FAN法を用いた二軸スクリュ押出機の脱揮シミュレーション

富山 秀樹^{*1}・高本 誠二^{*2}・新谷 浩昭^{*2}・井上 茂樹^{*2}

Devolatilization Analysis in a Twin Screw Extruder by using the Flow Analysis Network (FAN) Method

Tomiya, Hideki^{*1}/Takamoto, Seiji^{*2}/Shintani, Hiroaki^{*2}/Inoue, Shigeki^{*2}

We derived the theoretical formulas for three mechanisms of devolatilization in a twin screw extruder. These are flash, surface refreshment and forced expansion. The method for flash devolatilization is based on the equation of equilibrium concentration which shows that volatiles break off from polymer when they are relieved from high pressure condition. For surface refreshment devolatilization, we applied Latinen's model to allow estimation of polymer behavior in the unfilled screw conveying condition. Forced expansion devolatilization is based on the expansion theory in which foams are generated under reduced pressure and volatiles are diffused on the exposed surface layer after mixing with the injected devolatilization agent. Based on these models, we developed the simulation software of twin-screw extrusion by the FAN method and it allows us to quantitatively estimate volatile concentration and polymer temperature with a high accuracy in the actual multi-vent extrusion process for LDPE + n-hexane.

Key words : Devolatilization/Extrusion/Twin Screw Extruder

1. 緒 言

嚙合型同方向回転二軸スクリュ押出機は、分散・分配性能が高く反応・脱揮能力に優れ、さらに生産効率が高いことから、多くのコンパウンディング分野へ適用されている。脱揮プロセスは、重合工程から送られてきた樹脂に含有されている残留溶媒やモノマーなどを除去するコンパウンディングの一種であり、数十%の初期揮発分濃度を最終的に数百から数十 ppm まで低減する高度な技術が要求される。そのため、脱揮用押出機の最適設計と精度の高いスケールアップのためには、実験的試行に加え、脱揮モデルを用いた理論的な解析が必要不可欠となっている。押出機の脱揮理論開発への取り組みは、1960年代当初に Latinen¹⁾が単軸押出機の脱揮モデルの提案をしたことから始まった。そして、Coughlin²⁾、Roberts³⁾、Biesenberger⁴⁾らによる単

軸押出機の脱揮挙動の研究を踏まえ、1980年代になり Collins⁵⁾によって二軸押出機の脱揮研究が着手されると、Valsamis^{6),7)}、Foster^{8),9)}、Yang¹⁰⁾や Keum¹¹⁾らによって改良、提案が行われてきた。これらの研究はいずれも浸透理論に基づいており、樹脂フィルム層の界面積と暴露時間から生じる表面更新効果によって脱揮が促進され则认为たものである。最近になり、White¹²⁾はこれら浸透理論を応用し、具体的な二軸スクリュ形状においてメルトプールの界面から脱揮される二次元の解析手法を提案し、押出機軸方向の樹脂含有揮発分濃度の定性的な予測を行っている。

我々のこれまでの研究では、ロングベント部の開口領域における表面更新効果の変化を考慮した脱揮モデルの提案と脱揮状態を実際に測定することで、スクリュ形状や充填率に依存する総括膜界面形状因子が脱揮効率に大きな影響を与えることを解明してきた^{13)~16)}。このことは、スクリュが高速で回転する押出機の場合、強制的に更新される樹脂表面からの脱揮が支配的となるため、樹脂と気相との界面積の確保が重要であることを示唆している。

本研究では、初期揮発分濃度が10~20 wt%以下の一般的な脱揮プロセスについて、非充填領域での表面更新脱揮による揮発分濃度計算を実施するモデルの開発を行うと同時に、フラッシュと脱揮助剤添加による発泡脱揮のモデル開発を試みた。また、開発した脱揮モデルを押出機内の状

^{*1} (株)日本製鋼所 広島製作所 樹脂加工機械部
広島市安芸区船越南 1-6-1 (〒736-8602)
The Japan Steel Works, Ltd., Hiroshima Plant, Plastics Processing Machinery Dept.

^{*2} (株)日本製鋼所 広島製作所 樹脂製造機械部
The Japan Steel Works, Ltd., Hiroshima Plant, Plastics Machinery Dept.
2007.5.7 受理

Fig. 1 Common machine configuration of devolatilization process

Fig. 2 Schematic diagram of devolatilization

態分布が予測できる FAN 法ソフトウェアへ適用し、モデルの妥当性について評価を行った。

2. 脱揮プロセスの概要

図 1 に一般的な二軸スクリュ押出機を用いた脱揮プロセスの装置構成を、図 2 に各脱揮プロセスの概略図を示す。フラッシュ脱揮は揮発分の自然拡散によって生じ、押出機内の圧力バランスにより含有揮発分は平衡濃度まで低下する。この現象は主に揮発分含有溶液を押出機へ供給する際に生じるため、リアベントでの脱揮効率に影響する。表面更新脱揮は、フォワードベントにおいて溶液内の揮発分分圧と雰囲気圧力の差異により溶液表面から揮発分が拡散する現象である。この場合、スクリュ回転による溶液の表面更新頻度と界面積の大きさが鍵となることから、スクリュ形状や充填率、スクリュ回転数などが変わると脱揮効率に変化する。発泡脱揮は、脱揮助剤を樹脂に注入分散し減圧下で発泡させる手法である。これは、敢えて揮発成分を添加することで溶剤の平衡濃度を低下させる狙いがあり、また発泡させることで脱揮拡散する表面積を増加させる気泡効果もある。さらに、分圧低下や共沸効果による揮発効率の向上も期待できる。

3. 実験

実験装置を図 3 に示す。装置は上段の樹脂溶液を作るためのメルター用押出機と、下段の脱揮実験に使う脱揮用押出機から構成される。メルターでは樹脂ペレットを供給後に溶融させた後、揮発成分となる溶剤をプランジャーボ

Fig. 3 Experimental system of devolatilization with twin screw extruders

ンプで定量供給し、十分に分散、溶解させる。このように混合された揮発分含有樹脂が脱揮押出機に供給される。実験に使用した樹脂は低密度ポリエチレン (LDPE, MI=2)、溶剤は n-ヘキサンである。脱揮押出機は日本製鋼所製の嚙合型同方向回転二軸押出機 (TEX 65 αII) を用いた。図 4 に示すとおり、スクリュとシリンダの基本構成は L/D=38.5 の 4 ベントであるが、図 2 に示す各脱揮モデルの妥当性を評価するための検証実験には、供給シリンダを下流側に設置し最小のシリンダ構成として実施した。各ベント部の出口における樹脂の揮発分濃度は、サンプリングバルブ等で採取した樹脂をヘッドスペース式 (PERKIN ELMER 製 Head space sampler HS 40) のガスクロマトグラフ法 (島津製作所製 GC-14 A) により測定を実施した。測定条件を表 1 に示す。

Fig. 4 Screw and cylinder configurations of experimental system, (a) verification experimental pattern of full-scale devolatilization, (b) flash devolatilization, (c) surface renewal.

Table 1 Measurement condition of volatile component

Head space condition		Column condition	
Sample temp.	150 (deg.C)	Primary	50 (deg.C)
Needle temp.	180 (deg.C)		8 (min.)
Transfer temp.	180 (deg.C)		
GC cycle time	25 (s)		
Thermostatic time	30 (s)		
Pressurization time	0.3 (s)	Secondly	30 (deg.C/min)
Injection time	0.1 (s)		210 (deg.C)
Withdrawal time	0.2 (s)		5 (min.)

4. 理 論

4.1 フラッシュ脱揮モデル

押出機へ流入した際の押出量 Q に含有している揮発分（溶剤）濃度を y とした場合、フラッシュ脱揮における質量バランスは図 5 で表すことができる。この場合、流出樹脂含有の揮発分量 C_{out} は平衡濃度 C_A まで低下すると仮定すると、流出混合溶液中の揮発分濃度バランスは(1)式で表すことができる。

$$\frac{C_{out}}{Q(1-y) + C_{out}} = C_A \quad (1)$$

排出揮発分量 L_A は(2)式から求めることができる。

$$L_A = yQ - C_{out} \quad (2)$$

これらの式からわかるとおり、 C_A を算出すれば C_{out} と L_A を求めることが可能である。 C_A の算出には、まず揮発分の分圧と臨界圧力、フラッシュ温度（流入樹脂温度）と臨界温度の関係によって導き出される膨張因数 ω ¹⁷⁾ と基準温度における揮発分密度 ρ_{AR} を用い、(3)式から混合溶液中の揮発分密度 ρ_A を求める。

$$\rho_A = \rho_{AR} \times \omega \quad (3)$$

フラッシュ温度における混合溶液密度 ρ は、樹脂密度 ρ_p を用いて(4)式から求める。

$$\rho = \frac{1}{\frac{1-y}{\rho_p} + \frac{y}{\rho_A}} \quad (4)$$

Fig. 5 Schematic diagram of flash devolatilization

このようにして求めた各密度を用いることで、(5)式から C_A の算出が可能となる。

$$C_A = \frac{\left(\frac{P_A}{S_A}\right) \cdot \left(\frac{\rho_A}{\rho}\right)}{\exp(1 + \chi)} \quad (5)$$

ここで、 S_A は揮発分の飽和蒸気圧、 P_A は揮発分の分圧、 χ は揮発分の相互干渉係数である。 P_A はフラッシュタンク内であればフラッシュ圧力 P_f と同様であるが、押出機の場合は解放したリアベント下で大気圧となり押出量およびスクリュ回転数に依存しない。そのため、本研究では供給部から第一混練部までの充満率により分圧が変化するとした(6)式を仮定した。

$$P_A = \alpha P_f \frac{V_i}{V_b} \quad (6)$$

α は係数、 V_i は樹脂の容積、 V_b はバレル内流路容積である。 χ は、以下の Flory-Huggins の式¹⁸⁾ から求める。

$$\chi = \frac{\ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) - \ln V_A - (1 - V_A)}{(1 - V_A)^2} \quad (7)$$

P_0 は揮発分の蒸気圧、 V_A は樹脂中の揮発分の容積比である。 L_A が計算されると、(8)式により脱揮による除熱エネルギー E を求め、揮発分の蒸発潜熱 J_A を用いてフラッシュ脱揮による樹脂温度の低下量を計算する。

$$E = L_A \times J_A \quad (8)$$

表 2 および図 6 に、フラッシュ脱揮モデル式の検証解析結果を示す。残留揮発分濃度の解析結果は実験結果に対し最大 18% の差異があるものの、スクリュ回転数増加による脱揮効率向上と樹脂温度を妥当に予測出来ている。

4.2 表面更新脱揮モデル

表面更新脱揮プロセスの理論モデルは、(9)式の Latinen が提案したモデル¹⁾を基本に考える。

$$\ln\left(\frac{C_{in} - C_A}{C_{out} - C_A}\right) = K \rho_p \frac{SL(DN)^{\frac{1}{2}}}{Q'} \quad (9)$$

ここで、 C_{in} は流入揮発分濃度、 K は物質移動係数、 D は拡散係数、 S は軸断面における暴露長さ、 L は脱揮ゾーンの樹脂溶液流路長さ、 N はスクリュ回転数、 Q' は押出量である。この式では、樹脂溶液が実際にスクリュ回転により流動し表面更新される挙動は考慮できていない。そのため、本研究ではもともと揮発性物質の移動係数として考

Table 2 Verification of flash devolatilization model by experimental data

Extruder : TEX 65 α

Material : LDPE + 1-hexane

Inlet polymer temp. : 200 (°C)

Q (kg/h)	N (rpm)	Primary Conc.(wt%)	Final conc.(wt%)		Final temp. (°C)
			Exp.	Calc.	
280	300	5	1.57	1.68	159.59
280	252	5	2.44	2.00	163.37
280	200	5	2.30	2.52	169.56
280	131	5	3.11	3.85	185.66

Fig.6 Experimental and calculation results of flash devolatilization

えられている K を表面更新効率を含む因子に分解することで、暴露表面層を示す $SL(DN)^{\frac{1}{2}}$ が実際にバレル内で更新形成される変動因子として表現できるように以下のモデル化を行った。

樹脂溶液は脱揮ゾーンにおいて、スクリュ溝を非充満状態で流動している。スクリュが回転され樹脂が流動される場合、樹脂溶液は図7に示す流動形態の違う3つの形状から形成されていると考える。

(1) スクリュ溝に充満した形状

図7(1)におけるスクリュ溝内の樹脂溶液の流動を、図8に示すように単純化した場合、スクリュの回転速度に伴い、スクリュのフライトに沿って流れる速度と、フライトに垂直に流れる速度に分割される。そして、フライトに沿って流れる速度 F_1 が推進流として利用され、脱揮ゾーンにおける樹脂溶液の滞留時間を決定する。一方、垂直に流れる速度を表面更新流速 E_1 と考えれば、脱揮ゾーンを滞留する時間内に表面更新流で形成される暴露表面の長さが導出できる。この長さと、スクリュ溝に充満している樹脂溶液の充満率を考慮し、表面更新を考慮しない形状における暴露表面長さ S_1 との比率を表面更新効率 K_1 とすると、次式が導き出せる。

$$K_1 = \frac{E_1 L / F_1}{S_1} \quad (10)$$

Fig.7 Schematic diagram and 3-split modeling of surface renewal devolatilization

Fig.8 Modeling of polymer solution in the screw channel

$$E_1 = \frac{\pi D_B N \sin \theta}{2}, \quad F_1 = \frac{\pi D_B N \cos \theta}{2} \quad (11)$$

ここで θ はスクリュのらせん角、 D_B はバレル径である。

(2) スクリュとバレルの隙間（チップ部）に形成した薄膜形状

図7(2)に示すバレルとスクリュの隙間（チップ部）に形成した薄膜は、図9に示すように、スクリュフライトの周速度 G に影響を受け、チップ部の平均流速により樹脂溶液の薄膜は更新されると考える。そこで、チップ部の平均流速で更新する時間と脱揮ゾーンを滞留する時間の比率を表面更新効率 K_2 とすれば、次式となる。

$$K_2 = \frac{L / F_1}{S_2 / 2 G} \quad (12)$$

$$S_2 = 2 \pi D_B \frac{360 - 2 \cos^{-1}(W/D_B)}{360}, \quad G = n \pi \frac{D_B N}{2} \quad (13)$$

W は軸間距離、 S_2 はこの形状での境膜面長であり、バレル表面長とする。

(3) スクリュ溝の非充満部に形成した薄膜形状

図7(3)に示すスクリュの溝底に形成した薄膜もスクリュフライトの周速度の影響を受け、二軸スクリュの噛合い部分で更新されると考える。そこで、スクリュ噛合い部

の周速 I で更新する時間と脱揮ゾーンを滞留する時間の比率を表面更新効率 K_3 とすれば、次式となる。

$$K_3 = \frac{L/F_1}{S_3/I} \quad (14)$$

$$I = n\pi D_B N \quad (15)$$

S_3 はこの形状での境膜面長であり、充滿していないスクリュ表面長とする。

以上3つに分割した表面更新モデルから、脱揮効率 X を求めるために(9)式は(16)式で表すことができる。

$$\frac{C_{in} - C_A}{C_{out} - C_A} = X$$

$$= \exp \left[\frac{K_1 \rho_p S_1 L (DN)^{\frac{1}{2}} + \beta K_2 \rho_p S_2 L (DN)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon K_3 \rho_p S_3 L (DN)^{\frac{1}{2}}}{Q} \right] \quad (16)$$

β はバレル表面の薄膜生成効率、 ε はスクリュ表面の薄膜生成効率であり、主に樹脂の粘度や凝集度合いによって決定される係数である。 L はスクリュのらせん角を考慮し、フルフライトスクリュを単純モデル化すると次式で表せる。

$$L = \frac{(3/2 + 2B)C}{n} \quad (17)$$

$$B = \frac{90 - \cos^{-1}(W/D_B)}{360}, \quad C = \frac{\pi(D_B - H)}{\cos \theta} \quad (18)$$

n はスクリュフライト条数、 W は軸間距離、 H はスクリュ溝深さである。以上の計算により、 K 、 S 、 L が求まり拡散係数 D も定数化できれば、(16)式の右辺はすべて既知となり脱揮効率 X が算出できる。これと(19)式から

Fig.9 Flow mechanism of polymer solution between screw flight and barrel

求めた C_A を(20)式に代入することで、表面更新脱揮後の C_{out} を求めることが可能となる。

$$C_A = \frac{P_C}{P_V} \frac{\rho_g}{\rho_p} / \exp(1 + \chi) \quad (19)$$

$$C_{out} = C_A + \frac{C_{in} - C_A}{X} \quad (20)$$

P_C は雰囲気圧力、 P_V は揮発分の蒸気圧、 ρ_g は揮発分密度、 ρ_p は樹脂密度である。

表3の検証実験結果をもとに、(16)式の妥当性評価を実施した結果を以下に述べる。まず、 C_{in} と C_{out} は実験結果から分かる。 C_A は、LDPE+n-ヘキサンのヘンリー定数 $He^{(11)}$ と脱揮ゾーンの真空度 P から(21)式により求められる。求めた平衡濃度図を図10に、真空度 4×10^{-3} MPa 時の樹脂溶液温度に対する平衡濃度を図11に示す。

$$C_A = \frac{P}{He} \quad (21)$$

これにより(16)式左辺が既知となるため、右辺項を決定する樹脂溶液の粘度差による薄膜形成状態のパラメータ(D 、 β 、 ε)を変化させ、左右辺のバランスを評価することで、対象としている脱揮プロセスにおける最適なパラ

Fig.10 Equilibrium concentration between LDPE and n-hexane

Table 3 Experimental results of surface renewal devolatilization

Screw No.	Throughput, Q (kg/h)	Screw speed, Ns (rpm)	Q/Ns	Barrel temp. (°C)	Vacuum press. $\times 10^{-3}$ (Mpa)	Outlet press. (Mpa)	Outlet temp. (°C)	Primary conc. of n-hexane (ppm)	Outlet conc. of n-hexane (ppm)
1	150	100	1.50	200	4	1.6	231	3000	1154
	150	150	1.00	200	4	1.4	240	3000	806
	150	200	0.75	200	4	0.4	248	3000	691
	250	167	1.50	200	4	0.8	244	3000	1017
	250	250	1.00	200	4	0.8	250	3000	934
2	150	100	1.50	200	4	1	229	3000	832
	150	150	1.00	200	4	0.8	238	3000	805
	150	200	0.75	200	4	0.7	245	3000	464
	250	167	1.50	200	4	1.3	239	3000	1189
	250	250	1.00	200	4	1.2	250	3000	826

Fig. 11 Temperature dependent equilibrium concentration curve between LDPE and n-hexane

メータが決定できる。今回の LDPE+n-ヘキサン系では、粘度が低く薄膜が完全に形成されていると想定できるため、 β と ε を 1 とする。図 12 に、 D を一般的な範囲 $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹⁴⁾ で変化させ、(16)式の左右項から脱揮効率を算出した結果を示す。本図より、 D の値によらず左項と右項の値は比例関係にあることから、図 7 で仮定した表面脱揮挙動モデルが妥当であると考えられる。さらに、左右項の値がほぼ一致した $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ が、今回の LDPE+n-ヘキサン系では妥当な値であることがわかった。

4.3 発泡脱揮モデル

発泡脱揮に関して、本研究では以下の仮定のもとで気泡生成および成長のモデル化を実施した。まず、脱揮助剤は押出機内へ注入後即座に均一に分散されながら沸点まで上昇し、樹脂温度は添加剤の顕熱によって発熱が抑制されるとする。こうして気化された脱揮助剤は気泡となり混練領域の圧力変化によって気泡が成長する。気泡内へは樹脂に含有している揮発分も拡散し、それに伴い樹脂中の揮発分濃度が低下する。樹脂がベント領域に流れ非充満状態になると気泡は一気に破泡し、気泡内へ拡散されていた脱揮助剤および揮発成分がベント領域で全て除去されるとする。破泡後の樹脂は非充満領域において表面更新脱揮が実施される。

気泡生成および気泡成長は、瀧ら¹⁹⁾が報告したモデルを基本に考える。脱揮助剤が注入された部位で添加剤が注入された後の気泡の個数は、Shafi ら²⁰⁾の式をもとにした(22)式の気泡核生成速度式から計算する。

$$J = f_0 \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} \cdot \exp \left\{ -\frac{16\pi\gamma^3 F}{3k_B T (C_0/k_B - P_C)^2} \right\} C_0 N_A \quad (22)$$

J は気泡核生成速度、 γ は表面張力、 m は粒子一個あたりの質量、 k_B はボルツマン定数、 T は雰囲気温度、 C_0 は添加剤の濃度、 P_C は雰囲気気圧力、 N_A はアボガドロ数、 f_0 と F は定数である。

添加剤のみによって成長される気泡サイズは(23)～(26)式によって計算される。(23)式は運動量保存則から導出さ

Fig. 12 Relationship between right-term and left-term of Eq.(16) with experimental data

れる式、(24)式は Fick の第一法則に基づき定式化された気泡内圧の時間変化モデルである。(25)、(26)式は気泡径およびその内圧の初期条件であり、(23)、(24)式から導き出すことができる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{4\eta} \left(P_D - P_C - \frac{2\gamma}{R} \right) \quad (23)$$

$$\frac{dP_{DB}}{dt} = \frac{3DR_g T}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \bigg|_{r=R} - \frac{3P_D}{Rd} \frac{R}{dt} \quad (24)$$

$$R_0 = \frac{2\gamma}{C_0/He - P_C} \quad (25)$$

$$P_{D0} = \frac{C_0}{He} \quad (26)$$

R は気泡半径、 η は樹脂粘度、 P_D は気泡内圧、 P_{DB} は添加剤の気泡内分圧、 P_C は雰囲気気圧力、 R_g は気体定数、 R_0 は初期気泡半径、 P_{D0} は初期気泡内圧、 t は時間である。(24)式の気泡内圧モデルは、Han ら²¹⁾が提案した拡散支配下での成長速度式を適用した(27)式を用いた。

$$\frac{dP_{DB}}{dt} = \frac{6DR_g T k_H (P_{D0} - P_D)}{R^2} \frac{1}{-1 + \sqrt{1 + \frac{2/R^3}{R_g T k_H} \left\{ \frac{P_D R^3 - P_{D0} R_0^3}{P_{D0} - P_D} \right\}}} - \frac{3P_D}{Rd} \frac{R}{dt} \quad (27)$$

ここで、気泡が添加剤のみによって成長するとした場合には $P_D = P_{DB}$ であるが、脱揮プロセスにおける気泡成長には気化された添加剤のみでなく樹脂に含有している揮発分も拡散されなければならない。そこで、気泡の成長には(23)から(27)式に加え、以下のモデルを考慮する。気泡内への揮発分の拡散は(28)式によって計算される。

$$\frac{C_{in} - C_A}{C_{out} - C_A} = X = \exp \left[\frac{K' A N^{\frac{1}{2}}}{Q} \right] \quad (28)$$

Fig. 13 Calculation scheme

A は (23) 式から求められた気泡サイズから算出できる気泡の表面積である。(28) 式中の物性値は (19), (20) 式を用いることで算出できる。(28) 式により気泡一個あたりに拡散した揮発分濃度 m が計算されると, (29) 式から気泡内の揮発分の分圧が計算できる。

$$P_A = \frac{3 m R_g T}{4 \pi R^3} \quad (29)$$

こうして求められた分圧から気泡内圧力が (30) 式によって算出できる。

$$P_D = P_A + P_{DB} \quad (30)$$

こうして求めた P_D を (23), (24) 式に適用することで,

発泡脱揮プロセスでの樹脂含有揮発分濃度予測が可能になる。揮発成分と発泡助剤それぞれの排出量が計算されると, (31) 式により揮発成分の除去量 L_A と脱揮助剤の除去量 L_B , およびそれぞれの蒸発潜熱 J_A , J_B を用いることで除熱エネルギー E を求めることができるため, 樹脂温度の低下量を計算できる。

$$E = L_A \times J_A + L_B \times J_B \quad (31)$$

気泡成長過程の計算において, 時間刻み幅は非常に細かく設定する必要がある, 瀧は 1×10^{-7} s とした微細発泡の予測結果を報告している¹⁹⁾。本研究では, 後に述べるシミュレーションにおいて押出機内の軸方向要素分割は L/D あたり 500 であり, 要素内の滞留時間は 10^{-2} から 10^{-3} s オー

Fig. 14 Screw channel averaging of cross-section in the case of FAN analyze

ダーと気泡成長を予測するには不十分であるため、気泡が成長している領域のみ要素を細分割する手法を用いた。細分割数を検討した結果、1000 分割まで粗くしても滞留時間と気泡径の関係に大きな差異が見られなかったことから、以後の計算ではこの要素構成を用いた。

5. シミュレーション

5.1 解析手法

導出した3種の脱揮理論式の用い、二軸押出機内の樹脂挙動を解析するため、FAN法（Flow Analysis Network Method）によるソフトウェアを開発した。FAN法とは、要素分割した流路間の物理量収支により、流入と流出のバランスが保たれるように要素内を流れる圧力流れを解く手法のことである。スクリューリードや溝深さ、チップクリアランスを具体的にモデル化すれば、この手法を用いることで、スクリュー回転によるスクリューエレメントの押出特性を求めることができ、樹脂物性とスクリュー形状、押出条件の設定により、軸方向の樹脂圧力・樹脂温度・充満率・滞留時間・固相占有率・トルク・動力を予測することが可能である²²⁾。

FAN法プログラムにおける脱揮計算は図13に示す手順に従い以下を行う。まず、完全溶融体の樹脂が流入され、リアベントが設置してある場合、樹脂流入部でフラッシュ脱揮の計算を行う。前段ベントの各脱揮領域においては、樹脂の非充満領域に対して表面脱揮効率の予測を行う。ここで、本解析におけるスクリューの押出特性は、図14の様にスクリュー溝を平均化し、(32)式によって算出を行う。

$$S_1 = \pi D_{bf} f + n \bar{H} \quad (32)$$

f は充満率、 $\bar{H}$ は平均溝深さ、 n はフライト条数である。発泡脱揮の効率予測は、脱揮領域の上流部で脱揮助剤が添加されている場合にのみ実施するとした。

5.2 解析結果

図15に解析結果を示す。押出条件は、押出量 250 kg/h、スクリュー回転数 300 rpm、供給樹脂温度 160℃、供給樹脂含有のn-ヘキサン濃度は 10 wt% (100000 ppm)、各位置での脱揮助剤は水とし、その添加量は 0.5 wt%である。

解析結果は、脱揮押出機供給直後にフラッシュにより 24000 ppm まで低下し、その後前段第1ベントで 4029 ppm

Fig. 15 Calculation and experimental results of devolatilization extrusion process by FAN method

に、第2ベントで 807 ppm に、第3ベントでの脱揮により最終的に 141 ppm にまで低下する結果となった。検証実験との比較では、解析結果の方が最終樹脂温度を 7℃ 高く、n-ヘキサン濃度を 33 ppm 高く予測する結果となった。これらの誤差は、初期揮発分濃度から換算すると非常に微小であることから十分な計算精度であると判断できるため、今回用いた脱揮理論モデルとFAN法による解析手法が十分に有用であることがわかる。また、図15には脱揮モデル未考慮と発泡脱揮のみを未考慮とした結果を併せて示した。3種のグラフとも溶融粘度に大きな差異が現れるほど樹脂温度に違いが生じなかったため、滞留時間、充満率、圧力、分散や分配はいずれもほぼ同様の値となった。脱揮未考慮では、揮発分濃度は全領域で初期含有量のままであり、樹脂温度は脱揮考慮の結果に比べ全体的にやや高い傾向を示している。発泡脱揮を未考慮および考慮した結果の比較から、発泡脱揮を行うと完全充満部の減圧領域から脱揮が進行し、脱揮効率が良化できていることがわかる。つまり、装置構成や押出条件次第では、液体添加による発泡脱揮機構を設けることで、より効果的な脱揮が行えること

を示唆している。

6. 結 言

二軸押出機による脱揮プロセスにおいて、脱揮効率を予測するための理論モデルを提案し、それぞれのモデル式の妥当性評価を行った。結果、以下のことが明らかになった。

- (1) フラッシュ脱揮は自己拡散の気液平衡濃度式から求めることができ、バレル内充填率を考慮した揮発分の分圧計算を行うことで、定量的な予測が可能になる。
- (2) 表面更新脱揮は Latinen のモデルをもとにスクリュ表面に形成される樹脂溶液を3分割してモデル化することで、樹脂の粘度や拡散係数に応じたより現実的な脱揮効率予測が行える。
- (3) 発泡脱揮は発泡理論を用いることで、減圧下での気泡成長に伴う脱揮効率が予測できる。

また、脱揮モデルを適用した FAN 法の二軸押出シミュレーションソフトウェアを開発、検証した結果、揮発分濃度と樹脂温度を良好な精度で予測できた。このことは、本ソフトウェアが押出機内の樹脂挙動および脱揮機構の把握に有効であることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) Latinen, G. A. : *Adv. Chem. Series*, **34** 235(1962)
- 2) Coughlin, R. W. and Canevari, G. P. : *AIChE J.*, **15**, 4 560(1969)
- 3) Roberts, G.W. : *AIChE J.*, **16**, 5 878(1970)
- 4) Biesenberger, J. A. : *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 15 1015 (1980)
- 5) Collins, G. P., Denson, C. D. and Astarita, G. : *AIChE J.*, **31**, 8 1288(1985)
- 6) Valsamis, L. N. and Canedo, E. L. : *ANTEC Tech. Paper* 257(1989)
- 7) Valsamis, L. N. and Canedo, E. L. : *Intern. Polym. Proc. IV*, **4** 247(1989)
- 8) Foster, R. W. and Lindt, J. T. : *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 11 621(1990)
- 9) Foster, R. W. and Lindt, J. T. : *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 7 424(1990)
- 10) Yang, C. T. and Smith, T. G. : *ANTEC Tech. Paper* 350 (1996)
- 11) Keum, J. and White, J. L. : *Intern. Polym. Proc.*, **XIX**, **2** 101(2004)
- 12) White, J. L., Keum, J., Jung, H., Ban, K. and Bumm, S. : *Polym Plast. Technol. Eng.*, **45** 539(2006)
- 13) 王寧和, 酒井忠基 : 成形加工, **6**, 11 746(1994)
- 14) Wang, N. H., Sakai, T. and Hashimoto, N. : *Intern. Polym. Proc.*, **X**, **4** 296(1995)
- 15) Wang, N. H. : *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 8 1833(2000)
- 16) Wang, N. H. : *Chem. Eng. Tech.*, **24**, 9 957(2001)
- 17) 化学工学便覧第3版, 17(1958)
- 18) "Devolatilisation of Plastics", VDI-VERLAG GmbH 16(1980)
- 19) 瀧健太郎 : "高分子材料の微細発泡成形挙動の可視化実験と計算機シミュレーション", 京都大学博士論文

67(2005)

- 20) Shafi, M. A., Lee, J. G. and Flumerfelt, R. W. : *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 14 1950(1996)
- 21) Han, C. and Yoo, H., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 9 518(1981)
- 22) 富山秀樹, 石橋正通, 井上茂樹 : 日本製鋼所技報, 55 32(2004)

Nomenclature

C_A	平衡濃度 (—)
C_{in}	流入揮発分濃度 (—)
C_{out}	流出揮発分濃度 (—)
C_{out}	添加剤の濃度 (—)
D	拡散係数 (m^2/s)
D_B	バレル径 (m)
E	除熱エネルギー (J/h)
E_1	推進流速 (m/s)
F	定数 (—)
F_1	表面更新流速 (m/s)
f_0	定数 (—)
H	スクリュ溝深さ (m)
He	ヘンリー定数 (1/Pa)
I	スクリュ噛合い部の周速 (m/s)
J	気泡核生成速度 ($1/(mm^3 \cdot s)$)
J_A	揮発分の蒸発潜熱 (J/kg)
J_B	脱揮助剤の蒸発潜熱 (J/kg)
K, K_1, K_2, K_3	物質移動係数 (—)
k_B	ボルツマン定数 (J/K)
L	脱揮ゾーンの樹脂溶液流路長 (m)
L_A	排出揮発分量 (kg/h)
L_B	脱揮助剤の除去量 (kg/h)
m	粒子一個あたりの質量 (kg)
N	スクリュ回転数 (1/s)
N_A	アボガドロ数 (1/mol)
n	スクリュフライト条数 (—)
P_A	揮発分の方圧 (Pa)
P_C	雰囲気圧力 (Pa)
P_D	気泡内圧 (Pa)
P_{D0}	初期気泡内圧 (Pa)
P_{DB}	添加剤の気泡内分圧 (Pa)
P_f	フラッシュ圧力 (Pa)
P_v	揮発分の蒸気圧 (Pa)
P_0	揮発分の蒸気圧 (Pa)
Q	押出量 (kg/h)
Q'	押出量 (kg/s) = Q (kg/h) / 3600 (s/h)
R	気泡半径 (m)
R_0	初期気泡半径 (m)
R_g	気体定数 (J/(mol · K))
S, S_1, S_2, S_3	軸断面における暴露長 (m)
S_A	揮発分の飽和蒸気圧 (Pa)
T	雰囲気温度 (K)
t	時間 (s)
V_A	樹脂中の揮発分の容積比 (—)
V_b	バレル内流路容積 (m^3)
V_t	樹脂の容積 (m^3)

W	軸間距離 (m)	ρ	フラッシュ温度における溶液密度 (kg/m ³)
X	脱揮効率 (－)	ρ_A	混合溶液中の揮発分密度 (kg/m ³)
y	初期揮発分濃度 (－)	ρ_{AR}	基準温度における揮発分密度 (kg/m ³)
α	係数 (－)	ρ_g	揮発分密度 (kg/m ³)
β	バレル表面の薄膜生成効率 (－)	ρ_P	樹脂密度 (kg/m ³)
ε	スクリュ表面の薄膜生成効率 (－)	χ	揮発分の相互干渉係数 (－)
γ	表面張力 (N/m)	ω	膨張因数 (－)
η	樹脂粘度 (Pa・s)	θ	スクリュのらせん角 (deg.)