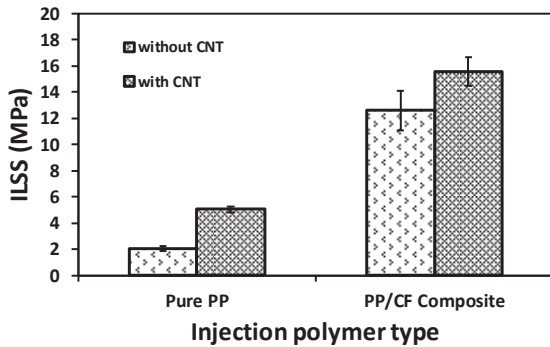


図 15. CNT 配置の有無が層間せん断強度に与える影響

また、CNTの添加率や分散状態が接合強度に大きく及ぼすことも確認された(図16)。CNT自身はフィルム押出方向に配向していると考えられ、界面挿入時も界面部分をつなぎとめる方向への補強効果はないと考えられていたが、図17に示すように、剥離後のそれぞれの剥離面をSEMで観察すると、両面にCNTが観察され、剥離後の破面が荒れている状態となっていた。これらの原因については調査中ではあるが、界面接合強度の一つの手法として有効であることが示唆された。また、本プロセスは多くのCNTを必要としない点と優れた生産性という点にメリットがあり、非常に有用な方法であると言える。

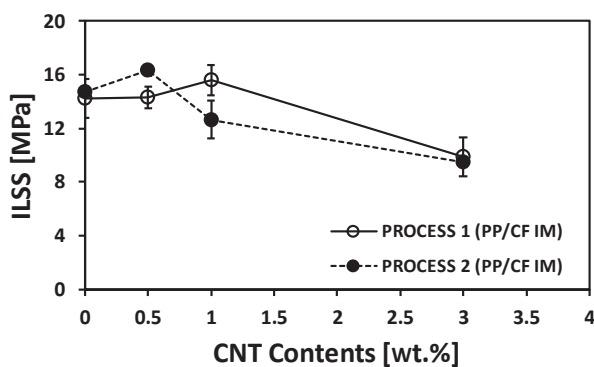


図 16. CNTの含有率及び分散状態とILSSの関係

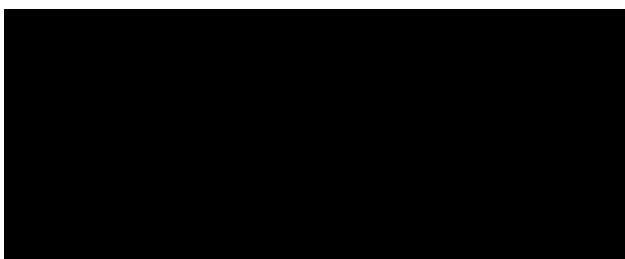


図 17. ショートビーム試験後の剥離面(基材と射出樹脂)

5. おわりに

本稿で紹介したように、プラスチック成形に関する内容を中心に研究を行っている。プラスチック成形は、プラスチック単体から、ポリマーブレンド、複合材料までそれらの材料に様々な付加価値をつけるべく、最大の特性を発揮させるための材料をデザインする過程である。従来技術の高度化も含め、現在盛んに研究されているナノ技術に着目しながら、新たな成形方法の開発・新規材料の創成に取り組む所存である。

謝辞

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship and/or publication of this article. This work was financially supported by a (advanced technological) research project from the “Research and Development Center for Advanced Composite Materials” of Doshisha University, Mitsubishi Chemical Corporation, and the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) of Japan-Supported Program for the Strategic Research Foundation at Private Universities (No. S1311036).

参考文献

- [1] K. Müller et al., Nanomaterials (Basel), Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields, 7(4), (2017), 74.
- [2] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama, Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier Science, Oxford, UK, (2007).
- [3] F.N. Cogswell, converging flow of polymer melts in extrusion dies, Polym. Eng. Sci., 12, (1972), 64-73.
- [4] 「多軸混練機を用いたナノコンポジットの製造方法並びにこれらに用いるディスク型セグメント」, 特許第 6532628 号, 田中達也, 松本紘宜
- [5] T. Joppich, A. Menrath, F. Henning, Advanced Molds and Methods for the Fundamental Analysis of Process Induced Interface Bonding Properties of Hybrid, Thermoplastic Composites, Procedia CIRP 2017, 66, (2017), 137-142.
- [6] M. Fiorotto, G. Lucchetta, Experimental investigation of a new hybrid molding process to manufacture high-performance composites, International Journal of Material Forming, 6(1), (2013), 179-185.
- [7] E.J. Garcia, B.L. Wardle, A.J. Hart, et al., Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown in Situ. Composites Science and Technology, 68(9), (2008), 2034-2041.
- [8] S.S. Wicks, R.G. De Villoria and B.L. Wardle, Interlaminar and interlaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. Composites Science and Technology, 70(1), (2010), 20-28.
- [9] V.P. Veedu, A. Cao, X. Li, et al., Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests. Nature Materials, 5, (2006), 457-462.