

粒子法による二軸スクリュ脱揮シミュレーション

Numerical Analysis of Polymer Devolatilization in a Twin Screw Extruder by the Particle method



博士(工学) 福澤 洋平*
Dr. Yohei Fukuzawa



博士(工学) 富山 秀樹*
Dr. Hideki Tomiyama



博士(工学) 柴田 和也**
Dr. Kazuya Shibata



博士(工学) 越塚 誠一**
Dr. Seiichi Koshizuka

要 旨

二軸スクリュ押出機による脱揮プロセスを粒子法解法であるMPS (Moving Particle Simulation) 法で予測するため、新たに脱揮モデルの開発を行った。脱揮は樹脂中に溶解している副成分の濃度拡散と自由表面上での揮発現象から成っており、これらの物理現象を数理モデル化することでMPS法へと適用した。この脱揮モデルを用いた二軸スクリュ脱揮プロセスの予測では、実験データとの比較を行い良好な結果が得られ、開発した脱揮モデルの有用性が示唆された。本報ではこのMPS脱揮モデルの演算法と検証評価について述べる。

— Synopsis —

We developed the analysis model for devolatilization process in a twin screw extruder by the Moving Particle Simulation (MPS) method. The devolatilization process consists of the concentration diffusion and volatilization on the surface of the molten polymer, and these phenomenon are modeled numerically in order to apply the MPS method.

We calculated the process of polymer devolatilization in a twin screw extruder by the proposed method. The simulation results obtained are in good agreement with the experimental data of the outlet volatile concentration. Therefore, the proposed MPS method can be used for predicting the devolatilization process in the twin screw extruder. In this paper, we present the developed calculation method and the verification of the simulation.

1. 緒 言

粒子法解析は連続体を個々の粒子によって表し、各粒子の運動を計算することで連続体の挙動を予測する手法であり、自由表面の追跡や大変形問題を容易に予測できることが最大の特徴である。粒子法はこれらの特徴を活かして船舶工学、原子力工学、土木工学、鑄造工学など幅広い産業分野へ実用性の高い解析手法として応用展開している。また近年では、プラスチック成形加工分野にもその適用範囲を広げており、粒子法の解法であるMPS (Moving Particle Simulation) 法^[1]を用いて溶融樹脂の非ニュートン性を考慮したモデル開発^[2]や樹脂の凝固現象を予測する開発^[3]、さらには二軸スクリュ押出機内での樹脂の溶

融可塑化現象を予測するためにDEM (Discrete Element Method)^[4]とMPSの連成解析など、実用的なプロセス予測を可能とするための新たな演算モデルの提案や機能開発が進められている。

二軸スクリュ押出機は溶融混練が主な用途として使用されるが、重合後のポリマーに含有している副成分の除去を目的とした脱揮プロセスも非常に重要なアプリケーションの一つである。この二軸スクリュ押出機を用いた脱揮プロセスでは、ポリマーに高濃度で残存しているモノマーや溶媒などを限りなく低濃度へ除去し、純度の高いポリマーを精製することが必要である。脱揮プロセスでは押出機にベントポートを多段に設け、各ベント部の設定気相圧力下において溶融ポリマーの表面更新を効率良く行い、副成分の濃

*: 広島研究所
Hiroshima Research Laboratory

** : 東京大学大学院工学系研究科システム創生学専攻
Department of Systems Innovation School of Engineering, The University of Tokyo

度拡散と揮発を誘発させる。これらのプロセスを対象としたポリマー製造は多種多様にあり、押出機内の流動状態と化学的挙動は原料によって独自性を有するため、ターゲットとしている材料物性を得るための最適スクリュ構成や運転条件の探索は非常に難しい。そのため、自由表面をもつ流体解析を得意フィールドとする粒子法は脱揮プロセスを予測するのに最も適した解析手法といえる。

そこで本研究では、脱揮プロセスで生じる樹脂に含有している副成分の濃度拡散と揮発現象をMPS法で予測する脱揮モデルを開発した。本報ではこのMPS脱揮モデルの演算手法と検証評価について述べる。

2. MPS法アルゴリズム

2.1 MPS法の演算手法

熔融樹脂は非圧縮性の非ニュートン流体であり、連続体とみなした樹脂流体の支配方程式は次式の連続の式とナビエーストックス方程式によって表すことができる。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot (\eta \nabla \mathbf{u}) + \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

\mathbf{u} は速度ベクトル、 ρ は流体密度、 t は時間、 p は圧力、 η は剪断粘度、 \mathbf{g} は重力である。熔融樹脂は、剪断速度 $\dot{\gamma}$ の増加に伴い剪断粘度 η が低下する擬塑性非ニュートン流体である。この流体の粘度を表現する構成方程式に温度依存性をもつCrossモデルを用いた。

$$\eta = \eta_0(T_0) a_T (1 + C_1 a_T \dot{\gamma})^{n-1} \quad (3)$$

$$a_T = \exp[C_2(T - T_0)] \quad (4)$$

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D}:\mathbf{D}} \quad (5)$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left\{ \langle \nabla \mathbf{u} \rangle + \langle \nabla \mathbf{u}^t \rangle \right\} \quad (6)$$

η_0 はゼロ剪断粘度、 a_T はアレニウス型のシフトファクター、 n はPower-law index、 T は温度、 T_0 は参照温度、 C_1 と C_2 はフィッティングパラメーター、 \mathbf{D} は変形速度テンソルである。

MPS法では(2)、(6)式の勾配(∇)とラプラシアン(∇^2)の微分演算子に対して、ある粒子 i とその近傍の粒子 j との間で相互作用モデルを与え離散化を行う。粒子 i の物理量 ϕ に対して勾配モデルとラプラシアンモデルはそれぞれ以下の式で定義される。

$$(44)$$

$$\langle \nabla \phi \rangle_i = \frac{d}{n_0} \sum_{j \neq i} \frac{(\phi_j - \phi_i)}{|r_{ij}|^2} r_{ij} w_{ij} \quad (7)$$

$$\langle \nabla^2 \phi \rangle_i = \frac{2d}{\lambda n_0} \sum_{j \neq i} (\phi_j - \phi_i) w_{ij} \quad (8)$$

$$\lambda = \frac{\sum_{j \neq i} |r_{ij}|^2 w_{ij}}{\sum_{j \neq i} w_{ij}} \quad (9)$$

r_{ij} は粒子間距離、 d は空間次元数、 n_0 は初期配置での粒子数密度、 w_{ij} は重み関数、 λ は係数である。MPS法において、各粒子間の相互作用は、粒子の有効半径内に位置する近傍粒子との粒子間距離に応じて重み付き平均を求めることで評価する。その際用いる重み関数 w_{ij} は粒子間距離 r_{ij} に対して(10)式から求められる。また、MPS法では、粒子 i における密度 ρ_i の代わりに粒子数密度 n_i を用いる。粒子数密度 n_i は重み関数 w_{ij} を用いて(11)式で定義する。

$$w_{ij} = \begin{cases} \frac{r_e}{r_{ij}} - 1 & (r_{ij} < r_e) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_e) \end{cases} \quad (10)$$

$$n_i = \sum_{j \neq i} w_{ij} \quad (11)$$

r_e は粒子間相互作用の及ぶ有効半径であり、影響半径と定義する。一般的に、影響半径 r_e は2.1 ~ 4.1の値を用いる。

MPS法は各時間ステップに対して(2)式の粘性・重力項を陽的に計算し、圧力項は陰的に計算する半陰的アルゴリズム^[1]が一般的な特徴とされるが、本研究では高粘性流体解析で有利とされる粘性項を陰的に計算する陰的アルゴリズム手法^[5]を用いた。

温度場演算はナビエーストックス演算終了後に行う。温度演算には次式で表されるエネルギー方程式を用いる。

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T + \eta \dot{\gamma}^2 \quad (12)$$

C_p は定圧比熱、 k は熱伝導率である。右辺第1項は伝熱項、第2項は剪断応力による剪断発熱項である。(12)式を陽的に変換すると次式が得られる。

$$T^{m+1} = T^m + \frac{\Delta t k}{\rho C_p} \left\{ (\nabla^2 T)^m + \eta \dot{\gamma}^2 \right\} \quad (13)$$

m は計算ステップ数である。(13)式ではナビエーストックス計算と同様にラプラシアンモデル(8)式を用いて熱伝導項を離散化し、剪断発熱項の $\dot{\gamma}$ を勾配モデル(7)式にて離散化することで温度を算出した。

2.2 脱揮予測のための演算手法

脱揮現象は図1に示すように樹脂流体内部では樹脂に含有している副成分が拡散する現象と、流体表面からこの副成分が揮発する現象の二つが連動した挙動をとる。これらの現象をMPS法で表現するため、流体粒子に副成分濃度を物理量として与え、充满領域と自由表面での濃度変化を演算するモデル化を行った。

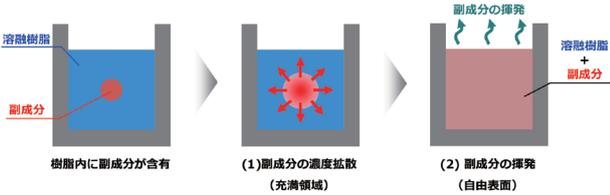


図1 副成分の拡散と揮発現象

(1) 充满領域：副成分の濃度拡散

副成分が流体中へ拡散する現象は濃度勾配によって生じるため、各流体粒子に含まれる濃度分布を求める必要がある。(14)式で示す濃度の拡散方程式より副成分濃度を演算する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \nabla^2 C \quad (14)$$

C は副成分濃度、 D_c は副成分の拡散係数である。右辺の微分演算子(∇^2)に対して、MPS法のラプラシアンモデル(7)式を適用し離散化を施すと、次式が得られる。

$$C_i^{m+1} = C_i^m + \Delta t D_c \frac{2d}{\lambda n_0} \sum_{j \neq i} (C_j^m - C_i^m) w_{ij} \quad (15)$$

(2) 自由表面：副成分の揮発

流体の自由表面上での副成分濃度は気液平衡状態になるまで徐々に上昇し、平衡状態以上の濃度に達した場合は揮発が起こり瞬時に気液平衡状態になる。この気液平衡状態は一般的に図2に示す雰囲気圧力と温度の関数である気液平衡濃度曲線により表される。これを用いて自由表面上に存在する粒子の濃度を算出する((16)式)。

$$C_{i,surface}^{m+1} = C_E(P_c, T) \quad (16)$$

$C_{i,surface}^{m+1}$ は自由表面上に位置する粒子*i*の*m+1*ステップでの濃度、 $C_E(P_c, T)$ は気液平衡濃度曲線より得られる残副成分量、 P_c は雰囲気圧力、 T は流体温度である。

二軸スクリュ脱揮プロセスの予測を可能にするために、ユーザーサブルーチン機能を介して粒子法ソフトウェア「Particleworks」へ上記の脱揮演算モデルを導入した。演算アルゴリズムは流体粒子の位置、速度、圧力、温度は「Particleworks」にて計算し、これらの計算終了後に開発した脱揮演算ライブラリが読み込まれ脱揮演算が実施される(図3)。

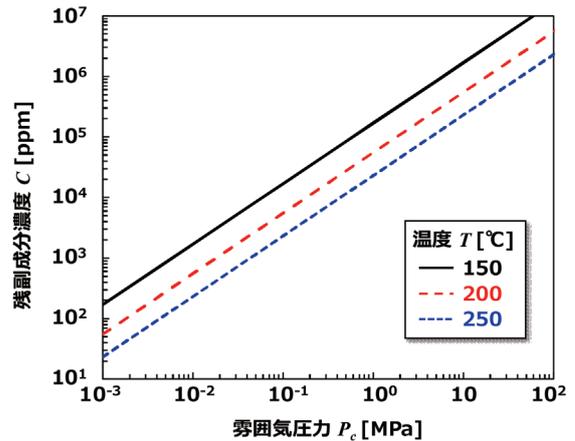


図2 気液平衡濃度曲線

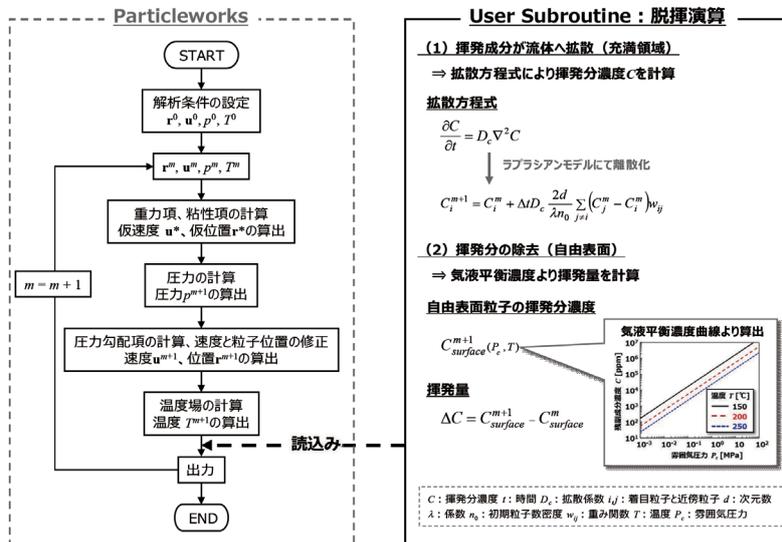


図3 演算アルゴリズム

3. シミュレーション

3.1 副成分の濃度拡散と揮発現象

開発したプログラムの妥当性を評価するため、副成分が流体中へ拡散し、自由表面上で揮発するモデルを用いて検証解析を実施した。検証モデルは図4に示すように、容器内に流体を配置し、中央部に副成分を含んだ粒子を配置させた(図4)。副成分はヘキサンを仮定し、粒子径を1 m、流体1000 m³中に副成分濃度10wt% (100 000 ppm)含有させ、温度は200°C一定、流体周りの雰囲気圧力は大気圧0.1 MPa、揮発成分の拡散度合いを示す拡散係数 D_c は $4 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ とした。文献などに記載されている拡散係

数 D_c は 10^{-9} オーダー程であるが、実施したシミュレーションでは拡散係数を大きくし拡散の進行を速めることで計算時間の短縮化を図った。また気液平衡濃度は図2より温度200°C、雰囲気圧力0.1 MPaにおける値5600 ppmを用いた。

図5に副成分の拡散と揮発現象の予測結果、図6に流体中に含まれる副成分濃度の時間変化を示す。まず副成分が流体中に拡散し、自由表面上より揮発が進行することで徐々に流体中の濃度が低下していることが分かる。流体内部で濃度拡散が生じ、自由表面上で平衡濃度まで達すると揮発する、これらが繰返されることで流体中の濃度は低下する。最終的に全流体粒子の濃度は平衡濃度5600 ppmに達し、それ以上に揮発は進行せずによりやがて平衡状態を保つ結果となる。この予測結果は定性的に妥当であると判断でき、副成分の濃度拡散と揮発現象をMPS法にて再現することが可能である。

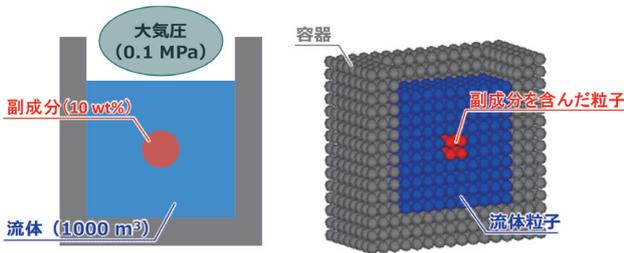


図4 解析モデル

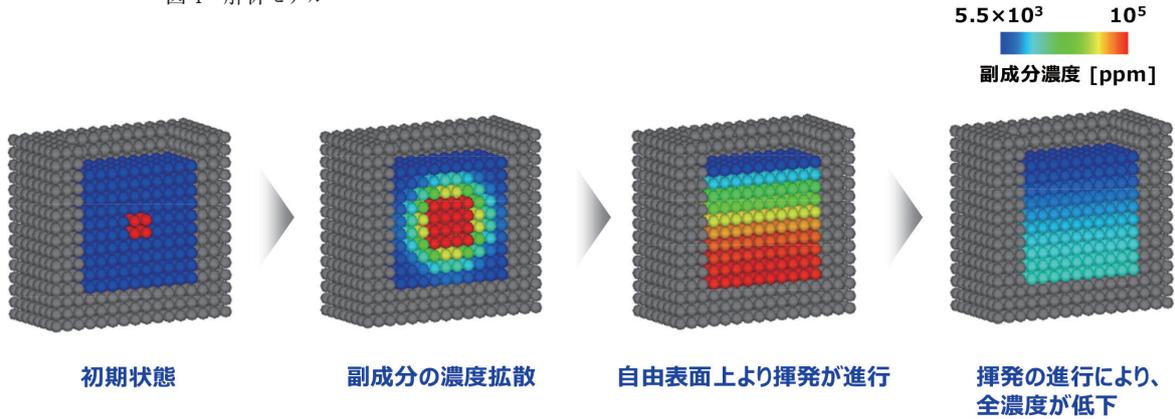


図5 副成分の濃度拡散と揮発現象の予測

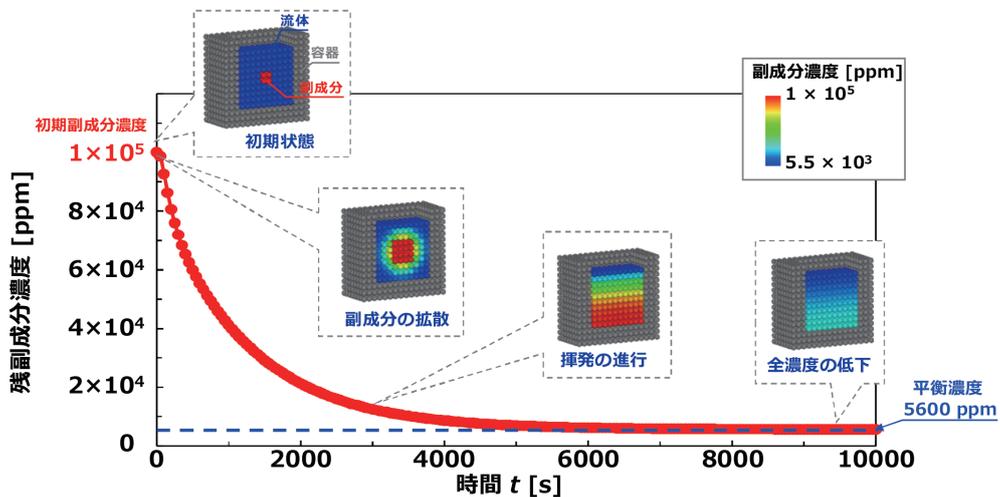


図6 副成分濃度の時間的变化

3.2 二軸スクリュ押出機の脱揮シミュレーションと検証 実験との比較

二軸スクリュ脱揮プロセスの予測と実験^[6]との比較評価を行った。

二軸スクリュ押出機は TEX65 a III (日本製鋼所製) を用い、押出量 250 kg/h、スクリュ回転数 300 rpm、スクリュ $L/D = 38.5$ 、スクリュ混練部を 3 箇所設けており、シリンダ構成はリアイベントとスクリュ混練部後に 3 箇所のベントを設置した計 4 ベントである。ベント圧力はリアイベントと第 1 ベントでは大気圧、第 2, 3 ベントは 10 kPa に設定した。原料は n-ヘキサン 10 wt% (100 000 ppm) を含有した低密度ポリエチレン (LDPE; MI = 2) を用いて温度 160°C で押出機へ供給した (図 7 (a) : スクリュとシリンダ構成)。また、解析では n-ヘキサンの拡散係数 $D_c = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、気液平衡濃度 $C_E (P_c, T)$ は図 2 に示す値を用いた。

図 7 (b) に樹脂挙動の予測結果を示す。押出機に供給された樹脂はフルフライトスクリュによって搬送され、各混練部で流体粒子が溜まることで充満状態を形成し、この混練部を通過すると非充満状態となって最終的に押出機出口まで搬送される。これらの樹脂挙動は実現象でも同様であろうことは容易に想像でき、妥当な予測結果と判断できる。

図 7 (c) にスクリュ脱揮プロセスによる副成分濃度の予測結果、図 8 にスクリュ断面平均での副成分濃度変化の予測結果と、実験で得られた押出機出口の副成分濃度を併せて示す。押出機へ投入した原料はリアイベントによって副成分濃度が瞬時に 8.5 割減少し、混練部の充満領域を通過して非充満状態となった瞬間に原料の自由表面上から揮発が更に進行する。第 1, 2, 3 ベント部を原料が通過することで徐々に副成分濃度が低下し、最終出口濃度は 145 ppm となり、実測値 108 ppm と比較してもほぼ大差ない結果となった。これより、二軸スクリュ脱揮プロセスにおいて副成分の濃度変化を MPS 法で良好に予測できる。

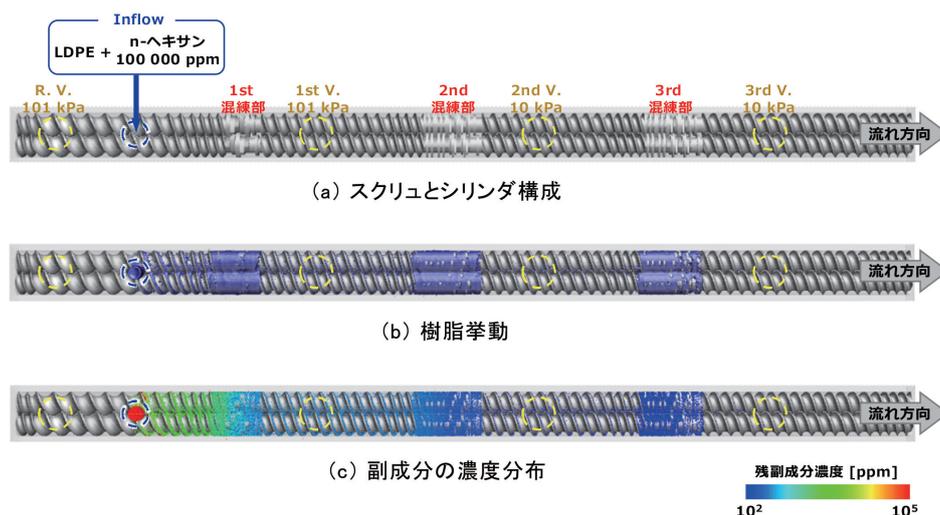


図 7 TEX65 解析モデルと予測結果

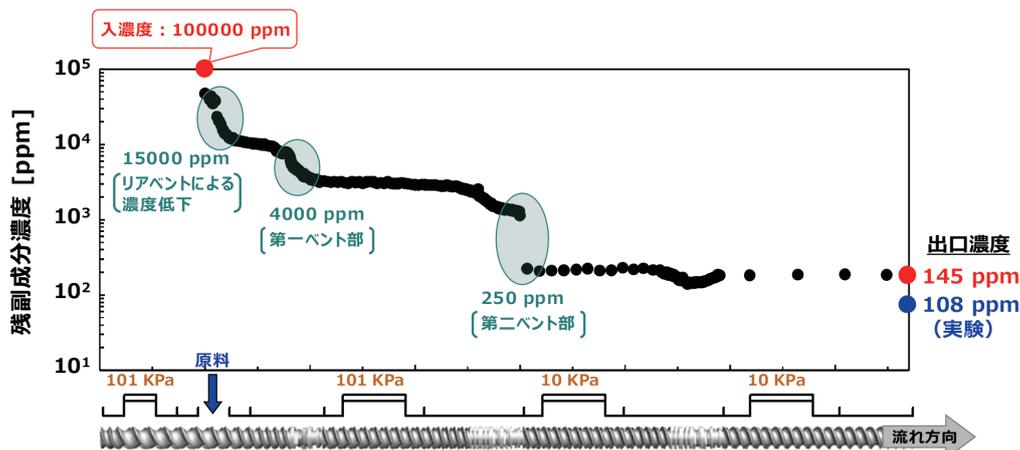


図 8 スクリュ断面での平均副成分濃度の変化

4. 結 言

MPS 法にて樹脂に含有している副成分の濃度拡散と揮発現象を再現するために、副成分の濃度変化が予測可能なプログラムを開発し、二軸スクリュ脱揮プロセスを良好に予測することが可能となった。本来、脱揮は樹脂に溶解している副成分が減圧下で気体（気泡）へと相変化し、気泡が自由表面上で脱泡することで濃度が低下する現象であり、脱揮を促進させるためには、この気泡をいかに効率良く除去するかが重要となる。またベント部では設定気相圧力が低くガス流速が大きくなるため、樹脂の飛沫が気流と付随するエントレイメント現象が発生しやすい。このような複雑な脱揮現象をより厳密に予測するためには気体を考慮した気液混相流問題として扱う必要があり、今後はさらなるモデル開発が課題である。

参 考 文 献

- [1] Koshizuka, S. and Oka, Y.: Moving particle semi-implicit method for fragmentation of incompressible fluid, *Nucl. Sci. Eng.*, Vol.123, 421, 1996.
- [2] 福澤洋平, 富山秀樹, 柴田和也, 越塚誠一: MPS 法による高粘性非ニュートン流体解析, 日本製鋼所技報, Vol.64, 22, 2013.
- [3] 福澤洋平, 富山秀樹, 柴田和也, 越塚誠一: MPS 法を用いた樹脂流動解析, 日本製鋼所技報, Vol.66, 57, 2015.
- [4] 富山秀樹, 福澤洋平, 重石高志, 宗正和美, 室園浩二: DEM-MPS 連成による樹脂の溶融可塑化解析, 成形加工 2013, 2013.
- [5] 福澤洋平, 富山秀樹, 柴田和也, 越塚誠一: MPS 法による高粘性非ニュートン流体の流動解析, 日本計算工学会論文集, No 20140007, 2014.
- [6] 富山秀樹, 高本誠二, 新谷浩昭, 井上茂樹: 成形加工, Vol.19, 565, 2007