

令和4年度 修士学位論文

炭素繊維強化ポリプロピレンの溶融レオロジーにおける
繊維長分布の影響

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282122249 安井翔一

炭素繊維強化ポリプロピレンの溶融レオロジーにおける繊維長分布の影響

レオロジー物理工学研究グループ 安井 翔一

【緒言】 熱可塑性繊維強化プラスチック (FRTP) は繊維と樹脂を複合化した材料であり、自動車材料などに使用されている[1]。FRTP は混練時に繊維が折れて短くなり、繊維長分布が生じることが報告されている[1]。一般に繊維が長いほど FRTP の伸長粘度は高くなるが、先行研究では数平均繊維長や混練前の繊維長での議論しか行われていない[2]。しかし、混練過程において繊維長分布が変化するため、単純な平均繊維長のみで議論することは不十分であると考えられる。そこで本研究では 0.1 mm 程度の短繊維と 0.3 mm 程度の長繊維からなる、二峰性の繊維長分布をもつ一連の FRTP を系統的に作製し、繊維長分布が FRTP の伸長粘度に与える影響を調べた。

【実験】 ポリプロピレン (PP; Aldrich, $M_w = 340 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 3.5$)と、以下に示す直径 $d=7 \mu\text{m}$ の 2 種類の炭素繊維を混練し FRTP を作製した。すなわち、初期長さ 6 mm にカットした炭素繊維 HTC493 (CF-long; 帝人) と、それをマグネット乳鉢で粉砕 (30 分間, 100 rpm)した炭素繊維 (CF-short) を種々の体積分率で混合したものを用意した。PP と 2 種の繊維を所定の比で小型混練機 Xplore MC15 (DSM) により、 190°C 、スクリー回転数 100 rpm、混練時間 2-5 分の条件で溶融混練した。試料作製の際に CF-long の体積分率 $\phi_L=0\sim 11\text{vol}\%$ および CF-short の体積分率 $\phi_S=0\sim 5\text{vol}\%$ を変化させ、二峰性の繊維長分布の試料を作製した。得られた FRTP を電気炉 FO810 (ヤマト科学) で樹脂を燃焼したあと、残存した繊維を光学顕微鏡 DN3R-500 (松電舎) で観察し、画像処理ソフトウェア WinROOF (三谷商事) で解析することで FRTP の繊維長分布を得た。また回転型レオメータ DHR-2 (TA Instruments) の伸長粘度アクセサリを用いて、FRTP (横 18 mm、縦 10 mm、厚さ 0.5 mm) を 180°C で一定ひずみ速度 0.1 s^{-1} の条件で伸長粘度を測定した。

【結果および考察】 Fig.1 に様々な ϕ_L と ϕ_S を有する FRTP の相対伸長粘度 $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ を ϕ_L および ϕ_S に対してプロットした結果を示す。相対伸長粘度は ϕ_L と強い相関を示した一方で ϕ_S に対してはほとんど相関していなかった。これは長繊維成分が応力伝搬を担っており、短繊維成分はほとんど粘度上昇に寄与しないことを示唆している。

Fig.2 に FRTP の相対伸長粘度の結果を示す。横軸は $\langle n_L L^3 \rangle = \phi_L L_{AH}^2 / d^2$ (n_L : CF-long の数密度, L_{AH} : CF-long の平均繊維長, d : 繊維径)であり、繊維が自由に回転できる体積内に存在する繊維数を示している。これは長繊維成分の幾何学的性質のみで相対伸長粘度を説明できるということである。なお、 nL^3 は Batchelor[3]の理論中にも現れる。伸長相対粘度では繊維の接触が重要であることを意味すると考えられる。

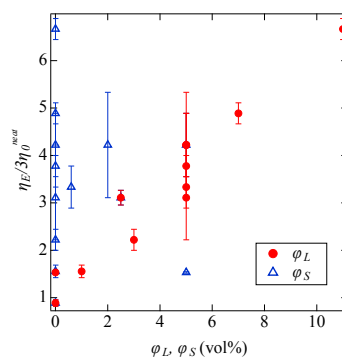


Fig. 1 FRTP の相対伸長粘度の ϕ_L, ϕ_S 依存性

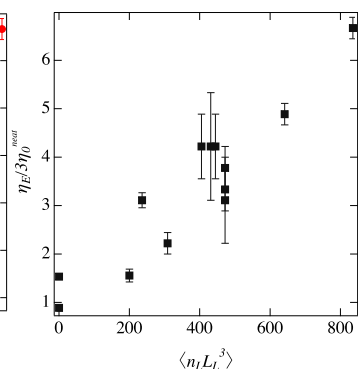


Fig. 2 FRTP の相対伸長粘度の $\langle n_L L^3 \rangle$ 依存性

[1] T. Ishikawa et al., *Compos. Sci. Technol.*, 155(8), 221-246 (2018).

[2] A. P. R. Eberle et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(10), 3470-3488 (2008).

[3] G. K. Batchelor, *Journal of Fluid Mechanics*, 44(3), 419-440. (1970).

目次

第 1 章	序論	3
1.1	熱可塑性繊維強化プラスチック (FRTP)	3
1.2	成形加工とレオロジー	3
1.3	FRTP の繊維長さと繊維濃度の関係	4
1.4	FRTP メルトのレオロジーに関する先行研究	5
1.4.1	FRTP メルトの動的粘弾性に関する先行研究	5
1.4.2	FRTP メルトのせん断粘度に関する先行研究	5
1.4.3	FRTP メルトの伸長粘度に関する先行研究	6
1.5	本研究について	6
第 2 章	実験	8
2.1	試料の作成	8
2.2	繊維長分布測定	9
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	13
3.1	長繊維の割合を変化させた場合のレオロジー	13
3.1.1	繊維長分布	13
3.1.2	動的粘弾性	15
3.1.3	せん断粘度	16
3.1.4	伸長粘度	17
3.1.5	η, η_0, η_E の体積分率依存性	17
3.2	長繊維と短繊維の割合を変えた場合のレオロジー	19
3.2.1	繊維長分布	19
3.2.2	動的粘弾性	20
3.2.3	せん断粘度	21
3.2.4	伸長粘度	22
3.2.5	η, η_0, η_E の体積分率依存性	23
3.3	長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた場合のレオロジー	24
3.3.1	繊維長分布	24
3.3.2	動的粘弾性	25

3.3.3	せん断粘度	26
3.3.4	伸長粘度	26
3.3.5	η, η_0, η_E の体積分率依存性	28
第 4 章	考察	29
4.1	F RTP のレオロジーの体積分率依存性	29
4.1.1	F RTP の η の体積分率依存性	29
4.1.2	F RTP の η_E の体積分率依存性	30
4.1.3	F RTP の η, η_E における長繊維成分と短繊維成分の体積分率による影響	31
4.2	F RTP のレオロジーの繊維長分布依存性	32
第 5 章	結論	35
	謝辞	36
	参考文献	37

第1章

序論

1.1 熱可塑性繊維強化プラスチック (FRTP)

繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics ; FRP) は樹脂と繊維の複合材料であり、軽量で高強度な性質をもつため航空機材料等に利用されている [1]。従来の FRP では、連続繊維に樹脂を含有することで作製されており、生産性が悪く製造コストがかかるため、高価な材料とされていた [1]。そこで近年では、熱可塑性 FRP (FRTP) の開発が有望とされている [1]。樹脂に熱可塑性樹脂を用いて成形加工技術を転用することで、製造コスト・材料費を抑えた FRP の開発が進められている [2]。

生産性コストの削減・燃費向上の観点から、自動車材料としての活用を視野に盛んに研究が行われている [1, 3]。また、近年では炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の市場拡大に伴い、廃棄された CFRP が社会的な課題となっている [3]。特に、名古屋大学のナショナルコンポジットセンター (NCC) では、Long Fiber Thermoplastic-Direct 法 (LFT-D 法) を用いた熱可塑性炭素繊維強化プラスチック (CFRTP) の研究を行っている [2]。廃棄された CFRTP から炭素繊維を取り出し、リサイクルされた CFRTP が開発されている [3]。

FRTP の特徴の一つは、混練時に繊維が折れることにより FRTP 内の繊維長に分布が生じることである [2]。一般に、繊維長分布はワイブル分布のような単峰で長繊維側に尾を引いた分布になることが多いが [4]、二峰分布になることもあると報告されている [5]。FRTP の繊維長分布は引張強度などの様々な物性を左右する重要な因子であることが知られている [3, 6]。

1.2 成形加工とレオロジー

図 1.1 に FRTP の成形方法の一つである LFT-D 法 の概念図を示す。FRTP は LFT-D などの手法によって作製され、高温でメルト状態になった FRTP が流路等を流動することで作製される [2]。完成品は複雑な形状に成形する必要があり、FRTP の流動性の制御は重要な課題の一つである。このような FRTP の成形加工にはレオロジーが重要である [7]。FRTP は混練過程において複雑な流れに晒されるが、スクリー内を流動する際にはせん断流動が支配的になり、樹脂自身が形状を保つような流れでは伸長流が支配的となり、プレスされる際には伸長とせん断の混合流となる [7, 8]。成形加工の諸条件を決定する際には成形シミュレーションが利用されることがあるが、そこでは物理量として粘度が用いられることがある [8]。

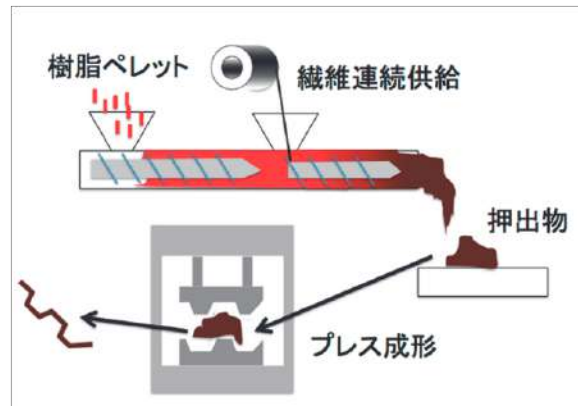


図 1.1: LFT-D の概念図 ([9] より転載)

1.3 FRTP の繊維長さと繊維濃度の関係

溶融した FRTP のレオロジー挙動は、繊維の長さや繊維濃度の関係に依存しやすいと報告されている [10]。FRTP のレオロジーでは、土井・Edwards の理論 [11] に基づいて 3 種類 (希薄・準希薄・濃厚) の濃度領域に分類されることが多い [10]。図 1.2 に濃度領域の概念図を示す。

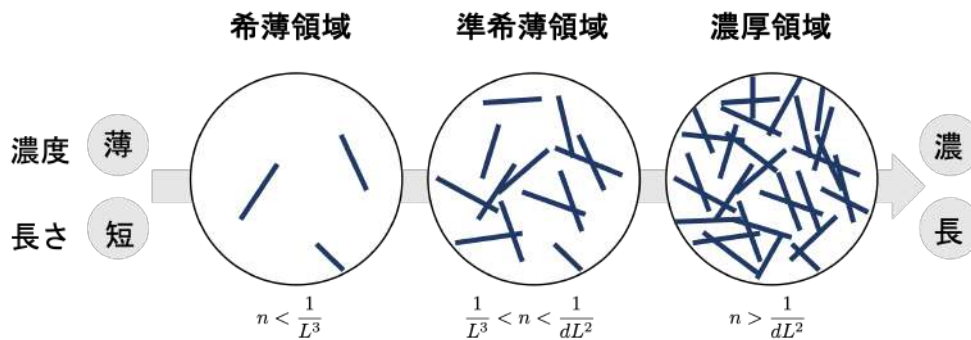


図 1.2: 繊維の長さや繊維濃度の関係による濃度領域の区分

FRTP 中の数密度 n 、繊維長 L 、繊維径 d 、アスペクト比 $a_r (= L/d)$ とする。なお、数密度とは単位体積あたりの繊維数を表している。これらを用いて繊維の体積分率 ϕ は以下の式で表される。

$$\phi = \frac{\pi n L d^2}{4} = \frac{\pi n L^3}{4 a_r^2} \approx \frac{n L^3}{a_r^2} \tag{1.1}$$

まず、希薄領域は $n < 1/L^3$ ($\phi < 1/a_r^2$) で表される濃度領域である [10]。この濃度領域では均一に分散した繊維どうしが接触することなく自由に回転できる。例えばアスペクト比 $a_r = 10$ の繊維では $\phi \leq 0.01$ であり、繊維濃度が非常に薄くない限り、希薄領域にならないことがわかる。

また、準希薄領域は $1/L^3 < n < 1/dL^2$ ($1/a_r^2 < \phi < 1/a_r$) で表される濃度領域である [10]。この濃度領域では、繊維は自由に回転できるほどの自由度はなく、繊維間相互作用 (接触など) が出てくる領域である [10]。なお、後述する濃厚領域と異なる点は繊維配向 (繊維の向き) であり、準希薄領域では繊維配向がランダムなのに対し、濃厚領域では繊維が完全に配向する [10]。例えばアスペクト比 $a_r = 10$ の繊維では、雑に計算すると $0.01 \leq \phi \leq 0.1$ である。

最後に濃厚領域は $n > 1/dL^2 (\phi > 1/a_r)$ で表される濃度領域である [10]。この濃度領域では、繊維が非常に配向しやすくなり、繊維間相互作用が非常に強くなる。例えばアスペクト比 $a_r = 10$ の繊維では、雑に計算すると $0.1 \leq \phi$ である。一般に使用される FRTP の体積分率 ϕ が 40 vol% 以上である [12] ことから、FRTP のほとんどが濃厚領域であると理解できる。

1.4 FRTP メルトのレオロジーに関する先行研究

FRTP メルトのレオロジーは、一般的に繊維の体積分率、繊維長、繊維長分布、繊維径（アスペクト比）に依存する [10]。

1.4.1 FRTP メルトの動的粘弾性に関する先行研究

まず、FRTP メルトの動的粘弾性に関する先行研究について紹介する。FRTP メルトの動的粘弾性は、体積分率によって挙動が変わると報告されている [10]。希薄領域および準希薄領域の場合、FRTP の貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ は、樹脂単体のそれらと同じ ω 依存性を示し、やや値が大きくなる [10]。また、濃厚領域（高体積分率・高アスペクト比）の場合、2つの傾向が報告されている。一つは $G'(\omega), G''(\omega)$ のどちらもがやや値が高くなり、樹脂単体と同じ ω 依存性を示す [13]。もう一つは、低周波数領域における G' の ω 依存性が樹脂のそれと大きく異なるというものである [10]。低周波数領域において、流動領域のような $G'(\omega)$ の ω 依存性ではなく、尾を引いたような ω 依存性を示す [14, 12, 15]。なお、北野らの実験より、同体積分率でもアスペクト比（繊維長と繊維径の比）や繊維長分布が異なる場合、 $G'(\omega), G''(\omega)$ が変化することも知られている [15]。しかし、この北野の研究では FRTP の繊維長分布までは測定されておらず、FRTP の繊維長分布が動的粘弾性に与える影響については議論されていない。

1.4.2 FRTP メルトのせん断粘度に関する先行研究

次に、FRTP メルトの定常せん断粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ に関する先行研究について紹介する。 $\dot{\gamma}$ 依存性が弱い領域の報告を中心に紹介する。FRTP メルトの定常せん断粘度 η は樹脂単体の定常せん断粘度 η^{neat} よりも高くなり [10]、体積分率、アスペクト比（繊維長）、配向、繊維長分布などによって挙動が変わると報告されている [10]。FRTP メルトの η は体積分率をあげると増加する傾向にあり、ある体積分率 ϕ_m をこえると急激に η が上昇することもある [16]。たとえば、Tapia らは $L \approx 6 \text{ mm}$, $d \approx 0.4 \text{ mm}$ の繊維 ($a_r \approx 15$) を使用した場合、 $\phi_m \approx 0.35$ で η が急上昇することを示した [17]。 η の ϕ 依存性を定式化しようと研究が行われており、例えば、北野らは実験によって経験式（5章にて後述。式(4.1)参照）を提唱している [18]。また、一般的にアスペクト比が高くなると η は大きくなるが [10]、必ずしも増大するとは限らないとも報告されている [18]。

繊維長分布によって η が変化することも報告されている。Huq らは単分散の繊維長 ($L = L_o$) をもつ試料と、数平均繊維長 L_n , 重量平均繊維長 L_w , z 平均繊維長 L_z それぞれが L_o と等しい3つの試料を用意し、それぞれの η を測定した [19]。これらの試料のうち、単分散の試料と $L_w = L_o$ の試料の η が概ね一致したことを示し、平均繊維長 L_n, L_w, L_z のうち L_w が有用であることが示唆された。また、Huq らは物理的な考察を通じて L_{AH-avg} （第2章にて後述。式(2.3)参照）を提唱しており、 $L_w = L_o$ の試料よりも $L_{AH-avg} = L_o$ の試料の方が、単分散試料の η に近いことを示した。しかし、この Huq らの実験で使用した試料は FRTP ではなく高分子溶液に繊維を分散させたモデル系であり、混練過程を経て複雑な FRTP の試料での知見は不明瞭である。

1.4.3 FRTP メルトの伸長粘度に関する先行研究

FRTP メルトの伸長粘度 $\eta_E(\dot{\epsilon})$ に関する先行研究は、せん断粘度に関する報告に比べて非常に少ない [10]。これには大きく分けて3つの理由がある。まず一つは混練プロセスにおいてスクリーン内での流れではせん断粘度の方が支配的だからである。もう一つはFRTP メルトの伸長粘度は測定が難しいからである [10]。最後にFRTP は伸長変形に対して不安定性が生じるからである [20]。これら理由により伸長粘度の測定結果は限られているが、一般に以下の二つの傾向が観測されている。

まず一つは体積分率を上げると伸長粘度が高くなるという点である。Férec ら [21]、Thomasset ら [22] や Kamal ら [23] の実験によって、繊維濃度を上げると伸長粘度が上昇することが報告されている。この傾向は理論的にも矛盾ない結果であり、Batchelor の理論においても体積分率を上げると伸長粘度が上がると予測している [24]。また、伸長粘度の体積分率依存性は、せん断粘度の体積分率依存性よりも強いと報告されている。本研究室の卒業生である井上によると、体積分率 1.6 vol% の長繊維 FRTP に関して、せん断粘度が樹脂単体に比べて 1.1 倍程度上昇したのに対して、伸長粘度は 10 倍近くになることを示した [25]。

もう一つは、繊維の長さが長くなると伸長粘度が高くなるという点である。Batchelor の理論によって繊維の長さが長くなると伸長粘度が上昇することが予測される [24]。また実験では、Thomasset が同体積分率でかつ長さの異なる FRTP の伸長粘度を測定した [22]。長さの異なる FRTP 間で伸長粘度を比較したところ、2 倍以上も伸長粘度が上昇することを報告した [22]。しかし、Thomasset の研究では混練前の繊維長で議論されており、実際の試料の繊維長および繊維長分布までは不明である。せん断粘度と同様に、試料の繊維長分布が伸長流動性に影響を及ぼすことが考えられるが、伸長粘度においてその影響は調査されていない。

1.5 本研究について

本研究では、FRTP の繊維長分布がレオロジー特性に与える影響を調査した。先行研究より繊維長分布がレオロジー特性に影響を与えることは推測できるが、繊維長分布まで測定された研究例は少なく、繊維長分布がレオロジーに与える影響はほぼ未解明である。また、先行研究では動的粘弾性、せん断粘度を測定したものは多いが、伸長粘度まで測定した研究例は少ない。伸長粘度はFRTP の成形加工の観点からも重要な物理量であるため、伸長粘度の測定結果を報告することは非常に重要である。そこで、本研究では繊維長分布を変化させたFRTP のレオロジー特性(伸長粘度も含む)を測定し、繊維長分布がレオロジー特性に与える影響を調査した。

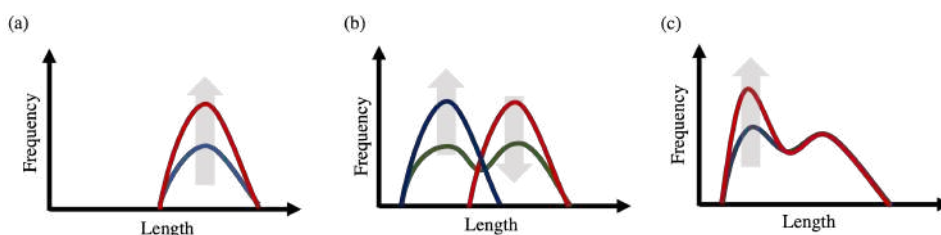


図 1.3: 本研究での作製を試みた繊維長分布のイメージ図。(a) 長繊維成分の体積分率を変化させた試料 (b) 同体積分率で長繊維成分・短繊維成分の割合を変えた試料 (c) 短繊維成分を増やしていった試料

繊維長分布の影響を調査するため、二峰性の繊維長分布を作製した。大きく分けて 3 つの種類繊維長分布を作製した。図 1.3 に本研究での作製を試みた繊維長分布のイメージ図を示す。まず一つは長繊維成分の体積分率が異なる試料である。次に、長繊維成分と短繊維成分の割合が異なる試料である。最後に、長繊維成分は固定したまま、短繊維成分の量を増加させた試料である。

本論文の構成は以下の通りである。第 1 章では先行研究の背景および本研究の立ち位置について説明する。第 2 章では実験について説明する。第 3 章では試料の繊維長分布、レオロジーの結果について説明する。第 4 章では、FRTP のレオロジーにおける繊維長分布および体積分率の依存性について考察する。第 5 章は結論として本研究を総括する。

第 2 章

実験

2.1 試料の作成

試料はポリプロピレン (PP, Aldrich, 重量平均分子量 $M_w \approx 340 \text{ kg/mol}$, 分子量分布 $M_w/M_n \approx 3.5$) と HTC493 (帝人) 炭素繊維を用いることで、炭素繊維強化ポリプロピレンを作製した。なお、二峰性の繊維長分布をもつ FRTP を作製するために、長さの異なる 2 種類の炭素繊維を使用した。どちらも直径 $7 \mu\text{m}$ である。一つは、初期長さ 6 mm の HTC493 (以降 CF-long と呼称) を使用した。もう一つは HTC493 を中容量マグネット乳鉢 (アズワン社) で 30 分間 100 rpm の条件で粉碎した繊維 CF-short を用意した。CF-short の顕微鏡写真を図 2.1 に示す。約 0.1 mm ほどの繊維が多数存在しており、所々に粉状になった繊維の一部が観測された。また、乳鉢ですり潰したため繊維長分布が発生しており、一部 0.3 mm よりも長い繊維が残存することもあった。CF-long の体積分率 ϕ_L と CF-short の体積分率 ϕ_S を変化させることで、繊維長分布の異なる FRTP 試料を作製した。なお繊維の体積分率 $\phi (= \phi_L + \phi_S)$ とした。

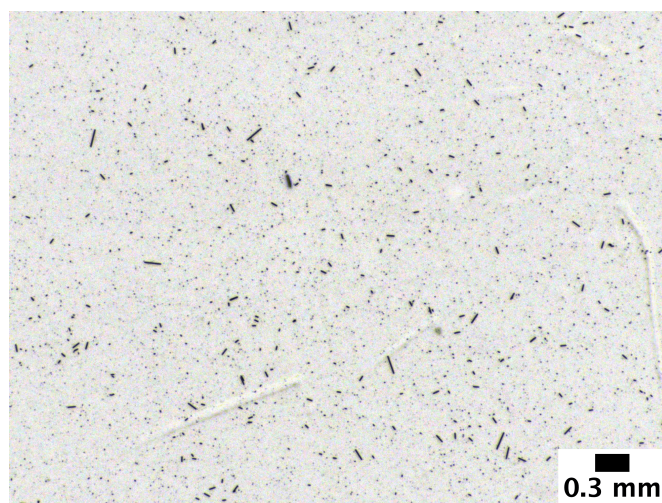


図 2.1: CF-short の顕微鏡写真の一例

FRTP 試料は図 2.2 のような小型混練機 Xplore MC15 (DSM) を使用し、溶融混練法で作製した。スクリー長さは 135 mm で、二軸同方向スクリー型のものを用いた。条件は、窒素雰囲気下 190°C 、 100 rpm 、混練時間 2-5 分である。具体的な作業を説明する。供給口 (ホッパー) から 8 g 樹脂と適量の炭素繊維を供給したあと、スクリー内で試料を循環させ、最終的に排出口から試料を回収した。なお、循環部に試料が残留してしまうため、試料の仕込み量は約 $8 - 10 \text{ g}$ のうち回収できたものは約 3 g 程度で

表 2.1: 本実験で作製した試料の体積分率 ϕ_L, ϕ_S 。(a) 長繊維の割合を変化させた場合、(b) 長繊維と短繊維の割合を変えた場合、(c) 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた場合

(a)		(b)		(c)	
ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)	ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)	ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)
1	0	0	5	5	0
3	0	2.5	2.5	5	0.6
5	0	5	0	5	2
7	0			5	5
11	0				

あった。回収時にはポリアミドテープを表面に貼り付けたスクリー瓶に巻きつけることで、らせん状の FRTP を得た。図 2.3 に得られた試料の外観を示す。粘弾性測定に使用するためにニッパーでペレット化した。なお、得られた試料の後半部分は分散性が悪いため、排出された試料の前半および中部の部分を使用した。



(a) 混練機の外観



(b) 混練機内およびスクリーの様子

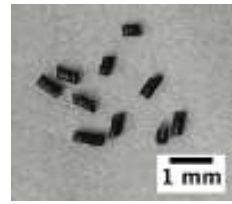
図 2.2: 混練機の外観

2.2 繊維長分布測定

繊維長分布の測定方法は NCC の寺田らの論文 [26] を参考にした。まず電気炉 FO810 (ヤマト科学) で 450°C 、5 時間かけて約 0.1 g の FRTP を B 型磁性るつぼ (アズワン) に入れて燃焼し、樹脂をやき飛ばした。残った繊維をポリカーボネート瓶 (アズワン) 中に 10wt% PVA 水溶液 PVA-217SB (クラレ) 中に分散させて 3 万倍に希釈した。繊維入り PVA 水溶液を白スライドガラス S1112 (松浪硝子) 上に分散させ、このスライドガラスを定温恒温乾燥機 NDO-520 (東京理化機械) 中で 60°C で 12 時間キャストすることで



(a) 混練機から得られた FRTP



(b) ニッパーでペレット化した FRTP

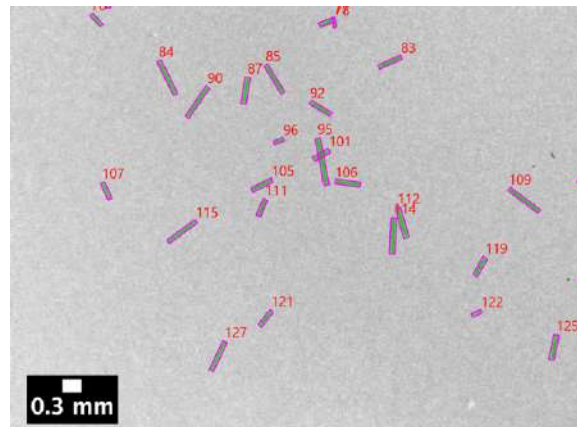
図 2.3: FRTP 試料の外観

シートを作製した。得られたシート中の繊維を光学顕微鏡 DN3R-500 (松電舎) の中倍率レンズの 0.7 倍率で観察した。得られた画像から画像解析ソフト WinROOF (三谷商事) を用いて繊維長を測定し、R で統計処理することで繊維長分布を得た。

なお、WinROOF での画像解析の方法は以下の通りである。まず、顕微鏡写真を 2 値化し、背景以外の部分を抽出した。そして、スライドガラス上に分散した明らかに繊維状でないゴミを取り除くため、円形度 0.8 以上の領域を排除した。その後、屈曲した繊維を正しく検出するため、抽出した領域に対して 2 回膨張処理を施した。針状分離計測を最小計測長さ 12 pixels、最大計測幅 12 pixels の条件で行い、繊維の長さを計測した。最後に、2 回膨張分の 4 pixels を差し引くことで、顕微鏡写真中の繊維の長さを計測した。



(a) 顕微鏡写真の一例



(b) WinROOF で解析した後

図 2.4: (a) 繊維長分布測定に使用した顕微鏡写真の一例。(b) WinROOF で解析した後の写真。

図 2.4 に繊維長分布測定に使用した顕微鏡写真の一例を示す。図 2.4(a) は解析ソフト WinROOF で解析する前の顕微鏡写真であり、図 2.4(b) は解析ソフト WinROOF で解析した後の顕微鏡写真である。写真中の赤線は WinROOF が検出した繊維であり、数字は検出番号である。得られた解析結果を統計処理することで、繊維長分布を測定した。WinROOF で解析できないほどの短い繊維が存在していることが分かる。CF-short の繊維がおよそ 0.1 mm であるため、以下は CF-long 成分のみを考える。

繊維長分布を特徴づける平均値として数平均繊維長 L_n 、重量平均繊維長 L_w がある [27]。 L_n は数平均繊維長を示し、 L_w は重量で重み付けされた平均繊維長を示す。 L_n, L_w は以下の式で計算される。なお、

L_i と N_i はある階級 i における繊維長と繊維数を示している。また階級幅 $\Delta L \approx 0.1 \text{ mm}$ とした。

$$L_n = \frac{\sum_i L_i N_i}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

$$L_w = \frac{\sum_i L_i^2 N_i}{\sum_i L_i N_i} \quad (2.2)$$

また、Huq と Azaiez によって提案された平均繊維長 $L_{\text{AH-avg}}$ は以下の式で表される [19]。この式は 4.2 章で使用する。

$$L_{\text{AH-avg}}^2 = \frac{\sum_i N_i L_i^3}{\sum_i N_i L_i} \quad (2.3)$$

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) を用いて測定した。直径 25 mm パラレルプレートを使用した。測定はひずみ 0.5% でギャップ幅 1.3 - 1.4 mm かつ 180°C で、角周波数 $\omega = 0.01 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。試料はプレス成形で作製した。FRTP をニッパーを用いてペレット化したあと、0.56 g ほどの試料をテフロン製のスペーサーに入れてコイン状に成形した。成形条件は、190°C で 10 分加熱したのち、5 分ほど加圧し、10 分以上除冷した。なお、繊維配向がランダムな状態になるよう 1 MPa 以上での加圧はしなかった。

また、ゼロせん断粘度 η_0 を以下の式を用いて計算した。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (2.4)$$

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 1.3 ~ 1.4 mm かつ 180°C で、一定ひずみ速度 $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ の条件で行った。定常せん断粘度 η を算出するために、定常になったと考えられる最終測定点 $t = 82 \text{ s}$ の $\eta^+(t)$ の値を定常せん断粘度 η と定義した。試料は動的粘弾性を測定したものを利用した。

2.5 伸長粘度測定

伸長粘度は回転型レオメーター DHR2 (TA Instruments 社) を用いて測定し、伸長粘度アクセサリ (EVA) を使用した。ひずみ速度 0.1 s^{-1} 、温度 180°C の条件である。試料はプレス成形で、長さ約 18 mm、幅 10 mm、厚さ 0.5 mm の短冊型試料を作製した。FRTP をニッパーを用いてペレット化したあと、2.4 g ほどの試料をアルミニウム製のスペーサーに入れてシート状に成形した。成形条件は、190°C で 10 分加熱したのち、10 分ほど 10 MPa で加圧したのち、10 分以上除冷した。同一サンプル間でも繊維配向などにより伸長粘度の値が変化する [21] ため、同一サンプルで 3 回以上測定した。なお、FRTP および樹脂単体の伸長粘度は、 $0.01 - 0.5 \text{ s}^{-1}$ の範囲でひずみ速度依存性がほとんどないことを確認している。

なお、測定の妥当性を評価するために標準試料であるポリスチレン (Aldrich, $M_w \approx 350 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n \approx 2.1$, 終端緩和時間 $\tau_w \approx 10 \text{ s}$) でも測定した。ポリスチレンの伸長粘度成長曲線の結果を図 2.5 に示す。赤線は 180°C で $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ の条件で測定した際の粘度成長曲線を示す。線形粘弾性測定より得

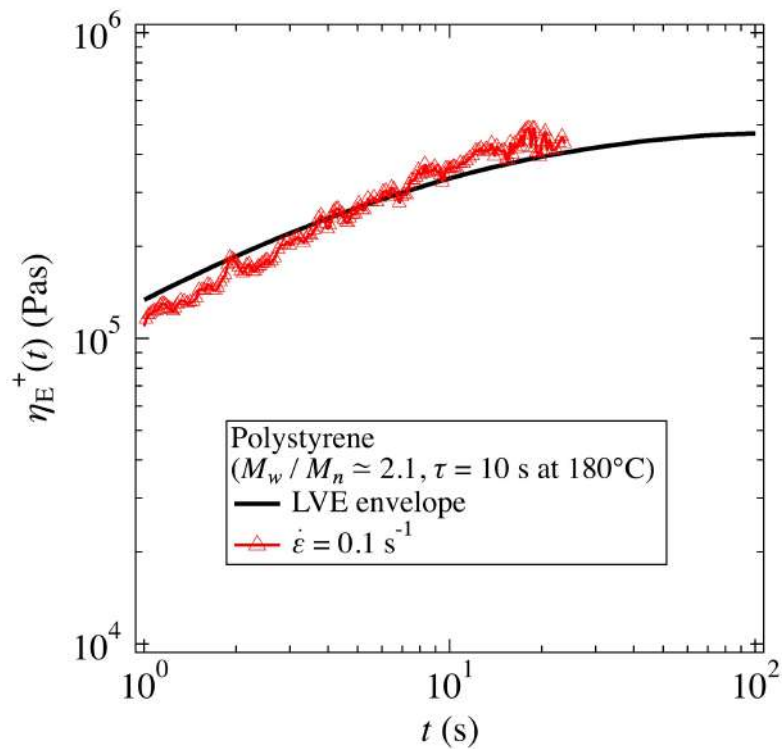


図 2.5: ポリスチレン (終端緩和時間 $\tau_w \approx 10$ s) での η_E 測定結果の例。180°C で $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ の条件で測定した。同条件で複数測定した結果を示す。

られた G' , G'' のスペクトルをフーリエ変換して $G(t)$ を算出し、積分することで $\eta^+(t)$ (LVE envelope) を換算した。図中の黒線は LVE envelope を示している。試料の緩和速度 ($= 1/\tau_w$) よりも十分遅いスピードで伸長した際には、粘度成長粘度が黒線と一致するとされている。LVE envelope と $\eta_E^+(t)$ は概ね一致しており、標準試料での測定が可能であることを確認した。

第3章

結果

3.1 長繊維の割合を変化させた場合のレオロジー

FRTP のレオロジーにおける繊維長分布の影響を確認する前に、FRTP のレオロジーにおける体積分率の影響を調査する。繊維長分布に大きな違いのない、CF-long の体積分率を変化させた FRTP 試料を作製した。これらの試料の FRTP のレオロジーにおける体積分率の依存性を調査した。

3.1.1 繊維長分布

繊維長分布を作製する際に使用した顕微鏡写真の解析結果の一例を図 3.1 示す。写真中の赤線は解析ソフト WinROOF が検出した繊維であり、数字は検出番号である。どの試料も約 0.3 mm の繊維が多数存在していることがわかる。なお、図 3.1(a) 等に WinROOF では検知できないほどの短い繊維があった。これらの短い繊維は混練過程を経て生成された繊維の破片と考えられる [5]。

図 3.1 の顕微鏡写真から求めた繊維長分布を図 3.2 に示す。この繊維長分布は繊維数 $N(L_i)$ の繊維長分布ではなく、繊維の体積で重み付けされた繊維長分布 $W(L_i) = N(L_i)L_i/\Delta L \sum_i N(L_i)L_i$ (階級幅 ΔL) である点に注意されたい*1。横軸は繊維長 L 、縦軸は積分値が繊維の体積分率 ϕ になるよう規格化された確率密度 $\phi W(L)$ である。どの試料も、CF-long 由来と考えられる約 0.3 ~ 0.4 mm でピークを迎える分布を示した。 $\phi_L = 1, 3, 5, 7$ (vol%) の試料では規格化していない $W(L)$ が概ね一致し、 $\phi W(L)$ はほぼ同じ L でピークを迎える分布になった。しかし、 $\phi_L = 11$ (vol%) の試料の $W(L)$ は他試料よりも小さい L でピークを迎える繊維長分布になった。

表 3.1: 長繊維の割合を変化させ FRTP の平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} の解析結果

ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)	L_n (mm)	L_w (mm)	L_{AH-avg} (mm)
1	0	0.32	0.40	0.99
3	0	0.36	0.39	0.71
5	0	0.36	0.39	0.68
7	0	0.34	0.37	0.67
11	0	0.31	0.33	0.61

また、WinROOF の解析から得られた平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} の結果を表 3.1 に示す。どの試料

*1 繊維の体積 $V_f = 3/4\pi Ld^2$ なので $V_f \propto L$ である。

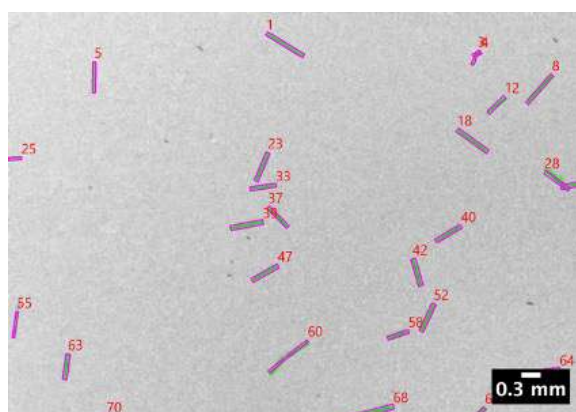
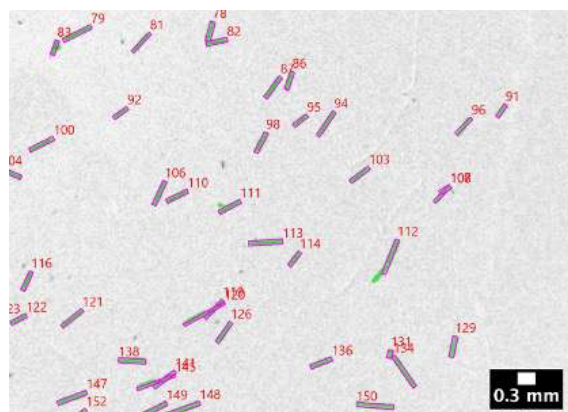
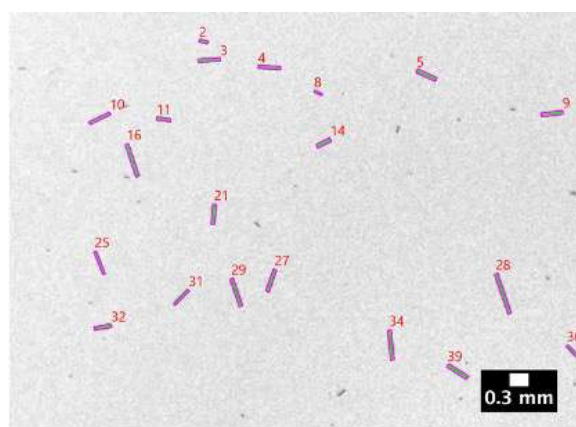
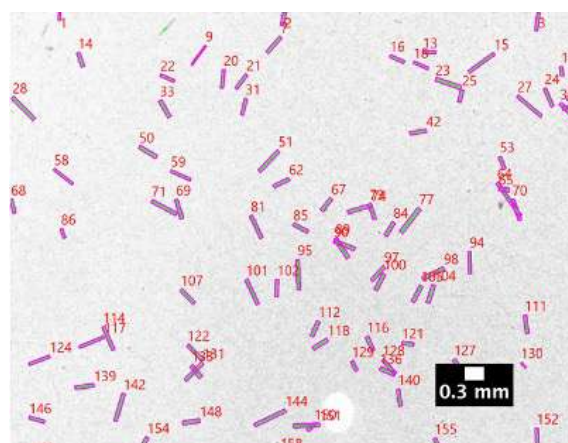
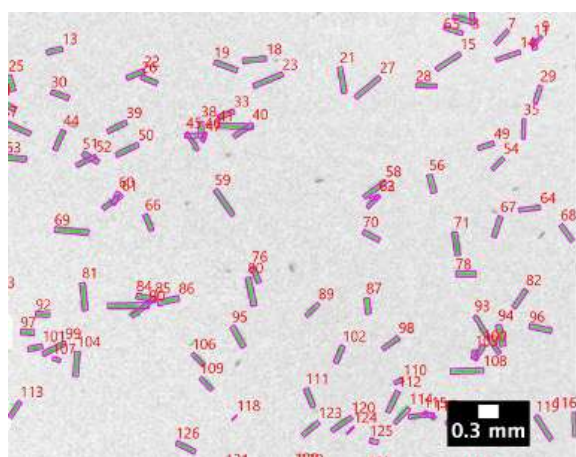
(a) $\phi_L = 1\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真(b) $\phi_L = 3\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真(c) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真(d) $\phi_L = 7\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真(e) $\phi_L = 11\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真

図 3.1: 長繊維の割合を変化させ FRTP の繊維長分布測定に使用した顕微鏡写真の一例

の L_n も約 0.3 mm で、平均の繊維長はあまり変化がないことが分かる。長い繊維に重み付けされる L_w に着目すると、どの試料も約 0.3 - 0.4 mm となっており、分布に大きな差はないと理解できる。なお、 $\phi_L = 1, 3, 5, 7$ (vol%) の L_w は約 0.4 mm なのに対して、 $\phi_L = 11$ (vol%) は L_w は約 0.3 mm となっており、やや短くなっていることが分かる。 L_n, L_w は ϕ_L が大きくなるほど小さくなっており、この傾向は先行研究でも報告されている [13, 28]。体積分率を上げることで繊維間接触が発生しやすくなり、繊維が折れやすくなったと考えられる。Hausnerova の実験 [28] によると、二軸スクリーンで作製した $5 \leq \phi \leq 15$ vol% の FRTP では $L_n \sim 0.3$ mm であった。Hausnerova の実験と本実験では細かな混練条件が異なるが、大まかに値は一致している。また、 L_n, L_w よりも長繊維成分に重み付けされた平均繊維長 L_{AH-avg} でも、 ϕ_L が大きくなるほど短くなっている。 L_{AH-avg} について比較可能な先行研究は見つけられなかった。

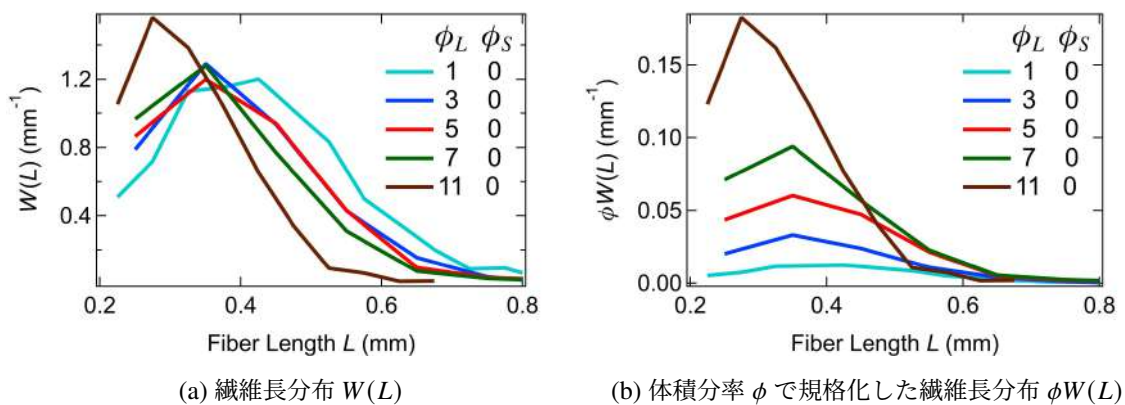


図 3.2: 長繊維の割合を変化させ FRTP の繊維長分布の測定結果

3.1.2 動的粘弾性

動的粘弾性の測定結果を図 3.3 に示す。図中の黒線は Neat 樹脂単体 (繊維なし・PP 単体) の貯蔵・損失弾性率 $G'(\omega), G''(\omega)$ を示す。低角周波数領域において、 $G''(\omega)$ は角周波数 ω に比例し、 $G'(\omega)$ は角周波数 ω^2 よりやや弱い ω 依存性を示した。これは分子量分布をもつ樹脂の線形粘弾性で見られる傾向であり [29]、樹脂の終端領域における粘弾性が測定されたと理解できる。本来、試料の緩和時間は終端領域の $G'(\omega), G''(\omega)$ がそれぞれ ω の 2 乗, 1 乗に比例した部分から算出するものである [30]。今回の試料では $G'(\omega)$ が ω の 2 乗に比例していないため、この方法を使用できない。そのため、 $G'(\omega), G''(\omega)$ の交点となる $\omega = \omega_c = 1/\tau_c$ から緩和時間を概算する。 $\tau_c \sim 10$ s と分かる。

また、どの FRTP 試料の弾性率 $G'(\omega), G''(\omega)$ も Neat 樹脂単体のそれと同じ ω 依存性を示した。 $G'(\omega), G''(\omega)$ の交点となる $\omega = \omega_c$ が変化していないため、緩和時間は大きく変化していないことが分かる。また、 ϕ_L の添加量を増やすと弾性率が上昇する傾向が見られた。これらの 3 つの結果は先行研究 [13] で報告された結果と定性的に一致した。

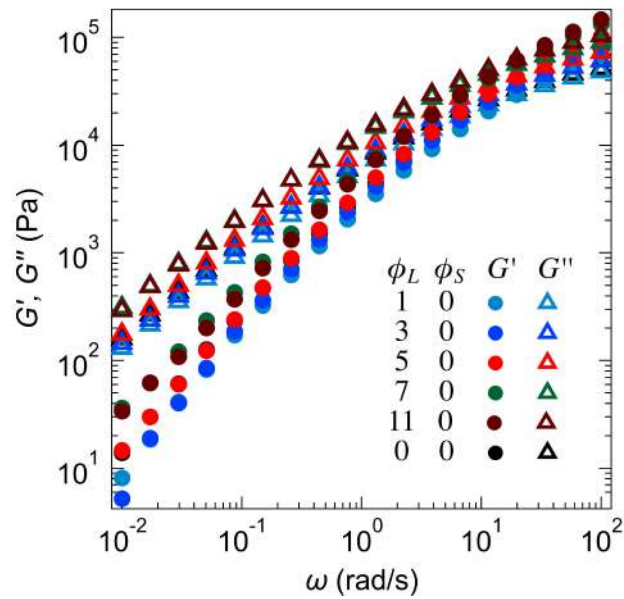


図 3.3: 長繊維の割合を変化させ FRTP の動的粘弾性の測定結果

3.1.3 せん断粘度

スタートアップ測定によって得られた粘度成長曲線の結果を図 3.4 に示した。この図は、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を一定に印加した際の粘度 $\eta^+(t)$ の時間変化を表している。ほとんどの試料の $\eta^+(t)$ が、 $t \geq 30$ s の時間領域で定常値を示していることが分かる。黒線が樹脂単体（繊維なし）の $\eta^+(t)$ を示しており、他は FRTP 試料の $\eta^+(t)$ を示している。一般にフィラーを添加することでベース樹脂よりも粘度が上昇することが報告されている [31] が、 $\phi_L = 1, 3$ (vol%) の試料ではベース樹脂の粘度よりも小さい値をとった。試料セットする時に起因する、測定上の誤差がのっている可能性がある。なお、この粘度成長曲線から得られる定常せん断粘度 η の結果は、図 3.6 (3.1.5 節) に示した。

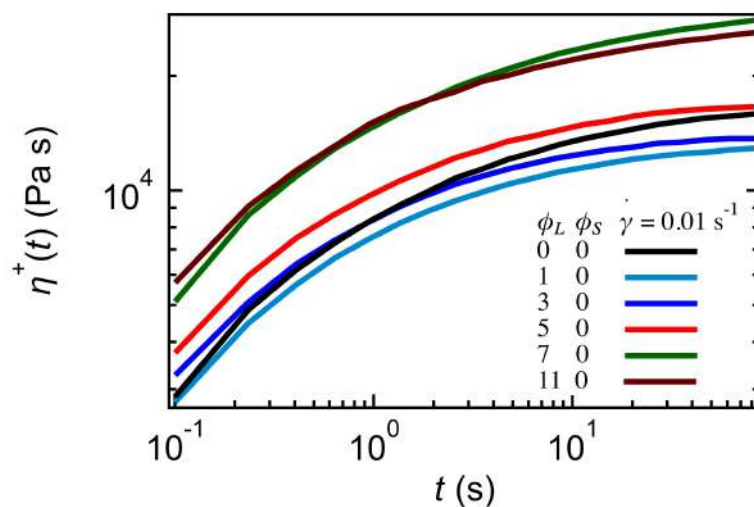


図 3.4: 長繊維の割合を変化させ FRTP の粘度成長曲線

3.1.4 伸長粘度

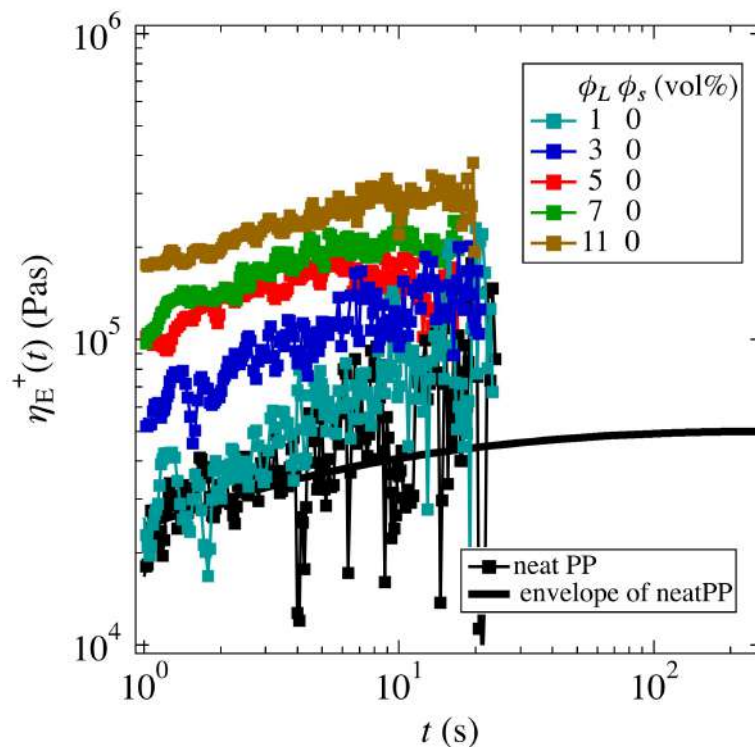


図 3.5: 長繊維の割合を変化させ FRTP の伸長粘度成長曲線の結果

伸長粘度成長曲線の結果を図 3.5 に示す。この図は、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を一定に印加した際の伸長粘度 $\eta_E^+(t)$ の時間変化を表している。標準試料の結果 (図 2.5) や本結果 (図 3.5) の結果より、 10^5 Pa s 以上の高粘度の試料では $\eta_E^+(t)$ のブレが小さい*2。しかし、樹脂単体や $\phi_L = 1$ (vol%) は粘度成長曲線のデータのブレが大きい。これは検出限界に近いほど η_E が小さいことが原因だと考えられる。なお、樹脂単体の η_E を計算すると $\eta_E = 3\eta_0$ という結果が得られ、粘度成長曲線のブレは大きいものの測定は妥当にできている。

定常伸長粘度 η_E は以下の方法で算出した。まず、測定時間 5 - 10 s の η_E の平均値 $\bar{\eta}_E$ を算出した。そして、同一サンプルの $\bar{\eta}_E$ をさらに平均することで、定常伸長粘度 η_E を計算した。この粘度成長曲線から得られる伸長粘度 η_E の結果は、図 3.6 (3.1.5 章) に示した。

3.1.5 η, η_0, η_E の体積分率依存性

動的粘弾性測定より見積もったゼロせん断粘度 η_0 と定常せん断粘度 η および定常伸長粘度 η_E の体積分率 ϕ_L 依存性を示す。なお、本節での実験では CF-short を添加していない ($\phi_S = 0$) ため、 $\phi = \phi_L + \phi_S = \phi_L$ となる。 η の CF-long 体積分率 ϕ_L 依存性を調べることは、 η の繊維の体積分率 ϕ 依存性を調べることに同義である。

まずゼロせん断粘度 η_0 の ϕ_L 依存性と定常せん断粘度 η の ϕ_L 依存性はほぼ一致した。これは本実験でのスタートアップ測定が線形領域 (十分に微小な変形領域) を測定しているからだと考えられる。線形領域か否かを評価する方法としてワイゼンベルグ数 $Wi (= \dot{\gamma}\tau_c)$ がある。 $\dot{\gamma} = 0.01s^{-1}$ であり、線形粘弾性

*2 なお、同装置で伸長粘度を測定した木田の結果 [32] によると 10^5 Pa s 以上の伸長粘度は測定できている。

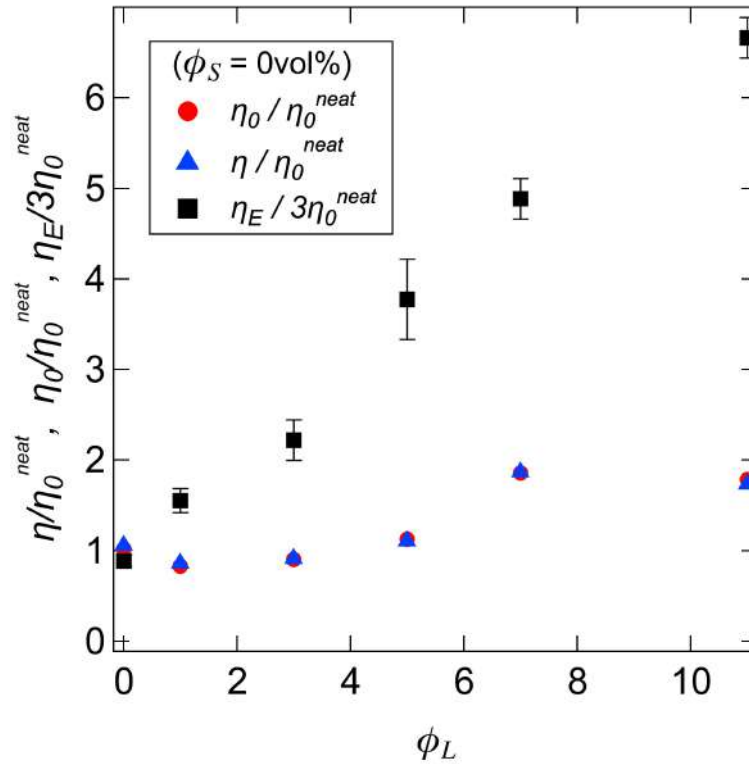


図 3.6: 長繊維の割合を変化させた FRTP の η_0 , η および η_E の ϕ_L 依存性

から概算される樹脂の緩和時間 $\tau_c \sim 10$ s であるため、 $Wi \sim 0.1$ である。ワイゼンベルグ数 $Wi < 1$ であれば線形領域での測定となるため、スタートアップ測定は線形領域を測定していると理解できる。線形粘弾性から測定されたゼロせん断粘度 η_0 は、線形領域の定常せん断粘度 η を測定しているため、両者が一致したことは不思議ではない。

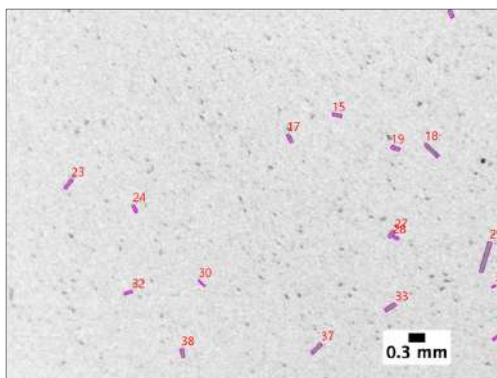
また、伸長粘度 η_E の ϕ_L 依存性とゼロせん断粘度 η_0 の ϕ_L 依存性は大きく異なり、 η_E の方が ϕ_L の依存性が強かった。この傾向は先行研究 [22] でも報告されている。伸長粘度の ϕ_L 依存性については更に 4 章で詳しく議論する。

3.2 長繊維と短繊維の割合を変えた場合のレオロジー

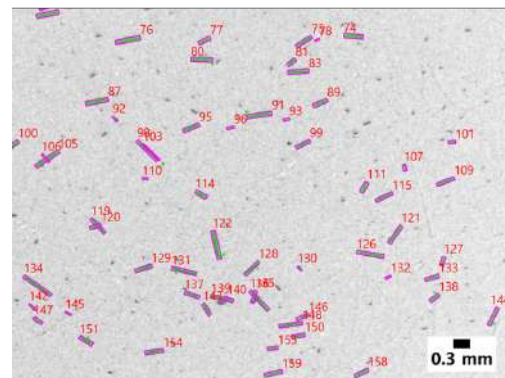
3.1章の結果より、FRTPのレオロジー挙動は体積分率に強く依存することが分かった。次に、繊維長分布の影響を調査するため、同体積分率で繊維長分布の異なるFRTP試料を作製した。具体的には、正味の繊維の体積分率が一定になるよう、長繊維・短繊維成分の仕込み割合を変えた。これらの試料のレオロジー結果を以下に示す。

3.2.1 繊維長分布

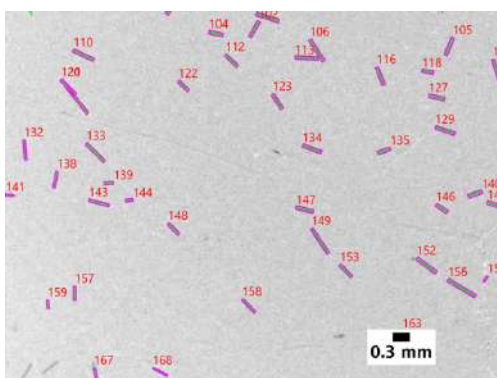
繊維長分布を作製する際に使用した顕微鏡写真の一例を図3.7示す。写真中の赤線は解析ソフトWinROOFが検出した繊維であり、数字は検出番号である。また、図中の緑の部分には認識されたが針状分離で計測されなかった部分であり、WinROOFでは検出できないほどの繊維である。図3.7(a)や図3.7(b)ではCF-short由来と考えられる0.1mmほどの繊維が多数存在している。また、図3.7(c)ではCF-long由来と考えられる0.3mmが多数存在しているのに対し、図3.7(a)では0.1mmほどの繊維が多数存在した。なお、図3.7(b)では0.3mmと0.1mmの繊維の両者が多数存在していた。



(a) $\phi_L = 0\text{vol}\%$, $\phi_S = 5\text{vol}\%$ の顕微鏡写真



(b) $\phi_L = 2.5\text{vol}\%$, $\phi_S = 2.5\text{vol}\%$ の顕微鏡写真



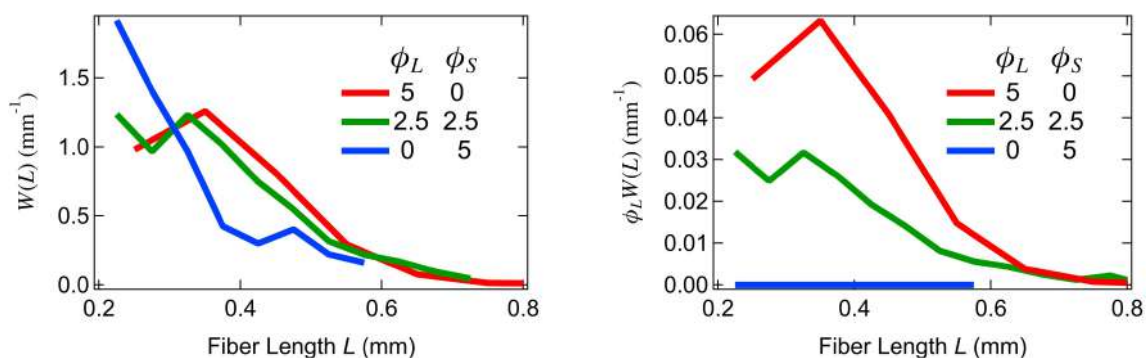
(c) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真

図 3.7: 長繊維と短繊維の割合を変化させたFRTPの繊維長分布測定に使用した顕微鏡写真の一例

図3.7の顕微鏡写真から求めた繊維長分布を図3.8に示す。図3.7より、CF-shortの繊維長は正しく計測されていない可能性がある。CF-shortは約0.1mmでほとんどが0.2mmよりも小さい。そこでCF-long由来と考えられる0.2mm以上での繊維長分布を測定した。まず、図3.8(a)に繊維の体積で重み

付けした繊維長分布 $W(L)$ を示した。 $\phi_L = 5, \phi_S = 0$ (vol%) と $\phi_L = 2.5, \phi_S = 2.5$ (vol%) は、 $W(L)$ が一致した。これは 0.2 mm 以上の繊維のほとんどが CF-long 由来であり、CF-short の仕込み量にほとんど依存しないからだと考えられる。 $\phi_L = 0, \phi_S = 5$ (vol%) の試料では CF-long を添加していないにも関わらず、0.2 mm 以上の繊維が存在している。これは、CF-short がマグネット乳鉢によって作製されており、僅かに 0.2 mm 以上の繊維が残存しているからだと考えられる。

なお $W(L)$ では規格化の関係で体積が 1 になるようにされている。図 3.7 から分かるように明らかに 0.3 mm の量が異なるのにも関わらず、図 3.8(a) の指標では繊維の量を反映できていない。そこで CF-long の体積分率 ϕ_L で積分値をそろえてやると、図 3.8(b) が得られる。この指標では $\phi_L = 0, \phi_S = 5$ (vol%) では $\phi_L W(L) = 0$ になってしまうので厳密には正しくないが、図 3.7 のような繊維の量は定性的に表現できている。0.4 mm 付近で CF-long 由来と考えられる、緩やかなピークが観測された。また、 ϕ_L を増やすことで長繊維成分の割合が増えていることがわかる。



(a) 繊維の体積で重み付けした繊維長分布 $W(L)$ (b) CF-long の体積分率 ϕ_L で規格化した繊維長分布

図 3.8: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP の繊維長分布の測定結果

また、WinROOF の解析から得られた平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} の結果を表 3.2 に示す。どの試料の平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} も平均の繊維長はあまり変化がないことが分かる。繊維長分布と同様に 0.2 mm 以上の条件で平均繊維長を算出したことが原因だと考えられる。

表 3.2: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP の平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} の解析結果

ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)	L_n (mm)	L_w (mm)	L_{AH-avg} (mm)
0	5	0.34	0.31	0.61
2.5	2.5	0.33	0.37	0.68
5	0	0.34	0.37	0.66

3.2.2 動的粘弾性

動的粘弾性の測定結果を図 3.9 に示す。どの FRTP 試料の弾性率 G', G'' も Neat 単体 (繊維なし) のそれと同じ ω 依存性を示した。 G', G'' の交点となる $\omega = \omega_c$ が変化していないため、緩和時間は大きく変化していないことが分かる。また、正味の体積分率は同じだが、長繊維成分の割合が大きくなるほど G', G'' がわずかに上昇した。なお、似たような傾向は北野らの実験 [15] でも得られており、同体積分率でも平均繊維長が異なる場合は、 G', G'' が変化することであると報告されている。また、動的粘弾性測定

から得られるゼロせん断粘度 η_0 の結果を図 3.12 (3.2.5 章) に示した。

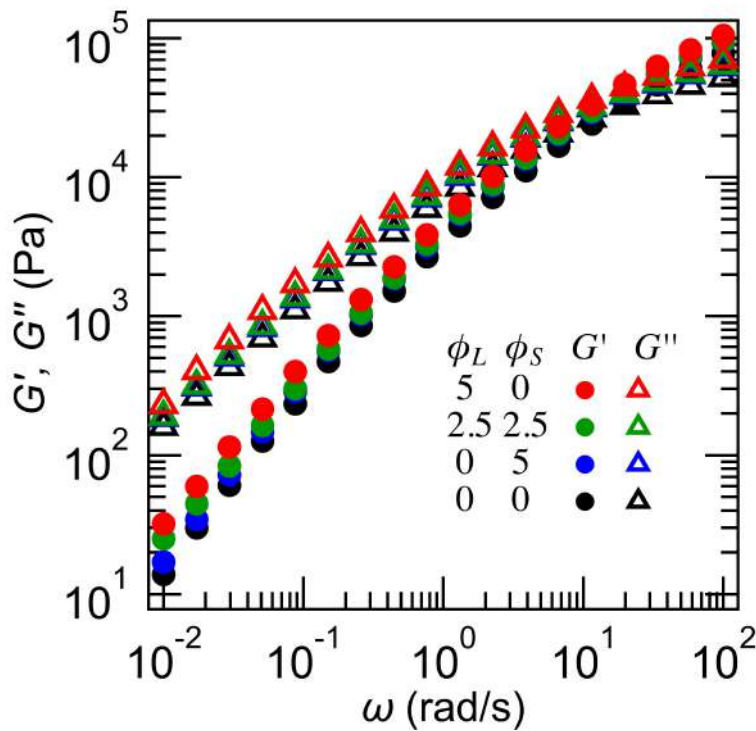


図 3.9: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP の動的粘弾性の測定結果

3.2.3 せん断粘度

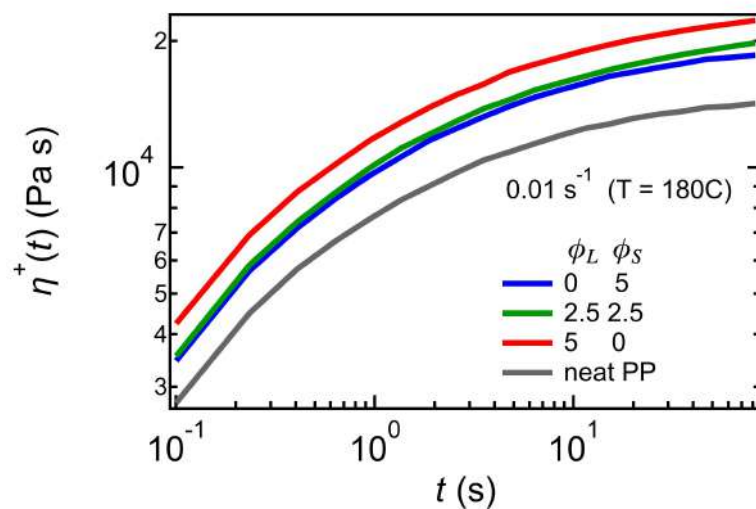


図 3.10: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP のせん断粘度成長曲線

スタートアップ測定によって得られた粘度成長曲線の結果を図 3.10 に示した。この図は、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を一定に印加した際の粘度 η^+ の時間変化を表している。ほとんどの試料の η^+ が、 $t \geq 30$ s の時間領域で定常値を示していることが分かる。黒線が樹脂単体(繊維なし)の η^+ を示しており、他は FRTP 試料の η^+ を示している。どの FRTP 試料も樹脂単体に比べて η^+ が高くなっていることがわかる。また、

$\phi_L = 2.5, \phi_S = 2.5$ および $\phi_L = 0, \phi_S = 5$ の試料の η^+ はほぼ重なっていた。また、 $\phi_L = 5, \phi_S = 0$ の試料の η^+ は他の FRTP 試料よりも若干高い値になった。これらの3試料は体積分率が同じであるため、長繊維成分の割合が増えることで η^+ が高くなったと考えられる。なお、似たような傾向は北野らの実験 [15] でも得られており、同体積分率でも平均繊維長が異なる場合は、 η が変化することがあると報告されている。また、定常せん断粘度 η の値を図 3.12 (3.2.5 章) に示した。 η は動的粘弾性による η_0 による値とほぼ一致した。

3.2.4 伸長粘度

伸長粘度成長曲線の結果を図 3.11 に示す。この図は、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を一定に印加した際の伸長粘度 η_E^+ の時間変化を表している。 $t > 1$ s の時間領域で FRTP の η_E^+ は、 ϕ_L の増加および ϕ_S の減少に伴い上昇した。また、FRTP の伸長粘度は数倍も上昇していることがわかる。3.1.4 章の結果と比較すると、同体積分率であるのにも関わらず、 $\phi_L = 2.5, \phi_S = 2.5$ および $\phi_L = 0, \phi_S = 5$ の伸長粘度は $\phi_L = 5, \phi_S = 0$ の伸長粘度よりも十分に小さくなった。また、 $\phi_L = 2.5, \phi_S = 2.5$ の伸長粘度は $\phi_L = 3, \phi_S = 0$ vol% の伸長粘度よりもやや高い結果となり、 $\phi_L = 0, \phi_S = 5$ の伸長粘度は $\phi_L = 0.6, \phi_S = 0$ よりも小さいという結果になった。この結果より、FRTP の伸長粘度は体積分率にも依存するが、繊維長分布の方がより顕著に依存することが分かった。

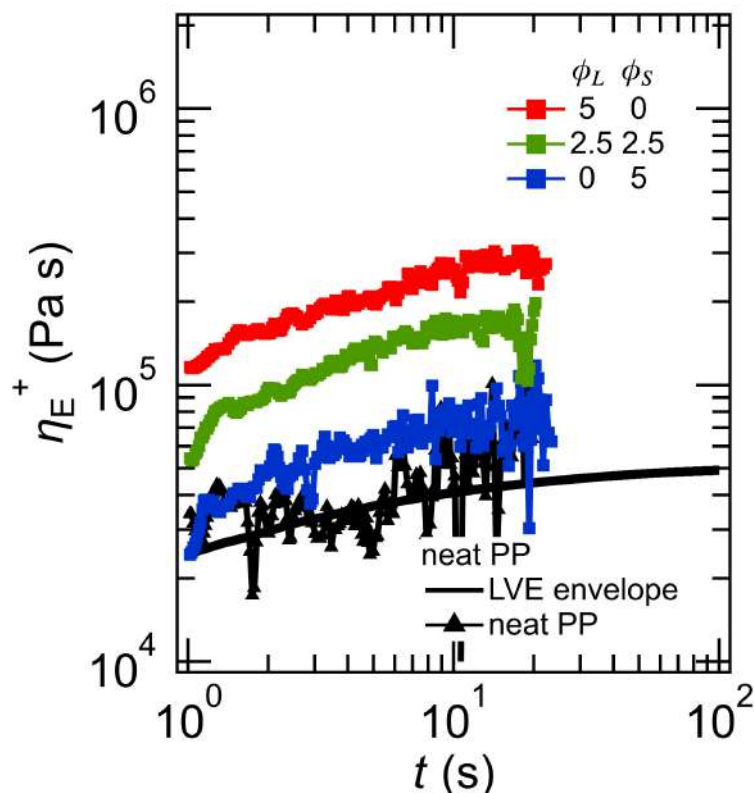


図 3.11: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP の伸長粘度成長曲線の結果

定常伸長粘度 η_E は以下の方法で算出した。まず、測定時間 5 - 10 s の η_E の平均値 $\bar{\eta}_E$ を算出した。そして、同一サンプルの $\bar{\eta}_E$ をさらに平均することで、定常伸長粘度 η_E を計算した。この粘度成長曲線から得られる伸長粘度 η_E の結果は、図 3.12 (3.2.5 章) に示した。

3.2.5 η, η_0, η_E の体積分率依存性

図 3.12 に動的粘弾性測定より見積もったゼロせん断粘度 η_0 と定常せん断粘度 η および定常伸長粘度 η_E の体積分率 ϕ_L 依存性を示す。なお、本実験では $\phi = \phi_L + \phi_S = 5 \text{ vol}\%$ で一定としているため、 ϕ_L が増えるほど ϕ_S が減っている。

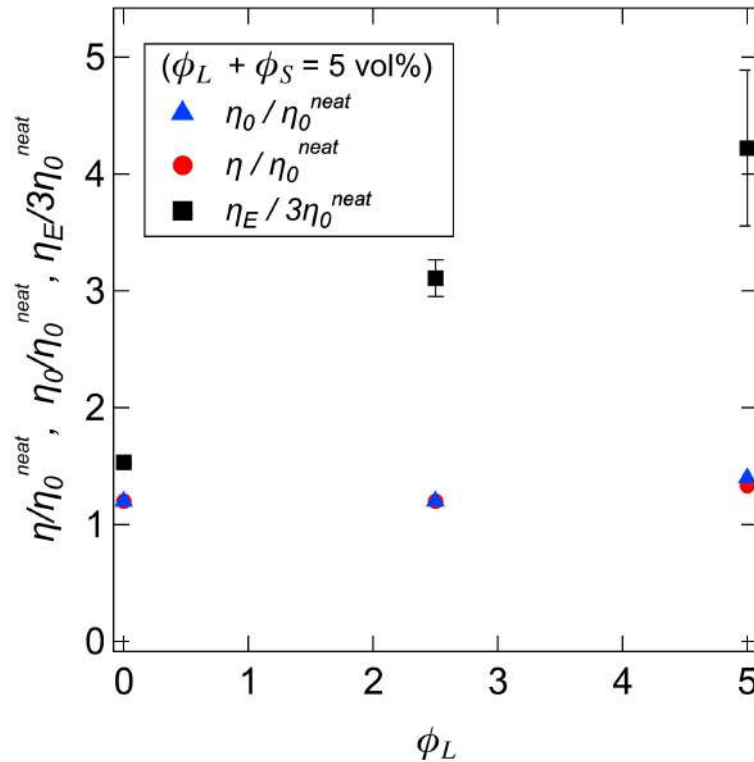


図 3.12: 長繊維と短繊維の割合を変化させた FRTP の η_0, η および η_E の ϕ_L 依存性

まずゼロせん断粘度 η_0 の ϕ_L 依存性とせん断粘度 η の ϕ_L 依存性はほぼ一致した。これは本実験でのスタートアップ測定が線形領域 (十分に微小な変形領域) を測定しているからだと考えられる。

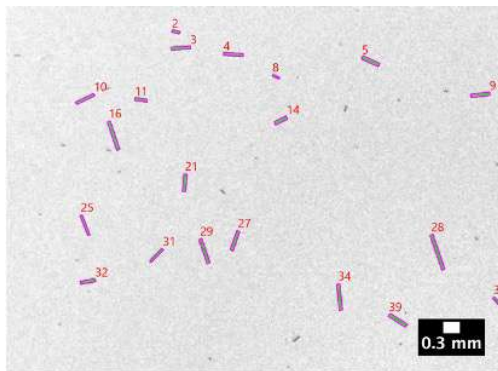
また、伸長粘度 η_E の ϕ_L 依存性とゼロせん断粘度 η_0 の ϕ_L 依存性は大きく異なり、 η_E の方が ϕ_L の依存性が強かった。先行研究 [22] でも繊維が長い場合もしくは体積分率が高い場合、伸長粘度が高くなることが報告されている。体積分率が一定だが、長繊維と短繊維の割合を変えることで η_E が 1.5 倍から 4.3 倍ほどに変化した。

3.3 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた場合のレオロジー

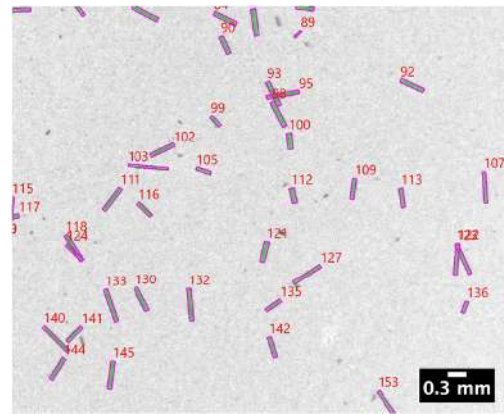
3.2章の結果より、FRTPのレオロジー挙動は、長繊維成分には強く依存し、短繊維成分はほとんど影響しないことが示唆された。そこで、短繊維成分の影響が少ないことを確かめるために、長繊維成分を固定したまま短繊維成分を増加させたFRTP試料を作製した。これらの試料のレオロジー結果を以下に示す。

3.3.1 繊維長分布

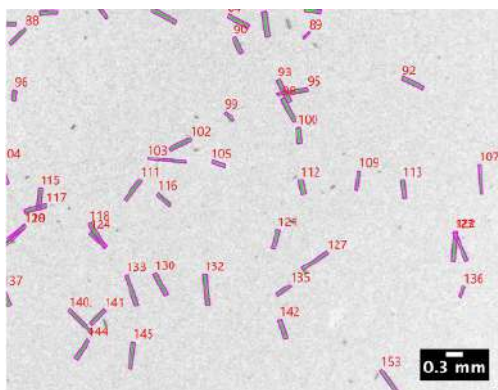
繊維長分布を作製する際に使用した顕微鏡写真の一例を図3.13示した。写真中の赤線は解析ソフトWinROOFが検出した繊維であり、数字は検出番号である。図3.13の顕微鏡写真から分かる通り、0.1mmを下回るほど短い繊維は検出されていないことがわかる。また、図3.13(a)に比べて図3.13(d)ではCF-short由来と考えられる、WinROOFで検出できないほどの短い繊維が多数存在している。



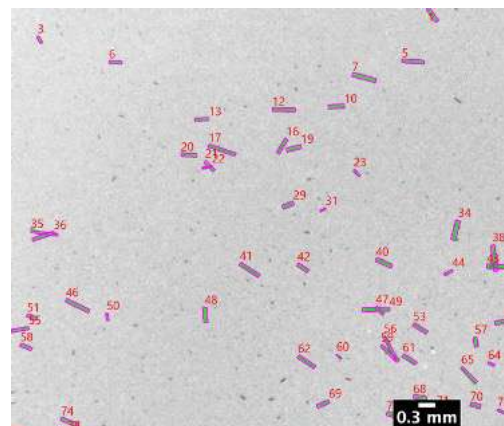
(a) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 0\text{vol}\%$ の顕微鏡写真



(b) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 0.6\text{vol}\%$ の顕微鏡写真



(c) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 2\text{vol}\%$ の顕微鏡写真



(d) $\phi_L = 5\text{vol}\%$, $\phi_S = 5\text{vol}\%$ の顕微鏡写真

図3.13: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させたFRTPの繊維長分布測定に使用した顕微鏡写真の一例

図3.13の顕微鏡写真から求めた繊維長分布を図3.14に示す。どの試料も、CF-long由来と考えられる約0.3~0.4mmでピークを迎える分布を示し、繊維長分布に大きな違いは見られなかった。なお、

$\phi_S = 0, 0.6\text{vol}\%$ と $\phi_S = 2, 5\text{vol}\%$ のそれぞれの試料で同様な繊維長分布になった。

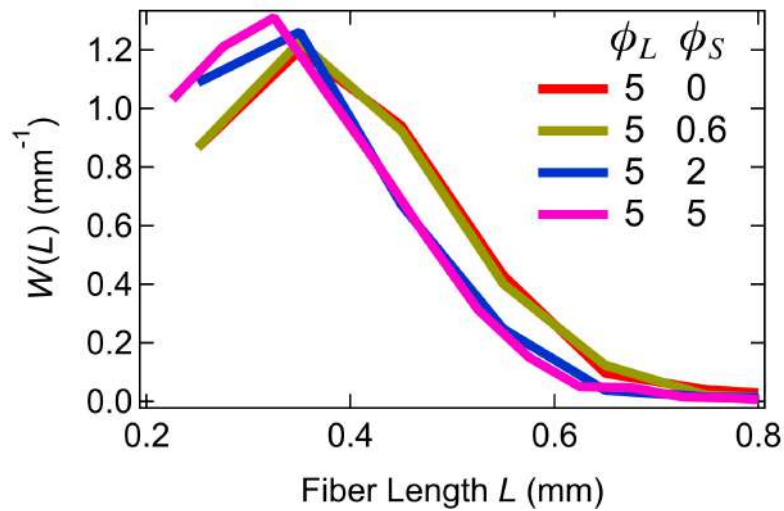


図 3.14: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP の繊維長分布の測定結果

また、WinROOF の解析から得られた平均繊維長 L_n, L_w の結果を表 3.3 に示す。 $\phi_S = 0, 0.6$ (vol%) の試料の L_n, L_w は一致した。 $\phi_S = 2, 5$ (vol%) の試料の L_n, L_w は ϕ_S を加えることで若干短くなっていることが分かる。しかしながら、どの試料の L_n, L_w, L_{AH-avg} も大きな違いはなかった。

表 3.3: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP の平均繊維長 L_n, L_w, L_{AH-avg} の解析結果

ϕ_L (vol%)	ϕ_S (vol%)	L_n (mm)	L_w (mm)	L_{AH-avg} (mm)
5	0	0.36	0.39	0.68
5	0.6	0.36	0.39	0.68
5	2	0.33	0.35	0.65
5	5	0.27	0.34	0.63

3.3.2 動的粘弾性

動的粘弾性の測定結果を図 3.15 に示す。図中の黒線は Neat 樹脂単体 (繊維なし・PP 単体) の貯蔵・損失弾性率 $G'(\omega), G''(\omega)$ を示す。前節までの他試料と同様、どの FRTP 試料の弾性率 G', G'' も Neat 単体 (繊維なし) のそれと同じ ω 依存性を示した。また、 G', G'' の交点となる $\omega = \omega_c$ は変化しなかった。このことから、FRTP 試料の緩和時間は樹脂単体とほとんど同じであると考えられる。その他、 ϕ_S の添加量を増やすと弾性率が僅かに上昇する傾向が見られた。長繊維成分の量を同程度にして、短繊維成分の添加量を変化させた実験については報告がないため、先行研究と比較することはできない。しかし、一般に報告されているように体積分率をあげると η が上昇する [10] という傾向は見られた。

図 3.15 の結果から算出したゼロせん断粘度 η_0 を図 3.18 に示す。 η_0 は ϕ_S の添加に対して増加する傾向が見られた。

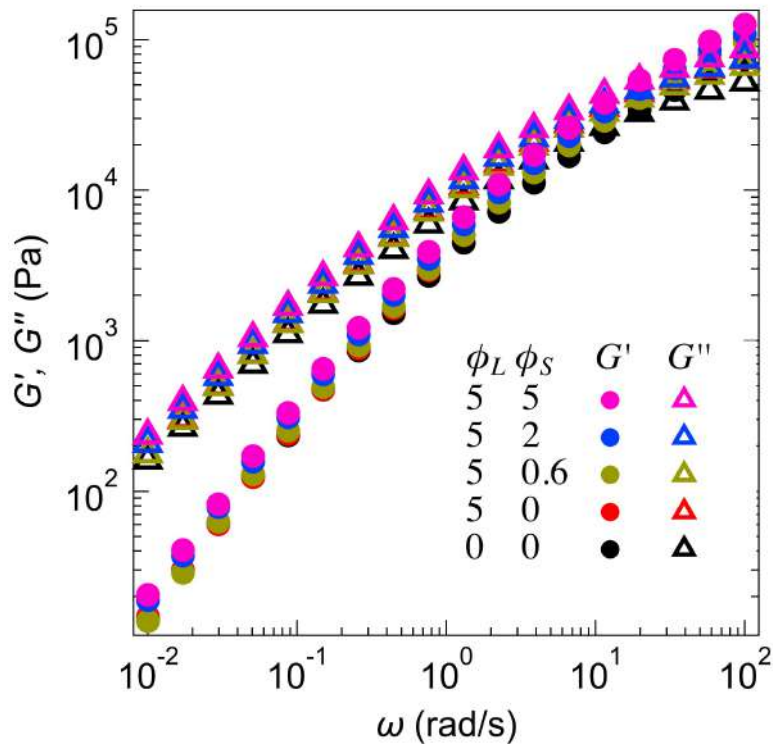


図 3.15: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP の動的粘弾性の測定結果

3.3.3 せん断粘度

スタートアップ測定によって得られた粘度成長曲線の結果を図 3.16 に示した。この図は、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を一定に印加した際の粘度 η^+ の時間変化を表している。ほとんどの試料の η^+ が、 $t \geq 30$ s の時間領域で定常値を示していることが分かる。黒線が樹脂単体（繊維なし）の η^+ を示しており、他は FRTP 試料の η^+ を示している。どの FRTP 試料も樹脂単体に比べて η^+ が高くなっていることがわかる。 ϕ_S を添加することで η^+ の値が上昇した。長繊維成分の量を同程度にして、短繊維成分の添加量を変化させた実験については報告がないため、先行研究と比較することはできない。しかし、一般に報告されているように体積分率をあげると η が上昇する [10] という傾向は見られた。また、定常せん断粘度 η の値を図 3.6 に示した。 η は動的粘弾性による η_0 による値と一致した。

3.3.4 伸長粘度

伸長粘度の結果を図 3.17 に示す。FRTP の伸長粘度は樹脂単体の伸長粘度に比べて有意に高く、4 倍ほど高い値をとった。また、樹脂単体の伸長粘度は検出限界に近い値のためブレが大きいですが、FRTP の伸長粘度は十分高い値をとったためブレが小さくなった。FRTP の伸長粘度は測定誤差が大きい $((2 \pm 1) \times 10^5$ Pa s)。FRTP の伸長粘度は測定誤差を上回るほどの変化はほぼなく、 ϕ_S に僅かに依存する。 ϕ_L に対する変化よりも十分に小さいことが分かった。長繊維成分の量を同程度にして、短繊維成分の添加量を変化させた実験については報告がないため、先行研究と比較することはできない。しかし、一般に報告されているように体積分率をあげると η_E が上昇する [10] という傾向は見られた。

定常伸長粘度 η_E は以下の方法で算出した。まず、測定時間 5 - 10 s の η_E の平均値 $\bar{\eta}_E$ を算出した。同

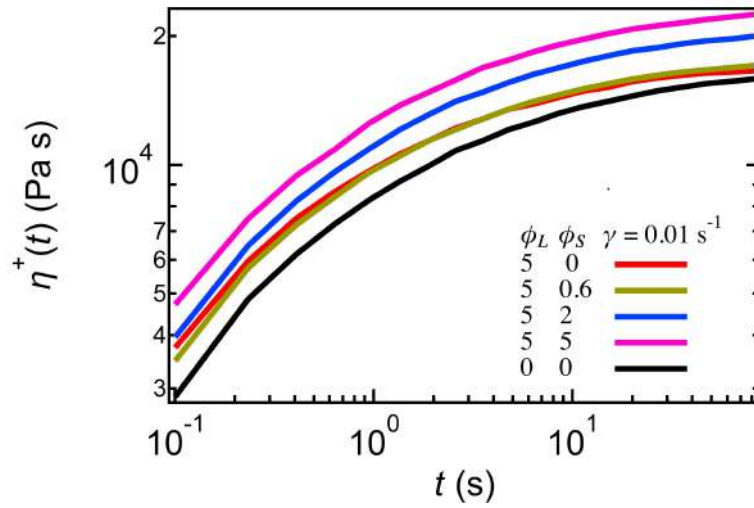


図 3.16: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP のせん断粘度の測定結果

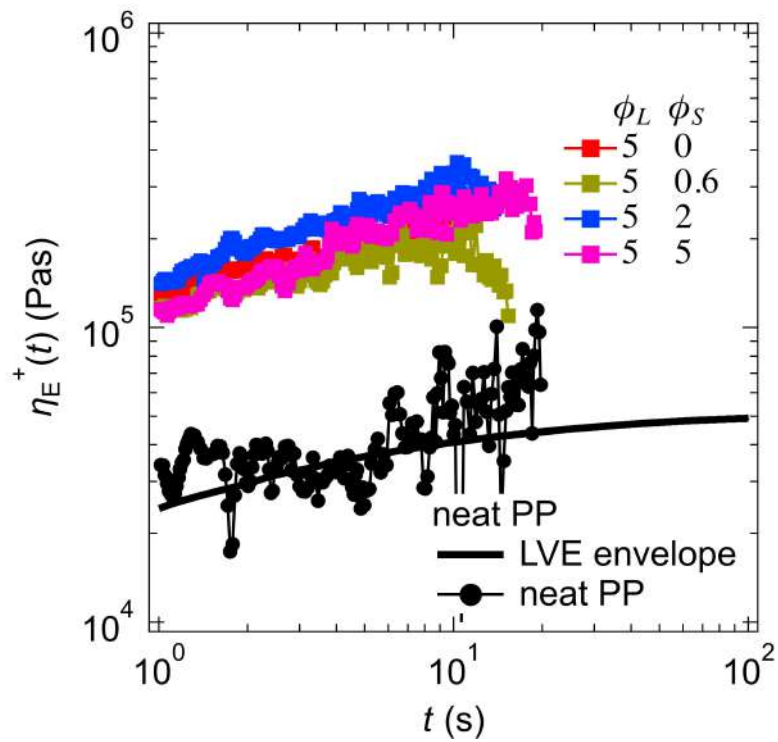


図 3.17: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP の伸長粘度成長曲線の結果

一サンプルの $\bar{\eta}_E$ をさらに平均することで、定常伸長粘度 η_E を計算した。

3.3.5 η, η_0, η_E の体積分率依存性

ゼロせん断粘度 η_0 ・せん断粘度 η および伸長粘度 η_E の体積分率 ϕ_S 依存性を示す。

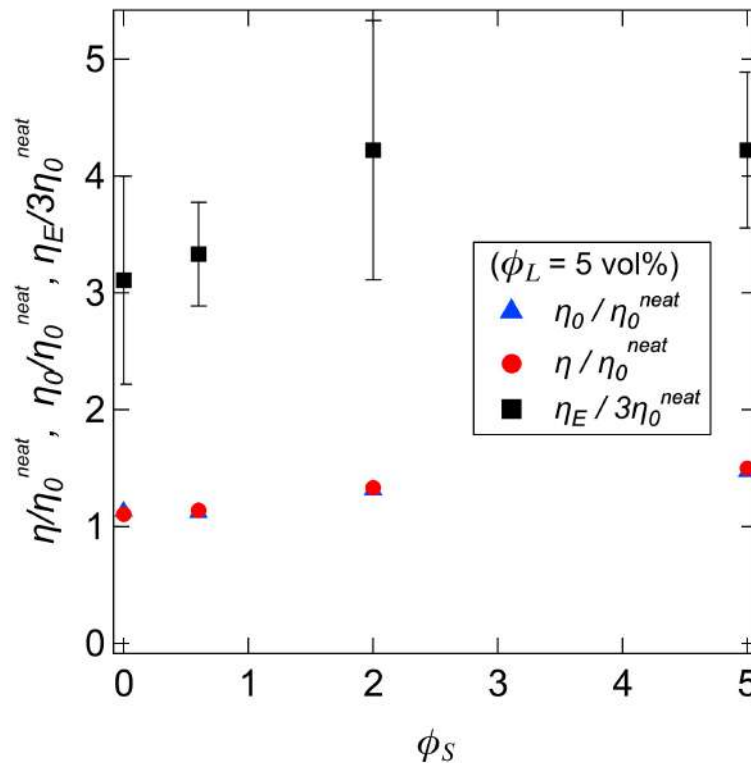


図 3.18: 長繊維の割合を固定し、短繊維の添加量を変化させた FRTP の η_0, η および η_E の ϕ_S 依存性

まずゼロせん断粘度 η_0 の ϕ_S 依存性とせん断粘度 η の ϕ_S 依存性はほぼ一致した。これは本実験でのスタートアップ測定が線形領域 (十分に微小な変形領域) を測定しているからだと考えられる。また、ゼロせん断粘度 η_0 ・せん断粘度 η と伸長粘度 η_E のいずれも ϕ_L に対して強い依存性を示したが (図 3.6)、 ϕ_S に対しては十分に弱い依存性を示した。このことより、FRTP のレオロジー特性は体積分率だけではなく、繊維の長さ (繊維長分布) に強く依存することが先行研究と同様に示された [10]。

第 4 章

考察

4.1 FRTP のレオロジーの体積分率依存性

3.1 章より、単峰性の繊維長分布をもつ場合には、体積分率をあげると弾性率・せん断・伸長粘度は増加する傾向にあった。これらの結果は先行研究 [13, 22] でも見られる現象である。本実験で得られたレオロジー特性の体積分率依存性について、先行研究との比較を行う。

4.1.1 FRTP の η の体積分率依存性

まずは定常せん断粘度 η の体積分率 ϕ 依存性について議論する。 η の ϕ 依存性は北野ら [18] によって調査されており、以下の式で表される。

$$\eta/\eta_0^{neat} = \left(1 - \frac{\phi}{0.54 - 0.0125a_r}\right)^{-2} \quad (6 \leq a_r \leq 27) \quad (4.1)$$

繊維長分布の影響を考慮しないよう、繊維長分布がほとんど変化せず体積分率だけが変化した 3.1 の結果を用いて議論する。表 3.1 より $L_n \approx 0.3 \text{ mm}$ であり、この値を利用すると $a_r \approx 43$ となる。式 (4.1) の適用できるとされるアスペクト比 a_r をこえているが、外挿できると仮定して本実験の結果と比較する。

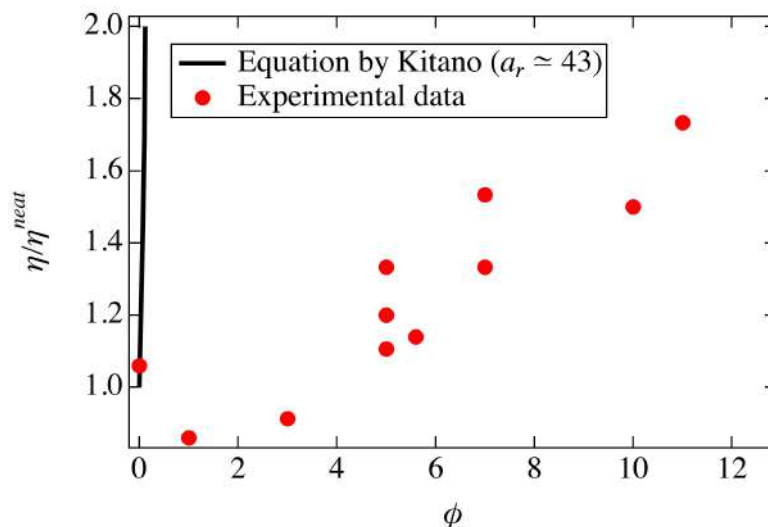


図 4.1: 北野 [18] による経験式 (式 (4.1)) と本研究の結果の比較

図 4.1 に北野による北野による経験式 (4.1)[18] と本研究の実験の比較の図を示す。北野による経験式

と本研究の実験の結果は全く異なった。考えられる理由としては以下の2点が考えられる。まず、本研究のアスペクト比 a_r が経験式の保証する範囲よりも大きい点である。繊維が十分に長い場合は繊維配向も変化すると考えられ、相対粘度の体積分率依存性も変化すると考えられる。もう一つは、繊維の種類(剛直性・繊維の成分等)などが異なる点である。例えば、Pabst によると珪長土を分散した懸濁液でせん断粘度を測定したところ、北野の経験式と合わない結果となる [33]。

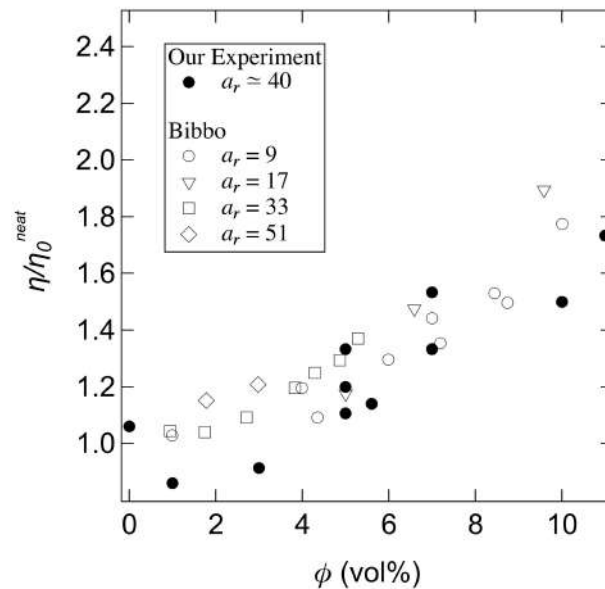


図 4.2: Bibbo の実験 [34] と本研究の結果の比較

次に、Bibbo による実験結果 [34] と本実験の結果の比較を行う。Bibbo はアスペクト比 a_r を変えた場合の η の ϕ 依存性を調査したところ、 a_r によらず η と ϕ の依存性が概ね一致した [34]。本実験の結果を重ね合わせても、Bibbo の実験結果の結果と同様の結果を示していることがわかる。本実験では η は繊維長分布ではなく、体積分率によって概ね説明ができることがわかった。

4.1.2 FRTP の η_E の体積分率依存性

次に伸長粘度 η_E の体積分率 ϕ 依存性について議論する。 η_E の ϕ 依存性は Férec らの実験 [21] によって調査されている。Férec らはポリプロピレンとガラス繊維を複合させた FRTP の伸長粘度 η_E を測定している。繊維長 $L \approx 0.25$ mm かつ直径 $d = 16$ μm であり、繊維長 L は本研究とほぼ同じだが繊維径 d がやや長いという違いを持つ。また、理論では Batchelor による理論式 [24] が提唱されている。Newton 流体中に分散された繊維が完全に配向した希薄極限において、相対伸長粘度は以下の式で表される [24]。

$$\eta_E/3\eta_0^{\text{neat}} = 1 + \frac{4\phi a_r^2}{9 \ln(\pi/\phi)} \quad (4.2)$$

図 4.3 に Férec らによる実験および Batchelor の理論式 (式 (4.2)) と本研究の結果の比較をした図を示す。本実験の相対伸長粘度は Férec らの実験に比べて弱い体積分率依存性を示していることがわかる。FRTP の伸長粘度は体積分率のみでは整理できず、繊維長分布や繊維の配向などに依存すると報告されている [10, 21]。本実験の結果より同体積分率でも繊維長分布が変化すると伸長粘度が変化する。Férec の実験では繊維長分布までは調査されておらず、繊維長分布による影響が載っていると考えられる。また、Wang らによる実験結果 [35] は本実験の結果と同様の体積分率依存性を示した。こちらも繊維長分布まで

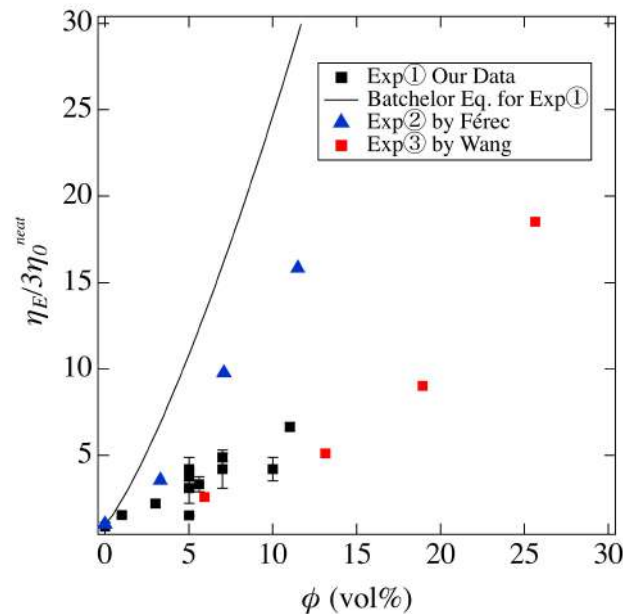


図 4.3: Férec らによる実験 [21]、Wang らによる実験 [35] および Batchelor [24] の理論式 (4.2) と本研究の結果の比較

は測定されていないのではっきりとは分からないが、繊維長分布を含む様々な条件が本実験と似ていたことが考えられる。

なお、Batchelor による理論と実験との比較を行ったが、本実験の結果を説明できなかった。また Férec の実験結果も Batchelor の理論式で説明できないと報告されている [21]。説明できない理由としては以下の 2 点が考えられる。一つは繊維が配向していない点である。繊維が配向していない場合は、Batchelor の理論よりも弱い依存性を示すことが考えられる。もう一つは繊維濃度である。実験では準希薄および濃厚領域であり、接触などの繊維間相互作用が強く効いていると考えられる。しかし、Batchelor の理論は希薄領域を前提としたもので繊維間相互作用は考慮されていない。濃厚領域・準希薄領域の FRTP の伸長粘度は Batchelor の理論より導かれるそれよりも大きくなると考えられる。これらの理由により、Batchelor の理論式では我々の実験結果を説明できなかったと推測される。

4.1.3 FRTP の η, η_E における長繊維成分と短繊維成分の体積分率による影響

FRTP のレオロジーにおける長繊維および短繊維による影響を明らかにしようと試みた。同様の研究例がないため単純に比較できないが、FRTP の η, η_E における長繊維成分の体積分率 ϕ_L と短繊維成分の体積分率 ϕ_S 依存性を調査する。

まずは図 4.4 に相対せん断粘度 η/η_0^{neat} の体積分率依存性を示す。図 4.4(a) の結果より、相対せん断粘度は繊維の体積分率 ϕ に依存し、相関があることが分かる。また図 4.4(b) や図 4.4(c) の結果より、相対せん断粘度は短繊維成分の割合 ϕ_S にはほとんど依存せず、長繊維成分の割合 ϕ_L に依存することが分かる。

図 4.5 に相対伸長粘度 $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の体積分率依存性を示す。図 4.5(a) の結果より、相対伸長粘度は繊維の体積分率 ϕ に依存し、おおよそ比例関係にあることが分かる。なお $\phi = 5 \text{ vol}\%$ に $\eta_E/3\eta_0 \approx 1.5$ の外れ値が存在するが、これは $\phi_L = 0 \text{ vol}\%$, $\phi_S = 5 \text{ vol}\%$ の点である。短繊維成分のみの FRTP では (アスペクト比 a_r が極端に小さい場合には) 単純な整理ができないことが分かる。また図 4.5(b) や図 4.5(c) の結果より、相対伸長粘度は短繊維成分の割合 ϕ_S にはほとんど依存せず、長繊維成分の割合 ϕ_L に強く依存す

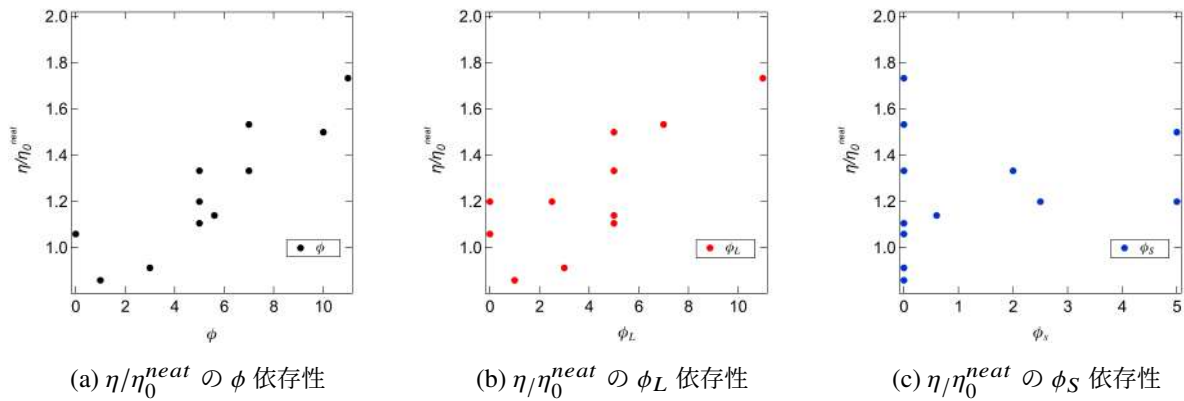


図 4.4: 相対せん断粘度 η/η_0^{neat} の体積分率依存性

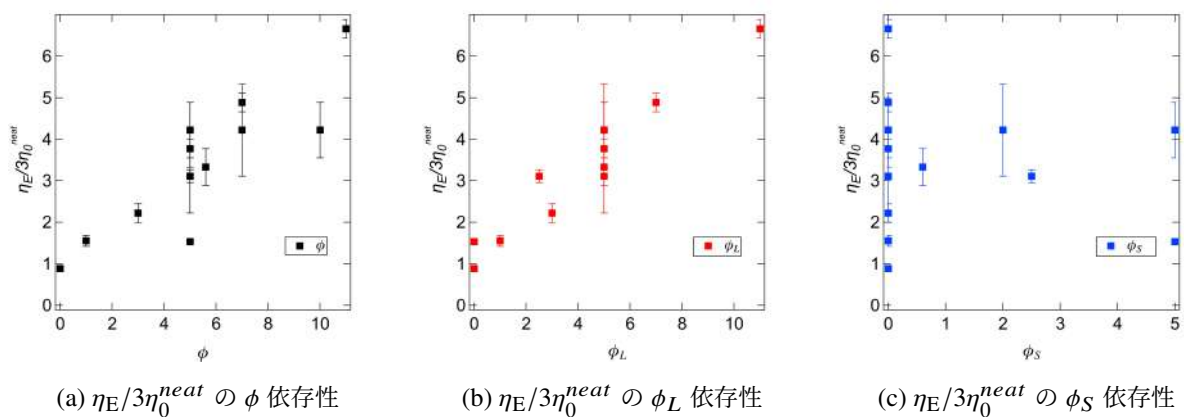


図 4.5: 相対伸長粘度 $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の体積分率依存性

ることが分かる。

以上より、相対せん断粘度は正味の体積分率 ϕ でおよそ決まるが、相対伸長粘度は長繊維成分による体積分率 ϕ_L でおよそ決まることがわかる。これは伸長粘度がせん断粘度に比べて長い繊維成分の影響を受けているからだと考えられる。

4.2 FRTP のレオロジーの繊維長分布依存性

4.1 章で述べた通り FRTP のレオロジーは体積分率に依存するが、それだけでは整理できない。3.2 章より、体積分率が同じ場合でも繊維長分布が異なる場合、FRTP のレオロジー特性 (特に伸長粘度) が変化する。本節では FRTP の伸長粘度における繊維長分布の影響について議論する。

一般に FRTP で使用されている平均値 L_n, L_w に着目してみる。3.2 章の FRTP は繊維長分布が大きく変化しているにも関わらず、 L_n, L_w に着目するとほとんど変化していない。二峰性の繊維長分布をもつ試料に対して、 L_n, L_w は繊維長分布の指標として適していないことがわかる。

そこで、一般にせん断粘度の先行研究で使用される nL^3, nL^2d を横軸にとって比較してみる [36, 34]。なお長繊維の nL^3, nL^2d は以下の式を用いて計算した。式中の L_n は 3 章で計算されたものであり、0.2 mm 以上の繊維を対象に計算された数平均繊維長であることに注意されたい。

$$n_L L_L^3 = \phi_L \frac{L_n^2}{d^2} \tag{4.3}$$

$$n_L L_L^2 d = \phi_L \frac{L_n}{d} \tag{4.4}$$

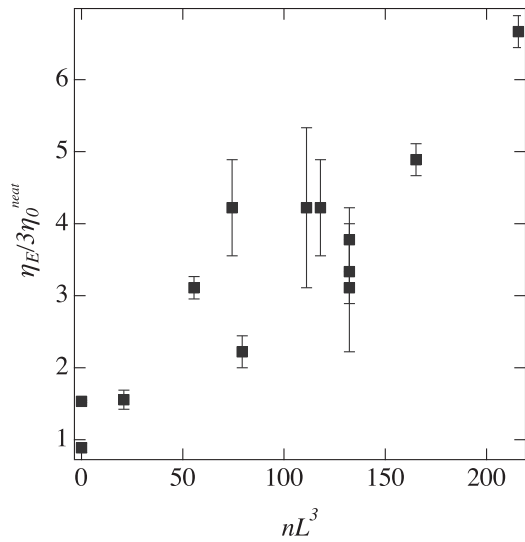


図 4.6: $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の nL^3 依存性

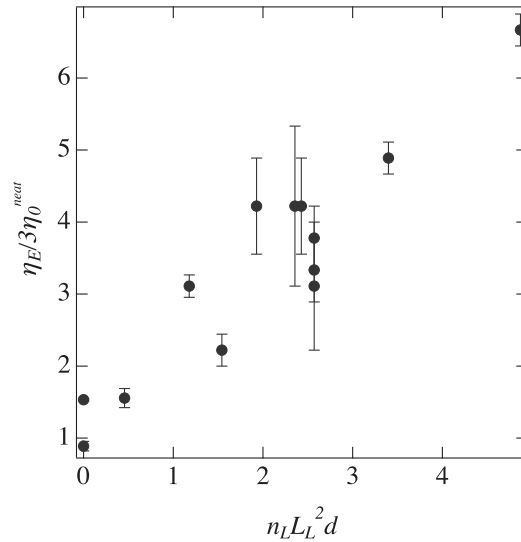


図 4.7: $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の $nL^2 d$ 依存性

その後、繊維長分布を加味した $\langle n_L L_L^3 \rangle$, $\langle n_L L_L^2 d \rangle$ を横軸にとって評価してみる。分布を考慮すると、先行研究で使用される 2 つの平均値を用いて表すことができる。

$$\langle n_L L_L^3 \rangle = \frac{\phi_L}{d^2} \left\langle \frac{L^3}{L} \right\rangle = \phi_L \frac{L_{HA-avg}^2}{d^2} \tag{4.5}$$

$$\langle n_L L_L^2 d \rangle = \frac{\phi_L}{d} \left\langle \frac{L^2}{L} \right\rangle = \phi_L \frac{L_w}{d} \tag{4.6}$$

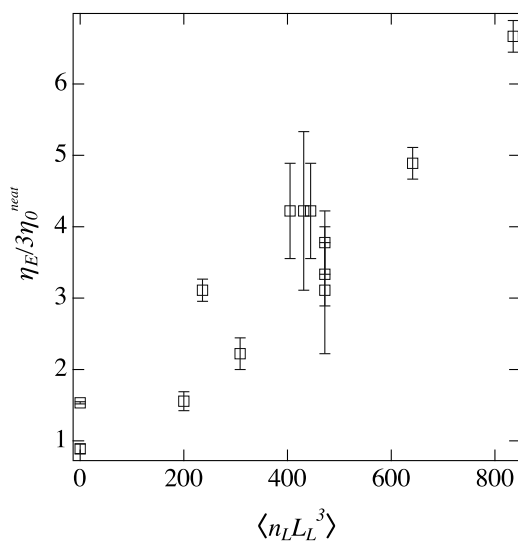


図 4.8: $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の $\langle nL^3 \rangle$ 依存性

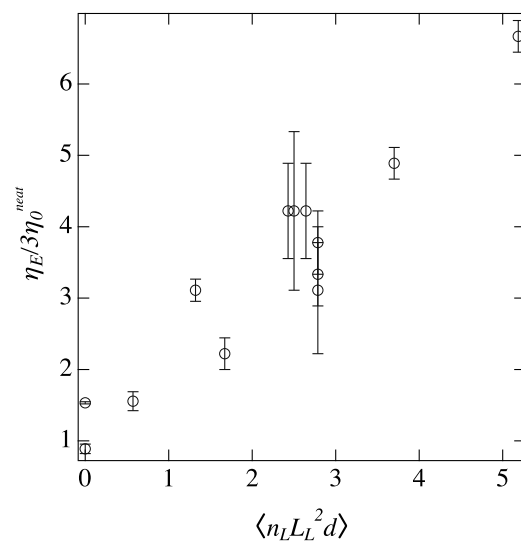


図 4.9: $\eta_E/3\eta_0^{neat}$ の $\langle nL^2 d \rangle$ 依存性

図 4.8 および図 4.9 に相対伸長粘度の、繊維長分布を加味した $\langle n_L L_L^3 \rangle$, $\langle n_L L_L^2 d \rangle$ に対する依存性を示した。相対伸長粘度の $\langle n_L L_L^3 \rangle$ 依存性と、相対伸長粘度の $\langle n_L L_L^2 d \rangle$ 依存性は同様であった。また、これらの結果と図 4.6 および図 4.7 と比較すると、分布の考慮の有無で依存性は大きく変化しなかった。なお、分布の考慮の有無で依存性がほとんど変化しなかったのは、既に L_n が繊維長分布を考慮していたからだと考えられる。そこで、今後の議論は相対伸長粘度の $\langle n_L L_L^3 \rangle$ 依存性で議論する。

本研究での繊維長 L_n が長繊維成分由来のもので計算されているからだと考えられる。前述の結果および考察の通り、相対伸長粘度は長繊維成分に非常に強く相関している。 $\langle n_L L_L^3 \rangle$ を計算する際に短繊維成分の繊維長を加味することなく、長繊維成分のみ考慮したため、伸長相対粘度と $\langle n_L L_L^3 \rangle$ が相関を持ったと考えられる。

$\langle n_L L_L^3 \rangle$ の物理的な意味を考察する。 $n_L L_L^3$ は繊維が自由に回転できる領域に対して繊維が何本あるかを示したもので、繊維の重なり具合を示している [10]。 $n_L L_L^3$ が大きくなるほど繊維間距離が近くなり、繊維の衝突などが発生しやすくなる。伸長相対粘度が $\langle n_L L_L^3 \rangle$ で整理されるのは不思議なことではなく、Batchelor[24] の理論中 (式 (4.2)) でも $n_L L_L^3$ が現れている (Batchelor では単一の長さとして仮定しているため、分布を考慮していない)。繊維の接触が発生しやすくなることで伸長粘度が高くなったと考えられる。なお、今までの結果より短繊維成分は伸長粘度に与える影響は小さいため、短繊維は樹脂の粘度を僅かに上昇させるほどの役割しかない。FRTP の応力伝搬をしているのは長繊維成分であると考えられる。

第5章

結論

本研究では、FRTPの繊維長分布がレオロジー特性に与える影響を調査した。FRTPのレオロジーは体積分率だけでなく、繊維長分布にも依存することがわかった本研究においてはせん断粘度は繊維長分布およびアスペクト比にあまり依存せず、Bibboの実験[34]における定常せん断粘度と体積分率の依存性と同様の結果を示した。伸長粘度の繊維長分布依存性は、せん断粘度の繊維長分布依存性によりも強く依存することが分かった。この傾向は先行研究[22]での、伸長粘度の繊維長依存性がせん断粘度の繊維長依存性よりも強いという報告と同様の結果であった。

また、伸長粘度の体積分率依存性はWang[35]と同様の結果となった。しかし、伸長粘度は体積分率のみでは説明ができないことも明らかになった。伸長粘度は長繊維成分による影響が極めて大きく、短繊維成分による影響はほとんどない。相対伸長粘度 $\eta_E/3\eta^{neat}$ は長繊維成分の平均繊維長 L_{HA-avg} を用いた $\langle n_L L_L^3 \rangle$ と強い相関を示しており、長繊維どうしが接触することで伸長粘度が上昇していると推測される。伸長粘度は濃厚領域を形成するような、繊維間相互作用の強い長繊維(CF-long)によっておおそ決まると考えられる。本研究で使用した短繊維(CF-short)は非常に短く、準希薄領域以下の状態になっていると考えられる。CF-shortの存在は樹脂の粘度を僅かに上昇させるほどの役割しかなかった。

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をご紹介いただくなど、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ムをはじめ、研究の方針についてご意見いただくなど沢山のご指導を賜りました。土肥侑也先生には日頃より研究の方針や装置の使用方法についてご相談させていただきました。石田崇人先生には、研究方針についてご意見いただくだけでなく、学会発表のプレゼンの仕方についてもご指導いただきました。本当に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や電気炉を貸していただきました。山中淳彦先生は装置を快くお貸しいただいただけでなく、副査として分野外の目線から本論文へのご指導いただきました。寺田真利子先生には繊維長分布の測定方法や、装置の使用方法などを教えていただきました。伊藤景子先生には装置の使用方法を教えていただきました。また、井沢省吾先生には炭素繊維を提供いただきました。ナショナルコンポジットセンターの皆様のご協力のもと、本研究を進めることができました。厚く御礼申し上げます。

北陸先端科学技術大学の木田拓充先生には、博士前期課程でも研究のご相談に載っていただいたほか、私が初めて対面学会として参加した成形加工学会でサポートいただきました。ありがとうございました。

本研究室の同期の皆様へ。休憩中にスポーツなどを楽しむ関係でいれたことに大変感謝しております。皆様だったからこそ切磋琢磨しながら研究室生活が充実できました。また、本研究室の先輩、後輩の皆様にも大変お世話になりました。本当にありがとうございました。これからも研究室に残る方は研究を頑張ってください。

最後に、研究室生活を送る上でお世話になった友人、家族、全ての皆様はこの場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 山中淳彦, 天岡和昭. 炭素繊維強化プラスチックー自動車構造材料への応用を視野にいれた熱可塑炭素繊維強化複合材料の研究開発ー. 成形加工, Vol. 30, No. 8, pp. 406–410, 2018.
- [2] T. Ishikawa, K. Amaoka, Y. Masubuchi, T. Yamamoto, A. Yamanaka, M. Arai, and J. Takahashi. Overview of automotive structural composites technology developments in Japan. *Composites Science and Technology*, Vol. 155, pp. 221–246, 2018.
- [3] M. Terada, A. Yamanaka, D. Shimamoto, Y. Hotta, K. Shiraki, Y. Kimoto, and M. Arai. Carbon fiber sampling method for determining the fiber length distribution. *Advanced Composite Materials*, Vol. 30, No. sup1, pp. 59–76, 2021.
- [4] Y. Masubuchi, M. Terada, A. Yamanaka, T. Yamamoto, and T. Ishikawa. Distribution function of fiber length in thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 134, pp. 43–48, 2016.
- [5] M. Krifa. Fiber Length Distribution in Cotton Processing: Dominant Features and Interaction Effects. *Textile Research Journal*, Vol. 76, No. 5, pp. 426–435, 2006.
- [6] S. Y. Fu and B. Lauke. Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, Vol. 56, No. 10, pp. 1179–1190, 1996.
- [7] 増渕雄一. 高分子の分子伸長と成形加工性. 化学工学, Vol. 82, No. 4, pp. 194–196, 2018.
- [8] 桜内雄二郎. プラスチック成形読本. 工学調査会, 1986.
- [9] Y. Masubuchi. The Molding Technologies for Carbon Fiber Reinforced Plastics in Motor Car Industry. *Seikei-Kakou*, Vol. 27, No. 11, pp. 442–444, 2015.
- [10] A. P. R. Eberle, Donald G. B., and P. Wapperom. Rheology of Non-Newtonian Fluids Containing Glass Fibers: A Review of Experimental Literature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, No. 10, pp. 3470–3488, 2008.
- [11] D. Masao and Edwards S. F. *The Rheology of Polymer Dynamics*. Oxford Science Publications, 1986.
- [12] M. M. Rueda, R. Fulchiron, G. Martin, and P. Cassagnau. Rheology of polypropylene filled with short-glass fibers: From low to concentrated filled composites. *European Polymer Journal*, Vol. 93, pp. 167–181, 2017.
- [13] C. Mobuchon, P. J. Carreau, M. C. Heuzey, M. Sepehr, and G. Ausias. Shear and extensional properties of short glass fiber reinforced polypropylene. *Polymer Composites*, Vol. 26, No. 3, pp. 247–264, 2005.
- [14] J. P. Greene and J. O. Wilkes. Steady-State and dynamic properties of concentrated fiber-filled thermoplastics. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 35, No. 21, pp. 1670–1681, 1995.
- [15] T. Kitano, T. Kataoka, and Y. Nagatsuka. Dynamic flow properties of vinylon fibre and glass fiber reinforced polyethylene melts. *Rheologica Acta*, Vol. 23, No. 4, pp. 408–416, 1984.

- [16] S. Shaikh, S. Strednak, and J. E. Butler. Advances in the Rheological Characterization of Slurries of Elongated Particles. *KONA Powder and Particle Journal*, Vol. 39, No. 0, pp. 84–99, 2022.
- [17] F. Tapia, S. Shaikh, J. E. Butler, O. Pouliquen, and É. Guazzelli. Rheology of concentrated suspensions of non-colloidal rigid fibres. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 827, p. R5, 2017.
- [18] T. Kitano, T. Kataoka, and T. Shirota. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. *Rheologica Acta*, Vol. 20, No. 2, pp. 207–209, 1981.
- [19] A.m.a. Huq and J. Azaiez. Effects of length distribution on the steady shear viscosity of semiconcentrated polymer-fiber suspensions. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 45, No. 10, pp. 1357–1368, 2005.
- [20] T. Yamamoto, Y. Masubuchi, and M. Doi. Fracture strain of composite with nonuniformly distributed reinforcing fibers. *Journal of Rheology*, Vol. 64, No. 4, pp. 933–939, 2020.
- [21] J. Férec, Marie-Claude , J. P., L. De V., G. Ausias, P. J Carreau, J Férec, M.-C Heuzey, P. J. Carreau, and Pérez-González. Investigation of the rheological properties of short glass fiber-filled polypropylene in extensional flow. *Rheol Acta*, Vol. 48, pp. 59–72, 2009.
- [22] J. Thomasset, P J Carreau, B Sanschagrin, and G Ausias. Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, Vol. 125, No. 1, pp. 25–34, 2005.
- [23] M. R. Kamal, A. T. Mutel, and L. A. Utracki. Elongational behavior of short glass fiber reinforced polypropylene melts. *Polymer Composites*, Vol. 5, No. 4, pp. 289–298, 1984.
- [24] G. K. Batchelor. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 46, No. 4, pp. 813–829, 1971.
- [25] 井上夏. 長繊維強化樹脂のメルト状態での伸長粘度. Master's thesis, 名古屋大学, 2020.
- [26] M. Terada, A. Yamanaka, K. Yukitane, S. Daisuke, H. Yuji, and I. Takashi. Evaluation of measurement method for carbon fiber length using an optical image scanner: *Advanced Composite Materials: Vol 27, No 6. 10.1080/09243046.2020.1753635*, Vol. 27, No. 6, pp. 605–614, 2018.
- [27] L. Czarnecki and J. L. White. Shear flow rheological properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramid-, glass-, and cellulose-fiber-reinforced polystyrene melts. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 25, No. 6, pp. 1217–1244, 1980.
- [28] 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, No. 9, pp. 951–960, 2006.
- [29] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York : Wiley, 1961.
- [30] 尾崎邦宏. レオロジーの世界：基本概念から特性・構造・観測法まで. 工業調査会, 2004.
- [31] A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, Vol. 324, No. 2, pp. 289–306, 1906.
- [32] T. Kida, Y. Doi, R. Tanaka, T. Uneyama, T. Shiono, and Y. Masubuchi. Rheological properties of linear and short-chain branched polyethylene with nearly monodispersed molecular weight distribution. *Rheologica Acta*, Vol. 1, No. 60, pp. 511–519, 2021.
- [33] W. Pabst, E. Gregorová, and C. Berthold. Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 1, pp. 149–160, 2006.
- [34] Bibbo M. A. *Rheology of Semiconcentrated Fiber Suspensions*. Doctoral thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1987.
- [35] J. Wang, W. Yu, C. Zhou, Y. Guo, W. Zoetelief, and P. Steeman. Elongational rheology of glass fiber-filled

- polymer composites. *Rheologica Acta*, Vol. 55, pp. 833–845, 2016.
- [36] M. P. Petrich, D. L. Koch, and C. Cohen. An experimental determination of the stress–microstructure relationship in semi-concentrated fiber suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 95, No. 2, pp. 101–133, 2000.