
HASL社製品改良成果資料(I)

(発表用ダイジェスト版)

2025/02/05

株式会社HASL

この一年(2024~2025年)の追求テーマ

① スクリュー内の液滴分散/凝集

Morphological Evolution Model
for TSS,SSS

② スロットコーティング

Free Surface Flow Model(Young Laplace Equation)
for Flat Simulator

③ ロール成形

Crystallization & Cooling Model
for Flat Simulator

① スクリュー内の液滴分散/凝集

二軸スクリープ押出機内における非相溶高分子ブレンドの
モルフォロジー形成に対する実験的及び理論的研究

Experimental and Theoretical Studies for Morphology Evolution of
Immiscible Polymer Blend in a Twin Screw Extruder

谷藤 眞一郎** 依藤 大輔** 瀧 健太郎***
TANIFUJI Shinichiro YORIFUJI Daisuke TAKI Kentaro

混相流体学会誌特集号,混相流, 38(2) 139-146(2024)

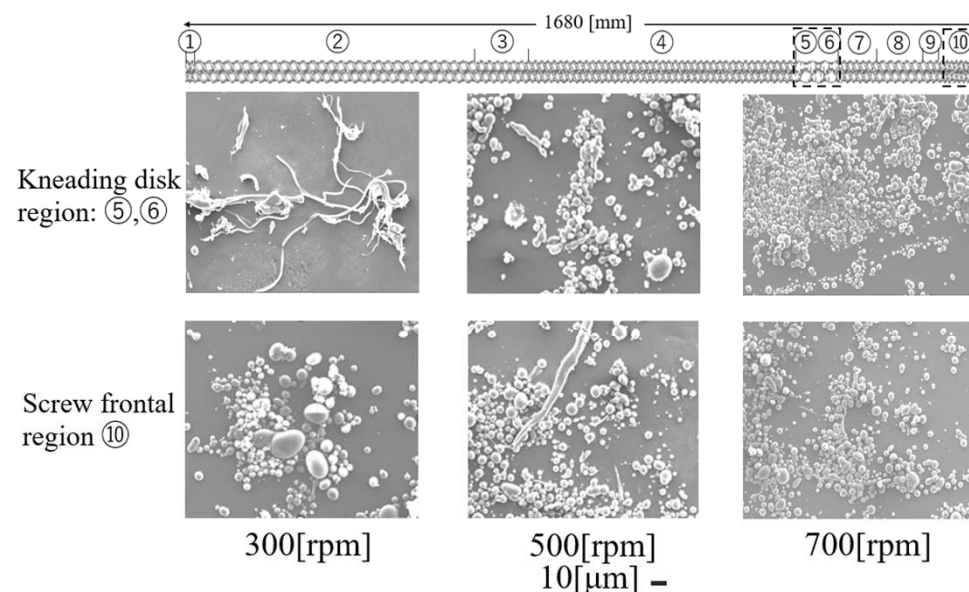


Fig.7 Scanning electron microscopy image of CA particles
under various conditions

分散相—酢酸セルロース (CA : Cellulose Acetate)
連続相—ポリビニールアルコール (PVA : Poly Vinyl Alcohol)

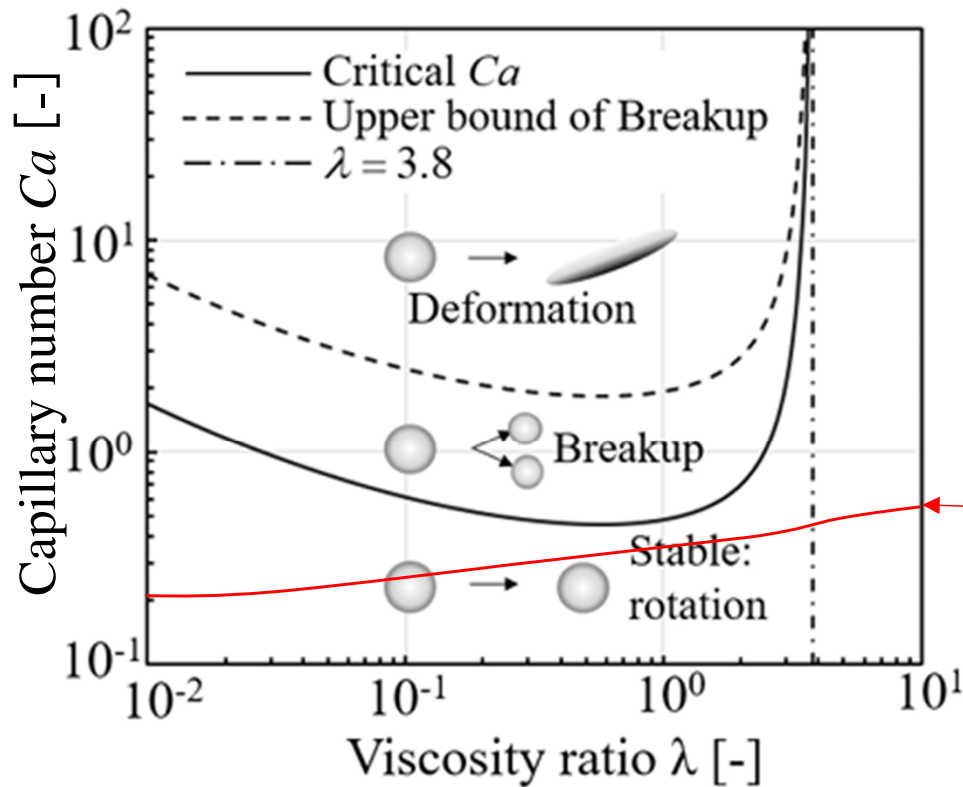


Fig. 1 Approximation representation of Grace's curve.

$Ca \gg Ca_{crit}$: Distributive Mixing (分配混合)

$Ca \approx Ca_{crit}$: Dispersive Mixing (分散混合)

キャピラリー数: ※履歴情報で評価

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R(t)}{\sigma} \quad (1)$$

臨界キャピラリー数近似式: ※局所情報で評価

$$\log(Ca_{crit}) = -0.5060 - 0.0994 \log \lambda + 0.1240 (\log \lambda)^2 - \frac{0.1150}{\log \lambda - 0.6110} \quad (2)$$

← 2D Elongational flow

η_m : 連続相粘度
 η_d : 分散相粘度
 $\dot{\gamma}$: 連続相ひずみ速度
 σ : 表面張力
 R : 分散相半径
 $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$: 粘度比

Meijer, H.E.H. and Janssen, J. M. H.
 Mixing of immiscible liquids
 Technische Universiteit Eindhoven (1992)
 アイントホーフェン工科大学(オランダ)

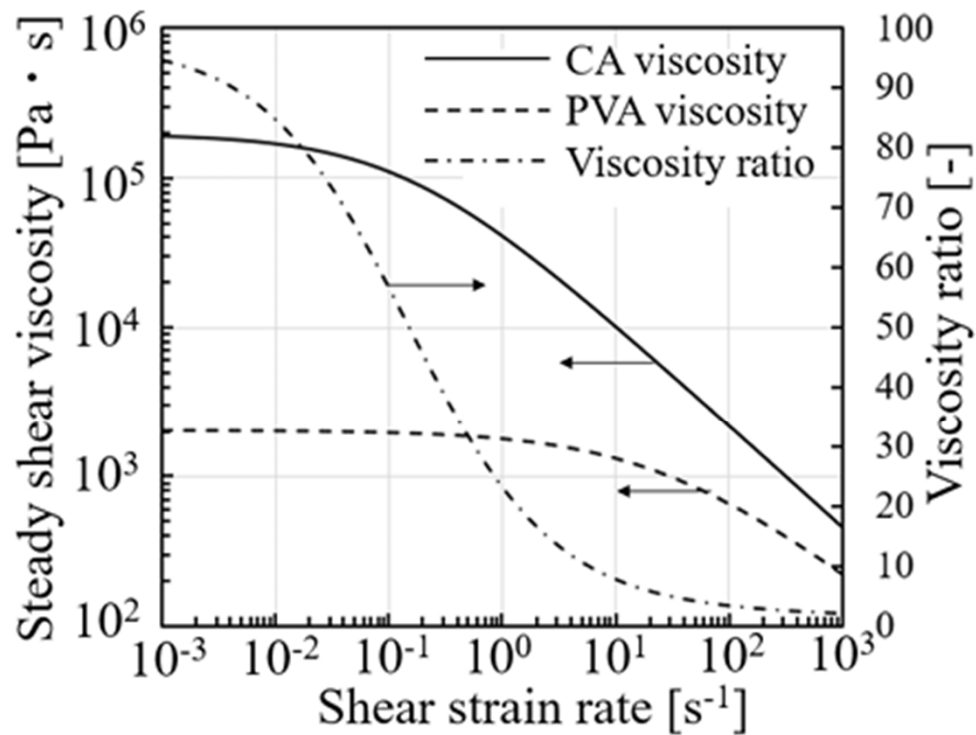


Fig. 3 Steady shear viscosity of CA and PVA at 200°C and viscosity ratio: CA/PVA.

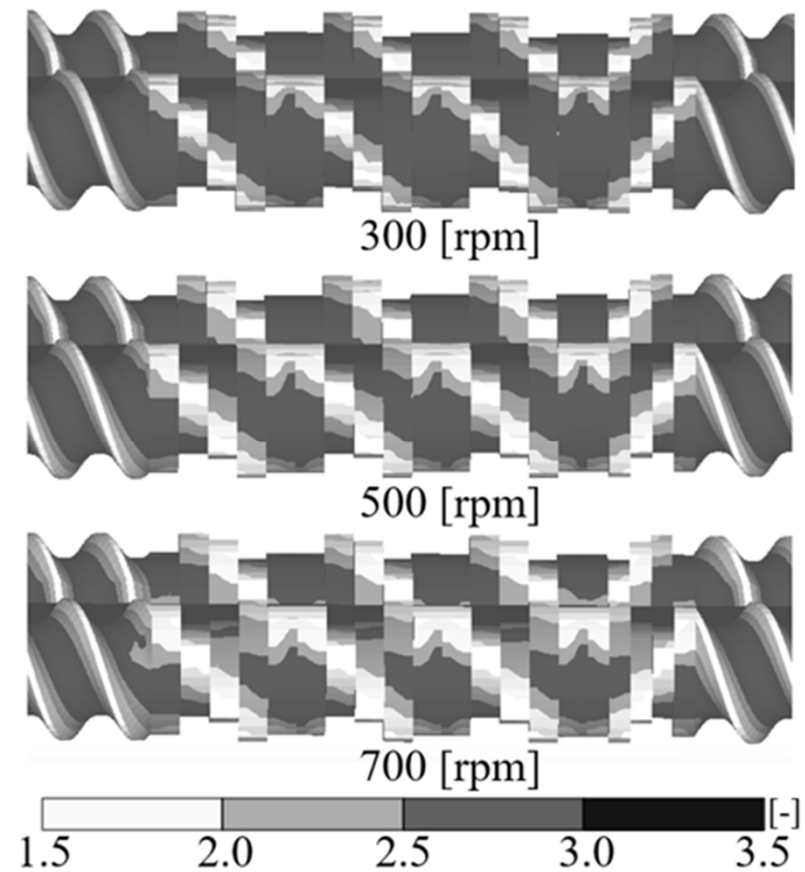
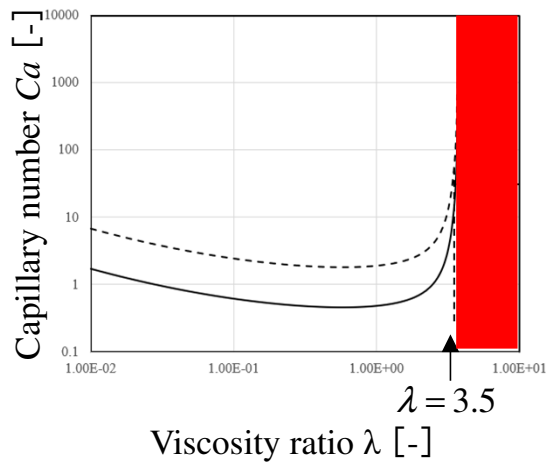


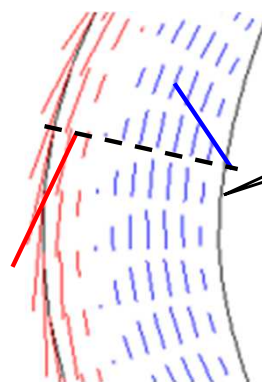
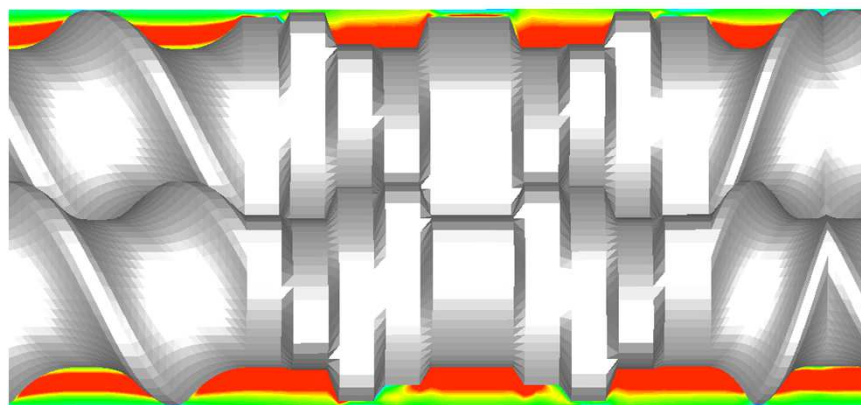
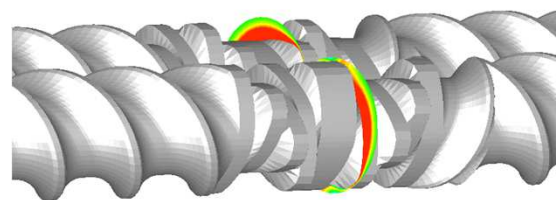
Fig. 10 Predicted viscosity ratio of CA/PVA.

Viscosity ratio (新規追加ポスト処理項目)

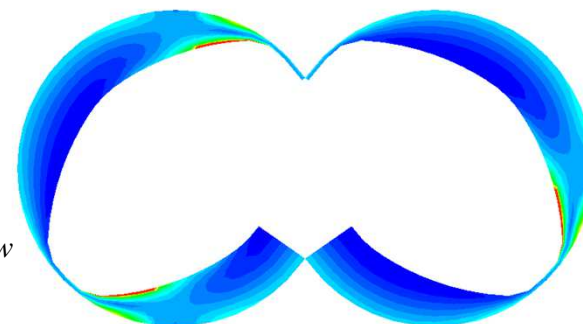
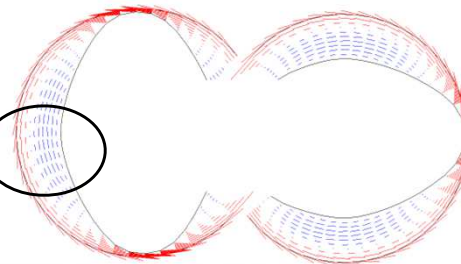
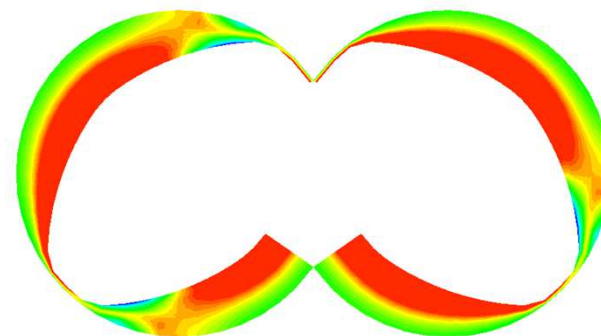
※分散混合の可否を判定する基本情報



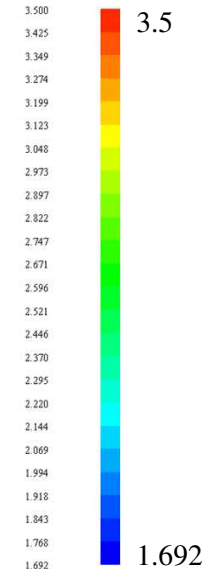
せん断流動による分散不可領域



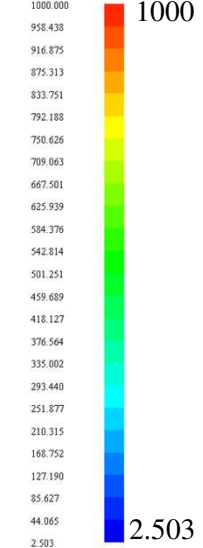
$$\dot{\gamma}_{Barrel} > \dot{\gamma}_{Screw}$$



Viscosity ratio [-]



Strain rate [s^{-1}]



Distributive Mixing (Affine Deformation): 分配混合の定量化法

アフィン変形 (Affine Deformation): 試料の巨視的な変形が局所的な変形と相似な変形

せん断流動

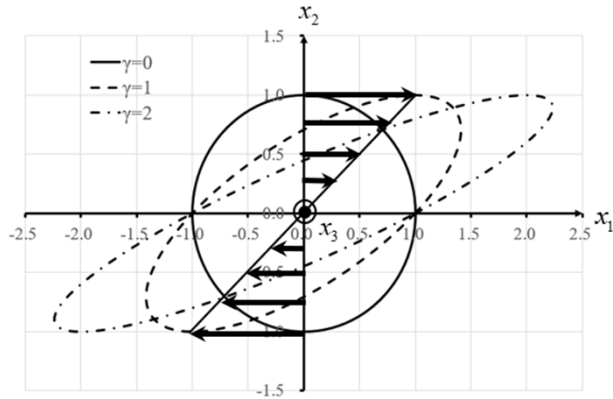


Fig.1 Deformation of ellipsoid under simple shear flow

時刻 $t=0$ (球)

$$\left(\frac{x_1}{R(0)}\right)^2 + \left(\frac{x_2}{R(0)}\right)^2 + \left(\frac{x_3}{R(0)}\right)^2 = \frac{1}{R^2(0)} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = 1$$

時刻 t (回転楕円体)

$$\left(\frac{X_1(t)}{A(t)}\right)^2 + \left(\frac{X_2(t)}{B(t)}\right)^2 + \left(\frac{X_3(t)}{B(t)}\right)^2 = 1,$$

$$A(t) = R(0) \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{4 + \gamma^2}}{2} \right)^{1/2}, \quad B(t) = R(0) \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{4 + \gamma^2}}{2} \right)^{-1/4}$$

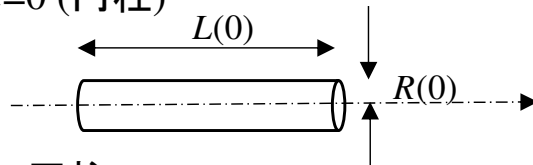
$$\gamma = \int_0^t \dot{\gamma} dt$$

※せん断流動による楕円体長軸径は線形的に時間発展

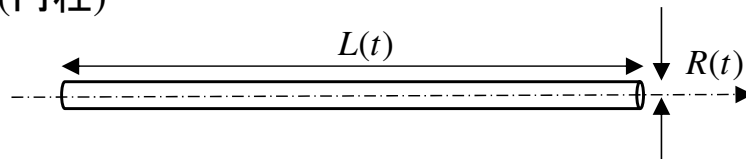
ひずみテンソル (Right Cauchy-Green tensor) の固有値解析 (対角化)

一軸伸長流動

時刻 $t=0$ (円柱)



時刻 t (円柱)



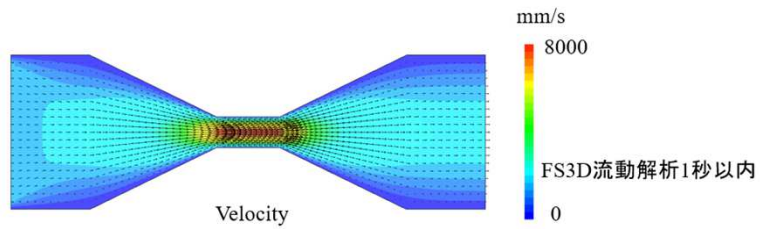
$$\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \dot{\epsilon}, \quad \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} = -\frac{\dot{\epsilon}}{2}$$

$$L(t) = L(0) \exp(\epsilon), \quad R(t) = R(0) \exp\left(-\frac{\epsilon}{2}\right)$$

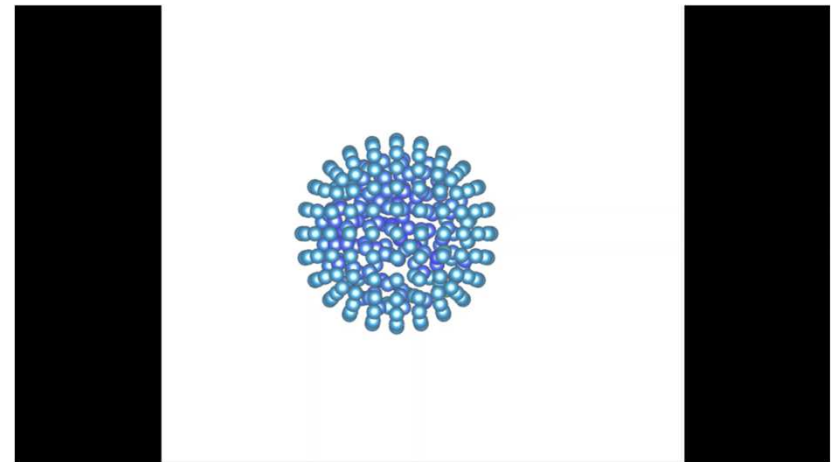
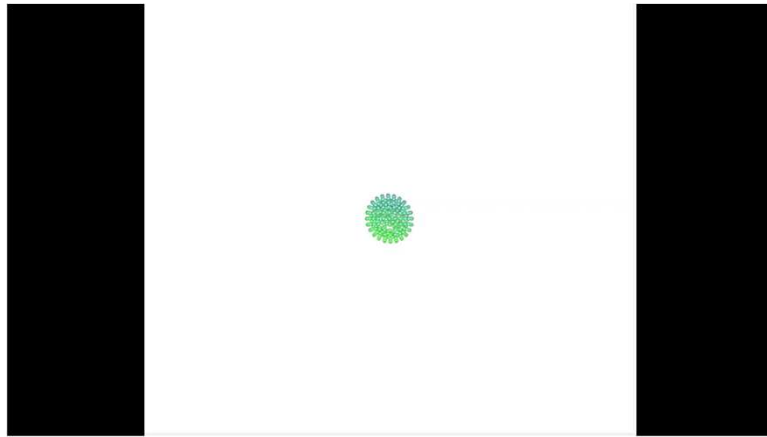
$$\epsilon = \int_0^t \dot{\epsilon} dt$$

※一軸伸張による試料長のは指数関数的に時間発展

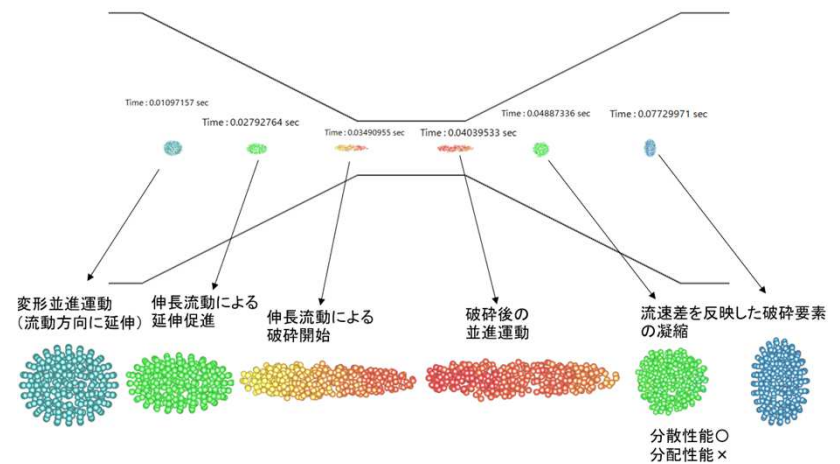
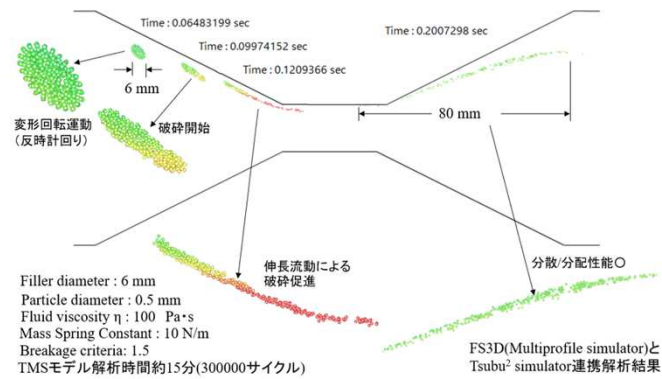
$$\dot{\epsilon} = \dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}, t = 10 \text{ s} \begin{cases} A(10) = 10R(0) \\ L(10) = \exp(10)L(0) = 22026L(0) \end{cases}$$



TsubtsubuSimulator開発成果資料(2020)



Deformation & breakage simulation for a spherical shape filler in viscous shear & elongational flow



ザウター平均粒径 (SMD : Sauter Mean Diameter)

※噴霧状態の液滴の表現で
多用(燃烧、蒸発工学分野)
略称: SMD, D32

$$\left(\frac{X_1(t)}{A(t)}\right)^2 + \left(\frac{X_2(t)}{B(t)}\right)^2 + \left(\frac{X_3(t)}{C(t)}\right)^2 = 1$$

$$A = R(0) \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}\right)^{1/2}, \quad B = C = R(0) \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}\right)^{-1/4}$$

楕円体の体積

$$V = \frac{4}{3} \pi ABC = \frac{4}{3} \pi R^3(0)$$

※体積一定: 非圧縮条件

楕円体の表面積

$$S = 4\pi \left(\frac{A^p B^p + A^p C^p + B^p C^p}{3}\right)^{1/p},$$

$$p = 1.6075, \text{MaxError} = 1.061\%$$

※楕円体表面積の近似式

(正確な評価には第1種、及び第2種楕円積分が必要)

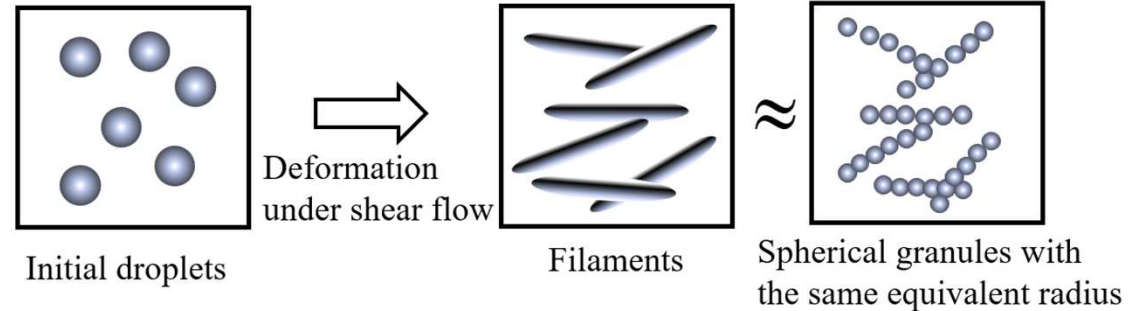


Fig.2 Modeling to evaluate representative scale of morphology

$$V = N \frac{4}{3} \pi R^3, \quad S = N 4\pi R^2 \quad \longrightarrow \quad R = \frac{3V}{S}$$

$$R_{SMR} = \frac{3V}{S} = R(0) \left[\frac{2 \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}\right)^{p/4} + \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}\right)^{-p/2}}{3} \right]^{-1/p}$$

$$= R(0) \left(\frac{2}{3}\right)^{-1/p} \gamma^{-1/2} \text{ for } \gamma \gg 1$$

※一軸伸張変形: $R(t) = R(0) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2}\right)$

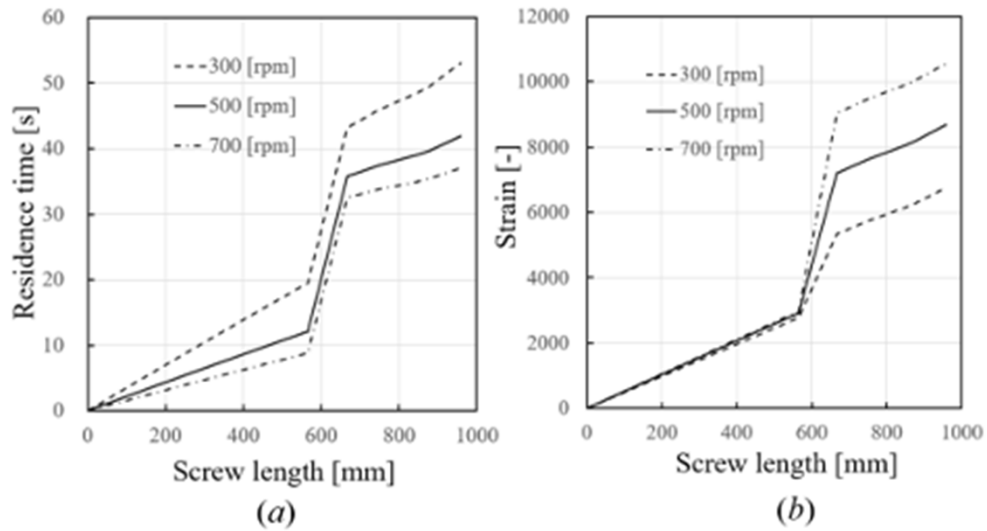


Fig. 11 Predicted residence time (a) and strain (b).

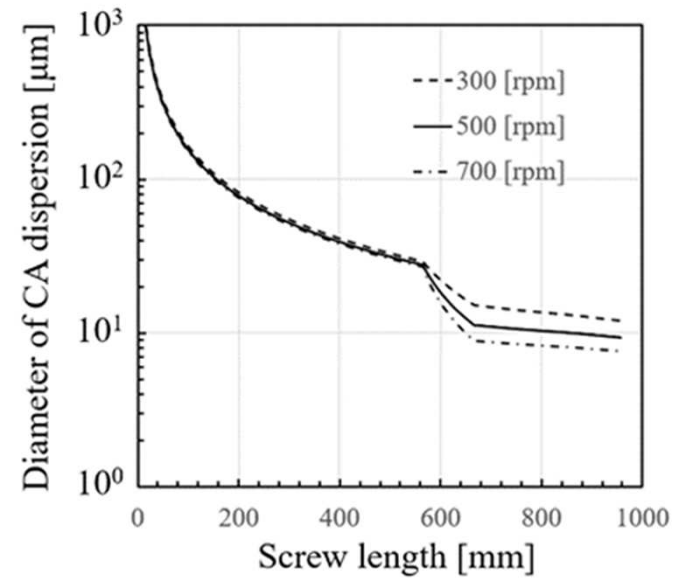


Fig. 12 Predicted diameter of CA dispersion.

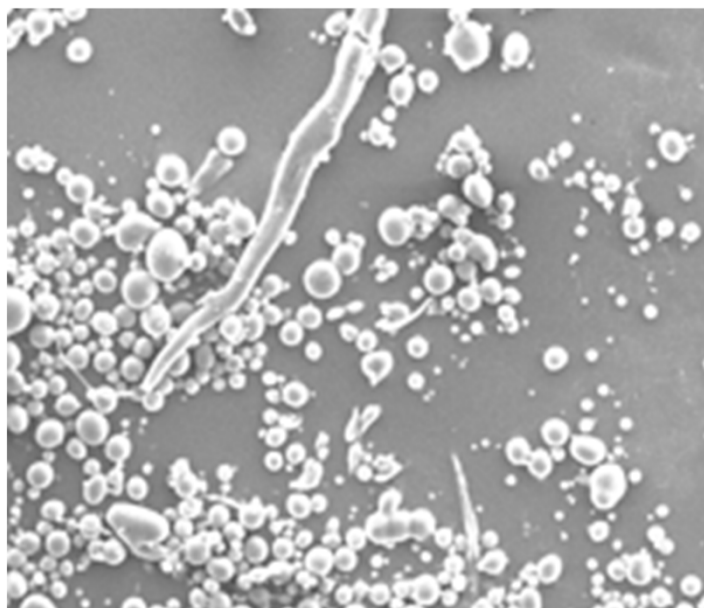
Table 3 Measured and predicted diameter of CA.

Screw rotation condition [rpm]	Median diameter R_e [μm]	Predicted diameter R_p [μm]	Relative error $ R_e - R_p / R_p \times 100 \%$
300	11.24	11.93	5.78
500	9.28	9.28	-
700	8.13	7.61	6.83

5 kg/h : 共通押出量条件

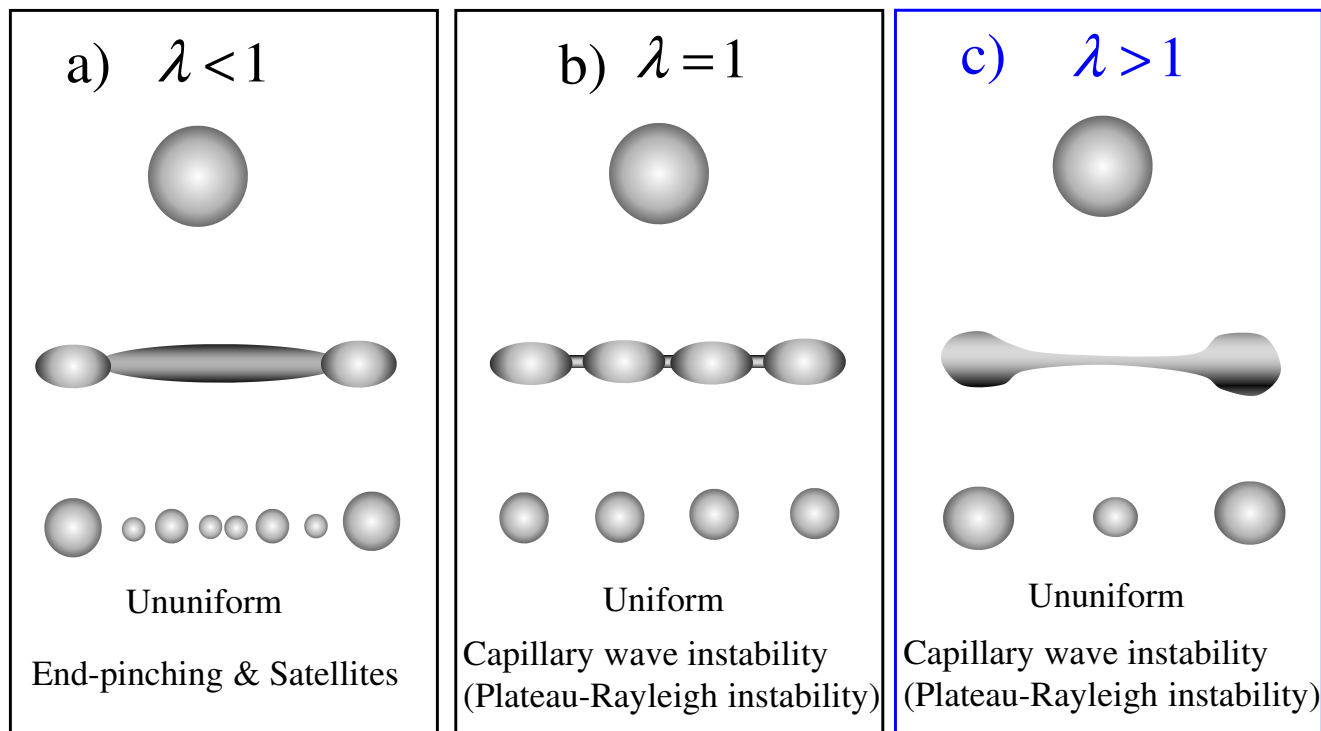
Morphology の不均一性要因

- ・投入材料の不均一性
- ・材料の運動軌跡(滞留時間)の差
- ・分裂パターンの不均一性



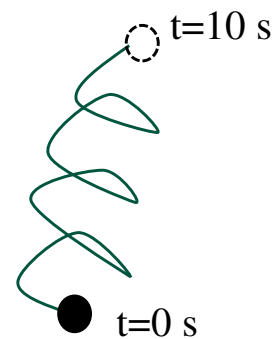
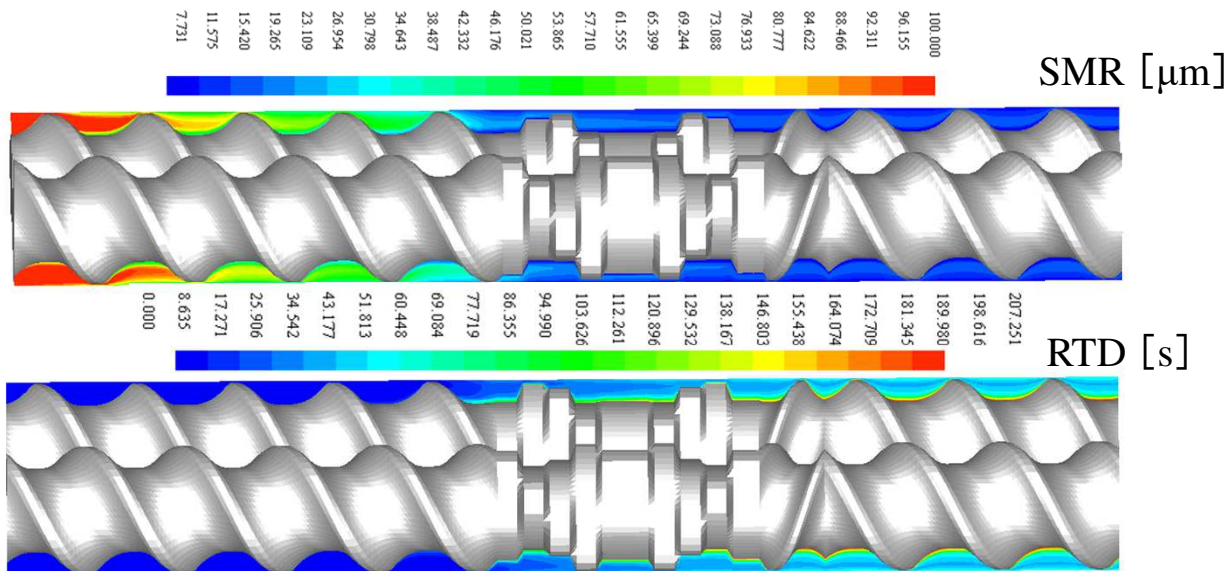
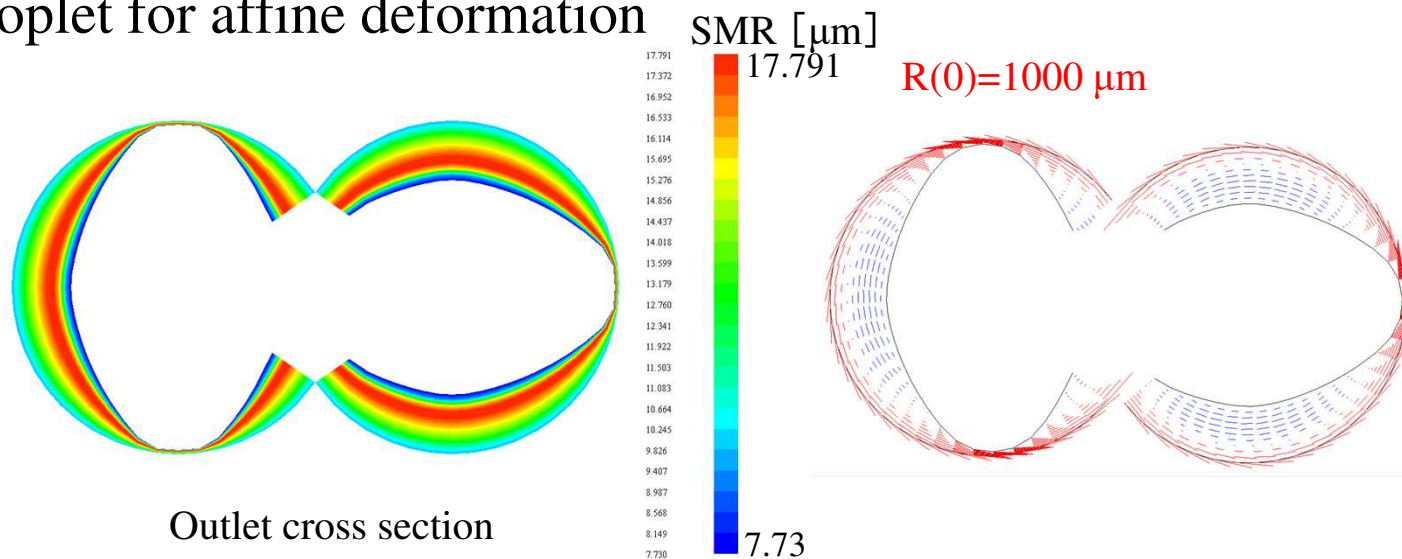
500[rpm]

10[μm] —



SMR : Sauter Mean Radius (新規追加ポスト処理項目) Equivalence radius of droplet for affine deformation

既往 新規
1D→3D FVM



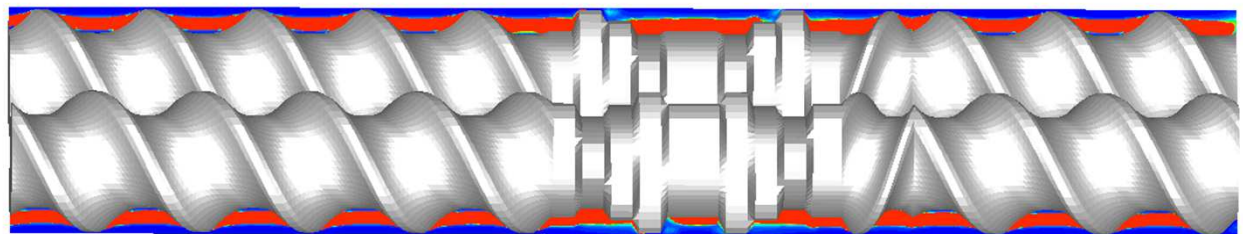
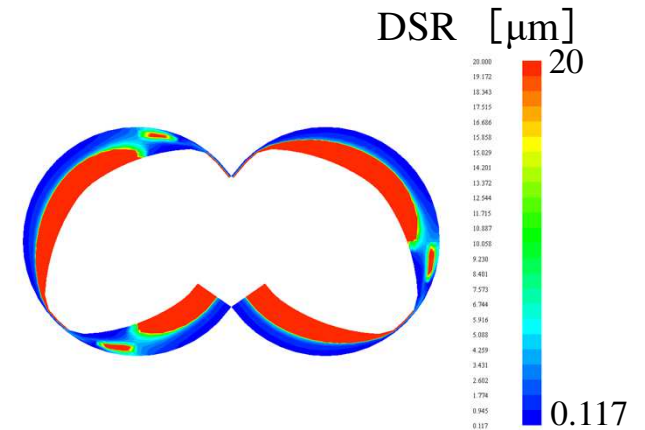
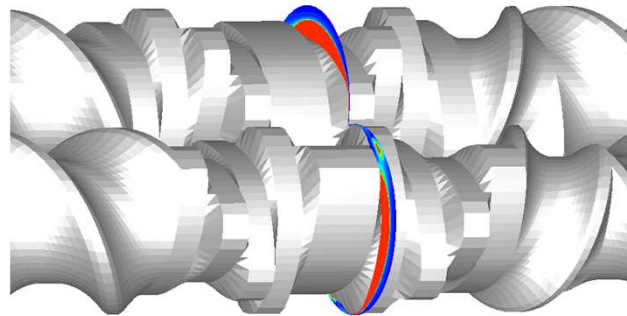
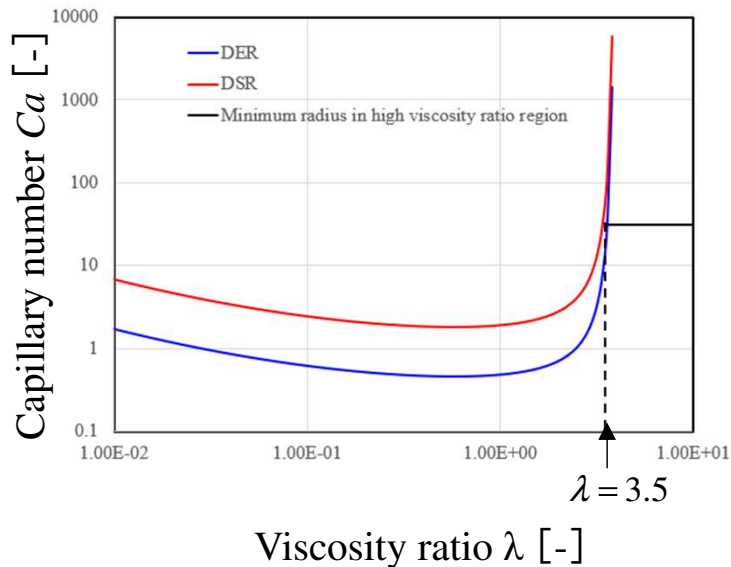
Screw 側 7 s
Barrel 側 3 s
Total 10 s

DSR & DER : Dispersion Start Radius & End Radius (新規追加ポスト処理項目)

※DER:分散半径の下限値(臨界キャピラリ条件での液滴半径)を表す基本情報

$$Ca^* = \frac{C_a}{Ca_{crit}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R_{DSR}}{\sigma Ca_{crit}(\lambda)} = 4 \Rightarrow \begin{cases} R_{DSR} = \frac{4\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} Ca_{crit}(\lambda), R_{DER} = \frac{1}{4} R_{DSR} \text{ for } \lambda < 3.5 \\ R_{DSR} = \kappa \frac{4\sigma}{\eta_m \dot{\gamma}} Ca_{crit}(3.5), R_{DER} = R_{DSR} \text{ for } \lambda > 3.5 \end{cases}$$

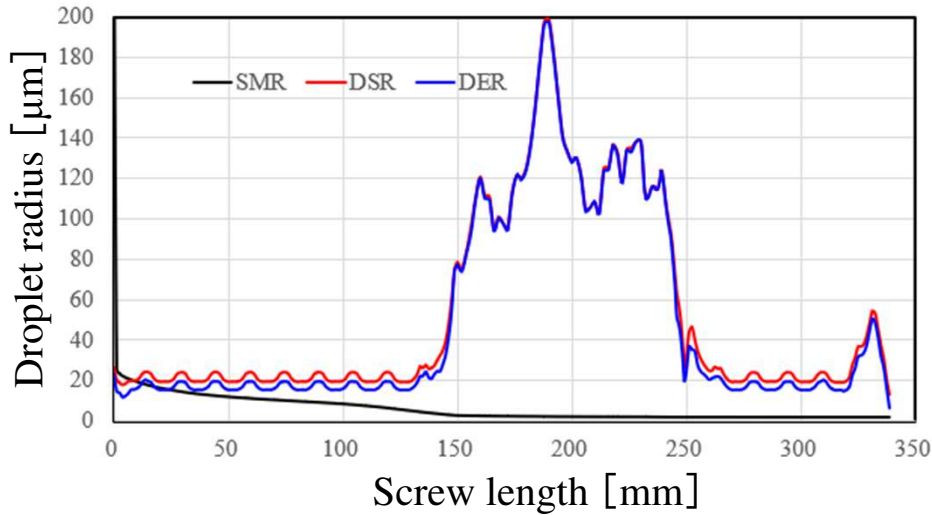
↑
調整パラメータ



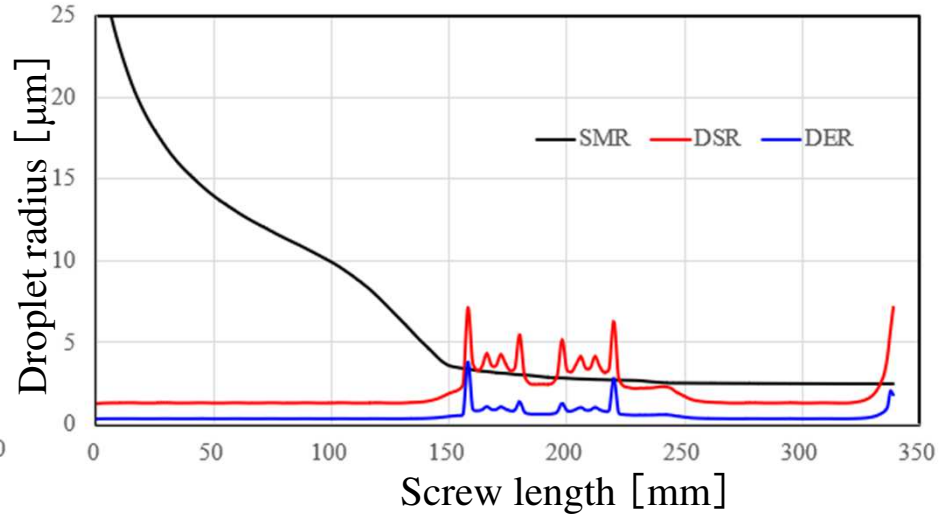
$\sigma = 50 \text{ mN/m}$

Distributive Mixing Only

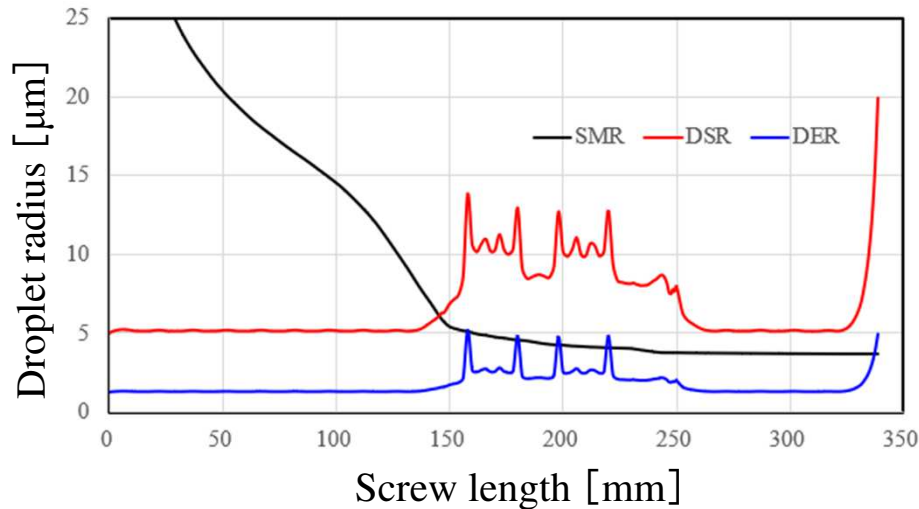
Layer-1(Screw side)



Layer-10(Barrel side)



Layer-7(Mid layer)



SMR : Sauter Mean Radius

$$A = \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2} \right)^{1/2} R(0), \quad B = C = \left(\frac{2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{\gamma^2 + 4}}{2} \right)^{-1/4} R(0)$$

$$R_{SMR} = ABC \left(\frac{A^p B^p + A^p C^p + B^p C^p}{3} \right)^{\frac{1}{p}}, \quad p = 1.6075, \text{MaxError} = 1.061\%$$

DSR : Dispersion Start Radius

DER : Dispersion End Radius

R(0)=250 μm

Morphological Evolution Model^{*)}

液滴半徑時間發展方程式：

$$\left\{ \begin{array}{l} R_d(t) = 2\sqrt{2/3}R_d(0)\gamma^{-1/2} \Rightarrow \text{SMR for } C_a^* = Ca(t)/Ca_{crit} > 4 \text{ Distributive Mixing Region(Affine Deformation)} \\ \frac{DR_d}{Dt} = -\frac{\dot{\gamma}R_d}{3Ca_{crit}t_b^*} + \kappa\frac{\phi^{\frac{8}{3}}\dot{\gamma}}{R_d} \text{ for } 1 \leq C_a^* \leq 4 \text{ Dispersive Mixing Region} \\ R_d(t) = R_d^* \text{ for } C_a^* < 1 \text{ or } R_d(t) = R_d^{eq} \text{ for } 1 \leq C_a^* \leq 4 \text{ Stable Region} \end{array} \right.$$

平衡半徑：

$$R_d^{eq} = (3\kappa Ca_{crit} t_b^* \phi^{\frac{8}{3}})^{\frac{1}{2}}$$

無次元化分裂時間：

$$\begin{aligned} t_b^* &= a\lambda^b, \\ a &= 91.41, \\ b &= 0.3397 \end{aligned}$$

分裂時間：

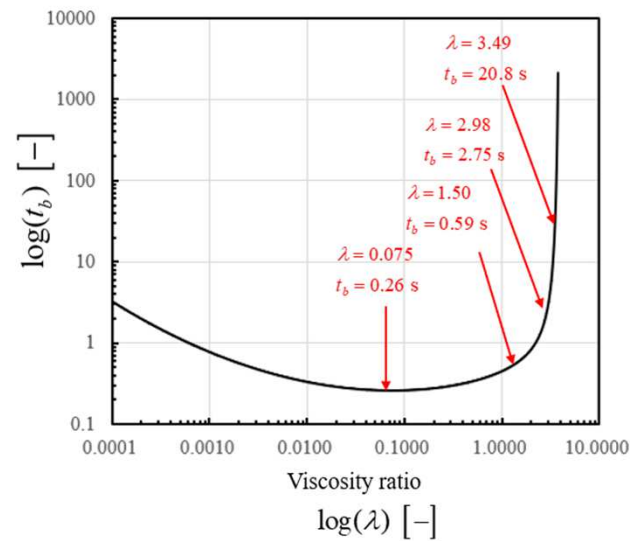
$$t_b = \frac{Ca_{crit}}{\dot{\gamma}} t_b^*$$

*) Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder.
Part IV: A New Computational Model with Coalescence, M. A. Huneault, Z. H. Shi, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **35**,115-127(1995)

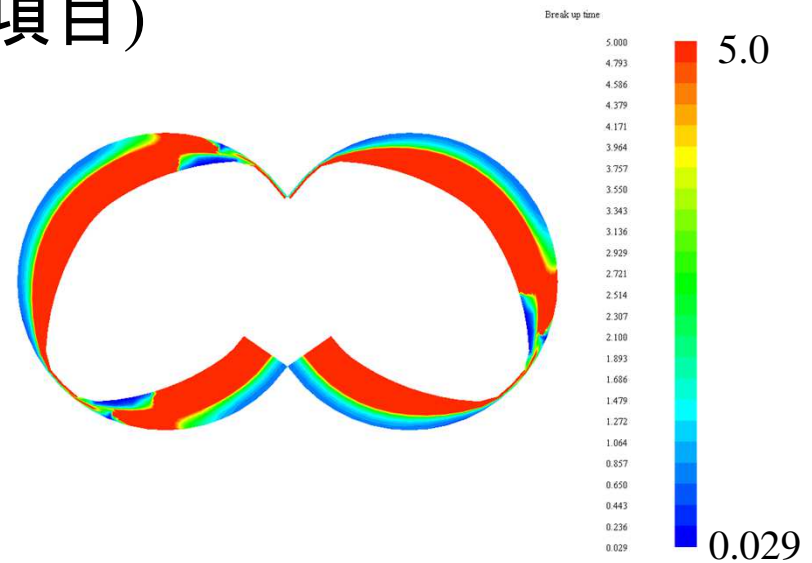
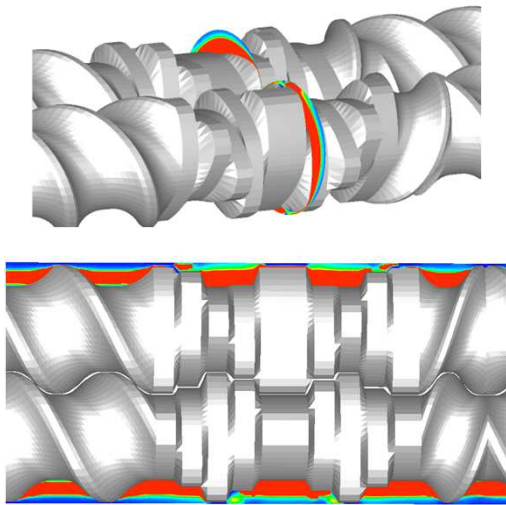
液滴分裂に要する時間

$$t_b = 91.46 \frac{Ca_{crit} \lambda^{0.34}}{\dot{\gamma}},$$

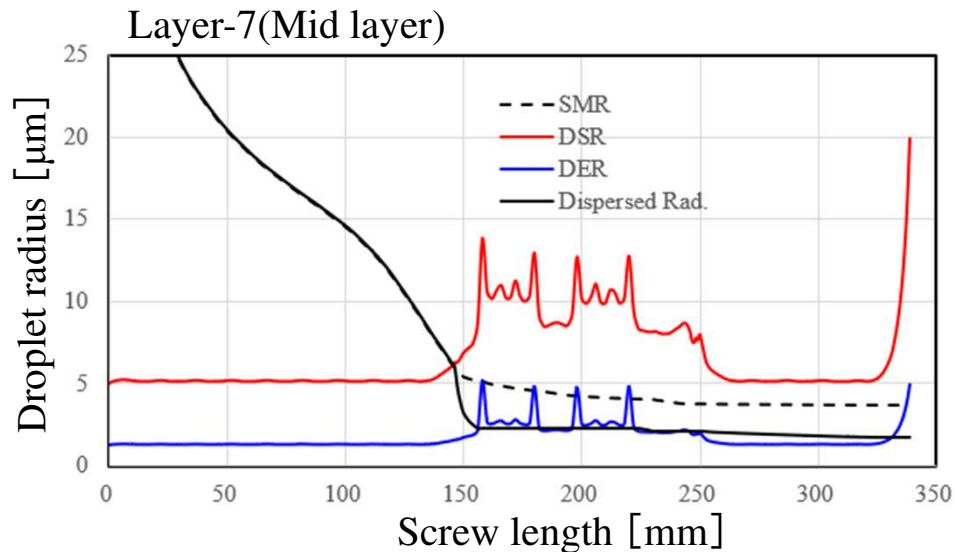
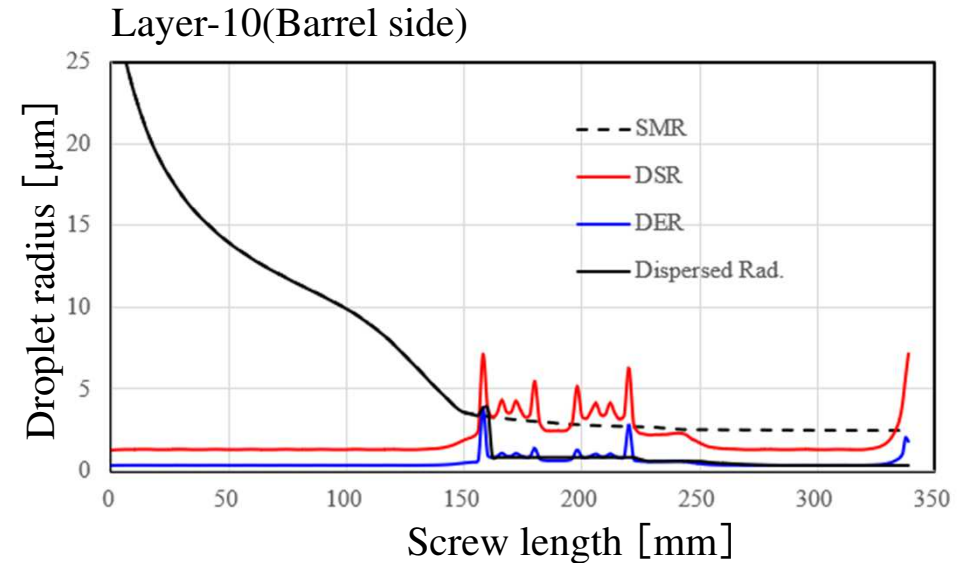
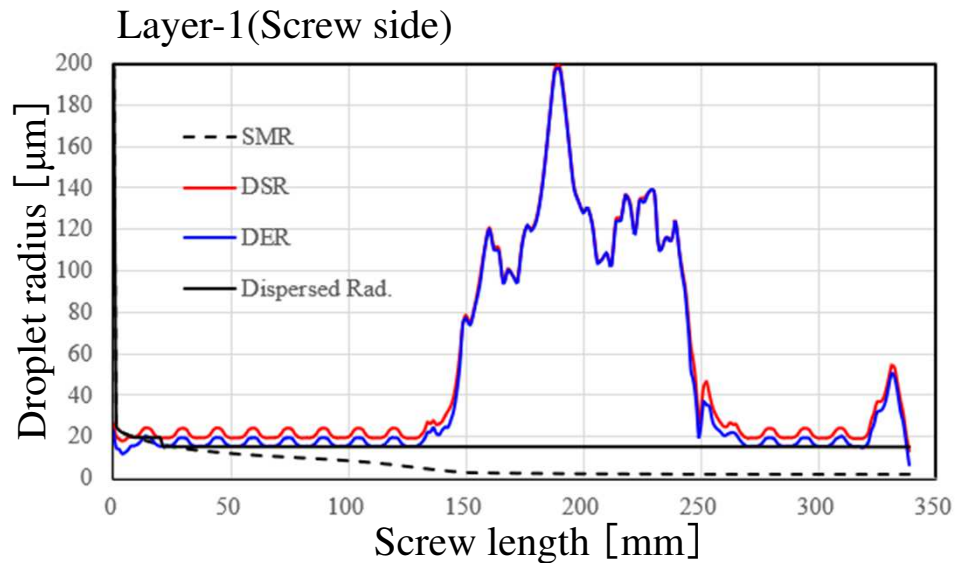
$$\dot{\gamma} = 100s^{-1}$$



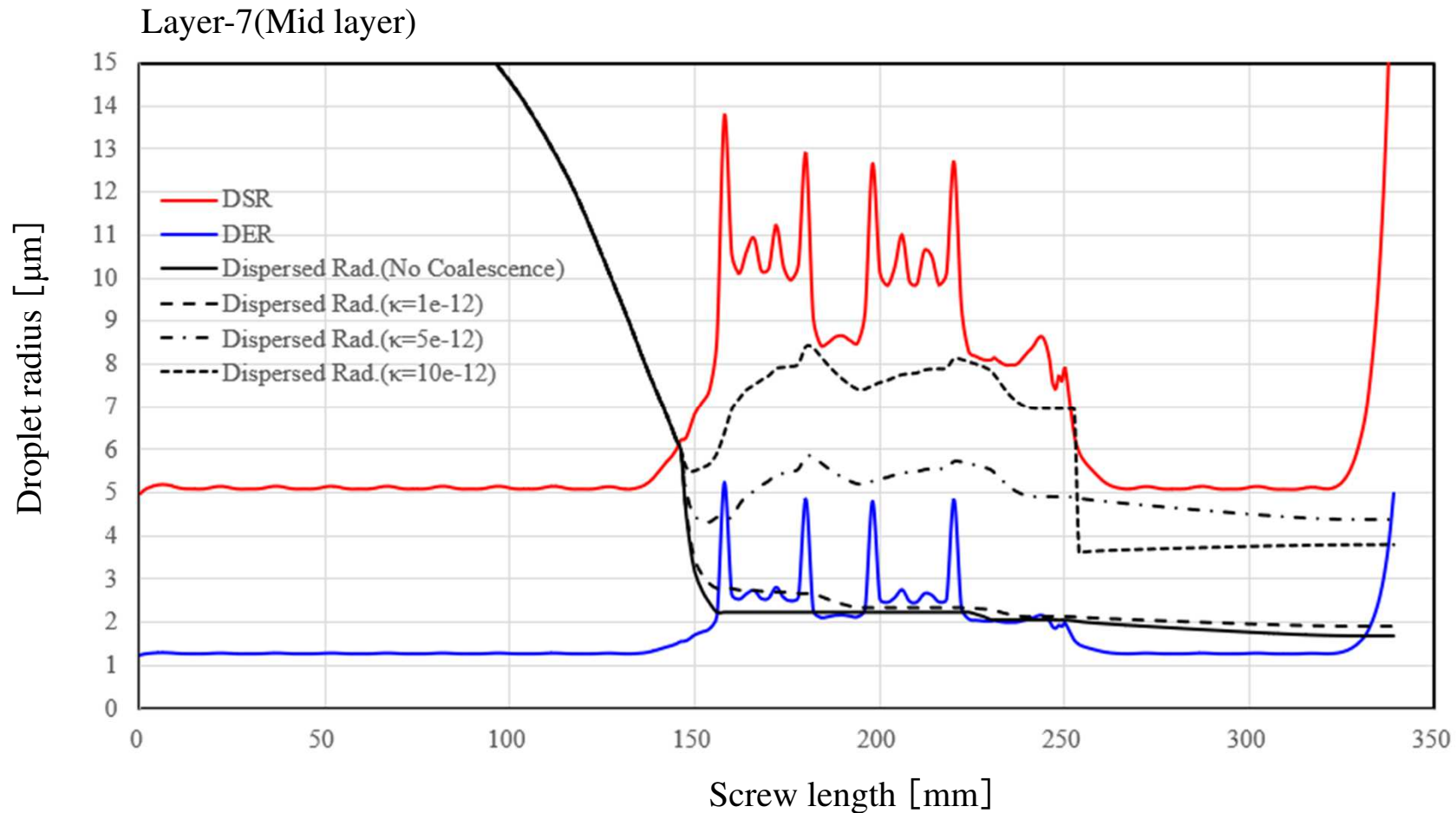
Break up time (新規追加ポスト処理項目)



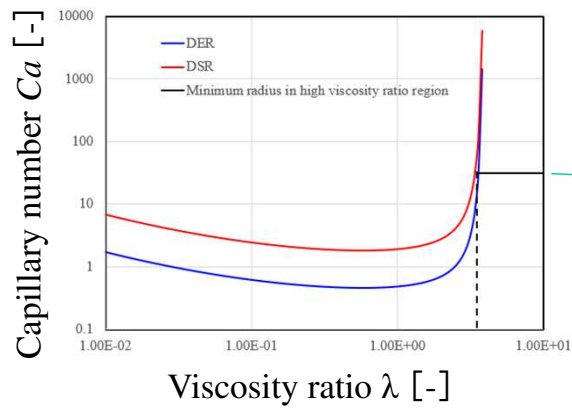
Distributive Mixing & Dispersive Mixing (Coalescence neglected)



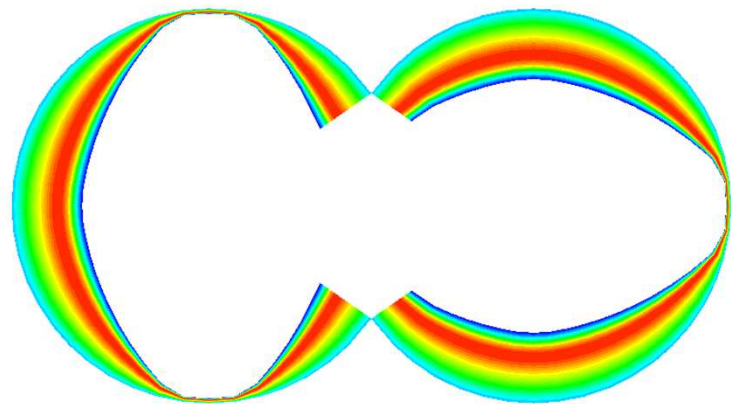
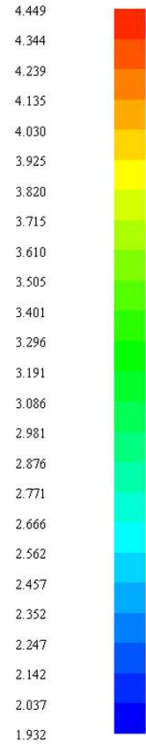
Distributive Mixing & Dispersive Mixing & Coalescence



$$\frac{DR_d}{Dt} = -\frac{\dot{\gamma}R_d}{3Ca_{crit}t_b^*} + \kappa \frac{\phi^3 \dot{\gamma}}{R_d} \text{ for } 1 \leq C_a^* \leq 4$$

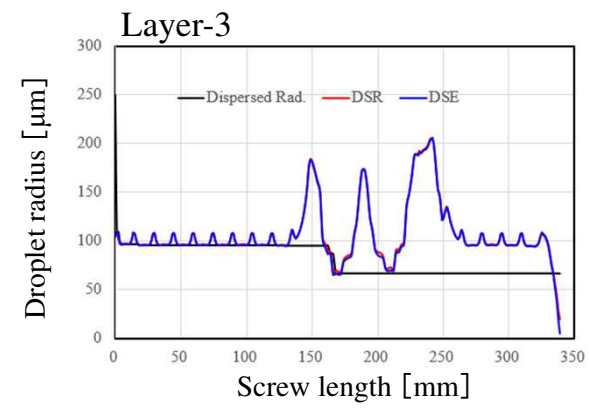


Droplet Radius [μm]

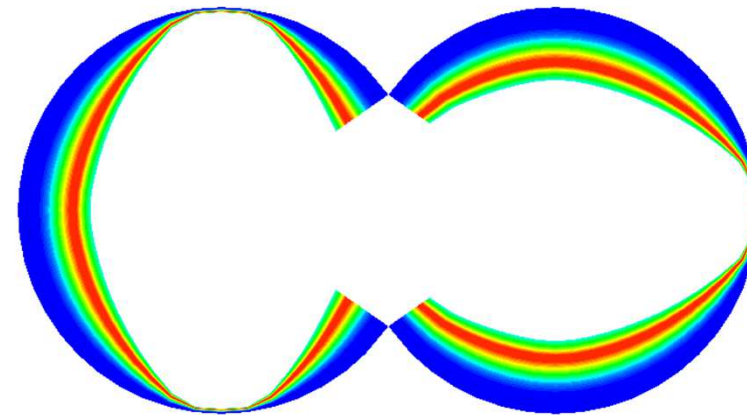
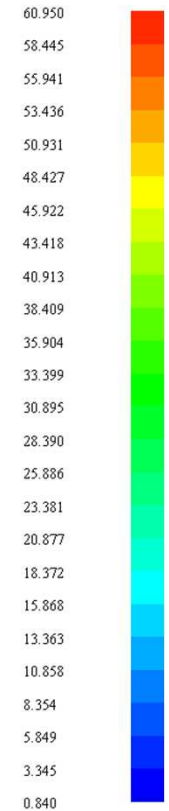


Outlet cross section

液滴半径 : 1.932~4.449 μm



Droplet Radius [μm]



Outlet cross section

液滴半径 : 0.840~60.950 μm

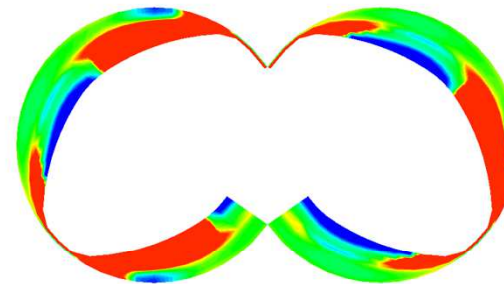
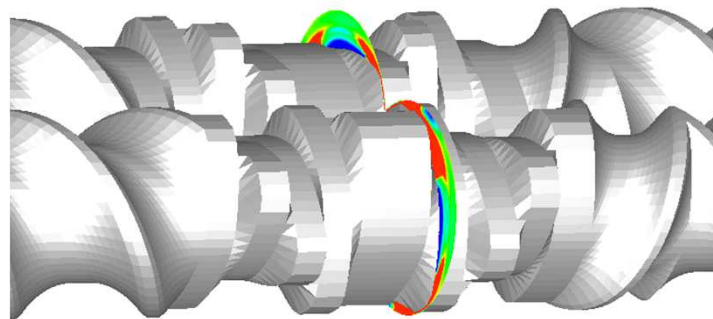
Sauter Mean Radius (Distributive Mixing only)

Distributive Mixing & Dispersive Mixing & Coalescence

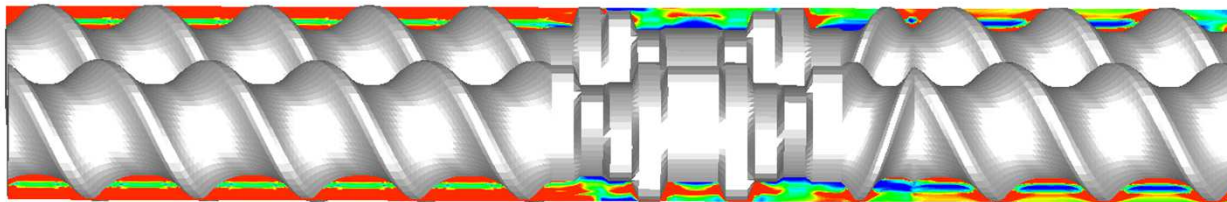
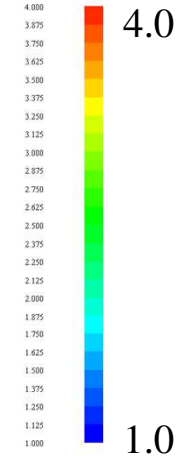
$\sigma=50\text{mN/m}$, $\kappa=5\text{e-}12$, $R(0)=250\mu\text{m}$

Reduce capillary number : $Ca^* = Ca / Ca_{crit}$ (新規追加ポスト処理項目)

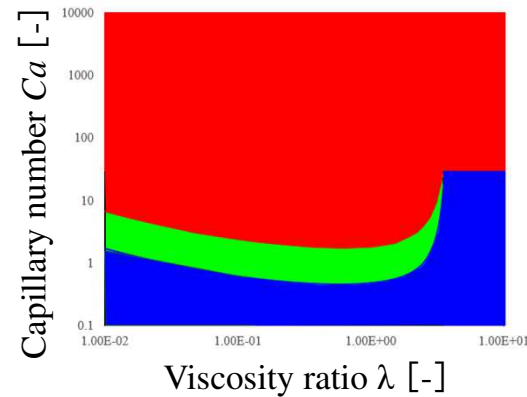
※ Grace curve をスクリーメントにマップ



Reduced capillary number [-]



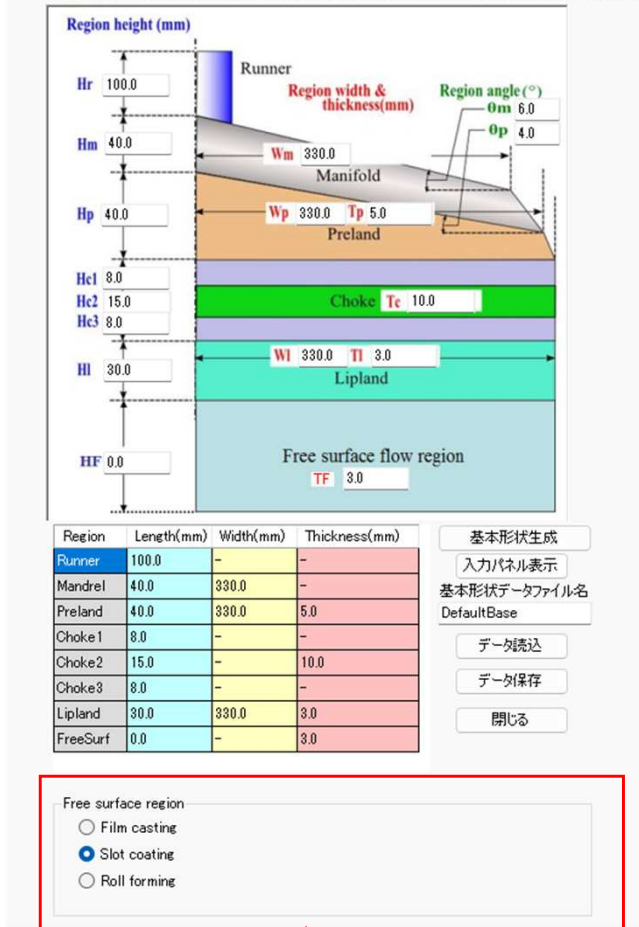
$\sigma=50\text{mN/m}$, $\kappa=5\text{e-}12$, $R(0)=250\mu\text{m}$



- Distributive Mixing Region(Affine Deformation)
- Dispersive Mixing & Coalescence Region
- Stable Region

② スロットコーティング

基本形状 マニフォールド ランナー ロール メッシュ生成 解析実行 統計表(Tダイ) 統計表(フィルム)



新規追加パネル

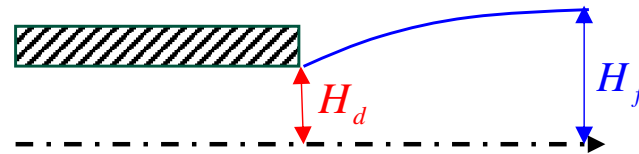
キャピラリー数: $C_a = \frac{\eta V_m}{\sigma} \leftarrow C_a = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma}$

レイノルズ数: $R_e = \frac{\rho V_m H_f}{\eta}$

η : 粘度
 V_m : 基板移動速度
 ρ : 密度
 σ : 表面張力
 H_f : 膜厚(自由表面高さ)

押出成形(スクリー、異形押出、キャスト成形,etc.) ※粘性力重視

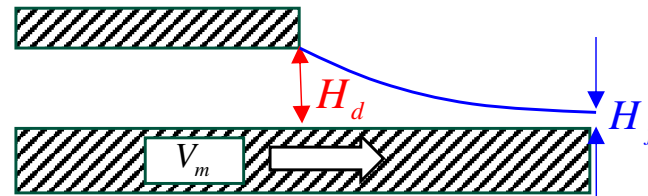
$$C_a \gg 1, R_e \ll 1 (\because \eta \gg 1)$$



$$\text{Swell ratio} = \frac{H_f}{H_d}$$

スロットコーティング ※表面張力重視

$$C_a \ll 1, R_e \gg 1 (\because \eta \ll 1)$$



$$\text{Gap ratio} = \frac{H_d}{H_f}$$

成形現象の2.5D支配方程式(スロットコーティング、ロール成形共通)

未知量:

流速ベクトル

$$\begin{cases} u = u(x, y, h) \\ v = v(x, y, h) \end{cases} \text{ for } h=1 \sim H_f$$

estimated by analytical integration

圧力

$$p = p(x, y)$$

estimated by 2.5D FEM

温度, 結晶化度

$$T = T(x, y, h),$$

$$\theta = \theta(x, y, h)$$

estimated by 3D FVM

膜厚(自由表面高さ)

$$H_f = H_f(x, y)$$

estimated by 2D FVM

運動量方程式:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial h} \left(\eta \frac{\partial u}{\partial h} \right) = \frac{\partial p}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial h} \left(\eta \frac{\partial v}{\partial h} \right) = \frac{\partial p}{\partial y} \end{cases}$$

連続方程式:

$$\frac{\partial H_f \bar{u}}{\partial x} + \frac{\partial H_f \bar{v}}{\partial y} = 0$$

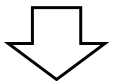
(\bar{u}, \bar{v}) : 平均流速ベクトル

エネルギー方程式:

$$\rho C_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial h^2} + Q$$

自由表面上の応力釣り合い式:

$$2\eta \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right) = 2\eta \frac{1}{H_f} \frac{DH_f}{Dt} = \frac{1}{\sqrt{1+H_{f,x}^2+H_{f,y}^2}} (p - p_{air} - \sigma\kappa)$$



$$\bar{u} \frac{\partial H_f}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial H_f}{\partial y} = \frac{H_f}{2\eta \sqrt{1+H_{f,x}^2+H_{f,y}^2}} (p - p_{air} - \sigma\kappa)$$

Young Laplace equation

$$p = p_{air} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

σ : 表面張力 ※ロール成形では $\sigma=0$

κ : 曲率(曲率半径の逆数)

$$\kappa = \left(\frac{2H_{f,x}H_{f,y}H_{f,xy} - H_{f,xx}(1+H_{f,y}^2) - H_{f,yy}(1+H_{f,x}^2)}{(1+H_{f,x}^2+H_{f,y}^2)^{3/2}} \right)$$

$$H_{f,x} \equiv \frac{\partial H_f}{\partial x}, H_{f,y} \equiv \frac{\partial H_f}{\partial y}, H_{f,xy} \equiv \frac{\partial^2 H_f}{\partial x \partial y}, \text{etc.}$$

工学で重視されている実対称行列の不変量(Invariants)

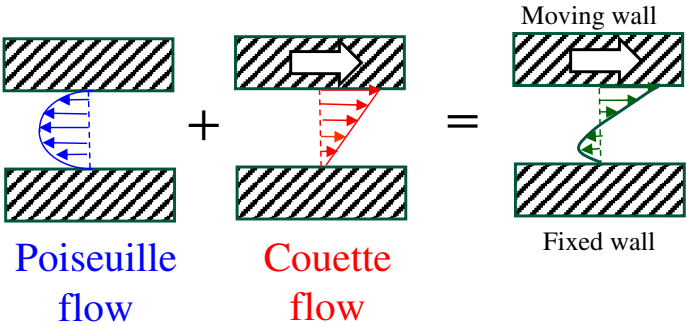
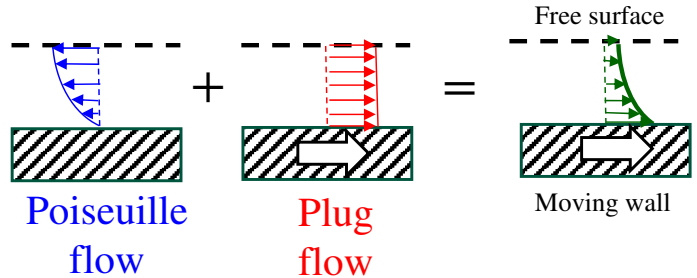
流体力学	微分幾何学
対称行列名称 Deformation rate tensor $\sigma = -p\delta + 2\eta\mathbf{D}$ $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} u_x & (u_y + v_x)/2 & (u_z + w_x)/2 \\ (u_y + v_x)/2 & v_y & (v_z + w_y)/2 \\ (u_z + w_x)/2 & (v_z + w_y)/2 & w_z \end{pmatrix}$	Hessian matrix $H = H(x, y)$ $= H(x_0, y_0) + (H_x, H_y) \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix} + \frac{1}{2} (\Delta x, \Delta y) \begin{pmatrix} H_{xx} & H_{xy} \\ H_{xy} & H_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \end{pmatrix} + o(\Delta^3)$ $\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{xx} & H_{xy} \\ H_{xy} & H_{yy} \end{pmatrix}$
第1不変量 $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = tr(\mathbf{D}) = 0$ <small>注)非圧縮性流体の場合</small>	$\lambda_1 + \lambda_2 = tr(\mathbf{H}) = H_{xx} + H_{yy}$ ※平均曲率 Young-Laplace eq.で利用
$\lambda_2\lambda_3 + \lambda_3\lambda_1 + \lambda_1\lambda_2 = \frac{1}{2} \{ (tr(\mathbf{D}))^2 - tr(\mathbf{D}^2) \} = -\frac{1}{2} \mathbf{D} : \mathbf{D}$ 第2不変量 二重内積 (Double inner product) テンソルの各成分の2乗和 ※ひずみ速度の定義で利用 $\dot{\gamma} = \sqrt{2\mathbf{D} : \mathbf{D}} = \sqrt{2(u_x^2 + v_y^2 + w_z^2) + (u_y + v_x)^2 + (u_z + w_x)^2 + (v_z + w_y)^2}$	$\lambda_1\lambda_2 = \det(\mathbf{H}) = H_{xx}H_{yy} - (H_{xy})^2$ Gauss曲率 <small>注)極点$H_x=H_y=0$の点での曲率評価式</small> <small>注) $H_{xx} = \frac{\partial^2 H}{\partial x^2}, H_{xy} = \frac{\partial^2 H}{\partial x \partial y}, \dots$</small>
第3不変量 $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = \det(\mathbf{D})$	—

※テンソルAのトレースは座標変換に対して不変

一般的にテンソルの積は非可換: $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$

しかしテンソルの積のトレースは可換: $tr(\mathbf{AB}) = tr(\mathbf{BA}) \Rightarrow tr(\mathbf{RAR}^{-1}) = tr(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{RA}) = tr(\mathbf{A})$

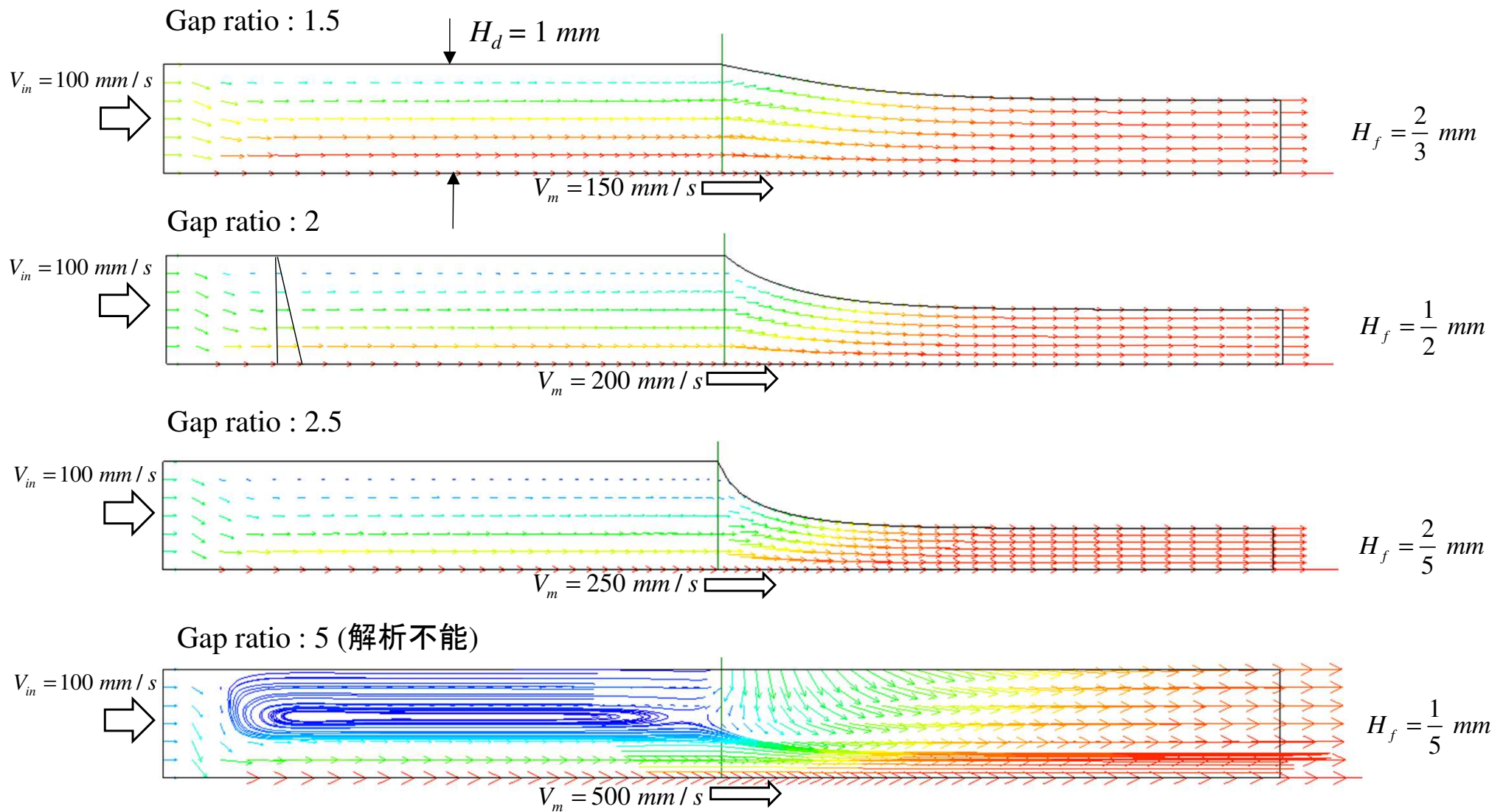
運動方程式の解析的積分表式

	ダイ(スクリー)内領域	自由表面流れ領域
Velocity $u(x, h)$	$u(x, h) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} h(h - H) - V_m \left(\frac{h}{H_d} - 1 \right)$	$u(x, h) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} h(h - 2H_f) + V_m$
Flow pattern	 <p>Poiseuille flow + Couette flow = Moving wall / Fixed wall</p>	 <p>Poiseuille flow + Plug flow = Free surface / Moving wall</p>
Flux $q = \int_0^H u dh$	$q = -\frac{1}{12\eta} \frac{\partial p}{\partial x} H_d^3 + \frac{V_m H_d}{2}$	$q = -\frac{1}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} H_f^3 + V_m H_f$

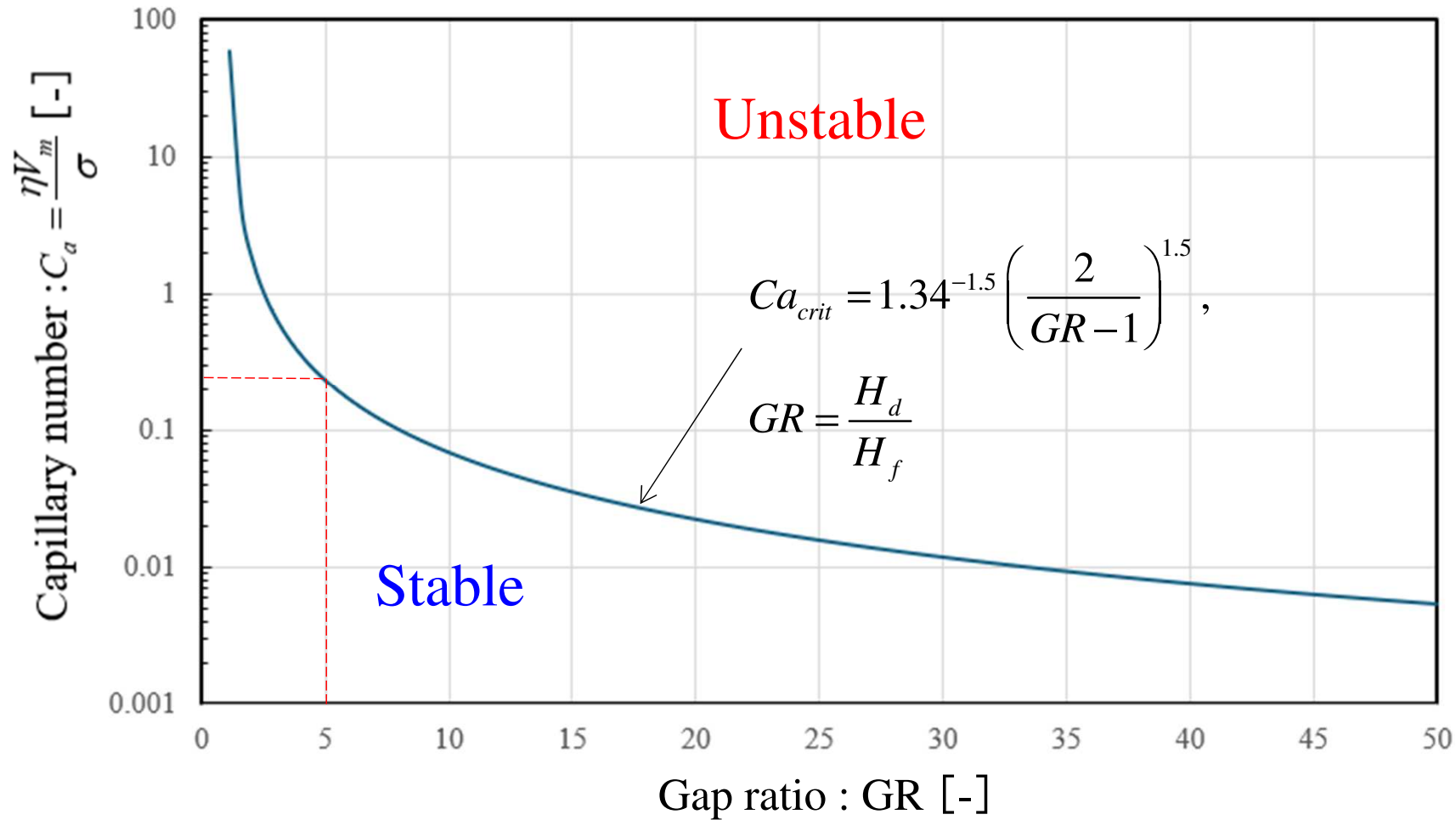
※ H_d : Given, H_f : Unknown

※ Gap ratio=2: $H_{f\infty} = \frac{H_d}{2}$ はスロットコーティング成形条件の分水嶺(ぶんすいれい)

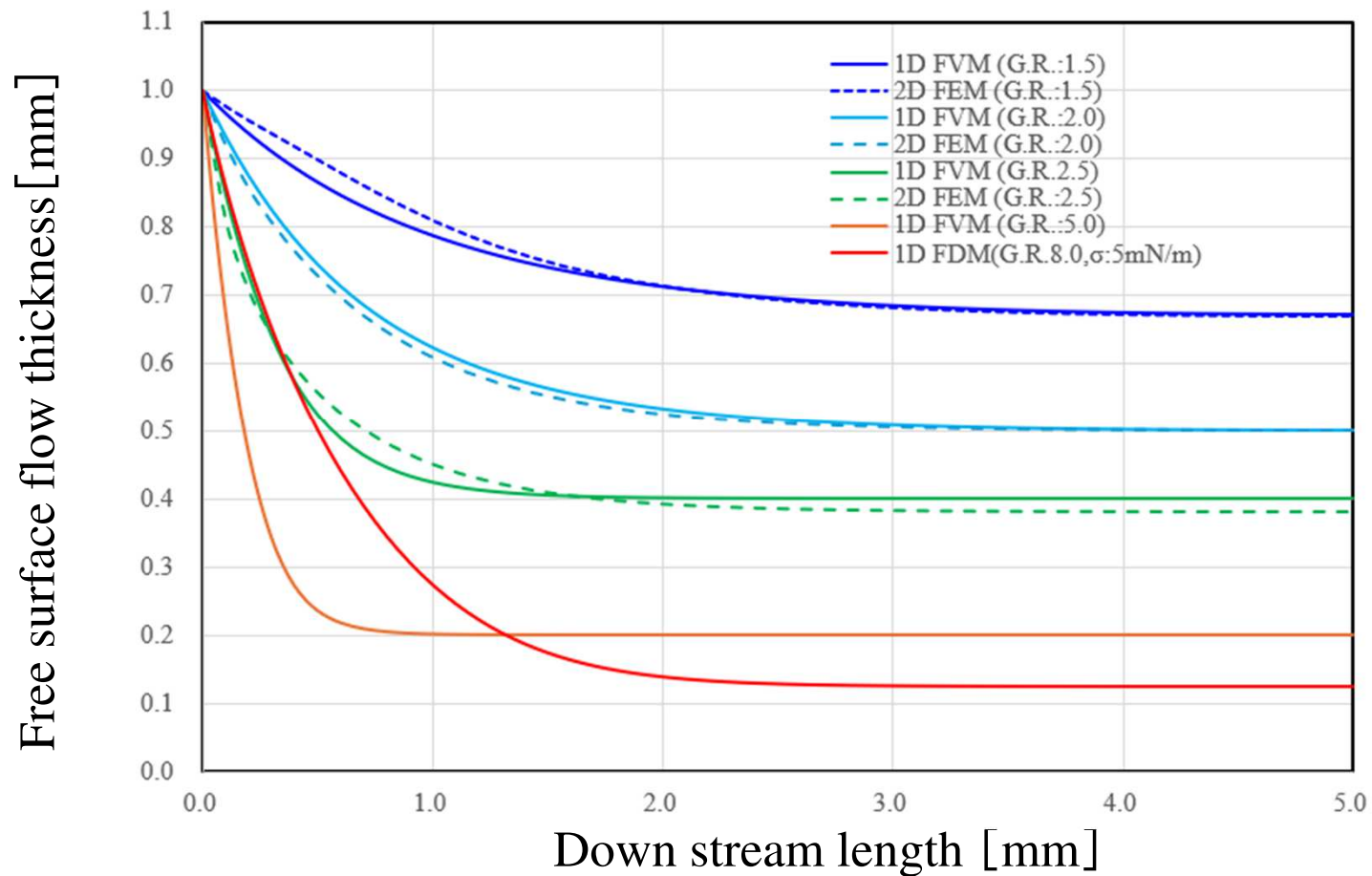
2D FEM 解析結果(by Flowsimulator3D)



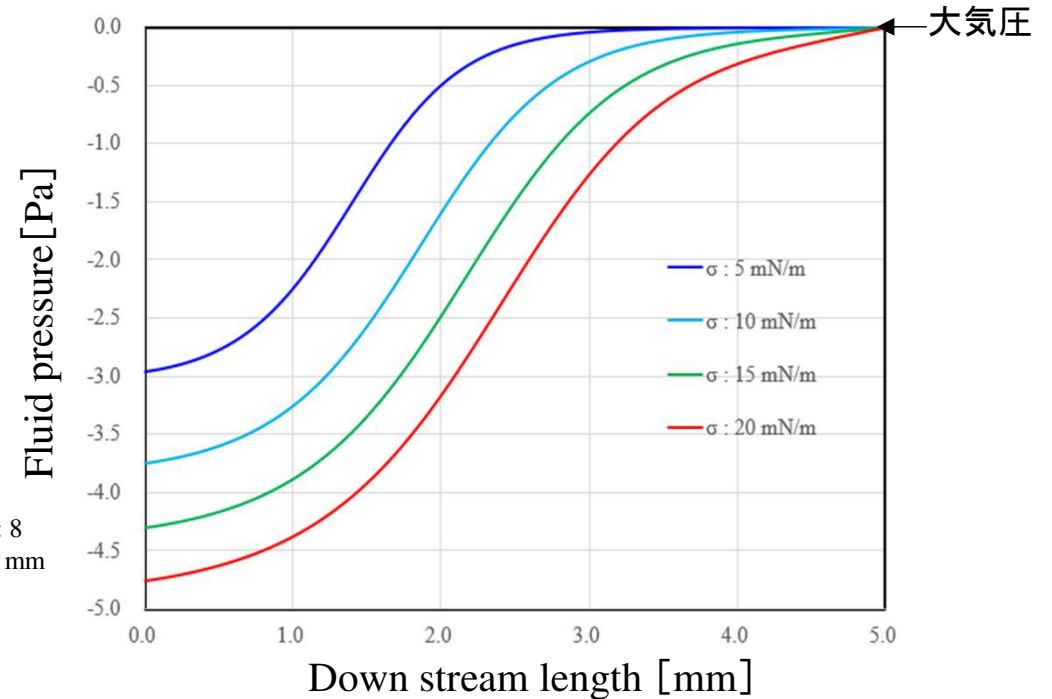
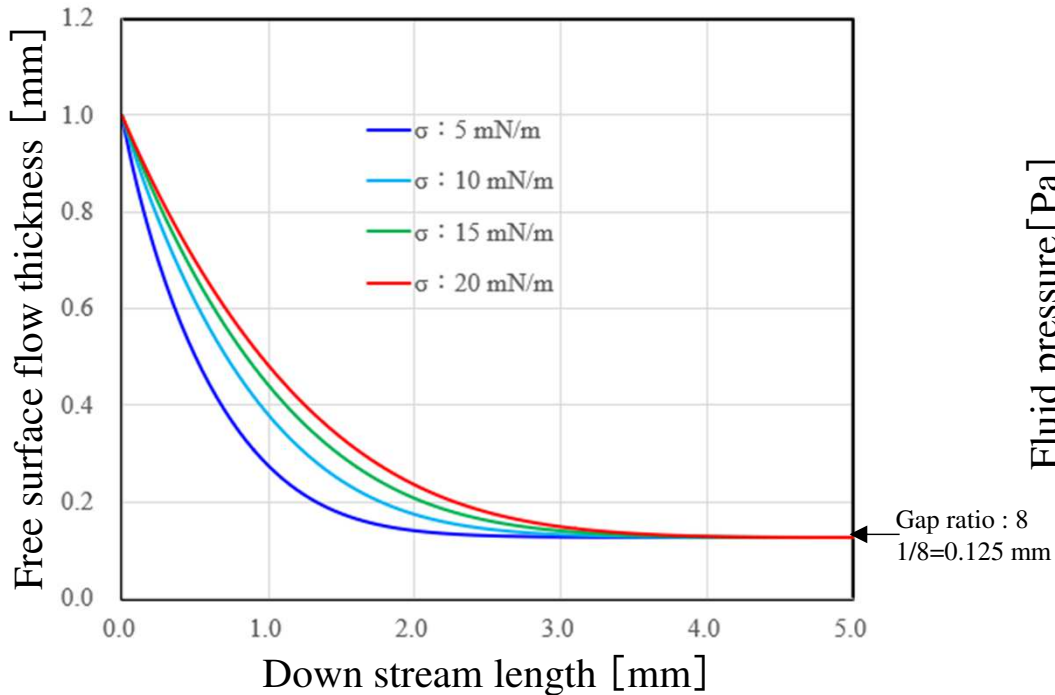
LFL : Low Flow Limit (Landau-Levich film coating theory)



1D FVM v.s. 2D FEM



自由表面形状の表面張力依存性



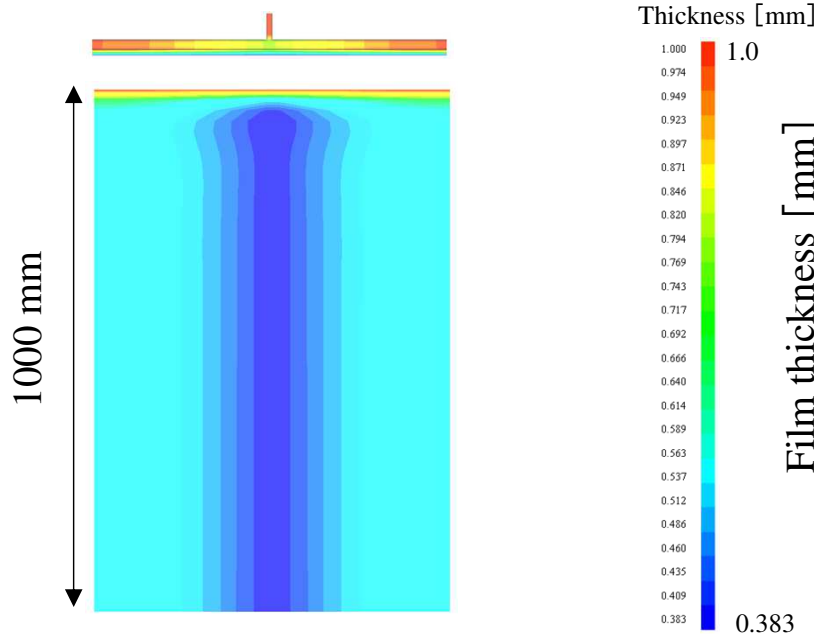
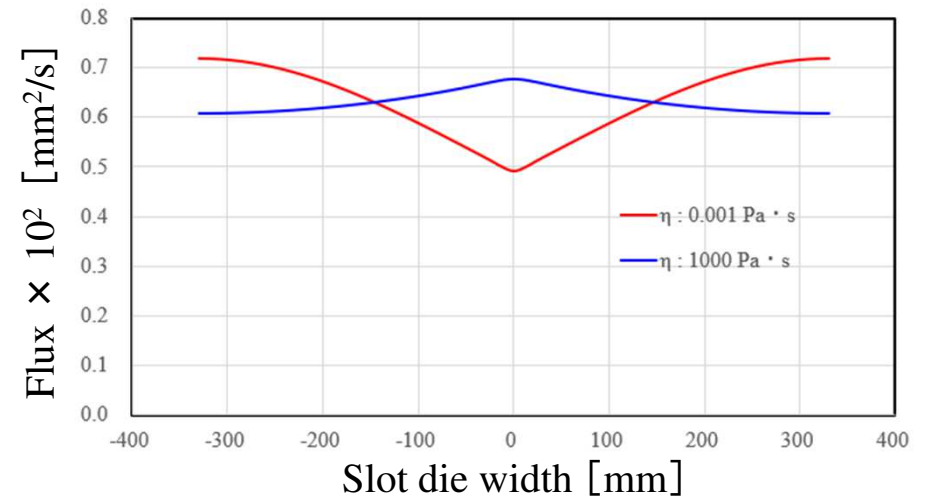
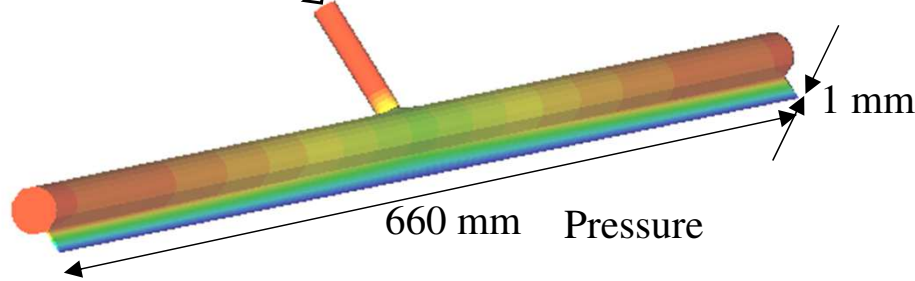
- ・表面張力は曲面積の極小化に寄与→メニスカスの安定化
- ・発達流領域において流体圧力は大気圧よりも低下(低下率は表面張力が高いほど顕著)
- ・発達流領域において圧力が下流側に上昇→圧力勾配流れは逆流として作用

$$\bar{u}H_{f,x} = \frac{H_f}{2\eta\sqrt{1+H_{f,x}^2}} \left(p - p_{air} + \frac{\sigma H_{f,xx}}{(1+H_{f,x}^2)^{3/2}} \right) \Rightarrow p \leq p + \frac{\sigma H_{f,xx}}{(1+H_{f,x}^2)^{3/2}} \leq p_{air} \quad (\because \bar{u} > 0, H_{f,x} < 0, H_{f,xx} \geq 0)$$

$\eta : 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
 $q : 10 \text{ mm}^2/\text{s}$
 $V_m : 80 \text{ mm/s}$
 $\sigma : 5, 10, 15, 20 \text{ mN/s}$

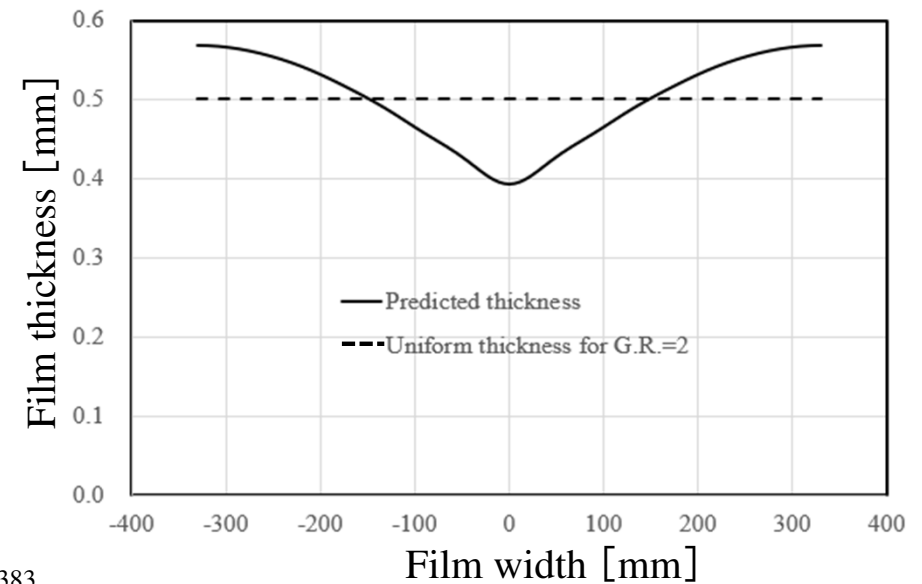
自由表面流れの2.5Dテスト解析

150 kg/h = 41.667 cc/s



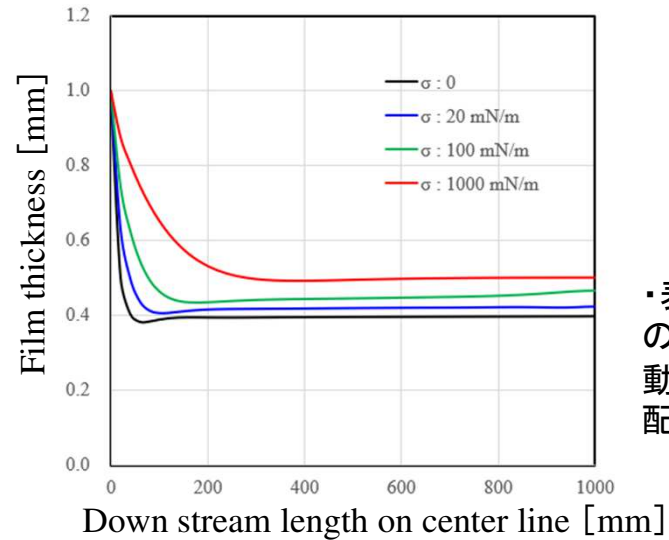
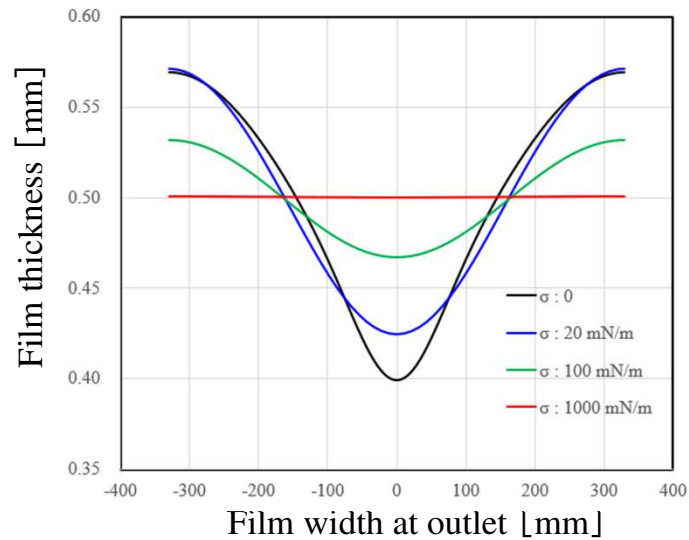
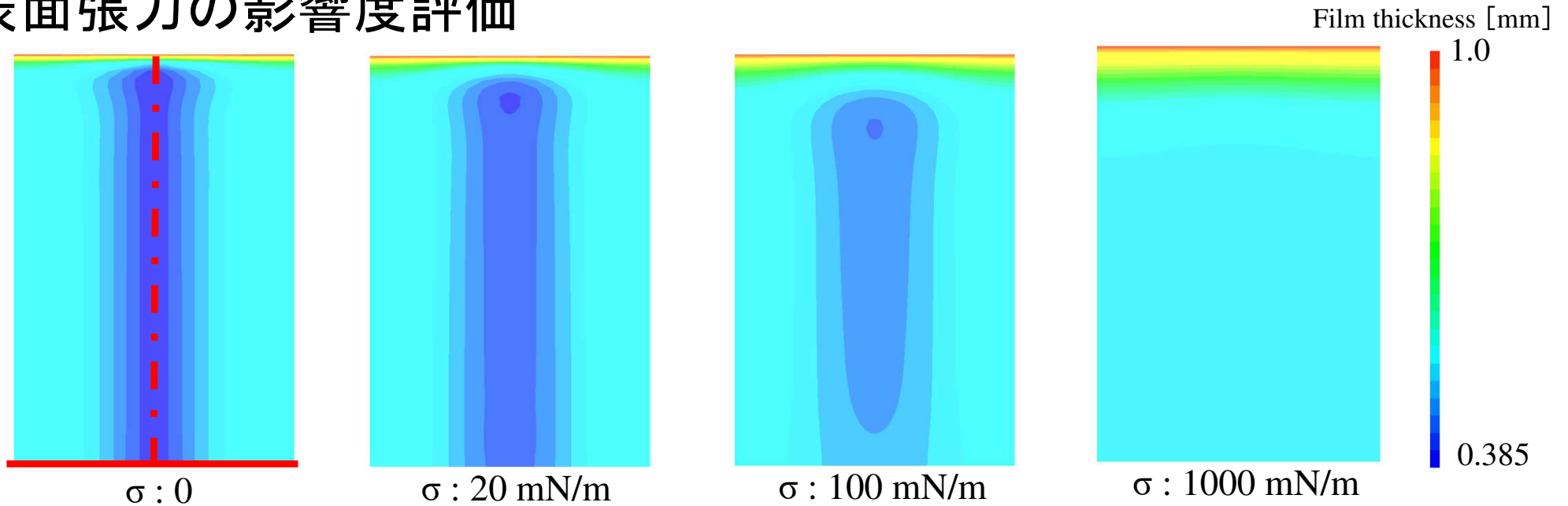
膜厚解析結果

($\eta : 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\sigma = 0$, $V_m = 126.262 \text{ mm/s}$, $G.R.=2$)



・粘性流動ではダイ流出位置での流束変動が下流側に伝搬する(∵表面挙動は移流方程式に支配されている)。

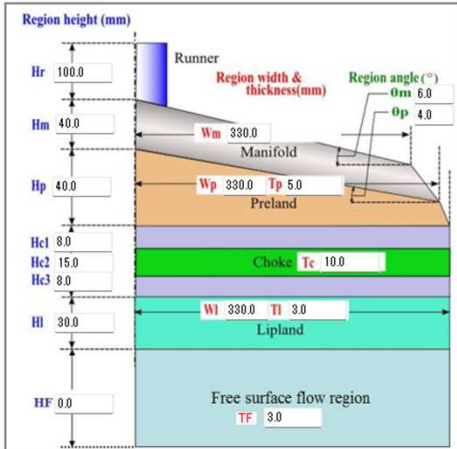
表面張力の影響度評価



・表面張力はフィルム肉厚の均一化に寄与 (:: 表面挙動は移流拡散方程式に支配されている)。

③ ロール成形 GUI

基本形状 マニフォールド ランナー ロール メッシュ生成 解析実行 統括表(Tダイ) 統括表(Fダイ)



Region	Length(mm)	Width(mm)	Thickness(mm)
Runner	100.0	-	-
Mandrel	40.0	330.0	-
Preland	40.0	330.0	5.0
Choke1	8.0	-	-
Choke2	15.0	-	10.0
Choke3	8.0	-	-
Lipland	30.0	330.0	3.0
FreeSurf	0.0	-	3.0

- Free surface region
- Film casting
 - Slot coating
 - Roll forming

Roll forming ラジオボタンをON とすることで専用GUIを有効化

基本形状 マニフォールド ランナー ロール メッシュ生成 解析実行 統括表(Tダイ) 統括表(Fダイ)

Number	Roll radius	Section length	HTC	B.C. Temp	Div. number
1	100	314.1593	100	120	20
2	100	314.1593	100	120	20
3	100	314.1593	100	120	20
4	100	314.1593	100	120	20
5	100	314.1593	100	120	20
6	100	314.1593	100	120	20
7	100	314.1593	100	120	20
8	100	314.1593	100	120	20
9	100	314.1593	100	120	20
10	100	157.0796	100	120	10

モデル形状入力フォーム

流入流量分布入力フォーム

Region	Thick	BC Type	HF1	TR1
Preland	3.0	HT	3000	150.0
Choke1	-	HT	3000	150.0
Choke2	10.0	HT	3000	150.0
Choke3	-	HT	3000	150.0
Lipland	3.0	HT	3000	150.0

メッシュ生成フォーム

Crystallization Kinetics
Nakamura model

$$\frac{D\theta}{Dt} = nK(T - T_m)^{-n} [-\ln(1 - \theta)]^{\frac{1}{n-1}}$$

$$K(T) = (\ln 2)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_m)} \right) \exp\left(-\frac{K_g}{T\Delta T f} \right)$$

$\Delta T = T_m - T$
 $T_m = T_m^0 + T_{tr}$
 $T_{tr} = C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{T} \right)$, θ : Degree of crystallization [-]
 $f = \frac{2T}{T_m - T_m^0}$, K : Rate constant [s⁻¹]
 $T_m = T_m^0 - 3.0$

n : Avrami index [-] 2
 T_m^0 : Melt temperature [°C] 280.0
 T_{tr} : Glass transition temperature [°C] 70.0
 R : Universal gas constant [J/K] 8.314
 U^* : Activation energy [J/mol] 6284
 $1/t_{1/2}$: Pre-exponential factor [s⁻¹] 4.25e+14
 K_g : Spherulite growth rate [K²] 3.35e+05
 C_1 : Flow induced crystallization parameter [-] 373
 C_2 [Pa] 4.0e+03

結晶化モデルパラメータ入力フォーム

結晶化モデル (Crystallization Kinetics)*)

Nakamura model

$$\frac{D\theta}{Dt} = nK(T)(1-\theta) \left[-\ln(1-\theta) \right]^{\frac{n-1}{n}}$$

$$K(T) = (\ln 2)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \exp\left(\frac{-U^* / R}{T - T_\infty} \right) \exp\left(\frac{-K_k}{T \Delta T f} \right),$$

$$\Delta T = T_m - T,$$

$$T_m = T_m^0 + T_{shift}$$

$$T_{shift} = C_1 \exp\left(-\frac{C_2}{\tau} \right)$$

$$f = \frac{2T}{T + T_m},$$

$$T_\infty = T_g - 30.$$

θ : Degree of crystallization [-]

K : Rate constant [s⁻¹]

n : Avrami index [-] 2

T : Temperature [°C]

T_m^0 : Melt temperature ; 280 °C

T_g : Glass transition temperature; 73 °C

R : Universal gas constant ; 8.314 J/K

U^* : Activation energy ; 6284 J/mol

$1/t_{1/2}$: Pre-exponential factor ; 4.25×10^4 s⁻¹

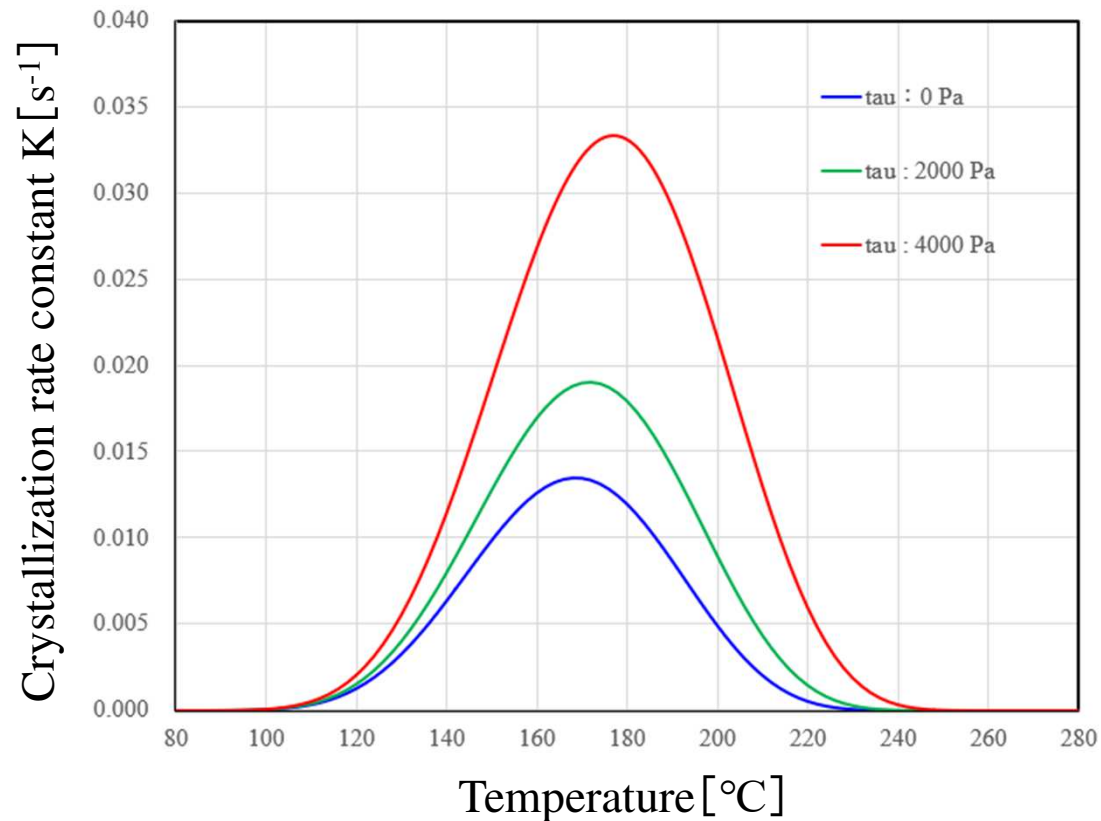
K_k : Spherulite growth rate ; 3.36×10^5 K²

C_1 : 37.3 °C

C_2 : 4×10^3 Pa

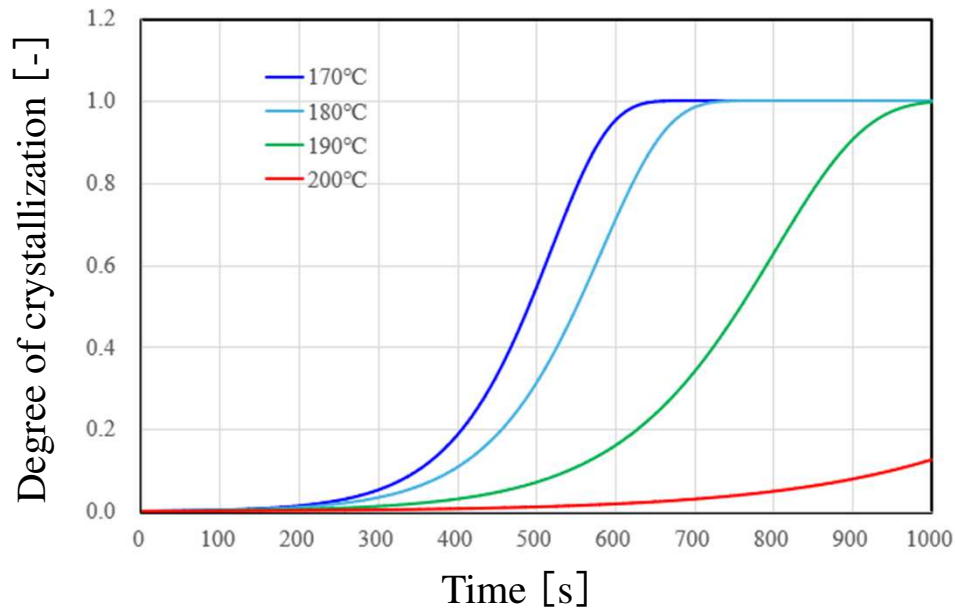
*) X. Guo, A. I. Isayev, and L. Guo, Crystallinity and Microstructure in Injection Moldings of Isotactic Polypropylenes. Part 1: New Approach to Modeling and Model Parameters, *Polym. Eng. Sci.*, **39**(10), 2096-2114(1999)

結晶化率の温度、応力依存性

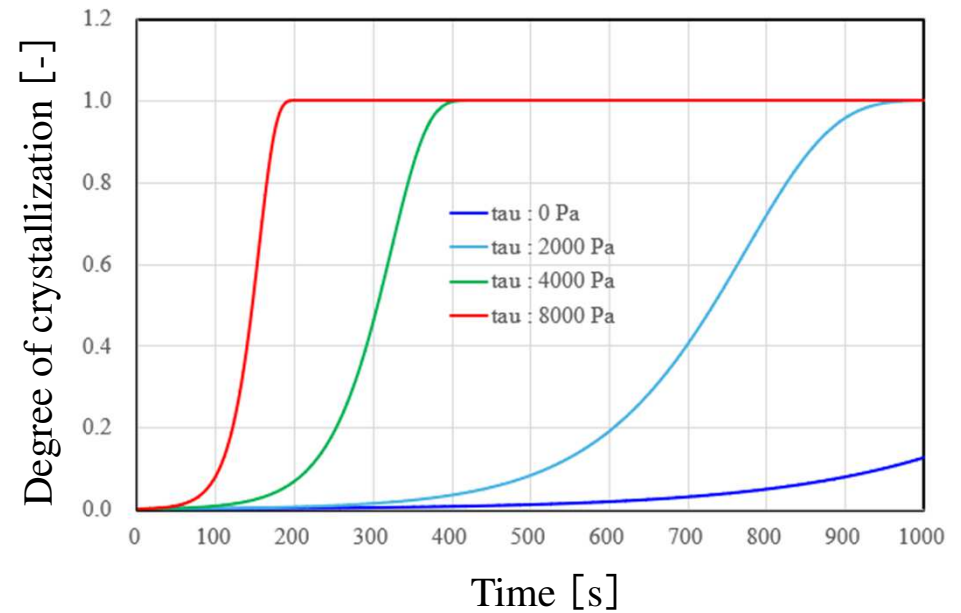


Material : PET

結晶化度の計算例



応力0、温度条件変更



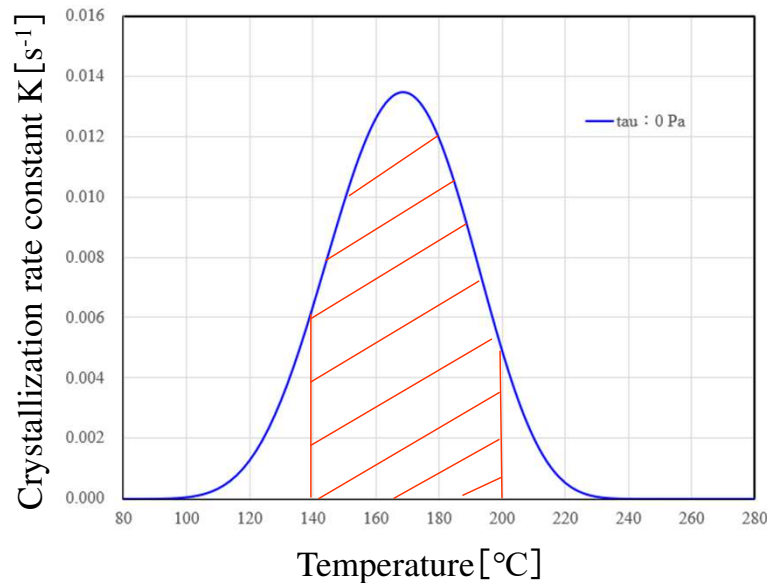
温度200°C、応力条件変更

- ※ ロール成形では、応力小、低温 → 冷却速度(温度低下率)が結晶化に大きく影響
- ※ スクリュー内では、応力大、高温 → 高温、高せん断条件での長時間混練により結晶化促進

結晶化度の昇温、冷却速度依存性

冷却速度が遅いほど結晶化が促進。冷却速度が速いと小さな結晶しか生成されず、非晶質の割合が大きくなり結晶化度が低下する。

※急冷＝低結晶化度



$$\int_{T_1}^{T_2} K(T) dT = \int_{T_1}^{T_2} K(T) \frac{dT}{dt} dt = \frac{dT}{dt} \int_{t_1}^{t_2} K(T) dt$$

$T_1 = T(t_1), T_2 = T(t_2)$

温度変化率が一定の場合

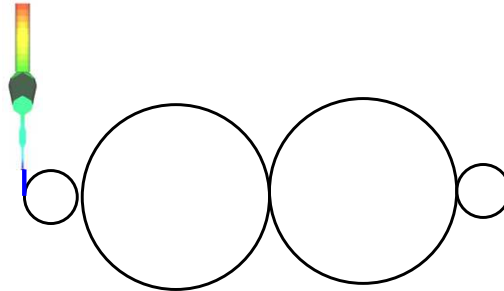
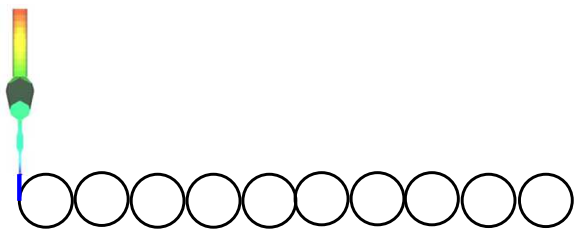
温度条件 $T_1 \sim T_2$ 区間の
結晶化率の積分値

= 温度変化率 ×

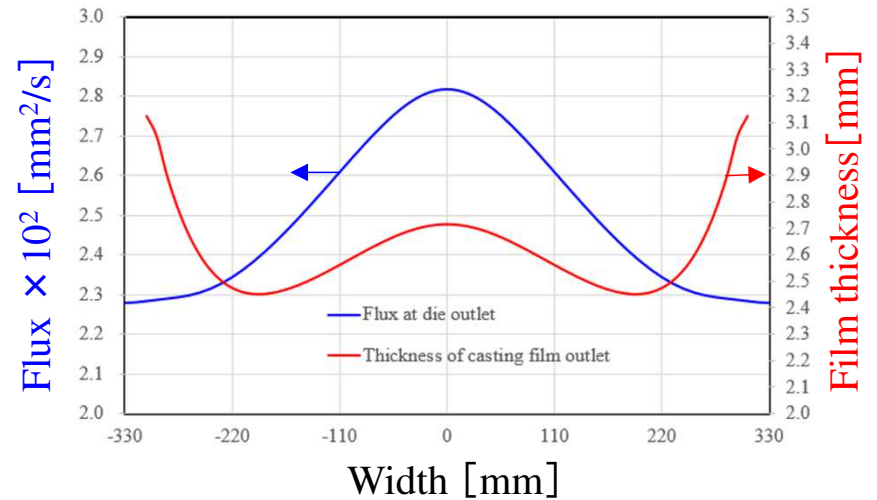
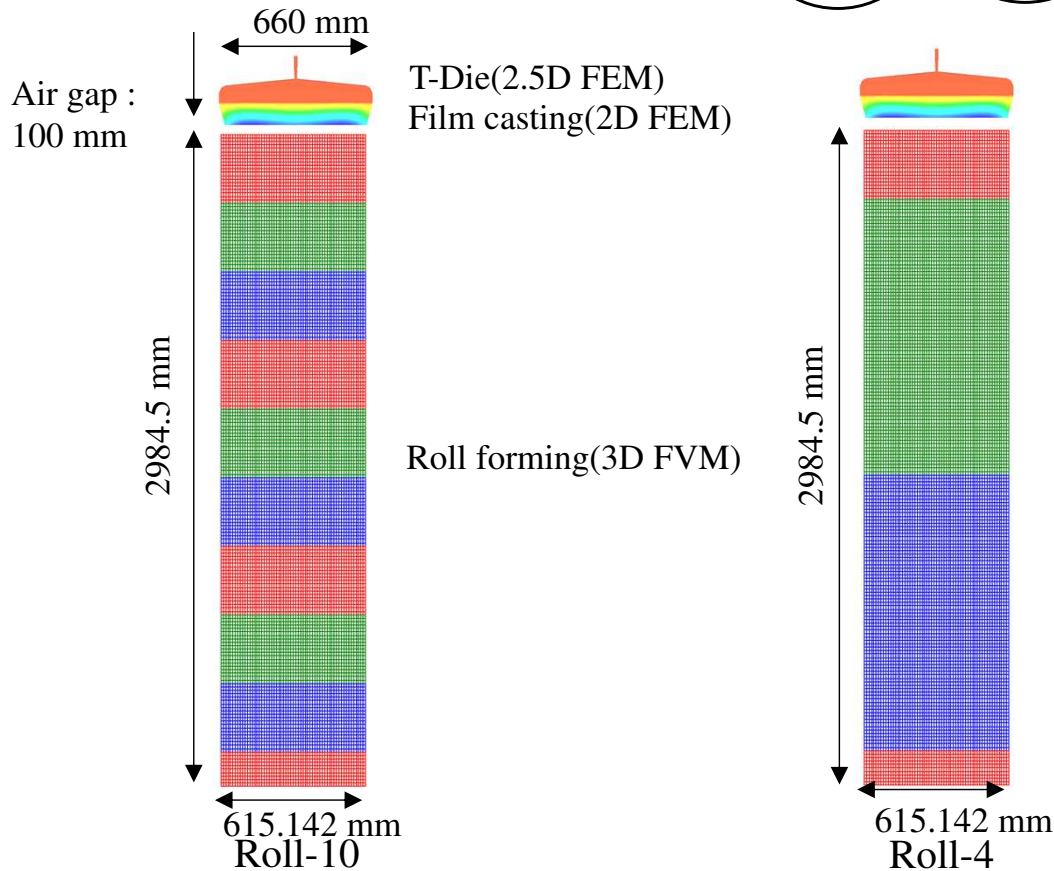
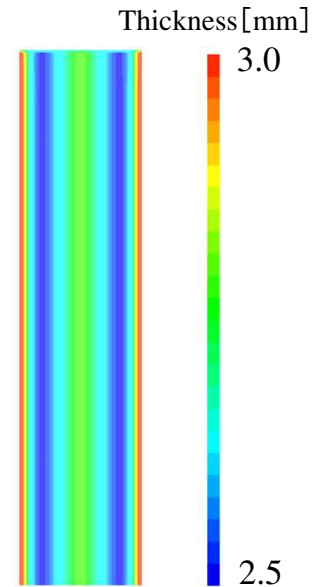
結晶化率の
履歴積分値

※冷却速度が速いと結晶化率の履歴積分値は減少
→低結晶化度

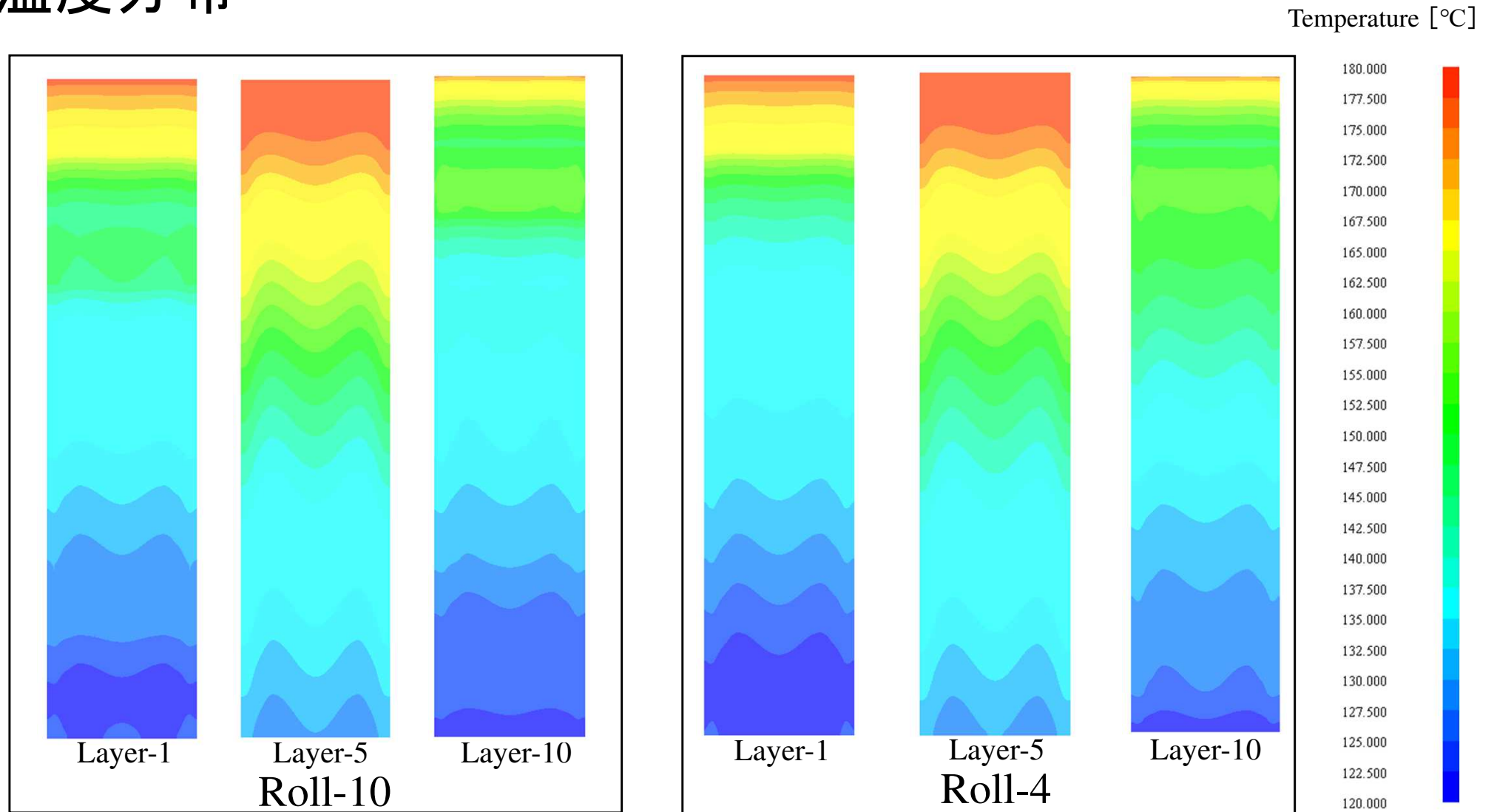
テスト解析



Material : PET
 Q : 165cc/s
 V_m : 100 mm/s
 H_d : 5 mm
 Film width : 615.142 mm
 Film Length : 3000 mm
 H_{fco} : 2.5 mm
 HTC_{roll} : 400 W/m²/K
 T_{roll} : 120 °C
 HTC_{air} : 40 W/m²/K
 T_{air} : 30 °C

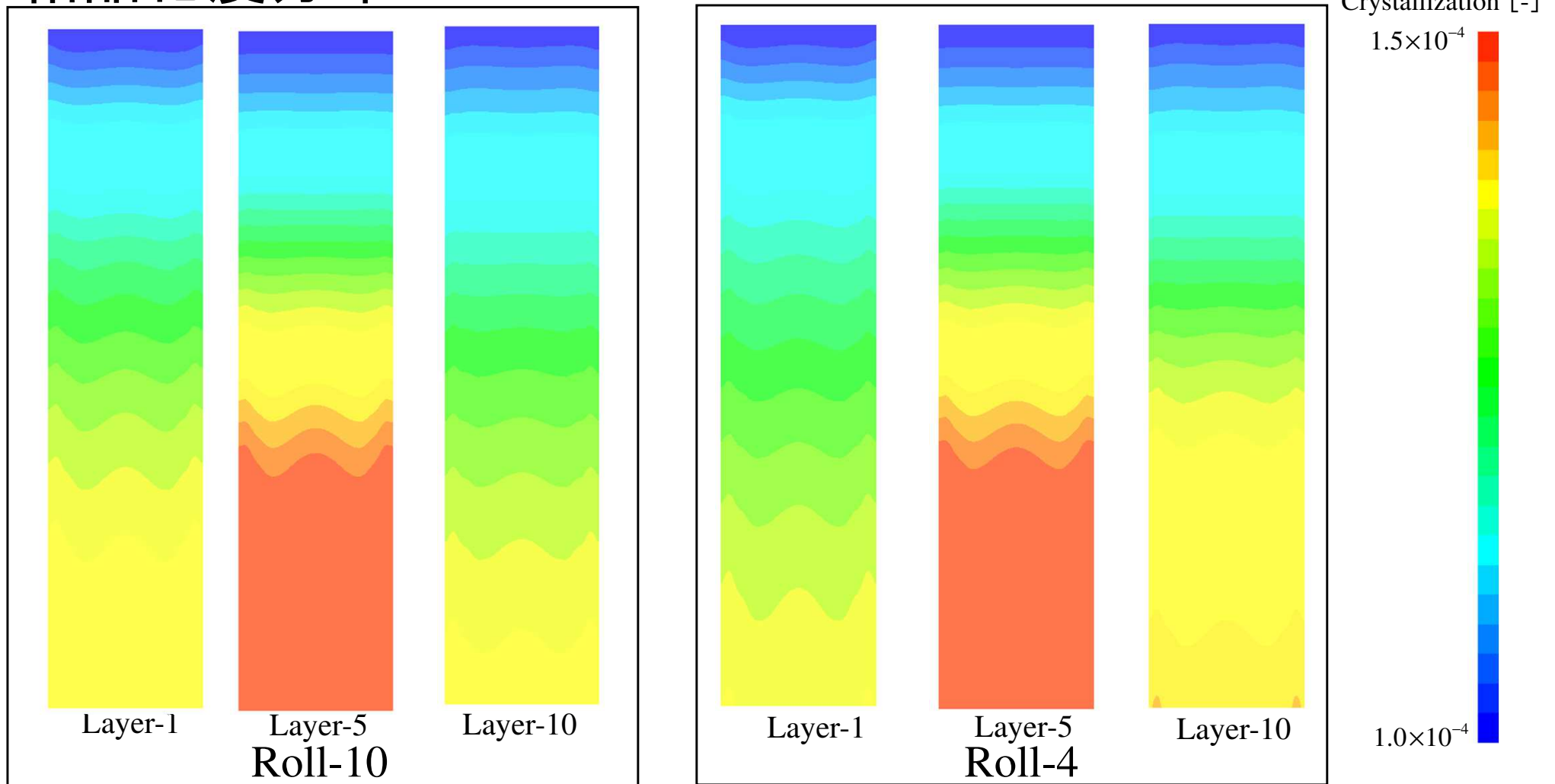


温度分布



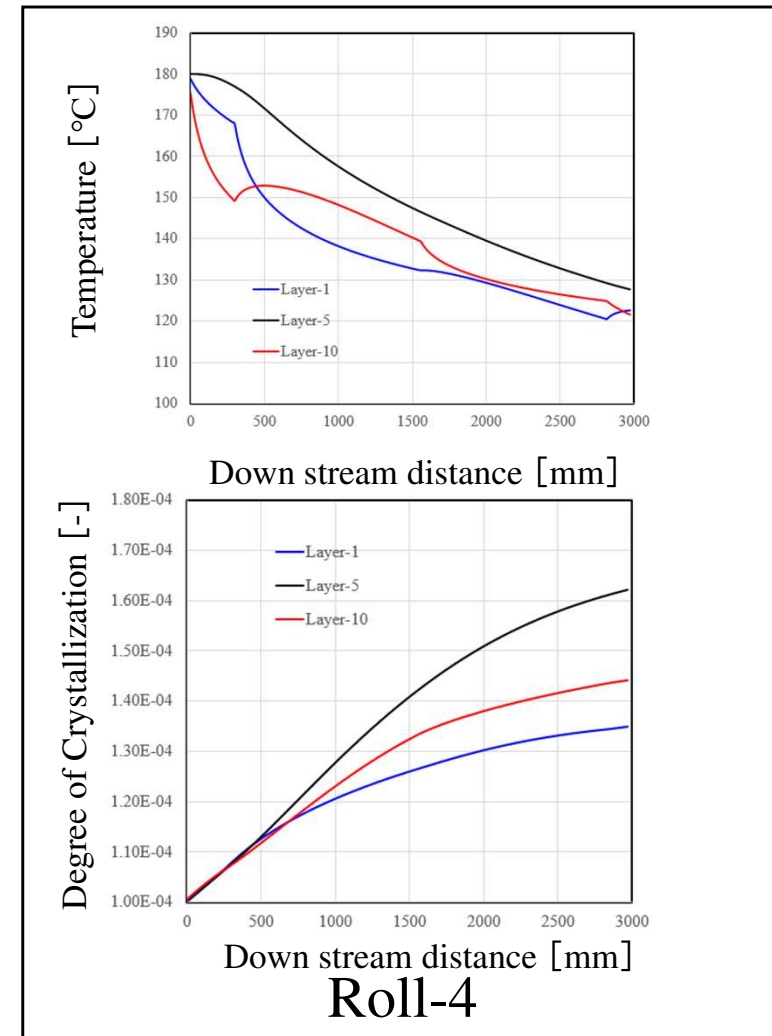
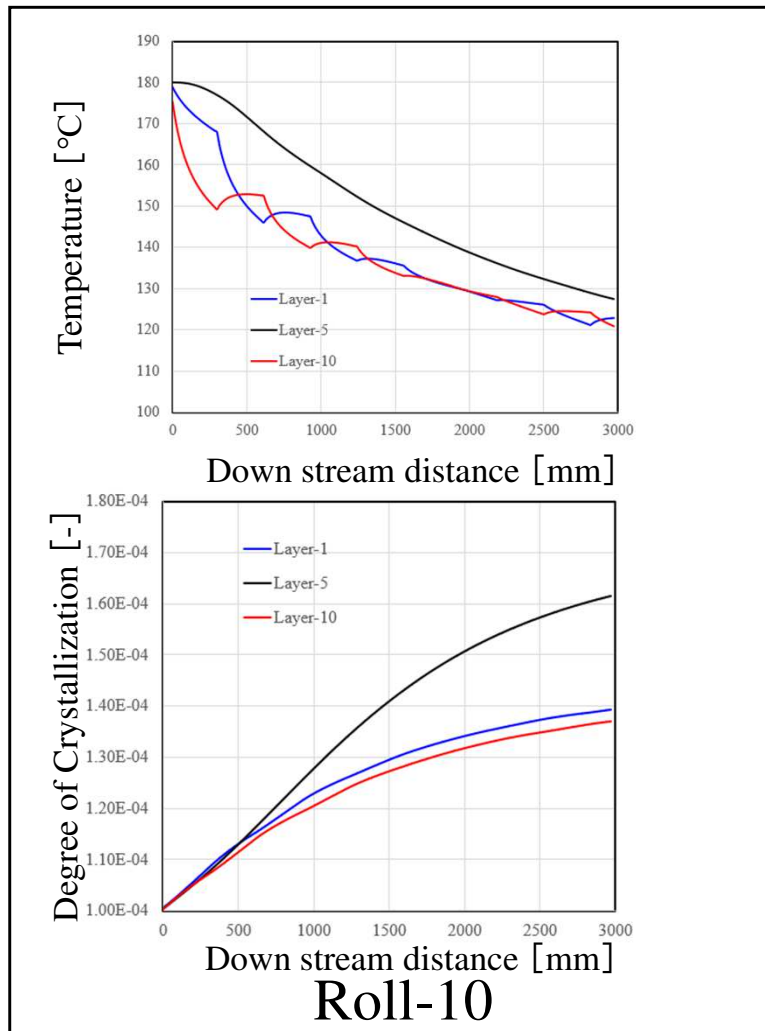
・フィルムセンターやエッジ部は厚いため冷却速度が低下

結晶化度分布



- ・フィルムセンターやエッジ部は冷却速度が遅いため結晶化が促進
- ・スキン層(Layer-1,10)の結晶化度分布の差はロール数を増やすことで減少
- ・ロール数の変化がコア層(Layer-5)の結晶化度分布に与える影響は僅か

フィルムセンターラインに沿った温度&結晶化度分布



- Core層(Layer-5)はSkin層(Layer-1,10)と比較して冷却速度が遅いため結晶化が促進
- ロール数の増加に伴って、Skin層の結晶化度の差が低減

まとめ

成果：

スクリー関連

- 1) せん断流動場内のアフィン変形解析結果を利用した分配混合の定量化(3D FVM)
- 2) 分散混合の評価で重視される各種情報の可視化(粘度比、分裂時間、分散開始/終了液滴半径)
- 3) Morphological Evolution Modelで評価される液滴径履歴情報を利用した Grace curve のスクリーエレメント形状へのマッピング(任意スクリーエレメント内の分配/分散状態(現在進行形)の可視化)

スロットコーティング関連

- 4) 自由表面を伴う流動問題に適用可能な2.5D 解析技術開発(2.5DFEM,2DFVM,3DFVM)
- 5) 上流側スロットダイと下流側コーティング領域の一貫解析
- 6) 二階非線形偏微分方程式で記述されるYoung Laplace 方程式を利用した一般曲面に対する表面張力効果の評価技術開発

ロールフォーミング関連

- 7) Nakamura model を利用した結晶化度の評価と冷却効果の定量化(3D FVM)
- 8) Tダイ、フィルムキャスト、及びロールフォーミングの一貫解析

今後の課題：

- 1) 上記新規開発解析技術の実験検証
- 2) 自由表面を伴う粘弾性流体解析技術の再構築、新規開発