押出成形

尾 原 正 俊*

1. はじめに

押出成形は、ホッパーからシリンダーへ供給された原料を溶融・昇圧し、ダイを通して所定の形状に成形する連続的な成形法であり、主にプラスチック成形に適用されている。

プラスチックは、熱や圧力を加えることによって成形加工のできる高分子材料であり、19世紀から20世紀初頭に誕生し、現在に至るまでに飛躍的な発展を遂げている。プラスチックは、成形性に優れることから、さまざまな分野の幅広い用途で用いられている。その用途は、自動車、家電、電子部品、精密機器、産業機械、建築、医療、容器包装、日用品など多岐にわたり、私たちの生活をするうえで、欠かせない材料と言える。

押出成形に用いられる装置は、主にスクリュ軸の本数により分類されており、軸が1本の単軸押出機、軸が複数ある多軸押出機に分けられる。多軸押出機は、軸本数、噛み合い条件、回転方向、スクリュ形状などの条件により、多岐に分類される。現在、多軸押出機においては、取扱いが比較的容易で装置能力が高いことから、軸が2本の完全噛み合い同方向回転型二軸押出機（以下、二軸押出機）が主に使用されている。

二軸押出機は、単軸押出機と比較して、混練・脱揮性能に優れ、機械的運転制限の範囲内で幅広い操業条件を選択することが可能である。二軸押出機は、優れた分離・混合機能を有し、適応性が高いことから、その用途は造粒のみならず、フィラー混練、ポリマーアロイ、ポリマーブレンド、反応、乾燥・脱水、脱モノマー、脱溶剤、リサイクル、シート・フィルムの直接成形など多岐におよんでおり、導入する目的としては生産性向上、品質向上、省エネ、省工程などがあげられる。

本稿では、2017年以降に発表された、二軸押出機を用いた押出成形関連の研究について簡単に紹介する。

2. 数値解析

前述したように、二軸押出機は、汎用性の高い押出成形機である。その反面、望む製品物性を得るためには、成形

試験を繰り返し行い、成形条件を最適化する必要がある。一般的に成形試験は、多大な時間と原料を消費するため、試験回数の削減が望まれている。そこで、試験回数を削減する方法として、CAEの活用が注目を集めており、古くからさまざまな研究・検証が行われている。

Eitzlmayrら¹⁾は、粒子法の一つであるSmoothed Particle Hydrodynamics (SPH)法を用いて、二軸押出機のスクリュの流れと混合について分析した。この研究では、トレーサを用いて、5つのスクリュ（図1）における混合状態の分析を実施し、求められたトレーサ分離強度の時間発展（図2）から、スクリュ1回転あたりの分離強度の相対的減少および異なる運転条件での混合性能を特徴付ける指数関数的混合速度を決定した。これにより、SPH法が二軸押出機的设计、最適化、スケールアップの効率化に貢献できることを示している。

Takiら²⁾は、二軸押出機の解析において、2.5D Hele-Shawモデルと有限要素法を用いて計算する新たな手法を開発した。この研究では、従来から二軸押出機の解析に広く用いられているFlow Analysis Network (FAN)法に、

左から：C30, C15, M15, K30, K90

(C：運搬エレメント, M：混合要素, K：混練要素)

図1 調査スクリュエレメント形状

図2 M15スクリュにおけるトレーサの分離強度変化 (M：分離強度, N：回転数)

Extrusion Molding

* Ohara, Masatoshi

東芝機械(株) 二軸押出成形機設計担当

沼津市大岡 2068 3 (〒410 8510)

ohara.masatoshi@toshiba-machine.co.jp

2018.4.16 受理

スクリー回転方向流れを考慮する（図 3，図 4）ことで，より詳細な内部状態について，3D 解析手法に比べてより短い時間で計算することを可能にした．解析結果の整合性については，二軸押出機の充満率を測定することで検証している．また，充満率の測定には，レーザー光切断法を用いることで，フルフライトスクリーにおける，樹脂体積の

図 3 2つのシリンダ間の流体要素

図 4 二軸押出機の 2.5 D Hele-Shaw 流れ要素

オンライン測定を可能にしている（図 5）。

Zong ら³⁾は，二軸押出機における，ポリ p フェニレンテレフタルアミド（PPTA）の重合について，PPTA 溶液のレオキネティクス（重合反応における粘度プロファイル）を実験により確立し，3D 解析ソフト POLYFLOW を用いて，その反応押出現象を調査した．この研究では，フルフライトスクリー（FF），混練ブロック（KB）および混合スクリー（SME）の 3 つの異なる要素を有する押出機について，流動パターン，分子量分布および温度の面から調査している．実験は，口径 30 mm の二軸押出機を用い，滞留時間分布（RTD）を測定することで，押出機内の PPTA 重縮合の流動挙動を確認している．図 6 に各スクリー形状における RTD を解析した結果を示す．図 6 の左図から，FF の RTD プロファイルは狭く急であり，他の要素と比較して逆流が少ないことがわかる．また，KB および SME の曲線は広範かつ穏やかであり，これらの 2 つの要素が押出機においてより強力な逆混合を生じさせることを示している．さらに，押出機全長における，PPTA の反応押出についても解析しており，そのスクリー構成と結果を図 7，図 8 に示す．結果は，異なるスクリーエレメントによる流動挙動の違いが，反応物の混合と PPTA 品質に影響を

図 6 各種スクリーエレメントの解析結果

図 5 樹脂体積測定のための画像処理スキーム

与えることを示している。この研究では、より多くの逆FFおよびKBを導入することで、より高い品質のPPTAが得られることを示した。

Chen ら⁴⁾は、二軸押出機のスクリュ構成が、無機フィラー強化高分子化合物のフィラーサイズに与える影響をモデル化した。この研究では、凝集体の分解プロセスを分析し、平均解砕力(M)と凝集体サイズの数学的関係を求めている。また、Mはスクリュ構成(KBまたはFFの数)による影響を受けることから、その関係性を求めるために

図7 PPTA 反応押出に使用したスクリュ構成

(a) 重量平均分子量 (Mw) 分布, (b) RTD

図8 各スクリュ構成の解析結果

POLYFLOW を用いた解析を行っている。さらに、整合性を確認するために、二軸押出機を用いて CaCO_3 /線状低密度ポリエチレン (LLDPE) 化合物を調製している。図9に実験に用いたスクリュの組合せを示す。 CaCO_3 凝集体サイズの確認には、光学画像分析を用いている。結果(図10)より、 CaCO_3 凝集体サイズは、KB または FF 数が上昇するにつれて減少し、KB 数が4であるときに最小になることを確認した。この解析モデルは実験結果ともよく一致し、 CaCO_3 /LLDPE 化合物を調製する際のKBとFFの組合せを検討するうえで、有効であることを示している。

3. 繊維強化プラスチック

近年、複合材料についても更なる高機能化が期待されており、高機能化の代表的なナノフィラーであるカーボンナノチューブ (CNT) への関心も高くなっている。

Yan ら⁵⁾は、二軸押出機による高せん断混練が、ポリアクリロニトリル (PAN)/CNT 混合溶液の分散と均質化に及ぼす影響を研究した。この研究では、二軸押出機を使用した高せん断混練実験を行うことで、PAN ポリマー溶液中のCNT分散に対するせん断の影響を調査した。PAN ポリマーに対して、0.5 wt%の少数層CNT (FWCNT) および単層CNT (SWCNT) を用いた混合溶液をさまざまな加工条件により調製している。得られたPAN/CNT 複合溶液については、動的光散乱、分取超遠心分離法、光学顕微鏡法、溶液レオロジーおよび高分解能透過電子顕微鏡法を含むさまざまな技術を用いて分析している。その結果、押出機を通す回数が増加するに伴って、CNT束の大きさ

図9 実験スクリュの組み合わせ

(a) KB 数, (b) FF 数

(黒: 実験結果, 赤: 予測)

図10 KB, FF 数による CaCO_3 凝集体サイズの進展

は適度に縮小し(図11),同時に巨視的なCNT分散と溶液の均質性が大きく改善することを確認した。また,押出成形のみではCNT束の剥離能力に限界があることから,小径のCNT束を得るためには,CNT分散液の調製などの予備工程が非常に重要であることを示している。

Sui⁶⁾らは,二軸押出機による高せん断混練がオレフィンブロック共重合体(OBC)/多層CNT(MWCNT)の分散と繊維長に及ぼす影響を研究した。使用した二軸押出機は直径18mm,L/D=40であり,分散状態や繊維長さは,SEM観察や導電率測定,引張試験,レオロジー測定,示差走査熱量計(DSC)により測定している。測定結果(図12,図13)より,スクリュ回転数が50rpmから500rpmに上がるにつれ,分散が良くなる傾向が見られた。しかし,1000rpmに増加させた場合は,分散が良くなる傾向が見られない。繊維長が短くなる現象が確認された。この研究

図11 押出機通過回数とCNTの分散均質性の関係(画像解析)

図12 スクリュ回転数とMWCNT長さの関係

図13 フィラー含有率,スクリュ回転数と導電率の関係

から,二軸押出機による高せん断処理が,OBC/MWCNT複合材料の製造において,優れた分散および導電性を達成するための効率的な方法として利用できることを示している。

4. スケールアップ

二軸押出機を製品の生産に利用する場合,まず小型の試験機で望む製品物性が出るまで検証し,大型の生産機にスケールアップすることで生産展開する手法が一般的に用いられる。二軸押出機は,原則的に幾何学的相似則に基づき設計されていることから,スケールアップは,小型機と大型機の口径比とその成形を支配する因子により算出される。成形を支配する因子は,例えば体積ベースのスケールアップの場合,口径比の3乗に比例する。しかし,通常のスケールアップ則では,特定のスクリュ形状の分散混合を考慮していないため,実際の運転との間に差異が生じる場合がある。

Dryer⁷⁾は,フィラーをポリマーに配合する場合のスケールアップにおいて,フィラーの分散混合の状態を維持することが,より重要であるとした。過去の研究により,分散混合は,熔融流体に働くマクロな応力が凝集粒子の凝集力に打ち勝つときに生じ,混練ゾーンにおける充填率に影響を受けることが示されている。この研究では,充填率をベースとしたスケールアップ則である Percent Drag Flow (%DF)を利用して,スケールアップを実施した。ここで,%DFは充填率100%のスループット(Q/N)を実測することで求められる。結果の検証には,二軸押出機で発生する応力を定量化するために,滞留応力分布(RSD)を利用している。RSDは,応力が加わると破裂するCAMES ピーズを用いることで,放出される染料濃度から測定する。RTDとRSDから求めることができるピーズの破裂率(%BU)を比較することで,スケールアップにおける%DFの整合性を検証している。図14は同一運転条件における,RTDとRSDの検出結果である。比較検討に用いた押出機サイズは,口径18mm,26mm,32mmである。図15に%BU値による比較結果を示す。この比較結果から,%DFのスケールアップが,体積ベースのスケールアップよりも分散混合挙動をより正確に維持することを示しており,実際の産業プロセスを拡大する有効な手法であることを示している。

図14 同一条件で測定したRTDとRSDの比較

図 15 %BU 予測結果 (エラーバー : 95% 信頼区間)

5. おわりに

近年, プラスチック製品の高機能化に伴い, 二軸押出機において, より高価な原料や添加剤を取り扱う場面が多くなってきている。そのため, 試験回数を削減可能なプロセス研究の発展, 解析技術の向上がより強く望まれている。二軸押出機の研究において, 本稿が少しでもお役に立つことがあれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Eitzlmayr, A., Matic, J. and Khinast, J. : *AICHE J*, 63, 2451 (2017)
- 2) Taki, K., Tanifuji, S., Sugiyama, T., Murata, J. and Tsujimura, I. : *ANTEC Tech Paper*, Paper number 300 (2017)
- 3) Zong, Y., Tang, H. and Zhao, L. : *Polym. Eng. Sci.*, 57, 1252 (2017)
- 4) Chen, T., Lin, H., Zhao, H., Chen, X., Wu, T., Li, G., Ji, H., Sha, J., Ma, Y. and Xie, L. : *Journal of Applied Polymer Science*, 134, R05535 (2017)
- 5) Yan, X., Dong, H., Xiao, Z., Liu, Y., Liu, T., Chae, G. H. and Kumar, S. : *Polymer Composites*, 38, 719 (2017)
- 6) Sui, G., Yu, W., Zhang, Q., Chen, F. and Fu, Q. : *Polymer*, 123, 65 (2017)
- 7) Dryer, B., Fukuda, G., Webb, J., Montemayor, K., Bigio, I. D., Andersen, P. and Wetzel, M. : *Polym. Eng. Sci.*, 57, 345 (2017)

学位取得者の紹介

氏 名 : 松本 紘宜 (まつもと こうき)
 学位取得機関 : 同志社大学
 学 位 名 : 博士 (工学)
 学位取得時期 : 2018 年 3 月
 指 導 教 員 : 田中 達也 教授
 論 文 題 目 : 二軸押出機を用いたナノコンポジットの分散混合に関する研究
 所 属 : 同志社大学 (特別研究員)
 所 属 住 所 : 京都府京田辺市多々羅都谷 1 3
 連 絡 先 : e-mail : komatsum@mail.doshisha.ac.jp
 Tel. : 0774 65 6465

論文要旨 :

約 1 ~ 100 nm のナノ粒子をポリマー中に均一分散させた Polymer nanocomposite (PNC) は, 世界各国で研究が活発に行われている。しかしながら, ナノ粒子を熱可塑性ポリマーに効率良く分散させる技術は未だ確立されておらず, PNC の産業展開は十分進んでいない。本研究は, 効率的なナノ粒子分散技術の確立を目的に, 伸長流動によるナノ粒子分散メカニズムを解明し, 二軸押出における新たな混練手法の確立に努めた。本論文は, 全 8 章で構成され, 第 1 章は PNC の分散技術の現状とその課題, 本研究の意義と目的を述べている。第 2 章では, ポリプロピレン (PP) と多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の系において伸長流動の分散効果について述べている。第 3 章では,

二軸押出機への展開を目的とし第 2 章の結果を多貫通孔セグメントに展開している。プランジャー式押出装置を用いて貫通孔の形状が MWCNT の分散状態に与える影響について述べ, 最適な形状を提案している。第 4 章では第 3 章で用いた多貫通孔セグメントを二軸押出機に取り入れた場合の混練効果について述べている。現状のセグメントにおける問題点を明らかにし, その解決法を述べ, 新規多貫通孔セグメントの形状の提案を行っている。第 5 章では, 第 4 章で提案した新規貫通孔セグメントを用いて, 二軸押出機の操作条件とその混練特性の関係について調査した内容を記述している。このセグメントの特性と課題に触れると共に, スクリュ構成の観点からその解決案を述べている。第 6 章ではハイブリッド成形技術における異種材料の界面接合特性を向上させる試みとして MWCNT を応用した内容について述べている。伸長流動分散制御技術により CNT 添加量を減少させつつ接着強度の向上に成功し, 本技術の有用性について示している。第 7 章では伸長流動分散技術をポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) のポリマーブレンドの系に適応した。低温で混練しながら高い伸長作用を付与でき, 均一に PMMA 中に PC を分散させることが可能であることを見出した。第 8 章では本研究の総括として各章で得られた結論をまとめ, 今後の展望について述べている。