令和2年度卒業論文

## 炭素繊維を含む PDMS の伸長および せん断粘度における繊維長分布の影響

物理工学科 増渕研究室

学生番号 081720528 氏名 安井翔一

要旨

本研究は繊維強化プラスチック (FRP) の繊維長分布が伸長およびせん断粘度に与える 影響を調べることを目的とした。先行研究において、繊維濃度と繊維長分布が粘度に強 く影響しており、繊維の重なり濃度を用いることで繊維濃度・繊維長の影響を統一的に 理解できることが報告されている。多くの研究では繊維の長さを一定と仮定するか、単 一の長さの繊維を用いて議論している。しかし、実際の成形加工を経た FRP では繊維 長に分布があり、繊維長分布の影響を考慮することが重要である。

本研究では常温でメルト状態であるポリジメチルシロキサン (PDMS) を樹脂とし、炭 素繊維を分散した試料を調製した。混練機を用いることで試料に強いせん断力が作用し 繊維長に分布が発生するため、混練時間を変化することで繊維長分布が異なる試料を作 製した。

繊維長分布より計算した重なり濃度は、混練時間1分から10分にかけて緩やかに増加したあと、10分から30分にかけて急激に増加していた。このことから、混練時間が10分以内の試料は繊維が重なるような濃厚系であるが、混練時間の増加とともに繊維が短くなって繊維が比較的自由に運動できる準希薄系になったと考えられる。混練時間が1分から10分の試料はどちらの粘度も単調に低下し、10分から30分の試料の粘度はほぼ一定の値を示した。すなわち繊維が重なるような領域では繊維間の接触や相互作用で繊維の運動が制限され粘度が高くなるが、繊維が短くなったことで繊維が運動できるようになり、粘度はほぼ一定値をとったと理解できる。また、繊維長が1/10倍ほど減少した混練時間30分から60分にかけて、伸長粘度とせん断粘度で異なる粘度変化傾向を示した。つまり、せん断変形より伸長変形の方が繊維の配向による応力を感じやすいためだと考えられる。

# 目次

要旨		1
第1章	序論	4
1.1	繊維強化プラスチック	4
1.2	伸長とせん断変形....................................	4
1.3	動的粘弾性測定	5
1.4	FRP メルトのせん断レオロジーに関する先行研究	6
1.5	FRP メルトの伸長レオロジーに関する先行研究..................	6
1.6	本研究について....................................	7
第2章	実験	8
2.1	試料の作成	8
2.2	繊維長測定	10
2.3	動的粘弾性測定	11
2.4	せん断粘度測定	11
2.5	伸長粘度測定	11
第3章	結果・考察	13
3.1	繊維長測定結果	13
	3.1.1 数平均繊維長	13
	<b>3.1.2</b> Weibull 分布を用いた繊維長分布の解析	15
	3.1.3 重なり濃度	18
3.2	動的粘弾性測定	19
3.3	せん断粘度測定	21
3.4	伸長粘度測定	23
3.5	考察	25
第4章	結論	27
付録 A	体積分率が異なる試料のひずみ速度による伸長粘度の変化	28
A.1	試料作製	28
A.2	伸長粘度測定	28
A.3	伸長粘度測定	28
A.4	定常粘度のひずみ速度依存性....................................	29

A.5	まとめ	29
付録 B	混練機で作製した試料の伸長粘度	32
B.1	試料作製および測定手法	32
B.2	伸長粘度成長曲線および混練時間依存性..................	32
B.3	まとめ	34
謝辞		35
参考文献		36

## 第1章

# 序論

## 1.1 繊維強化プラスチック

繊維強化プラスチック(FRP)は樹脂と繊維の複合材料で軽量かつ高弾性率という特徴がある[1]。その中でも炭素繊維強化プラスチックは航空機材料に使用されており、近年は自動車材料として開発が盛ん に行われている[2]。実際のFRPは複雑な形に成形する必要があるため、繊維の添加による流動性の制御 は重要な課題の1つである。このような流動性を評価する際にレオロジーは非常に有用である[3]。成形 加工の制御は市販のシミュレーションなどで利用されているが[4]、そこでは流動性を示す物理量として 粘度が用いられる。

## 1.2 伸長とせん断変形

材料は成形時において複雑な流れに晒されるが、多くの流動変形は伸長流とせん断流の2種類の変形で 特徴付けられる。伸長とせん断変形の概略図を以下の図 1.1 に示す。伸長およびせん断変形によるひずみ はそれぞれ  $\varepsilon, \gamma$  で表され、(1.1) 式と(1.2) 式で定義される。伸長変形において  $l_0, l$  は初期および伸長後 の伸長方向の長さを示しており、 $D_0, D$  は初期および伸長後の直径を示している。また、せん断変形にお いて x はせん断方向の変位、h は高さを示している(図 1.1 参照)。



図 1.1: 伸長変形とせん断変形

$$\varepsilon = \ln\left(l/l_0\right) \tag{1.1}$$

$$\gamma = x/h \tag{1.2}$$

特に (1.1) 式は変形途中の断面積変化を反映しており、Hencky ひずみと呼ばれる。非圧縮性(つまり体積 が変化しない)であると仮定すれば、伸長するほど直径が小さくなるため、Hencky ひずみは直径変化か ら算出することが可能である。体積変化しない場合は

$$l_0 D_0^2 = l D^2 \tag{1.3}$$

$$l/l_0 = (D_0/D)^2 \tag{1.4}$$

が成立するため、直径変化による Hencky ひずみは (1.1) 式と (1.4) 式を用いて以下の式で与えられる。本 研究では、変形仮定の直径変化をその場で測定できる装置を使用し、以下の式から Hencky ひずみを測定 している。

$$\varepsilon = -2\ln\left(D/D_0\right) \tag{1.5}$$

#### 1.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、試料に対して周期的にひずみを与え、実際に得えられる応力応答から粘弾性挙動を 評価する手法である (図 1.2 参照)。正弦波のひずみ  $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ を試料に与えたときの応力応答は、 弾性体であれば同位相となり、粘性液体では  $\pi/2$  ずれた位相となる。ここで  $\gamma_0$  は振幅で  $\omega$  は角周波数を 示す。粘弾性体では弾性と粘性を持ち合わせるため、位相のずれ  $\delta$  が 0 から  $\pi/2$  になる。よって、得ら れた応力  $\sigma(t)$  から、ひずみと同位相の成分および  $\pi/2$  ずれた成分の 2 種類に分けることで、以下のよう に弾性挙動と粘性挙動を表現できる。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$$
  

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$$
  

$$= \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t)$$
(1.6)

なお、 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  は弾性成分と粘性成分の振幅である。また、弾性成分の弾性率を示す  $G'(\omega)$  は貯蔵弾性 率と呼ばれ、粘性成分を示す弾性率  $G''(\omega)$  は損失弾性率と呼ばれ、以下の式で与えられる。

$$G'(\omega) = \sigma_1 / \gamma_o \tag{1.7}$$

$$G''(\omega) = \sigma_2 / \gamma_o \tag{1.8}$$



図 1.2: 動的粘弾性測定の概略図

線形領域の動的粘弾性 (LVE) から、十分に低いひずみ速度における粘度の時間変化、すなわち粘度成 長曲線  $\eta_0(t)$  を計算できる。 $\eta_0(t)$  の導出には緩和弾性率 G(t) を算出する必要があり、以下の式を用いて  $G'(\omega)$  および  $G''(\omega)$  をフーリエ変換することで G(t) が得られる。

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega$$
(1.9)

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega$$
(1.10)

本研究では (1.9) 式および (1.10) 式の 2 つの平均から G(t) を求めた。一定ひずみ速度  $\dot{\gamma}$  における応力  $\sigma(t)$  は ボルツマンの重畳原理より以下の式でかける。

$$\sigma(t) = \int_0^t G(s)\dot{\gamma}ds \tag{1.11}$$

粘度は応力をひずみ速度 γ で割ったもので、これより粘度成長曲線 η<sub>o</sub>(t) は以下の式で与えられる。

$$\eta_o(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}} = \int_0^t G(s)ds \tag{1.12}$$

## 1.4 FRP メルトのせん断レオロジーに関する先行研究

繊維を樹脂に分散すると粘度は高くなる。せん断粘度は繊維濃度やアスペクト比 (繊維長と繊維径の比) および配向 (繊維の向き) 分布に影響される [5]。粘度に対する繊維の影響は、土井らの理論 [6] に基づい て、繊維の重なりから希薄・準希薄・濃厚の 3 領域で議論されることが多い。繊維の数密度を n、体積分 率  $\phi$ 、繊維の長さを L、繊維の直径 d とする。希薄領域は、繊維が重ならず繊維が自由に回転できる領 域であり、 $n < 1/L^3$ を満たす。準希薄領域は繊維が接触するような領域で  $1/L^3 < n < 1/d^2L$ を満たす。 濃厚領域では繊維同士の相互作用が強く、繊維が並びやすくなる。この領域は  $n > 1/d^2L$ を満たす。こ の考えに基づき、各濃度で粘度の濃度依存性が変化することが報告されている。Millikan らは希薄領域か ら準希薄領域にかけて粘度の濃度依存性が変化することを示した [7]。また、Mongruel らは粘度のひずみ 速度依存性を調べ、希薄領域と準希薄領域で異なる挙動になることを示した [8]。従来の研究では、重な り濃度と粘度の関係を理解するため、均一な繊維長の試料を用いるか、もしくは単一と仮定して議論が行 われており、分布の影響はそれほど考慮されていない。

## 1.5 FRP メルトの伸長レオロジーに関する先行研究

押出成形などの成形時ではせん断流が支配的なためせん断粘度が重要だが [9]、金型成形やブロー成形 では伸長粘度が重要になる [9, 10]。FRP の伸長変形における流動性は Chan ら [11] の研究が先駆けとさ れている。彼らは HDPE および PS とガラス繊維を複合した試料の伸長粘度を測定し、繊維間のせん断 運動が生じることで伸長粘度が樹脂単体の粘度よりも高くなること、さらに伸長速度とともに伸長粘度 が低下することを示した。同様の傾向は Laun[12]、小林 [13]、Ooi [14]、Thomasset [15] らなどが報告 している。またせん断粘度と同様に、繊維量と繊維長が増加することで粘度が上昇すると言われている。 Chan らの研究では、繊維量を増やした時の伸長粘度の増加量は、せん断粘度のそれよりも多いと報告し ている [11]。Thomasset らによると、繊維分率が同じで繊維長を変化させた場合、伸長流動の方がせん断 流動よりも粘度の変化が顕著だったと報告している [15]。理論面からも Batchlor [16] や Petrier [17] など が、アスペクト比 (繊維径と繊維長の比) と体積分率 (繊維量) が上がると粘度が上昇すると報告している。 Mewis [18] が長いアスペクト比の繊維を用いて樹脂の粘度より伸長粘度が 100 倍以上も高いことを示した。また、Weinberger ら [19] が繊維をニュートン流体に分散した系に対して、伸長粘度がせん断粘度よりも 20 倍以上高いことを示した。このように、繊維長が粘度に影響することは報告されているが、試料 作製前の繊維長や数平均繊維長での議論しかされていない。

#### 1.6 本研究について

繊維長が粘度に影響を与えることは先行研究から自明であるが、繊維長を単一と仮定した報告が多く、 繊維長分布の影響はほとんど議論されていない。また、繊維長分布を測定していても体積分率が異なって いて繊維長分布の影響を議論できていない。そこで本研究では、体積分率一定の条件で繊維長分布が異な る試料を作製し、繊維長分布が伸長粘度とせん断粘度に与える影響を調べる。

## 第2章

# 実験

## 2.1 試料の作成

樹脂には常温でメルトな PDMS (ポリジメチルシロキサン, Polydimethylsiloxane) を主成分とする Thinking Putty (Crazy Aarons 社) を用いた。PDMS の構造を図 2.1 に示す。炭素繊維にはテナックス チョップドファイバー HT C493 / STS40 24k (帝人株式会社) を用いており、長さ 6 mm かつ直径 7 µm の フィラメントが 2400 本凝集している。体積分率は樹脂の密度 0.97 g/cm<sup>3</sup> および繊維の密度 1.7 g/cm<sup>3</sup> か ら計算した。



図 2.1: PDMS の構造

樹脂と炭素繊維は Xplore シリーズ MC 15 の小型混練機 (DSM 社) を用いて混練した。装置の外観を 図 2.2(a) に示す。本装置は二軸同方向スクリュー型で、スクリュー長は 135 mm である。本実験では 1 分 あたりのモーターの回転数を 100 rpm とし、室温で 1, 3, 5,10, 20, 30 および 60 分間混練を行った。炭素 繊維の分率 φ はいずれも 5 vol% である。

混練中の炭素繊維の詰まりを防ぐため、図 2.2(b) に示すように予め循環部分を洗浄剤 (アサクリン) で 詰まらせることで炭素繊維が循環しないようにした。炭素繊維を樹脂に混ぜてスクリューに巻き付けた状 態で混練機へ供給し (図 2.2(c))、混練終了後スクリューについたサンプルを回収した。



(a) 小型混練機の外観



(c) 樹脂をスクリューに巻き付ける様子



(b) 洗浄剤で詰まらせる事で試料が循環部に侵入しな いようにする



(d) 完成した試料

図 2.2: 試料作製に用いた混練機の概略図

#### 2.2 繊維長測定

繊維長の評価は燃焼法 [20] や X 線を用いた 3D スキャン法 [21]、硫酸分解法 [22] などが用いられる [23] が、これらの手法は試料の前処理や特殊な装置が必要である。本実験では溶媒キャスト法を用いた。 繊維長を測定する際にはなるべく繊維が重ならない状態にする必要がある。そこで PDMS が可溶なト ルエンに各試料を溶かし繊維が接触しないような濃度まで希釈後、溶媒を蒸発させることで成膜した。 PDMS がわずかに残るが無色透明であり繊維長測定には影響を与えない。



図 2.3: 繊維長測定試料の調製法

具体的にはトルエン 6 mL に対し試料およそ 0.1g を溶かし、溶液をピペットでガラスプレートの上に 一滴載せてキャストさせる。得られたキャストフィルムを光学顕微鏡 (DN3R-500) で写真撮影し、手動で 繊維長を測定する。各試料およそ 500 から 1000 本の繊維長を測定した。試料の調製手順および得られた 画像の例を図 2.3 および図 2.4 に示す。繊維長分布は、階級の幅 0.01 mm で 200 分割したヒストグラム から、解析した繊維の総数で割ることで確率分布関数を算出し、これを階級の幅で割ることで確率密度関 数 *f*(*l*) へと変換して得られた。



図 2.4:1 分混練した試料の顕微鏡写真の例

### 2.3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、回転型レオメーター MCR301 (Anton Paar 社)を用いて測定し。直径 25 mm パラレ ルプレートを使用した。測定はひずみ 5% でギャップ幅 1 mm かつ室温で、角周波数  $\omega = 0.01 - 100 \, \text{s}^{-1}$ の条件で行った。

## 2.4 せん断粘度測定

せん断粘度は回転型レオメーター MCR301 (Anton Paar 社) を用いて測定し。直径 25 mm パラレルプ レートを使用した。測定はギャップ幅 1 mm かつ室温で、一定ひずみ速度 0.03 s<sup>-1</sup> の条件で行った。

## 2.5 伸長粘度測定

伸長レオメータ Vader1000 (Versatile Accurate Deformation Extensional Rheometer, Rheo Filament 社)を 使用して伸長粘度を測定した。直径 6 mm のステンレス製の治具を使用し、直径 6 mm および長さ 2 mm の試料で測定を行った。なお試料を安定して治具と接着させるためにシリコーンゴム接着用両面テープ (日東電工社, No.5302A)を使用した。このテープの厚さはは 0.085 mm であり、片面を治具 (ステンレス 製)に接着させ他面を試料 (PDMS) に接着させた。また Vader1000 は測定中の試料の半径変化を測定する ので試料表面が滑らかである方が望ましく、PDMS に対する粘着力が弱いテフロンテープを用いて試料表 面を滑らかにした (図 2.5 参照)。



図 2.5: 伸長粘度測定の概略図

実際に測定をする前にプリストレッチをした。これは Vader1000 が最小径の直径変化でひずみを測定 するため最小径を確定することと、治具と試料を剥がれにくくすることの 2 つの狙いがある。試料をセッ トしてから十分に応力が緩和したのちに一定速度 (0.01 mm/s) で最小径が 3 mm になるまでプリストレッ チを行った。プリストレッチ終了後、十分に応力緩和を行い一定ひずみ速度 0.03 s<sup>-1</sup> で伸長粘度測定を 行った。なお測定された応力がブレてしまうため、対数スケール等間隔に 8 分割してデータのスムージン グを行った。スムージングの前後の結果を図 2.6 に示す。



図 2.6: 生データ (赤丸) と間引きした粘度 (黒線) の比較

## 第3章

## 結果・考察

### 3.1 繊維長測定結果

混練機で作製した繊維含有率 5 vol% 試料の繊維長分布および各試料の顕微鏡写真を図 3.1 に示す。い ずれの試料も単峰性の分布となり、混練時間とともに分布の形状が変化した。1 分から 3 分にかけて長い 繊維から折れていき、1.0 mm をこえる繊維が減少している。その後、3 分から 10 分にかけて左右対称な 分布へ変化しながら、全体的に繊維が短くなった。最終的に 60 分において繊維の長さが大幅に減少する が、右に尾を引くような分布へと変化しており、顕微鏡写真においても、多数の短繊維中に 0.2 mm 程度 の比較的長い繊維が残存していることを確認した。

#### 3.1.1 数平均繊維長

繊維長分布から (3.1) 式を用いて平均繊維長 *L<sub>n</sub>* を算出した。ここで *L<sub>i</sub>* と *N<sub>i</sub>* は、ある階級での繊維長と 繊維数を表している。平均繊維長 *L<sub>n</sub>* は単純な数平均の繊維長として広く使用されている [15, 24, 25, 26]。 測定結果を表 3.1 に示す。

$$L_n = \frac{\sum L_i N_i}{\sum N_i} \tag{3.1}$$

	$L_n(mm)$	$\sum N_i$ (本)
1 分混練	0.53	1028
3 分混練	0.36	1097
5 分混練	0.35	983
10 分混練	0.31	1297
20 分混練	0.22	1144
30 分混練	0.18	474
60 分混練	0.07	551

表 3.1: 混練時間の異なる試料の平均繊維長



図 3.1: 各試料の繊維長測定結果と顕微鏡写真の例。 (a) 1 分混練した試料 (b) 3 分混練した試料 (c) 5 分混 練した試料 (d) 10 分混練した試料 (e) 20 分混練した試料 (f) 60 分混練した試料の結果。

#### 3.1.2 Weibull 分布を用いた繊維長分布の解析

FRP に含まれる繊維は成形加工プロセスで破壊が生じ、繊維長分布が変化する。このような破壊で生じる繊維長分布は一般に Weibull 分布 [27] で表現される。Weibull 分布は、n 個繋がったリンクが破壊する確率を1個のリンクが破壊される確率を用いて表している。これは複数個繋がったリンクが最も脆弱な部分から破壊されるという最弱リンクモデルに基づく。Weibull 分布は確率密度分布 f(l) がl > 0 において尺度パラメータk とスケールパラメータ $\lambda$ を用いて、以下の式のように記述される。

$$f(l;\lambda,k) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{l}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left\{-\left(\frac{l}{\lambda}\right)^k\right\}$$
(3.2)

正規分布は分布が左右対称であるが、Weibull 分布は右側に長い尾を引いたような分布形状となる。 Weibull 分布のフィッティングの妥当性は Weibull プロット [27] を用いて評価できる。累積確率分布 *F*(*l*) は以下の式で与えられる。

$$F(l;\lambda,k) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{l}{\lambda}\right)^k\right\}$$
(3.3)

この式を変形することで、以下の式が得られる。

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(l)}\right)\right] = k\ln l - k\ln\lambda$$
(3.4)

よって  $Y = \ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-F(l)} \right) \right]$ を縦軸に、 $X = \ln l$ を横軸にプロットして直線になれば Weibull 分布を適用 できる。このように書かれたグラフを Weibull プロットと呼び、Weibull プロットが直線となる場合に Weibull 分布を適用可能と判断される。各試料の Weibull プロットの結果を図 3.2 に示す。図 3.2 より どの試料も直線でないため、本研究で用いた試料の繊維長分布は Weibull 分布で記述できない可能性が ある。



図 3.2: 異なる混練時間の試料の Weibull プロット

図 3.3 にフィッティングパラメータの値とエラーバーとして標準偏差を、図 3.4 に Weibull 分布を用いた繊維長分布の解析結果を示す。図 3.4 より、Weibull 分布で形状およびピーク位置を表現できていることがわかる。そこでパラメータの混練時間依存性をみると、図 3.3 より分布の形状を表す k は混練時間とともに若干低下する傾向が見られたが、 $\lambda$  に比べて大きな変化は見られなかった。なお、どの試料の繊維長分布におけるフィッティングパラメータ k の標準偏差は 0.1 以下であった。分布の広がりを示す  $\lambda$  は混練時間とともに減少する傾向が見られる。特に混練時間 30 分から 60 分にかけて大幅に減少し、全体的に繊維が短くなっている影響だと考えられる。なお、どの試料の繊維長分布におけるフィッティングパラメータ  $\lambda$  の標準偏差も  $4 \times 10^{-3}$  以下であった。よって分布の形状はほとんど変化せず、繊維長の平均の方が変化が大きいことが分かる。



図 3.3: 混練時間の異なる試料の Weibull 分布のパラメータ

図 3.2 より、本研究で得られた繊維長分布は必ずしも Weibull 分布で表現できとは言えない。しかし 図 3.4 より、どの試料も Weibull 分布のピーク位置がヒストグラムのピークの位置を捉えているのが分 かる。



図 3.4: 各試料の Weibull 分布を用いた繊維長分布解析。赤いヒストグラムは繊維長分布で黒線はフィッ ティングした Weibull 分布。 (a) 1 分混練した試料 (b) 3 分混練した試料 (c) 5 分混練した試料 (d) 10 分混 練した試料 (e) 20 分混練した試料 (f) 60 分混練した試料の結果。

#### 3.1.3 重なり濃度

Weibull 分布による繊維長分布の解析より、各試料の繊維長分布は分布の形状よりも何かしろの繊維長 平均が変化していると考えられる。そこで、繊維長分布から計算される平均値を用いて繊維の重なり濃度  $\phi^*$  および  $\phi^{**}$  を算出し、繊維の重なり具合を評価した。 $V_{\rm f}$  は繊維自身の体積、 $V_{\rm s}$  は繊維が重心を中心と して自由に回転できる球体の体積、 $V_{\rm o}$  は繊維が重心を中心として一方向のみに回転できる円柱体積を示 している。繊維の長さと直径を *L*,*d* とすれば、重なり濃度  $\phi^*$  および  $\phi^{**}$  は以下の式で表される。

$$\phi^* = \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm s}} = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \langle L \rangle}{\frac{4}{3}\pi \langle \left(\frac{L}{2}\right)^3 \rangle} = \frac{3d^2 \langle L \rangle}{\langle L^3 \rangle}$$
(3.5)

$$\phi^{**} = \frac{V_{\rm f}}{V_{\rm o}} = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \langle L \rangle}{\pi \langle \left(\frac{L}{2}\right)^2 \rangle d} = \frac{d \langle L \rangle}{\langle L^2 \rangle}$$
(3.6)

ここで式中の 〈L<sup>n</sup>〉 は繊維長分布を考慮した、繊維長を n 乗した期待値であり、以下の式で表される。

$$\langle L^n \rangle = \int L^n f(L) dL \tag{3.7}$$

f(l)は確率密度を表している。重なり濃度  $\phi^*$ の混練時間依存性を図 3.5 に示す。重なり濃度  $\phi^*$ は繊維 がちょうど重なり始める臨界濃度であり、希薄領域と準希薄領域の境界である。繊維濃度  $\phi$  が  $\phi^*$  より低 ければ繊維は重なりにくく、繊維濃度  $\phi$  が  $\phi^*$  より十分に高ければ繊維同士が重なる確率が高く、繊維間 の接触や相互作用が生じることを示す。また、重なり濃度  $\phi^{**}$ は準希薄領域から濃厚領域の境界である。 繊維濃度  $\phi$  が  $\phi^{**}$  より十分に高ければ、繊維同士の相互作用が強くなり繊維は特定の方向へ配向しやすく なる。

φ\* および φ\*\* の混練時間依存性を図 3.5 および図 3.6 に示す。どちらの重なり濃度も混練時間 10 分間 まで徐々に増加しており、繊維同士の重なりが徐々に少なくなっている。混練時間 10 分以降では急激に 増加しており、これは繊維の破壊が進行して短繊維が増加し、結果として繊維同士が重なりにくくなって いることが分かった。本実験で用いた試料の体積分率が 5 vol% なので、 φ\* より φ\*\* の変化が物性に強く 影響していると考えられる。



図 3.5: 重なり濃度  $\phi^*$  の混練時間依存性



図 3.6: 重なり濃度  $\phi^{**}$  の混練時間依存性

### 3.2 動的粘弾性測定

動的粘弾性の測定結果を図 3.7 および図 3.8 に示す。図中のωは周波数、G'およびG"は貯蔵弾性率 と損失弾性率を示している。全体的にG'とG"は混練時間が短いほど高い値を示している。Eberle らの 報告によると、一般に濃度とアスペクト比を大きくすると弾性率が高くなる [9]。本研究では繊維の濃度 と直径が一定であるため、繊維の平均長が長いことで弾性率が高くなったと考えられる。

混練時間が 10 分以上の試料は樹脂単体と同じような G' および G'' の形状だった。しかし、1 分間および 3 分間混練した試料は G' および G'' の形状が他の試料と異なり、低周波領域で G' と G'' の傾きが緩 やかになっている 。

低周波領域における G' の緩やかな減少は弱い強度の長い緩和時間モードが存在することを示す。繊維 長分布の変化 (図 3.1) から考えると、1 分、3 分および 5 分間混練した試料では、平均長に比べて特異的に 長い繊維が残存しており、長い繊維に由来する長い緩和時間のモードが生じていると考えられる。Greene らの先行研究 [28] らは、作製前の繊維長 6 mm の長ガラス繊維と 3 mm の短ガラス繊維をポリプロピレン に分散させた 2 種類の試料を用いて、G' および G'' を調べたところ本研究と類似した結果が得られてい る。短繊維試料では G' および G'' が樹脂単体と同じような形状を示した。しかし長繊維試料では、高周 波側では樹脂単体と同じような G' および G'' に、低周波側では樹脂単体よりも高く緩やかな傾きをもっ た G' および G'' の形状になっている。短繊維試料では単峰分布なのに対し、長繊維試料ではほぼ繊維長 が同じで多峰分布になっており、長い繊維成分が残存していた。

10 分間以上混練した試料で G' および G" がほぼ重なっており、混練時間依存性はほとんど見られな かった。しかし、これらの試料は図 3.1 に示すように、繊維長分布が明らかに異なっており、特に、30 分 間と 60 分間では全く異なる繊維長分布の形状をしている。すなわち混練時間 10 分付近を境に、繊維長 分布が変化しても粘弾性が変化していないことが分かった。



図 3.7: 貯蔵弾性率 G'の混練時間依存性



図 3.8: 損失弾性率 G"の混練時間依存性

## 3.3 せん断粘度測定

ひずみ速度 0.03 s<sup>-1</sup> で測定したせん断変形過程の粘度成長曲線  $\eta^+(t)$  を図 3.10 に示す。いずれの試料 も、時間とともにせん断粘度が増大し、ほぼ一定値に漸近した。また、各試料とも同条件で複数回測定 し、再現性が良いことを確認した。線形粘弾性測定より得られた線形粘弾性 (LVE) と実際に測定された粘 度を比較すると、5 分以上混練した試料は LVE から得られた粘度とせん断粘度が一致した。一方、1 分お よび 3 分間混練した試料では測定値の粘度より LVE が高い値を示した (図 3.10(a)・図 3.10(b) 参照)。1 分および 3 分間混練した試料は G' および G'' が他の試料と異なり、傾きが緩やかになっており (図 3.7・ 図 3.8 参照)、終端緩和までのデータが測定できてないことで動的粘弾性測定から正しく LVE に変換され なかった可能性がある。

いずれの試料においても、粘度成長曲線は 10s 以降でほぼ一定になっており、本論文では 100s におけ るせん断粘度の値を定常粘度 η とした。図 3.9 に定常粘度の混練時間依存性を示した。エラーバーは標準 偏差を示している。混練時間 1 分から 10 分においてせん断粘度 η が単調に低下し、10 分ごろから一定値 になっている。この傾向は前節の動的粘弾性測定の結果と一致しており、繊維長分布との関係は後節で議 論する。





図 3.10: 各試料のせん断粘度測定結果。図中の数字は測定番号、LVE は動的粘弾性測定から得られた LVE を示している。 (a) 1 分混練した試料 (b) 3 分混練した試料 (c) 5 分混練した試料 (d) 10 分混練した試料 (e) 20 分混練した試料 (f) 60 分混練した試料の結果。

## 3.4 伸長粘度測定

ひずみ速度 0.03 s<sup>-1</sup> における伸長粘度成長曲線を図 3.12 に示す。動的粘弾性測定から得られた粘度成 長関数を 3 倍した測定値 (3η) も併せて示す。なお、Vader1000 はフィードバックの時定数が 0.3 s ほどの ため、これ以上短い時間領域ではひずみ速度が一定にならず、せん断に比べて滑らかでない粘度成長に なる。

ほとんどの試料で  $\eta_E^+(t)$  は  $3\eta$  より高い粘度を示した。動的粘弾性測定では微小な変形をかけたのに対し、伸長粘度測定では大きな変形が与えられており、繊維が伸長方向に配向したことで、動的粘弾性で予想される粘度よりも高い値になったと考えられる。

定常粘度  $\eta_E$  は、測定時間に対して一定になったと考えられる領域の粘度  $\eta_E^+(t)$  を平均して算出した。 混練時間が短いほどプリストレッチ時に試料の形状が安定せず、定常粘度の値にばらつきを持つが、混練 時間を長くするにつれて定常粘度が比較的安定に測定できた。特に、10 分間以上混練した試料は、定常 粘度の再現性が得られた。図 3.11 に定常粘度のひずみ速度依存性を示す。ここで、エラーバーは標準偏 差を示している。混練時間の増大とともに定常粘度が低下する傾向が見られた。特に、混練時間 30 分か ら 60 分の試料は、せん断粘度がほぼ一定だったのにも関わらず、伸長粘度が大きく低下しているのが分 かる。図 3.1 より、混練時間 30 分から 60 分にかけて、繊維長が劇的に減少していることから、伸長粘度 はせん断粘度に比べて繊維長の変化に敏感であることが示唆された。



図 3.11: 混練時間による伸長における定常粘度の低下



図 3.12: 各試料の伸長粘度測定結果。図中の数字は測定番号、LVE は動的粘弾性測定から得られた LVE を 3 倍したものを示している。 (a) 1 分混練した試料 (b) 3 分混練した試料 (c) 5 分混練した試料 (d) 10 分 混練した試料 (e) 20 分混練した試料 (f) 60 分混練した試料の結果。

#### 3.5 考察

実験結果より繊維長分布がせん断定常粘度および伸長定常粘度に大きく影響することが明らかになった。繊維長分布から計算された Weibull パラメータと重なり濃度 *ϕ*\*\* を用いて、粘度変化の考察を行う。



図 3.13: 粘度の Weibull パラメータ依存性。(a) スケールパラメータ  $\lambda$  に対する粘度の変化 (b) 形状パラ メータ k に対する粘度の変化。

伸長定常粘度 η<sub>E</sub> とせん断定常粘度を 3 倍した 3η の Weibull パラメータ依存性を図 3.13 に示す。まず 図 3.13(a) より Weibull パラメータとの相関を考えると、粘度はスケールパラメータ λ とある程度相関が あり、平均繊維長が粘度に影響していることがわかる。ただし Weibull 分布の物理的な描像は不明である ため、以降は重なり濃度で議論する。



図 3.14: 粘度の重なり濃度依存性。(a)  $\phi^*$  に対する粘度の変化 (b)  $\phi^{**}$  に対する粘度の変化。

伸長定常粘度  $\eta_{\rm E}$  とせん断定常粘度を 3 倍した 3 $\eta$  の重なり濃度依存性を図 3.14 に示す。 $\phi^*$  と粘度の相関と  $\phi^{**}$  と粘度の相関はほぼ同様だった。 $\phi^*$  は本研究の体積分率の 5 vol% より有意に低いため、以降で は  $\phi^{**}$  を用いて考察する。伸長粘度とせん断粘度は混練時間 1 から 10 分までに急激に低下し、10 分から 30 分にかけてほぼ一定値をとった。また図 3.5 より、重なり濃度  $\phi^{**}$  は混練時間 1 分から 10 分にかけて 緩やかに上昇し混練時間 10 分付近から急激に上昇している。つまり、混練時間 1 分から 10 分の領域で は繊維同士の相互作用が徐々に弱くなっていき粘度が単調に低下していると考えられる。また、混練時間

10 分から 30 分にかけて繊維の相互作用が十分弱くなったことで、粘度がほぼ一定になった可能性があ る。重なり濃度  $\phi^{**}$  は均一に分散して配向がランダムだという仮定のもとで得られるが、実在系では繊維 配向したり均一に分散していないと考えられる。また、重なり濃度の占有体積を球体とするか立方体とす るかで、重なり濃度が定数倍変化する。これらの理由から、混練時間 10 分から 30 分の試料は  $\phi^{**}$  が本実 験の体積分率 5 vol% より低いが、準希薄になっている可能性が考えられる。

せん断粘度および伸長粘度のどちらも混練時間の増加とともに低下する傾向は混練時間 30 分まで一致 している。せん断定常粘度は混練時間 60 分においてもほとんど変化しないが、60 分間混練した試料の伸 長定常粘度は 30 分間混練した試料に比べて有意に低い値を示した。表 3.1 より、60 分間混練した試料の 平均繊維長が他の試料に比べて 1/10 倍ほど小さい。これらの結果より、伸長粘度はせん断粘度より繊維 長に敏感であり、繊維長の小さな変化でも影響を受けることを示唆している。Thomasset ら [15] も、ポリ プロピレンにガラス繊維を分散させた系で、伸長粘度の繊維長に対する変化がせん断粘度のそれより顕著 なことを報告している。これは、せん断変形よりも伸長変形の方が繊維の配向による応力を感じやすいた めだと考えられる。



図 3.15: せん断流動および伸長流動のイメージ

図 3.15 にせん断流動と伸長流動のイメージを示す。なお、説明のために図 3.15(a) のように 3 次元座標 を定義する。せん断変形では、繊維が図 3.15(b) 中の橙色で示した y 平面に配向しやすくなる。せん断応 力はテンソルで表すなら  $\sigma_{xy}$  であり、y 面を貫通する力の x 成分である。そのため、せん断面に繊維が配 向した場合のせん断応力は低くなる。対して伸長変形では、図 3.15(c) のように繊維が伸長軸方向 x 軸方 向に配向しやすくなる。伸長応力はおよそ  $\sigma_{xx}$  というテンソルで表され、繊維が配向している方向の応 力である。そのため、伸長方向に配向した場合の伸長応力は高くなる。繊維長が長いほど繊維由来の応力 が高くなるため、伸長粘度の方がせん断粘度よりも繊維長の変化に敏感であったと考えられる。

## 第4章

# 結論

本研究では、PDMS に炭素繊維を分散させた試料を作製し、繊維長分布を測定することで、繊維長分布 の変化が伸長粘度およびせん断粘度に与える影響を調べた。繊維長分布が異なる試料を作製するために、 1 分から 60 分間混練した試料を用意した。繊維長分布より計算した重なり濃度は、混練時間 1 分から 10 分にかけて緩やかに増加したあと、10 分から急激に増加していた。このことから、混練時間が 10 分以内 の試料は繊維が重なるような濃厚系であるが、混練時間の増加とともに繊維が短くなって準希薄系になっ たと考えられる。混練時間が 1 分から 10 分の試料はどちらの粘度も単調に低下し、10 分から 30 分の試 料の粘度はほぼ一定の値を示した。すなわち繊維が重なるような領域では繊維間の接触や相互作用で繊維 の運動が制限され粘度が高くなるが、繊維が短くなったことで繊維が比較的自由に運動できるようにな り、粘度はほぼ一定値をとったと理解できる。また、繊維長が 1/10 倍ほど減少した混練時間 30 分から 60 分にかけて、せん断粘度はほぼ一定であるが、伸長粘度は低下した。つまり、せん断変形より伸長変 形の方が繊維長の変化に敏感であることが分かった。これはせん断変形より伸長変形の方が繊維の配向に よる応力を感じやすいためだと考えられる。

本研究で調製した試料は分布の分散度など分布の形状に著しい変化がなく、主に平均繊維長が粘度変化 に影響を与えた。しかし、例えば短繊維と長繊維からなる二峰性の繊維長分布を有する試料の場合、試料 の粘度は平均繊維長のみでは予測できないと予想できる。そのため、今後は平均は同じだが裾の広がりが 異なる単峰分布や、平均は同じだが形状が全く異なるような多峰分布を持つ試料を作製し、繊維長分布が 伸長およびせん断粘度に与える影響を調べたい。

## 付録 A

# 体積分率が異なる試料のひずみ速度によ る伸長粘度の変化

予備実験として、0.3 vol%, 0.6 vol%, 3 vol%, 5 vol% の試料を用いて、体積分率およびひずみ速度によ る伸長粘度の変化を調べた。

### A.1 試料作製

樹脂と炭素繊維は本実験と同様の試料を用いた。炭素繊維は多数のフィラメントが凝集している。まず は炭素繊維を1週間以上 NaClO(次亜塩素酸ナトリウム)に浸漬することでフィラメントに分離させた。 分離できたフィラメントは蒸留水で洗浄したのち、十分に乾燥させた。乾燥後のフィラメントを PDMS に馴染ませるように混ぜ流ことで体積分率 0.3, 0.6, 3, 5 vol% の試料を作製した。このとき、できるだけ 繊維の分散が均一になるように注意した。

### A.2 伸長粘度測定

伸長レオメータ Vader1000 と直径 6 mm のステンレス製の治具を使用して伸長粘度を測定した。本実験で用いた両面テープとテフロンテープは使用せず、治具に試料を貼り付けるようにくっつけた。

### A.3 伸長粘度測定

伸長における粘度成長曲線の結果を図 A.2 に示す。2 章と同様に対数スケールで等間隔に 8 分割して粘度のスムージングを行った。測定した試料は樹脂単体、0.3 vol%、0.6 vol%、3 vol%、5 vol% の 5 種類である。それぞれひずみ速度 0.01s<sup>-1</sup>、0.03s<sup>-1</sup>、0.1s<sup>-1</sup>、0.3s<sup>-1</sup> で測定した。なおデータ不足のため 0 vol%と 0.5 vol% のひずみ速度 0.03s<sup>-1</sup> のデータがない。

本実験の 5 vol% が非常に濃厚で、正しく粘度が測定できてない可能性がある。混練機を使用してない ため繊維が長く、繊維同士の相互作用が強くなっている。そのため、伸長変形を与えた際に試料が均一に 変形しなかった。Vader1000 での測定は中心径が細くなるようなプリストレッチを経て、最小径の半径変 化を追いながらひずみを測定している。繊維量が増えるほど理想的な変形がしにくくなり、理想的なひず みが得られなかった (図 A.1 参照)。よって、あまりに速すぎる伸長変形では粘度が正しく測定できず、高 ひずみ速度領域で 5 vol% の伸長粘度は測定誤差が大きいと考えられる。



図 A.1: 5 vol% の試料では不均一に変形するため、理想的なプリストレッチは困難であった。(a) 理想的 なストレッチ形状。(b) 5 vol% 試料のストレッチ形状の一例。

繊維量を増加させると (体積分率が増加すると) 伸長粘度が上昇し、0.6 vol% では樹脂のみの粘度のお よそ 10 倍の値になった。長い繊維を使用しているため繊維の接触がしやすく、応力が高くなっていると 考えられる。また、樹脂単体では伸長粘度にひずみ速度依存性が小さいが、繊維を添加すると伸長粘度が ひずみ速度依存性をもつことがわかる。図 A.2(b) よりわずかにしか繊維を加えてない 0.3 vol% 試料でも その傾向が見られた。この依存性はひずみ速度が下がると伸長粘度が低下することから、エロンゲーショ ンシニング (伸長薄化) と呼ばれる。

### A.4 定常粘度のひずみ速度依存性

前節でエロンゲーションシニングの傾向が見られたため、粘度成長曲線から時間に対して一定になった 部分の最大値をとり定常伸長粘度  $\eta_E$  を計算した。得られた結果とエラーバーとして標準誤差を図 A.3 に 示す。横軸はひずみ速度  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ 、ひずみ  $\epsilon$  を時間 t で微分したものである。どの体積分率においても  $\dot{\epsilon}$ の増加とともに  $\eta_E$  は低下しており、エロンゲーションシニングの傾向が見られた。また、体積分率が高 い試料ほどエロンゲーションシニングの程度は強くなっている。そのため、低ひずみ速度領域 ( $\dot{\epsilon} < 0.1$ ) では体積分率が高くなるほど伸長粘度が高くなっているが、高ひずみ速度領域 ( $\dot{\epsilon} < 0.1$ ) では 5 vol% の  $\eta_E$  が 3 vol% と 0.6 vol% の  $\eta_E$  より低くなった。これは測定誤差が含まれていると考えられる。

### A.5 まとめ

予備実験で伸長粘度の体積分率およびひずみ速度依存性を調べた。体積分率が高くなるほど伸長粘度が 高くなる傾向が見られたが、5 vol%の粘度は高ひずみ速度領域でおいて 0.6 vol% と 3 vol%の粘度よりも 低くなった。これは速すぎる変形では正しく伸長粘度が測定できていない可能性がある。



図 A.2: 体積分率が異なる試料の粘度成長曲線。(a) 樹脂単体(b) 0.3 vol%の試料(c) 0.6 vol%の試料(d) 3 vol%の試料(e) 5 vol%の試料。





## 付録 B

## 混練機で作製した試料の伸長粘度

本章では繊維分率が 0 vol% および 0.6 vol% の試料を用いて、ひずみ速度 0.03 s<sup>-1</sup> で混練時間が粘度に 与える影響を議論する。

## B.1 試料作製および測定手法

2.1 章と同じ樹脂・繊維・混練機を使用した。炭素繊維の体積分率 0.6 vol% の試料を室温で 1, 3, 5, 10 分間混練した。また、樹脂単体は混練しない試料、1 分混練した試料、3 分混練した試料、5 分混練した試 料を用意した。得られた試料を 2.5 章と同様の手順を経て伸長粘度および定常粘度を測定した。

## B.2 伸長粘度成長曲線および混練時間依存性

素練りしていない樹脂単体は、混練時間ゼロとする。素練りした場合の伸長粘度の結果を図 B.1 に示 す。どの試料も再現性が良く測定結果が得られた。また、定常粘度の混練時間依存性を図 B.2 に示す。エ ラーバーは標準偏差である。樹脂単体では伸長粘度に混練時間依存性は見られなかった。0.6 vol% の伸 長粘度測定結果を図 B.3 に示す。5 vol% の伸長粘度測定結果は 3.4 節の図 3.12 を参照せよ。5 vol% では 混練時間 1, 3, 5 分の試料の粘度は再現性が良くなかったが、0.6 vol% ではどの試料の粘度も再現性が良 かった。5 vol% では濃厚状態であるが、0.6 vol% ではより希薄で繊維の相互作用が小さく、試料が均一 に変形しやすいからだと考えられる。また、伸長粘度の混練時間依存性を図 B.2 に示す。エラーバーは 標準偏差を示しており、参考のために 3 章で示した 5 vol% の伸長粘度も載せた。5 vol% の試料の粘度は 0.6 vol% の試料の粘度よりも有意に高い。つまり、先行研究の報告 [11, 15, 16] と同様に繊維の体積分率 が高くなると伸長粘度もより高い値になった。また、5 vol% の伸長粘度は混練時間に対して比較的強い依 存性を持っており、混練時間が上がると粘度が低下する。0.6 vol% の混練時間 10 分から 30 分の試 料同様、準希薄領域かつ繊維長がほとんど変化しないため粘度変化が小さいと考えられる。



図 B.1: 樹脂単体と素練りした試料の伸長粘度。図中の番号は測定番号を示している。 (a) 樹脂単体 (b) 1 分素練りした試料 (c) 3 分素練りした試料 (d) 5 分素練りした試料の結果。



図 B.2: 混練時間による伸長定常粘度 η<sub>E</sub> の変化。黒は樹脂のみで青は 0.6 vol% の試料、赤が 5 vol% の試 料を示す。エラーバーは標準偏差である。



図 B.3: 0.6vol% 試料の伸長粘度。図中の番号は測定番号を示している。 (a) 1 分混練した試料 (b) 3 分混 練した試料 (c) 5 分混練した試料 (d) 10 分混練した試料の結果。

## B.3 まとめ

混練機で作製した試料における伸長粘度の体積分率および混練時間依存性を確認した。体積分率が高い と伸長粘度が高くなることが分かり、先行研究の報告と傾向が一致した。また、0.6 vol% は 5 vol% より も混練時間に対する伸長定常粘度 η<sub>E</sub> の変化が小さかった。試料の繊維濃度によって伸長粘度の混練時間 依存性が変化することを示しており、繊維の接触や相互作用が影響していることを示唆している。

謝辞

増渕雄一先生には、研究のご指導だけでなく、ナショナルコンポジットセンターの混練機を紹介してい ただくなど、大変お世話になりました。また、畝山多加志先生には解析プログラミングをいただいたり研 究のご指導を賜りました。土肥侑也先生には研究のアドバイスだけでなく、日頃の何気ない会話を通じて 精神的に助けてくださいました。木田拓充先生は卒論添削や研究発表へのご指導をはじめ、研究への様々 なアドバイスをいただきました。ありがとうございました。

また、ナショナルコンポジットセンターで小型混練機を貸していただきました。伊藤景子先生に小型混 練機の使用方法を教えていただきました。井沢省吾先生に本研究で使用した炭素繊維を提供していただき ました。ありがとうございました。

Lixin Yang 先輩・木津悠先輩・広井紀彦先輩・仲井文明先輩・榎本裕太先輩・河井俊也先輩・福永紘平 先輩には研究のアドバイスだけでなく、日常の相談にのってくださいました。また、同期の榎本圭吾君・ 大石達真君・北村仁哉君・白石達也君とは、お互い刺激しながら研究に向き合えました。皆様のおかげで 研究を進めていけました。ありがとうございました。

研究にあたり私を支えてくれた家族・友人たちに、この場を借りて感謝申し上げます。



- [1] 寺田幸平. 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック. 精密工学会誌, Vol. 81, No. 6, pp. 485-488, 2015.
- [2] 石川隆司. 自動車構造部品への炭素繊維強化プラスチック (cfrp) の応用の展望(cfrtp を中心に). 精 密工学会誌, Vol. 81, No. 6, pp. 489–493, 2015.
- [3] 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 株式会社工業調査会, 2004.
- [4] 日本塑性加工学会(編). 流動解析ープラスチック成形. コロナ社, 2004.
- [5] Robert L. Powell. Rheology of suspensions of rodlike particles. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 62, pp. 1073–1094, 3 1991.
- [6] Masao Doi and Samuel Frederick Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1988.
- [7] William J. Milliken, Moshe Gottlieb, Alan L. Graham, Lisa A. Mondy, and Robert L. Powell. The viscosity-volume fraction relation for suspensions of rod-like particles by falling-ball rheometry. *Journal* of *Fluid Mechanics*, Vol. 202, p. 217–232, 1989.
- [8] A. Mongruel and M. Cloitre. Extensional flow of semidilute suspensions of rod like particles through an orifice. *Physics of Fluids*, Vol. 7, pp. 2546–2552, 1995.
- [9] Aaron P.R. Eberle, Donald G. Baird, and Peter Wapperom. Rheology of non-newtonian fluids containing glass fibers : A review of experimental literature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, pp. 3470–3488, 5 2008.
- [10] 高橋雅興. 初学者のための実用レオロジー 第2回 高分子の伸長流動挙動. 日本レオロジー学会誌, 2021.
- [11] Yu Chan, James L. White, and Yasushi Oyanagi. A fundamental study of the rheological properties of glass - fiber - reinforced polyethylene and polystyrene melts. *Journal of Rheology*, Vol. 22, pp. 507–524, 10 1978.
- [12] H. M. Laun. Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics. *Colloid & Polymer Science*, Vol. 262, pp. 257–269, 4 1984.
- [13] Masatoshi Kobayashi, Tatuhiro Takahashi, Junichi Takimoto, and Kiyohito Koyama. Flow-induced whisker orientation and viscosity for molten composite systems in a uniaxial elongational flow field. *Polymer*, Vol. 36, pp. 3927–3933, 1 1995.
- [14] Yong Wee Ooi and Tamarapu Sridhar. Resistance to uniaxial extensional flow of fibre suspensions. *Rheologica Acta*, Vol. 43, pp. 223–231, 5 2004.
- [15] J. Thomasset, Pierre J. Carreau, B. Sanschagrin, and G. Ausias. Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 125, pp. 25–34, 1 2005.
- [16] G. K. Batchelor. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining

motion. Journal of Fluid Mechanics, Vol. 46, pp. 813-829, 4 1971.

- [17] Christopher J.S. Petrie. The rheology of fibre suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 87, No. 2, pp. 369–402, 1999.
- [18] J. Mewis and A. B. Metzner. The rheological properties of suspensions of fibres in newtonian fluids subjected to extensional deformations. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 62, No. 3, p. 593–600, 1974.
- [19] C.B. Weinberger and J.D. Goddard. Extensional flow behavior of polymer solutions and particle suspensions in a spinning motion. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 1, No. 3, pp. 465–486, 1974.
- [20] F. Ularych, M. Sova, et al. Empirical relations of the mechanical properties of polyamide 6 reinforced with short glass fibers. *Polymer Composites*, Vol. 14, No. 3, pp. 229–237, 1993.
- [21] Arttu Miettinen, Cris L. Luengo Hendriks, Gary Chinga-Carrasco, E. Kristofer Gamstedt, and Markku Kataja. A non-destructive x-ray microtomography approach for measuring fibre length in short-fibre composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 72, pp. 1901–1908, 10 2012.
- [22] W.M. Haynes and T.L. Tolbert. Determination of the graphite fiber content of plastic composites. *Journal of Composite Materials*, Vol. 3, No. 4, pp. 709–712, 1969.
- [23] 網島貞男, 谷本敏夫. 炭素繊維強化プラスチックの機械的性質について. 材料, 1973.
- [24] B. Hausnerova, N. Honkova, A. Lengalova, T. Kitano, and P. Saha. Rheology and fiber degradation during shear flow of carbon-fiber-reinforced polypropylenes. *Polymer Science - Series A*, Vol. 48, pp. 951–960, 9 2006.
- [25] P.-A. Eriksson, A.-C. Albertsson, P. Boydell, G. Prautzsch, and J.-A. E. Månson. Prediction of mechanical properties of recycled fiberglass reinforced polyamide 66. *Polymer Composites*, Vol. 17, pp. 830–839, 12 1996.
- [26] Richard von Turkovich and Lewis Erwin. Fiber fracture in reinforced thermoplastic processing. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, pp. 743–749, 9 1983.
- [27] Waloddi Weibull. A Statistical Distribution Function Of Wide Applicability. Journal of Applied Mechanics, Vol. 18, pp. 293–297, January 1951.
- [28] J. P. Greene and J. Wilkes. Steady-state and dynamic properties of concentrated fiber-filled thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, pp. 1670–1681, 1995.