押出機・混練機関係

石 川 健^{*1}・伊 崎 健 晴^{*2}

1. はじめに

押出機は混練造粒機能によるポリマー製造に関わる部分と可塑化流動機能によるポリマー加工の上流に関わる部分とを併せると、成形加工と広範囲に関連する重要なプロセスである。昨年に引き続き同分野の研究動向を紹介するにあたって、参加した学会や目を通した文献を顧みながら、可塑化や流動またそれに伴う混練といった押出機の基本的な機能を理論的また実験的に定量化していくことの大切さをあらためて感じた。例えば今流行のナノコンポジットは、連続プロセスを念頭に置くならば、押出機を通してはじめて形作られるものであり、同機内での流動状態がフィラー分散に重要な役割を担っていることは想像に難くない。もちろん押出機役割はこれらに限定されるわけではないが、この押出機内でのポリマーの挙動を研究することは、生産性の向上のみならず、新材料の開発や新規成形法の提案などに重要な指針を与えてくれる。

本稿では押出機・混練機に関して2002年に発表された研究について、昨年度と同様「二軸押出機の可塑化」、「流動シミュレーション」と「超・ナノ」をキーワードに紹介したい。

2. 「二軸押出機の可塑化」に関する研究

押出機内の可塑化挙動の直接もしくは間接的な可視化技術が進んだことから、昨年度は本分野の理論的、実験的な検討が数多く試された^{1)~9)}。

押出機内でのポリマーの可塑化はいくつかの異なるメカニズムにより進行すると考えられ、一般に①固体摩擦による発熱 (Friction Energy Dissipation:FED)、②塑性変形による発熱 (Plastic Energy Dissipation:PED)、③粘性発熱 (Viscous Energy Dissipation:VED)と④熱伝導の4つのメカニズムに分類される¹⁰⁾。これらの内PEDにいち早く着目しその重要性を訴えてきたGogosらは簡便な試験法でその効果を見積もった¹⁾。すなわち彼らは圧縮試験機を用いて各種サンプルを圧縮し、かなり強引ではあるが、その時生じたエネルギーが全て熱に変換されるものと考え

た。その場合、室温でひずみ0.8まで圧縮すると、PSで約70℃、LLDPEで15℃の温度上昇が予想される。二軸押出機を用いた実験においても、PSが極めて速く可塑化することから、PEDの影響が極めて大きいと結論づけている。彼らの以前の実験¹⁰⁾では、同試験において温度を直接測定することにより、PSで35℃の昇温が見られたとのことで、今回の実験との差異は散逸せずに弾性エネルギーとして蓄えられる分であると思われる。

また、上記4つの可塑化メカニズムの優先度は運転条件によって大きく変化することも報告されている。Wetzel²⁾は温度計と圧力計を装備した二軸押出機を用いてLDPEの可塑化時の温度や圧力プロファイルの測定を行った。その結果、Q/Nが大きい場合には、部分充満部で伝熱により暖められたペレットがパッキングにより一旦降温し、引き続きPEDからVEDへ移行しつつ温度上昇が観測された(図1)。ところがQ/Nが小さい場合には可塑化初期にFEDが進行しPEDの影響が小さいことが確認された。

可塑化メカニズムは材料によっても大きく異なることも報告されている。Qianら³⁾はTg=65℃の非晶性ポリエステルの可塑化過程をTSMEE (Twin Screw Mixing/Melting Element Evaluator, 図2)と呼ばれるバレル分割と急冷設備を装備した二軸押出機で観察した。その結果、充満に至る手前で、preformed meltを形成し、そのpreformed meltがバレルからの伝熱を妨害し、VEDのみで可塑化が進行することを確認した。これは金属面に付着しやすいという分子構造とTgが低いことに起因していると考えられる。

また、Smithら⁴⁾はZiegler-Natta触媒とDow社のメタロセン触媒技術を用いたPEのサンプルを、Screw Simulatorと呼ばれる元来固体や溶融体と金属との摩擦係数を測定する簡便な装置を用いて観察した(図3)。その結果、メタロセンサンプルが可塑化しやすいこと、また、分岐量が少ないと可塑化が進行しやすいことを確認した。

可塑化過程において別のメカニズムの提案も行われている。Potenteら⁵⁾は、サスペンション型の可塑化過程において熱移流の影響が非常に大きいことを、流動シミュレーションより明らかにした。さらに、従来無視していた固体粒子内の温度分布を考慮することにより、より実験結果を再現することを確認している。

同様の現象は実験的にも確かめられており、Bastianら⁶⁾は光学ユニットを装備したコーン&プレート型レオメータを用いて、食用油中のPEGの可塑化過程をビデオ撮影している。この観察において彼らは周波数によるせん断をか

^{*1} Ishikawa, Takeshi
(株)三菱化学 科学技術研究センター
四日市市東邦町1 (〒510-8530)

^{*2} Isaki, Takeharu
三井化学(株) マテリアルサイエンス研究所
市原市千種海岸3 (〒299-0108)
2003.5.15 受理

図1 可塑化過程の軸方向の圧力および温度プロファイル²⁾

図2 Twin screw mixing/Melting element evaluator (TSMEE) 写真¹⁾

図3 Screw simulator 概念図¹²⁾

けた場合に可塑化が極めて速く進行することを見いだした。この原因について彼らは明確に述べていないが、熱移流の影響を受けた可能性も十分考えられる。

これら以外に Jung ら⁷⁾は二軸押出機内の LDPE の可塑化挙動を観察し、運転条件を変えた場合に、バレルからのからの伝熱による可塑化 (Barrel Melting: BM), スクリュ表面の可塑化 (Screw Melting: SM), 全体が均一に可塑化 (Bulk Melting: CM) に分類した。その結果 BM はバレル温度が融点 (122°C) より高い場合に観察され、融点以下の場合には、低回転速度で SM が、高回転速度で CM が支配的になることを明らかにした (図4)。

以上のように、可塑化のメカニズムはかなり明確には

図4 可塑化様式の種類⁷⁾

なってきたものの、その中のどれが支配的であるかは、運転条件や材料そのものの分子構造に起因する。これらの全てを考慮した包括的なモデルの出現には、もうしばらくの時間が必要であろう。

3. 「流動シミュレーション」に関する研究

押出機内でのミキシングを促進するには必然的に複雑なスクリュ形状が必要となり、それらを精度よくシミュレートするには三次元計算が必須である。最近の傾向としてコンピュータの高性能化と低価格化からこの三次元計算を利用したポリマー流動の予測が進められているが、2002 年も三次元有限要素法や有限体積法を用いた数多くの論文や研究発表が見られた^{13)~21)}。

Ishikawa ら¹³⁾は切り欠きスクリュと呼ばれる特殊スクリュエレメントの流動解析とマーカー粒子追跡 (図5) を行い、同スクリュ形状が発熱を抑える効果と高回転における分配混合性が高いことを確認した。しかしながら低回転での分配混合性が弱いこと、また、分散混合性はニーディングブロックに劣ることなどから、その効果を発揮するには十分な検討が必要であると結論づけた。

Kajiwarra ら¹⁴⁾はフルフライトスクリュとニーディングブロックを組み合わせて L/D 10 におよぶ長大なスクリュ

図5 切り欠きスクリュの粒子追跡結果¹³⁾

形状計算し、組み合わせによるミキシング効果について検討した。さらに彼らは粒子法による非充满解析についても検討している。この結果によると、ポリマーメルトの表面更新は充满率 40% の時に最大値をとることなどから、脱揮プロセスの最適化についての指針を提案した。

これらの他、二軸押出機の三次元計算については Funatsu らによるミキシングに関する総括的な論文¹⁵⁾や汎用流動解析ソフトである Fluent によるストレナーディスク部の解析¹⁶⁾、また粘弾性解析ソフトである Polyflow を用いたニーディングディスク部の解析¹⁷⁾などが、また単軸押出機の三次元計算においても数多くの研究報告が見られた^{18)~21)}。

これらの文献から判断するに、完全充满部の流動解析は粒子追跡によるミキシングの定量化も含めて、ほぼ完成された感がある。今後この分野にどのようなブレイクスルーが見られるか興味深い。

4. 「超・ナノ」に関する研究

近年ナノコンポジットなどポリマー中へのナノフィラーの分散が話題となっていることはご存じの通りである。この系はポリマー/フィラー間の化学的な相互作用が支配的であるとことから、押出機でのプロセッシングについてはあまり言及されてこなかった。しかしながら化学的な作用を促進するための滞留時間や温度、また機械的な力がフィラー分散に与える影響などの混練条件を検討することは興味深い。

高瀬ら²²⁾は二軸押出機を用いて PC 中へのカーボンナノチューブの分散について検討した (図 6)。運転条件を変更して検討した結果、総せん断ひずみ量が分散パラメータとして適していることを確認した。

Andersen²³⁾は PP と有機化クレイをマレイン化 PP の存

在下で混練し、運転条件がクレイの層間距離に与える影響を検討した。数多くの条件で実験した結果、高分子量の PP を用いた場合 intercalation しやすいことを見いだした。分子拡散から考えて低分子ほど層間挿入しやすいことが予想されるが、本結果はこれと異なる。彼らはこの原因について言及していないが、機械的なエネルギーが作用した結果かもしれない。この他、クレイを、上流から PP と一括フィードすることにより intercalation が促進し、逆に Q/N を大きくすることで intercalation が抑制されることを確認した。いずれも滞留時間が変化したことに依るものと考察している。

McLaughlin ら²⁴⁾はポリウレタンエラストマーに有機化処理したクレイを二軸押出機で混練し、バレル温度設定とミキシングエレメントの種類を変えて、クレイの分散状態への影響を検討した。ミキシングエレメントはニーディングブロック、せん断を低下させたディスク幅の狭いニーディングブロック、そして切り欠きスクリュである。彼らは検討の結果、温度を上げることで分子の運動性が上がりクレイの分散が向上すること、また、せん断を大きくすることでクレイの分散が向上することを確認した。

ナノフィラー分散が実験段階から生産段階へステップアップするに伴い、押出機の運転条件の検討が試されるようになった。また、上記の実験結果などから、その最適化への方向性も明らかになりつつある。しかしながら未だ滞留時間、温度、応力などすべて定量化されているわけではなく、今後より詳細な検討が期待される。

なお、昨年と同一のキーワードであるが、残念ながら筆者の浅学からか「超」に関する適当な研究が見つけれなかったことをご了承いただきたい。

図6 PC中へのカーボンナノチューブの分散²²⁾

5. ま と め

本稿では2002年に発表された押出機に関する研究について3つのキーワードをもとに紹介した。押出機内での可塑化や流動を正確に把握することで、ナノフィラーの分散など工業的に重要なプロセスを自在に設計できるようになる、とまではいかないが、両者の距離は着実に縮まっている。

以上、筆者の勝手な思い込みでまとめたが、本稿が読者諸氏の研究に少しでもお役に立てば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Gogos, C.G., Qian, B., and Todd, D.B. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 370 (2002)
- 2) Wetzel, M.D. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 365 (2002)
- 3) Qian, B., Gogos, C.G., and Todd, D.B. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 360 (2002)
- 4) Smith, A.N., Hrymak, A. et al. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 375 (2002)
- 5) Potente, H. and Pape, J. : *The Melting Behavior of Solid Particles Surrounded by Melt under Shear Condition*, PPS-18 (2002)
- 6) Bastian, M., Gabor, T., and Reinheimer, P. : *New Experimental Possibilities for the Investigation of the Melting of Polymer Blends*, PPS-18 (2002)
- 7) Jung, H. and White, J.L. : *Experimental Studies of the Mechanism of Melting in a Modular Co-rotating Twin Screw Extruder : Effect of Barrel Temperature Screw Speed and Feed Rate*, PPS-18 (2002)
- 8) Elemans, P.H.M., Bleiman, P., and Blanchard, J. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 350 (2002)
- 9) Bleiman, P., Bulters, M., Elemans, P., and Slot, H. J. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 355 (2002)
- 10) Gogos, C.G., Tadmor, Z., and Kim, M.H. : *Adv. Polym. Tech.*, **17**, 285 (1998)
- 11) Gogos, C.G., Esseghir, M., Yu, D.W., and Todd, D.B. : *SPE Antec Tech. Papers*, **40**, 270 (1994)
- 12) Spalding, M.A., Hyun, K.S., and Cohen, B.R. : *SPE Antec Tech. Papers*, **43**, 202 (1997)
- 13) Ishikawa, T., Amano, T., Kihara, S., and Funatsu, K. : *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 925 (2002)
- 14) Kajiwar, T., Tsuji, T., Kihara, S., and Funatsu, K. : *Computational 3-D Modeling and Evaluation of Mixing for Twin Screw Extruders*, PPS-18 (2002)
- 15) Funatsu, K., Kihara, S., Miyazaki, M., Katsuki, S., and Kajiwar, T. : *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 707 (2002)
- 16) Kuehn, R. and Heidemeyer, P. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 17 (2002)
- 17) Alsteens, B. and Legat, V. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 194 (2002)
- 18) Kwag, D.S., Lyu, M.Y., and Kim, W.S. : *Intern. Polym. Proc.*, **17**, 95 (2002)
- 19) Sun, J. and Rauwendaal, C. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 184 (2002)
- 20) Hwang, W.R. and Kwon, T.H. : *Dynamical Systems Analysis of Pin Mixers for Single-Screw Extruder*, PPS-18 (2002)
- 21) Busuladzic, I., Schmidt, F.M., and Lafleur, P.G. : *Distributive Mixing in a Single Screw Extruder Using Boundary Element Method*, PPS-18 (2002)
- 22) 高瀬博文, 見片康彦, 松田 聡, 村上 惇 : 成形加工, **14**, 126 (2002)
- 23) Andersen, P.G. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 219 (2002)
- 24) McLaughlin, E.A. and Koene, B.E. : *SPE Antec Tech. Papers*, **48**, 224 (2002)