論 文

A Simulation System for Viscoelastic Properties of Polydisperse Polymer Melts

Shigeru YAO^{*1}, Tatsuya SHOJI^{*1}, Eiichi KAMEI^{*1} and Masaoki TAKAHASHI^{*2}^{*1}Hirakata Laboratory, Corporate Research & Development, Ube Industries, Ltd.,
3-10, Nakamiya Kita-machi, Hirakata 573^{*2}Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606

A simulation system is developed for evaluating viscoelastic properties of polymer melts with arbitrary polydispersity in molecular weight, starting from the known chemical structure of the polymers. The critical molecular weight for entanglement and molecular weight dependence of zero shear viscosity are evaluated based on theories of van Krevelen and Berry-Fox by optimizing parameters associated with chain flexibility, chain length and effective molar weight per repeating unit. In the evaluation of viscoelastic properties of polymer melts, simple and reasonable shape of relaxation spectrum is assumed for polydisperse systems. Using molecular parameters evaluated above, frequency dependence of viscoelastic functions is calculated from the relaxation spectrum. This method is shown to be superior to the usual way of calculation of viscoelasticity based on blending rules: The time needed for the calculation is very short and does not depend on the polydispersity in molecular weight. Combination of the present method with an appropriate constitutive equation gives a system for evaluating nonlinear viscoelastic properties of polydisperse polymers.

Key words: Simulation / Viscoelastic properties / Polymer melt / Polydispersity

多分散系溶融高分子の粘弾性推算システム

八 尾 滋^{*1}・庄 司 達 也^{*1}・亀 井 衛 一^{*1}・高 橋 雅 興^{*2}

(原稿受理：平成5年1月22日)

1. 緒 言

最近, CAE (Computer Aided Engineering) を適用して, かなりの精度で溶融高分子の金型内流動などをシミュレートできるようになり, 金型設計及び製品開発の効率化に CAE が大きく貢献している. しかし, 精度の高いシミュレーションを行うには, 溶融高分子の粘弾性的性質や熱的性質をデータとして入力する必要がある. 熱的性質は高分子種に固有のものである. しかし, 粘弾性的性質は分子量, 分子量分布, 枝分かれなどに大きく依存し, 現状では試料毎に実測しなければならない. 従って, 粘弾性的性質を精度良く推算できれば, この方面の研究を大幅に効率化することが可能となる. さらに一歩進んで, 高分子の化学構造から推算することが可能になれば, 新規材料の開発・製品化への効率化が図れることになる.

単分散試料の粘弾性的性質に関する研究は, 粘弾性関数の分子

量依存性を初めとして数多く存在する. 従って, 単分散試料に限定すれば, 粘度のせん断速度依存性などを推算することは比較的容易である. 一方, 多分散試料に関しては, その粘弾性的性質を説明するために多くのブレンド則が提案されているが, 分子量の異なった高分子間の相互作用を表す項をどう見積もるかが困難なこと, また分子量分布の広い系については計算量が膨大になることなどから, 推算は非常に困難である.

今回我々は従来とは全く異なった発想から, 多分散試料の粘弾性的性質を, 高分子の化学構造から容易にかつ正確に推算するシステムを構築したので報告する.

2. 臨界分子量, ゼロせん断粘度, コンプライアンスの推算

2・1 推算手法の概略

高分子の化学構造から多分散試料の粘弾性的性質 (ここでは主に貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'') を推算するには, まず単分散試料について推算が出来なくてはならない. 単分散試料の粘弾性的性質の推算は, 溶融粘度の臨界分子量 (M_c) もしくは絡み合い

^{*1} 宇部興産(株)研究開発本部枚方研究所
〒573 枚方市中宮北町3-10

^{*2} 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

点間分子量 (M_e)、及びゼロせん断粘度 (η_0) の分子量依存性が化学構造から推算できることが前提となる。

前者の M_e に関しては、van Krevelen の式¹⁾を初めとして、加成性に基づいた推算式が種々提案されている。本研究では、次節 2・2 で示すように、van Krevelen の推算式を検討し、各基本原子団毎に割り当てられたパラメータを最適化することにより、溶融粘度の臨界分子量 M_e をかなりの精度で推算できることを見いだした。

後者、即ち η_0 の分子量依存性に関する代表的な推算式には、Berry-Fox の式²⁾と van Krevelen の式とが存在する。彼らの式を提示された通りに用いると、実測値とかなりかけ離れた計算値しか得られない。本研究では、2・3 節に示すように、パラメータの最適化で推算精度を飛躍的に高めた。

これらの結果を用いると、次式 (1) 及び (2) に従って種々の分子量の単分散試料の最長緩和時間 τ_d と擬平衡弾性率 G_N^0 を求めることが出来る。

$$\tau_d \sim \tau_w = \eta_0 \cdot J_e^0 \quad (1)$$

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2)$$

ここで、 τ_w は重量平均緩和時間であり、 J_e^0 は定常状態コンプライアンスである。絡み合い点間分子量 M_e は、 $M_e = M_c/2$ とした。また、 J_e^0 は次式で評価した。

$$J_e^0 = \frac{0.40M}{\rho RT} \quad (M < M_c') \quad (3-a)$$

$$J_e^0 = \frac{1.798M_e}{\rho RT} \quad (M > M_c') \quad (3-b)$$

ここで、 M_c' は J_e^0 に対する臨界分子量である。式 (3-a) は修正 Rouse 理論に、また式 (3-b) は Graessley の理論に基づいている³⁾。ちなみに土井-Edwards 理論では、係数 1.798 が 1.5 となる³⁾。

その他、ガラス転移温度や溶融状態での密度などの物性値についても、van Krevelen によって導き出された式及びパラメータ¹⁾を修正することによって、化学構造から推算した。

以上のようにして、高分子の化学構造から単分散試料の粘弾性パラメータを見積ることが可能となった。以下に、 M_e と η_0 の分子量依存性の推算の詳細を述べる。

2・2 溶融粘度の臨界分子量 (M_e) の推算

高分子の化学構造から溶融粘度の臨界分子量を導き出す式として、van Krevelen の式を用いた。van Krevelen に従えば、式 (4) で定義される非摂動関数 K_θ と臨界分子量 M_e は、式 (5) で表されるような関係を持つ。

$$K_\theta = \frac{[\eta]_\theta}{M_v} \quad (4)$$

$$K_\theta \cdot M_e^{0.5} = 13 \quad (5)$$

ここで、 $[\eta]_\theta$ は θ 状態における固有粘度、 M_v は粘度平均分子量である。さらに、非摂動関数 K_θ は分子鎖の剛直さと関連する分子硬化関数 K と分子量 M で表される。

$$K_\theta = \left(\frac{K}{M}\right)^2 \quad (6)$$

ここで用いられた分子硬化関数 K は、各基本構造単位に固有の値である硬化関数 K_1 と主鎖の原子数 Z_1 を用いて、次式で与えら

れる。

$$K = Z K_1 + 4.2 Z Z_1 \quad (7)$$

以上のようにして、式 (4)~(7) を用いて、高分子の化学構造から溶融粘度の臨界分子量を求めることが可能となる。ただし、van Krevelen が各々の基本構造単位に与えた固有値をそのまま用いると、 M_e の計算値が文献値とあまり合わなくなる。従って、本研究では種々の高分子の臨界分子量の文献値を用いパラメータフィティングすることにより、各基本構造単位の K_1 及び Z_1 の最適値を求めることによって推算精度を上げるようにした。この場合、 Z_1 は有効鎖長となる。

2・3 ゼロせん断粘度 (η_0) の分子量依存性の推算

高分子のゼロせん断粘度の分子量依存性に関しては Berry-Fox の理論があり、本研究ではこの理論の適用を試みた。

彼らによると高分子の粘度は次式のように、鎖の形態による項 $F(X)$ と摩擦による項 $\zeta(\rho)$ との積によって定義することができる。

$$\eta_0 = F(X) \cdot \zeta(\rho) \quad (8)$$

ここで、 $F(X)$ は次式で与えられる。

$$F(X) = \left(\frac{N_A}{6}\right) \cdot X_c \cdot \left(\frac{X}{X_c}\right)^a \quad (9)$$

N_A はアボガドロ数である。また、 a はゼロせん断粘度の分子鎖長依存性に関する指数であり、分子量が小さいときは 1 で臨界値を過ぎて大きくなると、おおよそ 3.4 となる。 X_c はその臨界値を表すパラメータであり、式 (10) で定義される。

$$X_c = Z_c \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M_c \cdot v}\right) \quad (10)$$

ここで、 Z_c は臨界鎖長、 $\langle s^2 \rangle_0$ は慣性半径の 2 乗平均、 M_c は臨界分子量、 v は比容である。 X_c の値は Berry らによると高分子鎖の形状によらずほぼ一定値となり、おおよそ $\log(X_c) = -14.40$ となる。 X は式 (10) を任意の鎖長及び鎖形状に対して定義しなおしたもので、次式で定義される。

$$X = g \cdot Z \left(\frac{\langle s^2 \rangle_0}{M \cdot v}\right) \quad (11)$$

ここで、 Z は鎖長、 M は分子量、また g は分岐がある場合の慣性半径と無い場合の慣性半径の比であり、近似的に式 (12) で与えることができる。

$$g = \frac{6p}{(p+1)(p+2)} \quad (12)$$

ここで、 p は繰り返し単位当たりの分岐数である (分岐が無い場合は $p=1$)。

摩擦項 $\zeta(\rho)$ もまた次式のように、3 つの項の積であらわされる。

$$\zeta(\rho) = \zeta_{00} \cdot \exp\left(\frac{W}{T}\right) \cdot \exp\left(\frac{B}{f_g + \alpha_1(T - T_g)}\right) \quad (13)$$

ここで、 ζ_{00} は温度無限大での摩擦係数であり、 $\log \zeta_{00} = -10.6$ で与えられる定数である。また、 W は温度を低下した場合に増加する摩擦係数に対する純粋に温度のみの寄与による増加量を表し、多くのばあい $W/(2.303 \cdot T) \sim 1$ である。ただし、この量は分子の剛直さに依存して増減する。第 3 項は、温度によって変化する自由体積が摩擦係数に与える影響を表す。ここで、 B はセグメン

ト運動に必要な臨界体積を与えるパラメータであり、 f_g はガラス転移温度における自由体積分率、 α_1 は溶融状態における熱膨張率である。

式(8)から式(13)を組み合わせ、またそれぞれのパラメータに近似値を代入することにより、ゼロせん断粘度は次式によって与えられる。

$$\log(\eta_0) = a \cdot \log\left(g \cdot \frac{Z}{m_u}\right) - 1.1(a-1) - 4.1 + \frac{1000}{57.5 + T - T_g} \quad (14)$$

ここで、 m_u は単位有効鎖長当たりのモル重量である。また、鎖長 Z は次式によって定義される有効鎖長である。

$$Z = \frac{z_u M}{m_u} \quad (15)$$

ここで、 z_u は繰り返し単位当たりの有効鎖長である。

式(14)及び式(15)で問題となるのは、モル重量 m_u の評価である。Berryらは、 Z を基本構造単位の数として考えた場合、 m_u は繰り返し単位当たりのモル重量で与えることができるとしている。例えば、ポリエチレンの場合はメチレン基が2つつながって繰り返し単位を形成しているため、 z_u の値は2となり、その時の有効モル重量は約28となる。彼らの考えに従って、式(14)及び式(15)を用い種々の高分子の溶融ゼロせん断粘度の推算を行った。Fig. 1に推算値と実測値の比較を示す。図から明らかなように、ポリエチレンなど数種類の高分子を除いて、推算値は実測値と大きくずれる。すなわち、Berryらの述べたような手法で各置換基のパラメータを決定することには無理があることが分かる。

推算値と実測値のずれは、有効モル重量を繰り返し単位のモル分子量として、計算にそのまま用いたために生じた結果であると考えられる。例えば、側鎖が大きいものはそれだけ鎖の移動に大きな抵抗を受けると考える方が妥当性がある。従って、そのよう

な系においては、有効モル重量はモル分子量よりも大きく見積らねばならないであろう。

Fig. 1に示した全ての高分子に対する粘度の推算値ができるだけ実測値に近くなるよう m_u を最適化した。Table Iに、ビニル系の高分子について、繰り返し単位当たりのモル分子量と導き出された有効モル重量とを対比して示す。表からも明らかなように、

Table I. The molar weight and the effective weight of vinyl polymers with various chemical structures.

structure	molar weight	effective weight
$-\text{CH}_2-$	14.03	14.77
$-\text{CH}-$ $ \text{CH}_3$	28.06	69.41
$-\text{CH}-$ $ \text{C}_6\text{H}_5$	90.13	128.90
$-\text{CH}-$ $ \text{Cl}$	48.52	38.45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	86.10	159.40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	86.10	87.21
$-\text{CH}=\text{CH}-$	26.04	78.66
$-\text{CH}=\text{C}-$ $ \text{CH}_3$	40.08	106.74

Fig. 1 Comparison between measured zero-shear viscosities of various polymers and predicted ones by Berry-Fox theory.

Fig. 2 Comparison between measured zero-shear viscosities of various polymers and predicted ones by modified Berry-Fox theory.

側鎖の大きな繰り返し単位は、一般にモル分子量よりも大きな有効分子量を持つことが分かる。しかし例外もあり、側鎖のたわみ易さや極性など複雑な要因が有効分子量に影響しているように見える。また、主鎖に2重結合のあるものは有効分子量が非常に高くなっているが、この原因はよく分からない。

式(14)及び式(15)に従うと、ゼロせん断粘度の分子量依存性は臨界分子量前後で不連続となる。この補正も加えた後、種々の高分子について推算を行った結果と実測値との関係を、Fig. 2 に示す。図から明らかなように、上に述べたような修正と補正を加えることによって、Berry-Foxの式を用いて、高分子の化学構造から熔融高分子のゼロせん断粘度の分子量依存性を推算することが出来ること分かる。

3. 混合則を用いた粘弾性関数の推算

単分散試料の粘弾性関数を与える式として、次の土井-Edwardsの式を用いた⁴⁾。

$$G'(\omega) = G_N^0 \sum_{p: \text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (16-a)$$

$$G''(\omega) = G_N^0 \sum_{p: \text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (16-b)$$

ここで、緩和時間 τ_p は、次式で与えられる。

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (17-a)$$

$$\tau_1 = \frac{15\eta_0 M_e}{\pi^2 \rho RT} \quad (17-b)$$

また、ブレンド則として BMEO 式⁵⁾を次式のように拡張して用い、多分散試料の粘弾性関数の試算を行った。

$$G^*(\omega) = \sum_{i,j} \{ \phi_i^2 G_i^*(\omega \lambda_i) + 2\phi_i \phi_j G_{ij}^*(\omega \lambda_{ij}) + \phi_j^2 G_j^*(\omega \lambda_j) \} \quad (18)$$

ここで、 i, j は単分散とみなした i 成分と j 成分を表し、和は i と j の全ての組み合わせについて行うものとする。 ϕ_i は i 成分の体積分率、 λ_i は全体の重量平均分子量と i 成分の分子量の比の1.4乗、 λ_{ij} は λ_i と λ_j の積の0.5乗である。簡単のため G_{ij}^* は、 G_i^* と G_j^* の数平均で与えた。

升田らのポリスチレンのデータを用い⁶⁾、式(16)~(18)を適用して導いた推算値と実測値とを Fig. 3 に比較する。図中記号は升田らのデータから代表的な値を取り出したものであり、実測値の概略を与えるものである。また、実線は上式を用いて推算された G' 及び G'' の値である。 i, j などの成分への分割にあたっては、分子量分布曲線が Zimm-Schultz 分布であるとして、それを単分散とみなせるまで十分細かく分割した。以上の結果、比較的分子量分布の狭い系についても非常に長い計算時間を必要とすること ($M_w/M_n=1.57$ の系で約5時間)、及び推算値と実測値の一致がよくないことが分かった。

従って、土井-Edwards 理論とブレンド則を用いて、多分散試料の粘弾性関数を推算することは非常に困難であり、かつ結果も思わしくないと判断された。

Fig. 3 Comparison between measured (circles)⁶⁾ and predicted (curves) storage modulus G' and loss modulus G'' of polystyrene PS7 at 160°C. The predicted curves are obtained by modification of BMEO theory combined with the Doi-Edwards theory.

4. 緩和スペクトルに基づく粘弾性関数の推算

粘弾性関数を求める目的の一つに、緩和スペクトルの算出がある。逆に、緩和スペクトルを推算することが出来れば、これら粘弾性関数は数式的に導き出すことができる。そこで、緩和スペクトルの推算を試みた。

単分散試料の緩和スペクトルは、Fig. 4 に示すように、モデル的に楔型部位とBox型部位に分割して考えることができる。Box型部位が終了する最長緩和時間 τ_{dM} は、重量平均緩和時間 τ_w の程度であり、楔型部位とBox型部位との境界を与える時間 (τ_{tr}) は、式(19)で表される Graessley の式⁷⁾によって与えることができる。

$$\frac{\tau_w}{\tau_{tr}} = 0.3 \left(\frac{M}{M_e} \right)^{3.5} \quad (19)$$

また、Boxの高さ (H_p) は、ゼロせん断粘度と緩和スペクトルの間の関係式から求められ、次式で表される。

Fig. 4 Schematic representation of the relaxation spectrum of monodisperse system.

$$H_p = \frac{\eta_0}{2\tau_{tr}^{0.5} + \tau_w - \tau_{tr}} \quad (20)$$

これらの関係式を用いることにより、模式化された単分散試料の緩和スペクトルを比較的容易に求められる。

次に、重量平均分子量 M_w が同じ場合の単分散試料と多分散試料の緩和スペクトルの比較を行った。まず、 τ_{tr} 及びそれ以下の時間域でのスペクトル形状は同一である。また、多分散試料の重量平均緩和時間は長時間側にシフトするが、この原因は定常状態コンプライアンスの増加に起因している。この値は式(21)によって与えられる⁸⁾。

$$J_{eB}^0 = J_{eM}^0 \left(\frac{M_z}{M_w} \right)^b \quad (21)$$

ここで、 J_{eB}^0 は多分散系の定常状態コンプライアンス、 J_{eM}^0 は単分散系の定常状態コンプライアンス、 M_z は多分散系の z 平均分子量、また b は定数であり、2.0~3.5の値をとる。

さらに、多くの実験から多分散試料の緩和スペクトルは、最長緩和時間付近で急激に減少するのではなく、緩やかに減少することが知られている。そこで、今回これらのスペクトルを推算するにあたっては、単分散と対応する最長緩和時間以降適当な時間範囲において、両対数で傾き -1 の直線に従って、ある緩和時間 τ_e までスペクトルが減少するものとした (Fig. 5 参照)

また、重量平均分子量が同じ場合にはゼロせん断粘度が同じになることから、次式で示されるように単分散試料の緩和スペクトル $H(\tau)$ と、多分散試料の緩和スペクトル $H_B(\tau)$ の積分が同じになる。

$$\int_{\tau_{tr}}^{\tau_{dm}} H(\tau) \tau d \ln \tau = \int_{\tau_e}^{\tau_e} H_B(\tau) \tau d \ln \tau \quad (22)$$

Fig. 5 Schematic representation of the relaxation spectrum of polydisperse system.

以上により、多分散試料の緩和スペクトルは Fig. 5 に示すように、両対数グラフ上で一定の傾きを持つ3本の直線で近似できる。この様にして緩和スペクトルが与えられると、 G' 及び G'' は次式によって求めることができる。

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] d \ln \tau \quad (23-a)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] d \ln \tau \quad (23-b)$$

すなわち、式(19)~(23)を用いることにより、多分散試料の緩和スペクトル及び G' 、 G'' を推算することができる。

5. 実験結果との比較

以上の考えに従って算出された多分散試料の G' と G'' と実測

Fig. 6 Comparison between measured (circles)⁶⁾ and predicted (curves) storage modulus G' and loss modulus G'' of polystyrene PS7 at 160°C. The predicted curves are based on the present theory (see text).

値との比較を、種々の分散度を持つ高分子系に対して行った。Fig. 6 は、さきに示した升田らの実測値との比較を示したものである。図から明らかなように、推算値と実測値は広い周波数範囲で良く一致している。

また、Fig. 7 は Minoshima らによるポリプロピレンのせん断粘度 η のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を調べたデータ⁹⁾ と、推算結果とを比較したものである。図中記号は Fig. 6 と同じく実測値の代表的な点を示した。推算値としては、複素粘度の絶対値 $|\eta^*|$ の周波数 ω 依存性曲線を用いた。よく知られているように、Cox-Merz の経験則が成立するときは、 $\dot{\gamma} = \omega$ で $\eta = |\eta^*|$ の関係がある。これらの結果から、 M_w/M_n が 4.7~9.0 と比較的広い分子量分布を持つ場合でも、この推算方法が広いひずみ速度範囲で適用できることが分かる。

分子量分布がさらに広い系に対する本推算方法の適用性を調べたのが、Fig. 8 である。実測値としては、Laun による LDPE ($M_w/M_n = 22$) の結果を用いた¹⁰⁾。図から明らかなように、分子量分布が非常に広い系に対しても、本推算方法は非常に有効で

Fig. 7 Measured shear rate dependence of viscosity η ⁹⁾ and predicted frequency dependence of dynamic viscosity $|\eta^*|$ for polypropylene at 180°C.

Fig. 8 Storage modulus G' and loss modulus G'' of LDPE Melt I at 150°C. The circles show experimental data¹⁰⁾, and the solid curves the prediction of the present theory.

あることが分かる。

これら全ての系に対して必要とした計算時間は、それぞれ32ビットのパソコンで約5分である。すなわち、本推算方法はエキスパートシステムとして実用に耐えるものである。

6. 定常流粘度と法線応力

このようにして求めた緩和スペクトルを種々の構成方程式に適用することにより、他の粘弾性的性質を推算することができる。ここでは、Leonov の構成方程式^{11),12)}の適用を試みた。

Leonov などの微分形構成方程式を用いるためには、まず緩和スペクトルを線スペクトルに分割しなくてはならない。ここでは高橋らの方法¹³⁾に従い、次式によって機械的に分割した。

$$\frac{\tau_n}{\tau_{n+1}} = 3.6 \quad (24-a)$$

$$G_n = 1.28H(\tau_n) \quad (24-b)$$

この G_n と τ_n を用いて、定常流下のせん断応力 $\sigma(\dot{\gamma})$ 、及び第一法線応力差 $N_1(\dot{\gamma})$ は、Leonov モデルではそれぞれ式(25)、(26)で与えられる。

$$\sigma_{12} = 2\dot{\gamma} \sum_n \left[\frac{G_n \tau_n}{X_n + 1} \right] \quad (25)$$

$$N_1 = \sqrt{2} \sum_n \left[\frac{G_n (X_n - 1)}{(X_n + 1)^{0.5}} \right] \quad (26)$$

ここで、 X_n は次式で定義される。

$$X_n = (1 + 4\dot{\gamma}^2 \tau_n^2)^{0.5} \quad (27)$$

Fig. 9 に Fig. 8 と同じ試料について、粘度 η と第一法線応力係数 ϕ_1 の推算値と実測値を比較する。ここで、 ϕ_1 は次式で定義される。

$$\phi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad (28)$$

Fig. 9 によれば、推算値は実測値と非常によく一致している。

Fig. 9 Shear rate dependence of viscosity η and coefficient of first normal stress difference ϕ_1 of LDPE Melt I at 150°C. The circles show experimental data¹⁰⁾ and the solid curves are the prediction of the present theory combined with the Leonov model.

Fig. 10 Algorithm of the present system.

Fig. 9 の推算値を得るのに要した計算時間は先の場合と比較して非常に短く、この手法が粘弾性的性質の推算に非常に有効であることがわかる。

7. 結 論

絡み合い点間分子量及びゼロせん断粘度の分子量依存性を、高分子の化学構造から推算する既存の推算式の適用性を検討した。

その結果、原子団毎に与えられている固有値及び式の一部を修正することによって、適用性が飛躍的に良くなることを見いだした。

また、多分散系の粘弾性的性質を推算する手法として、従来のブレンド則に替わる緩和スペクトルの形状と、既存の粘弾性の基本式に着目した新たな手法を確立した。この手法は計算時間が分散度に依存することなく、また非常に短時間で広い周波数領域の粘弾性関数を推算することができる。

これらを組み合わせることによって、高分子の化学構造から任意の分散度を持つ系の溶融粘弾性関数を推算できるエキスパートシステムを構築した。

また、この新たな手法を適当な構成方程式と組み合わせることによって、多分散系溶融高分子の非線形粘弾性を推算するシステムを構築することができることが示された。Fig. 10 に本システムのアルゴリズムを示す。

文 献

- 1) van Krevelen DW, “*Properties of Polymers*”, 3rd ed, Elsevier 1990.
- 2) Berry GC, Fox TG, *Adv Polym Sci*, **5**, 261 (1968).
- 3) Ferry JD, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, 3rd ed, John Wiley 1980.
- 4) Doi M, Edwards SF, “*The Theory of Polymer Dynamics*”, Clarendon Press, Oxford 1986.
- 5) Bogue DC, Masuda T, Einaga T, Onogi S, *Polym J*, **1**, 563 (1970).
- 6) Masuda T, Kitagawa K, Inoue T, Onogi S, *Macromolecules*, **3**, 116 (1970).
- 7) Graessley WW, *J Chem Phys*, **54**, 5143 (1971).
- 8) Kurata M, Osaki K, Einaga Y, Sugie T, *J Polym Sci, Polym Phys ed*, **12**, 849 (1974).
- 9) Minoshima W, White JL, Sprullell JE, *Polym Eng Sci*, **20**, 1166 (1980).
- 10) Laun HM, *Rheol Acta*, **17**, 1 (1978).
- 11) Leonov AI, *Rheol Acta*, **15**, 85 (1976).
- 12) Leonov AI, Lipkima EH, Paskhin ED, Prokudin AN, *Rheol Acta*, **15**, 411 (1976).
- 13) 高橋雅興, 小川健一郎, 升田利史郎, 日本レオロジー学会誌, **18**, 180 (1990).