高分子レオロジーと成形加工 CAE の基礎

—その中身と周辺問題—

(7) CAE 用レオロジーの基礎：高分子溶融体のレオロジー

高橋 雅興*

1. はじめに

高分子溶融体のレオロジー（流動と変形）をやさしく解説する。どう考えれば理解しやすく CAE に応用できるかに十分留意して執筆したつもりである。通常のレオロジーの無味乾燥的解説とはかなり見かけが異なるが、CAE 用レオロジー新入門（これまで勉強されたことがある方には再入門）と思って読んでいただければ幸いである。高分子のレオロジーを理解することは、高分子の挙動を理解することである。このことを痛感することが、応用にあたって最も重要である。しかし理解にあたって、難しい分子論や複雑な数式はまったく不要と考えているので、安心して読み進んでいただきたい。なおここでは、独習がむづかしい粘弾性の考え方や取り扱いをやさしく説明するのが目的であるため、非ニュートン粘性モデルを使うための解説は省略した。非ニュートン粘性の基礎については標準的な教科書¹⁾を、非ニュートン粘性モデルの詳細は Bird らの著名な教科書²⁾を参照いただきたい。

2. 高分子溶融体の粘弾性は何でできるか

2.1 ガラス転移温度 T_g の影響

高分子は結晶性と非晶性（無定形）に大別できる。結晶性の高分子は融点 T_m を超える温度では溶融体となる。非晶性の高分子に T_m はないが、ガラス転移温度 T_g を超える温度ではゴム状態となり、さらに高温では流動状態となる。ゴム状や流動状態にある非晶性高分子も溶融体と呼んでいる。溶融体の粘弾性は、温度差 $(T - T_g)$ と分子の特性（分子量、分子量分布、分岐など）で決まる。多くの結晶性高分子において、 T_g は T_m の $1/2$ から $2/3$ であることが知られている。ただしこれは T_g と T_m を絶対温度で比較した場合である。いずれにしても T_g は T_m よりずっと低い。このため結晶性高分子では、 $T > T_m$ で $(T - T_g)$ が非常に大きくなり、ふつう流動状態を示す。

2.2 分子量・分子量分布・分岐の影響

分子量 M の影響は、 M が次に述べるからみ合い点間分

表 1 代表的な高分子のからみ合い点間分子量 Me と鎖長 Ze ^{3), 4)}

高分子	Me	Ze
ポリメタクリル酸メチル ^{*1}	10,000	200
1,4-ポリブタジエン	1,900 ^{*2}	140
1,2-ポリブタジエン	3,550	130
ポリエチレン	1,250	90
ポリイソブチレン	7,600 ^{*3}	270
ポリジメチルシロキサン	8,100 ^{*4}	220
ポリスチレン	18,100	350
ポリ酢酸ビニル	9,100	210
ポリプロピレン（アイソタクチック） ^{*5}	6,900	330
ポリプロピレン（シンジオタクチック） ^{*5}	2,170 ^{*5}	100
ポリプロピレン（アタクチック） ^{*5}	7,050	340

*1 アタクチック

*2 1,700~2,900 の値 (Ze では 130~220) が報告されている。*3 8,900 の値 (Ze では 320) も報告されている。*4 8,100~12,000 の値 (Ze では 220~330) が報告されている。*5 最近の研究結果⁴⁾。シンジオタクチックの Me の値に関しては疑問あり。

子量 Me に比べてどの程度大きいかにによって決まるので、まず Me の理解が大切である。非晶性高分子が T_g を少し超えた温度でゴム状態を示すのは分子間のからみ合いのためである。表 1 に代表的な高分子の Me の値を示す³⁾。表 1 のポリプロピレン PP の値は、メタロセン触媒を用いて重合した PP を用いた Eckstein らの最近の研究で得られたものである⁴⁾。PP の Me の値が確かそうな順番はアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックの順番で、シンジオタクチックの場合は粘弾性の実験結果が特異なため、まだ検討が必要である。表中の Ze は、からみ合い点間の主鎖（側鎖を除いたバックボーン）上の（炭素）原子数であり、鎖長と呼ばれる。

Me はたいいていの場合、ゴム状領域の弾性率 G_N から評価される。

$$G_N = \rho RT / Me \quad (1)$$

ここで ρ は密度、 R はガス定数、 T は絶対温度である。結晶性高分子の場合 G_N はふつう求めにくい、分子量の高い試料を用いて融点近くの温度かつ高い周波数で求まる

* Takahashi, Masaoki

京都工芸繊維大学 繊維学部高分子学科

京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)

2005. 6. 13 受理

ことがある。Ze は 200–350 程度であるが、分子鎖が柔らかくからみ合いやすいポリエチレンやポリブタジエンでは、例外的に小さくなっている。主鎖の屈曲性が少なかったり、かさ高い側鎖があると Ze は大きくなる。なお、分岐しても Me の値は変わらない^{5),6)}。分岐すると分子量分布が広がることが多く、分子量分布のせいで G_N は小さく Me は大きくみえる傾向があるので注意が必要である。分子量分布が十分狭い場合は、分岐しても Me の値は変わらないことが実験的に示されている^{5),6)}。

高い粘度やゴム状弾性などのからみ合いの効果がはっきり現れるのは分子量 M が 5 Me 程度以上のときであり^{7)~9)}、また分岐がある場合は、長鎖分岐としてからみ合いの効果がはっきりでてくるのは枝の分子量 M_a が 5 Me 程度以上のときである^{5),6),10)}。まず線状高分子の場合について述べる。 $M \geq 5$ Me では貯蔵弾性率 G' の周波数依存性曲線にはっきりしたゴム状平坦領域が現れたり、ゼロせん断粘度 η_0 の分子量依存性が指数則

$$\eta_0 \propto M^\alpha \quad (\alpha \approx 3.4) \quad (2)$$

にはっきり従う^{7)~9)}。逆に M が 2 Me より小さければからみ合いはなく、ゴム状領域も現れない。分子量が $2 \text{ Me} \leq M < 5 \text{ Me}$ は一応からみ合い領域ではあるが、ゴム状平坦領域ははっきりせず、 η_0 の分子量依存性も M^2 程度から M^α の間で増えていく^{7)~9)}。わずかにからみ合ったこの微妙な領域の粘度挙動については、Graessley⁸⁾ の総説に比較的詳しく書かれている。分子量分布がある場合は、5 Me 以上の M をもつ分率がどの程度あるかが粘弾性を支配する。

星型分岐高分子において、枝の分子量 M_a が $M_a \geq 5 \text{ Me}$ のとき、 M_a/Me の増加と共に η_0 が、

$$\eta_0 \propto (M_a/\text{Me})^{1/2} \exp(vM_a/\text{Me}) \quad (3)$$

と表され、式(2)の指数則より顕著に増加することは良く知られている^{5),6),10)~13)}。式(3)で v は 0.6 程度の定数である。この粘度の顕著な増大現象は viscosity enhancement と呼ばれる。片端を分岐点で固定された長い枝の運動が、両端フリーの線状分子鎖の運動に比べずっと遅くなるのが、粘度増大の原因である。以上は小変形の場合であるが、大変形のもとでの分子鎖の運動や伸長粘度挙動に及ぼす分岐の影響については、話の都合上、後の 7, 8 で述べる。また、Me や分子量分布・分岐の影響についてのより詳しい解説はここでは省略するが、「成形加工」^{14),15)}をはじめ何誌か^{5),6),10),16),17)}で述べているので参照願いたい。

3. 緩和時間とその分布とは

高分子は、いくつかの運動単位に分けることができる。小さいほうからいうと、

- 1) 繰り返し単位 (モノマー),
 - 2) モノマーが数個から 10 数個の単位 (セグメント),
 - 3) モノマーで 100 個から 180 個程度の単位 (からみ合い点間),
 - 4) 分子鎖全体,
- と代表的な単位だけでも 4 つの分子運動の単位をもっている。分子鎖を瞬間的に変形させると、分子鎖はエネルギー

の低いほう、すなわち丸まった糸まり状の状態へ戻ろうとする。このとき徐々に小さい単位から運動しはじめ、最後は分子全体の運動により糸まりの状態に戻る。運動単位の異なる個々の運動の特性時間を緩和時間 τ という。

高分子の場合はこのように分子運動の単位 (様式) が多くある。すなわち緩和時間に分布があり、 τ_i ($i=1, 2, \dots$) と書く。分布というからにはその緩和時間 τ_i をもつ様式 i の数 n_i がある。 n_i は単位体積あたりの数を取り、分子間の相互作用を考えない最も単純な場合は、分子数 (数濃度) そのものとなる。この数 n_i に kT をかけたものを緩和強度 G_i という。

$$G_i = n_i kT \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数であり、 kT は一つの様式の弾性率への寄与を表す。 G_i が弾性率の大きさを支配している。たとえば、 G_N は G_i の和で与えられる。

$$G_N = \sum_i G_i \quad (5)$$

また G_i と τ_i の積は様式 i の粘度 η_i に相当する。ゼロせん断粘度 η_0 は η_i の和で表される。

$$\eta_0 = \sum_i \eta_i = \sum_i G_i \tau_i \quad (6)$$

G_i と τ_i のセット (G_i, τ_i) ($i=1, 2, \dots$) を緩和時間分布という。緩和時間分布は具体的には次節の動的粘弾性測定より求める。

4. 動的粘弾性から何をよみとるか

4.1 貯蔵弾性率と損失弾性率とは

小振幅の $\sin$ 振動ひずみを与えたとき、ひずみと同位相の応力成分から貯蔵弾性率 G' 、 90° 位相がずれた応力成分から損失弾性率 G'' が得られる。貯蔵、損失という名称は G' 、 G'' がそれぞれエネルギーの貯蔵と損失に関連していることに由来している。またエネルギーの損失に直接関連する動的粘度 η' と G'' は

$$\eta' = G''/\omega \quad (7)$$

の関係にある。ここで ω ($=2\pi f$) は角周波数であり、 f は周波数である。からみ合い網目に限定して言えば、 G' の大きさ G_N は、網目の密度に比例するので Me に逆比例する。 G' に寄与するのは、エネルギーの貯蔵に関連する有効な網目構成鎖だけであるから、網目末端鎖やぶら下がっている鎖 (dangling chain) は関係ない。これらの鎖や網目の欠陥は G'' に寄与する。

4.2 領域分け —粘弾性挙動の分類—

図 1 に、非晶性高分子の典型的な例として、 180°C におけるポリスチレン PS 熔融体の G' と G'' の ω 依存性の測定結果を示す。この図は次節の時間—温度換算則を適用して得られたものである。ここでは、かりに 180°C で全範囲のデータが得られたものとして話を進める。ポリスチレンの重量平均分子量 M_w は約 20 万で分子量分布は広い典型的なものである。領域としては低周波数側から、流動領域 (約 1 s^{-1} 以下の角周波数領域)、ゴム状領域 (約 10 s^{-1} 以上の領域) が見られる。まず決めるべきは最長緩和時間 τ_1 である。 τ_1 はからみ合い網目を形成している分子鎖が拡散

図1 ポリスチレン溶融体の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性の実験結果 (基準温度 180°C の合成曲線)

運動ですり抜けてからみ合いから脱出する時間である。低周波数側の $\omega < \tau_1^{-1}$ では G'' が ω に比例し (図中の直線), η' が一定値 (ゼロせん断粘度) η_0 を示す。また, $\omega > \tau_1^{-1}$ では G'' の ω 依存性が1乗より弱くなって, η' は ω の減少関数となる。この2つからこのポリスチレン溶融体の τ_1 は約6.8sであることがわかる。この時間の逆数 τ_1^{-1} 付近で粘弾性挙動が変化する。すなわち,

- 1) τ_1^{-1} 以下の ω やひずみ速度: 流動領域・ニュートン領域。分子鎖は基本的に緩和しておりからみ合いに起因する弾性はごく小さい。
- 2) τ_1^{-1} より上の ω やひずみ速度: ゴム状領域・非ニュートン領域。ひずみ速度が高い流動下で分子鎖は配向し、さらに高いと伸長する。一軸伸長流動で分子鎖の伸長のためにひずみ硬化が起こるとすればこの領域である。

重要なことは、このような領域分けが動的粘弾性測定だけでできることである。ただし、一軸伸長流動でひずみ硬化が起こるのは、正確には伸長した分子鎖の収縮に関する緩和時間 τ_{eq} の逆数以上のひずみ速度で伸長した場合である。この τ_{eq} は得られるとしても7の大変形応力緩和でしか求まらない。

ここで、結晶性高分子の溶融体で分子量分布の非常に広い場合について補足しておく。具体的には高密度ポリエチレンやポリプロピレン、長鎖・短鎖分岐のある低密度ポリエチレンの場合である。図1に対応して言えば、低周波数側の流動領域がずっと広範囲になり (たとえば高周波数側まで広がり), G' , G'' は緩やかに変化する。

4.3 緩和時間分布の決定法

次に緩和時間の分布の決定方法について述べる^{18), 19)}。この決定方法はあくまでCAEに使うことを前提とした実際的なものである。基本的には、 G' , G'' に対する次の2つの基本式を使う。

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (8)$$

$$G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (9)$$

すなわち、 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の実験値に合うよう (G_i , τ_i) のセットを決めていく。 τ_1 はすでに決めているので、まず

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\tau_2}{\tau_3} = \frac{\tau_3}{\tau_4} = \dots = \text{一定} \quad (10)$$

のように、緩和時間の比を一定、すなわち τ_1 , τ_2 , τ_3 , ... をlogで等間隔になるようにとる。分子量分布が狭い場合は、後の式(11)に関連した実験から、この比の値は3~4であることがわかっている¹⁸⁾。ただし精度の上からは τ_3 までで、 τ_4 からははっきりしない。分子量分布が広い一般の場合は、比が3~4とすると、緩和時間の数が非常に多くなってしまいうこともあり、通常は5~10程度の値とする。次に式(8), (9)から計算した G' , G'' が実験結果とできるだけ一致するよう G_1 , G_2 , G_3 , ... をトライ・アンド・エラーで決めていく。緩和時間の比を10以上とすると、 G_i をどう決めても計算した G' , G'' 特に G'' が凸凹してしまう¹⁹⁾。

高分子の分子量分布が狭ければ、動的粘弾性の実験よりも応力緩和の実験で緩和弾性率 $G(t)$ を得るようにしたほうが、(G_i , τ_i) のセットを直接求められる。

$$G(t) = \sum_i G_i \exp(-t/\tau_i) \quad (11)$$

すなわち、 $\log G(t)$ を t に対してプロットし長時間端で直線が得られれば、直線の傾きから τ_1 が、切片から G_1 が求められる。この方法はProcedure Xと呼ばれる。次に

$$\log[G(t) - G_1 \exp(-t/\tau_1)] \text{ 対 } t$$

のプロットの長時間側の直線から τ_2 , G_2 を求め、同様に τ_3 , G_3 まで求められる¹⁸⁾。

流動領域、ゴム状領域においてはこのような緩和時間の間隔をlogで等間隔にして、 G' , G'' の計算値をデータにフィットすることができる。しかし、ガラス転移領域に入るほどの高周波数領域では、短い緩和時間ほど間隔を狭くしていかないとフィットできなくなる。これは、からみ合い緩和からラウス緩和と呼ばれる領域になると緩和時間の分布が異なってくることを意味している。

5. 時間—温度換算則をどう使うか

5.1 まず重ね合わせてみる

図2に各温度における G' の ω 依存性の実験結果を黒丸で示す。基準温度 180°C のデータに重なるように、 180°C より低温のデータは右へ、高温のデータは左へ移動する。この重ね合わせで得られる結果を白丸で示す。この合成曲線をマスターカーブ、重ね合わせに必要な ω 軸 (時間軸) 上の移動量 a_T をシフトファクターという。log軸上での実際の移動量は $\log a_T$ である。図1に示すのは、この G' と G'' の合成曲線である。図1の横軸が ωa_T になっているのはこのような重ねあわせを行ったことを表している。

この重ね合わせと共に、シフトファクターの温度依存性も経験的によく知られている。まず、 T_g 以上の非晶性高分子について広い範囲で成り立つ式としてWLF式がある。

図2 ポリスチレン溶融体の貯蔵弾性率 G' に対する時間—温度換算則の適用 (基準温度 180°C)

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (12)$$

ここで T_0 は基準温度である。温度が $T_g + 20\text{ K}$ から $T_g + 100\text{ K}$ くらいまで (場合によってはもっと上まで) 適用できる。 T_0 を $T_g + 50\text{ K}$ くらいにとれば、非常に多くの高分子溶融体について $C_1 = 8.86$, $C_2 = 101.6\text{ K}$ となることが知られている。結晶性高分子の溶融体のように測定温度が T_g よりずっと高い場合は、次のアレニウスの式が適用できる。

$$\ln a_T = A + \frac{E_V}{RT} \quad (13)$$

ここで $\ln$ は自然対数, E_V は流動の (見かけの) 活性化エネルギー, A は定数である。すなわち $\log a_T$ 対 $1/T$ のプロットが直線になりその傾きから E_V が求められる。

5.2 重ね合わせができる理由

緩和強度 G_i は式(4)から絶対温度に比例するが, この温度依存性は小さいので無視する。今, 温度 T における緩和時間 $\tau_i(T)$ と基準温度 T_0 における緩和時間 $\tau_i(T_0)$ の比を a_T とし, この比が i によらないとする。

$$a_T = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_0)} \quad (i \text{ によらない}) \quad (14)$$

すなわち, 温度が変化すると緩和時間がいっせいに変化するとする。このとき, 緩和時間分布は形を変えず (強度の変化なしに, 緩和時間の間隔も変わらず) 移動する。

式(8), (9)で τ_i がすべて $\omega \tau_i$ の形で入っていることに着目すれば, 式(14)を使って次のおきかえが可能である。

$$\omega \cdot \tau_i(T) = \omega a_T \cdot \tau_i(T_0) \quad (15)$$

式(15)は, ある温度 T , 角周波数 ω で測定した測定値が, 基準温度 T_0 では, 角周波数 ωa_T での測定値に相当することを意味している。これを時間—温度換算則という。すなわち, 温度を上げれば同じ現象が短い時間で見られるということである。温度を上げれば分子の運動が激しくなるので, これは自然のことである。ただ, 分子の運動の時間で

ある緩和時間がいっせいに短くなるので, 弾性率について時間軸をその分変化させてやればよい, ということである。以上の説明で温度を下げる場合は, 「長い時間で見られる」, 「分子の運動がゆっくりになる」, に変わる。

5.3 換算則を使いこなす

換算則を使えば, 図1のような重ね合わせは

$$G'(\omega a_T, T_0) = G'(\omega, T) \quad (16)$$

と書ける。同様に

$$G(t/a_T, T_0) = G(t, T) \quad (17)$$

から, 緩和弾性率も時間 t 軸に沿う平行移動で重ね合わせることができる。式(7)で定義される動的粘度 η' については,

式(9)と(15)から

$$\eta'(\omega a_T, T_0) = \eta'(\omega, T)/a_T \quad (18)$$

となる。粘度の重ねあわせにおいては, ω 軸 (横軸) ばかりでなく粘度軸 (縦軸) に沿う移動も必要である。結局 $\log - \log$ プロット上では傾き -1 の直線に沿って重ねあわすことになる。重要なことは, 定常せん断流動に対する粘度曲線に対してもこの換算が適用できることであり,

$$\eta(\dot{\gamma} a_T, T_0) = \eta(\dot{\gamma}, T)/a_T \quad (19)$$

やはり, 傾き -1 の直線に沿う重ね合わせが可能である。ここで $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。 G_i の温度依存性を無視する近似のもとでは, 式(18)や(19)より

$$a_T = \eta_0(T)/\eta_0(T_0) \quad (20)$$

と表せる。

いずれにしても, シフトファクター a_T の温度依存性を, 一番実験しやすい量たとえば G' , G'' から求めておけば, 他の粘弾性関数については, 求めやすい温度の測定データから他の温度のデータにすぐ変換できる。時間—温度換算則の最大の利用価値はここにある。時間—温度換算則が適用できるときは, (1)分子鎖間のからみ合いのみが関係する場合か, (2)何らかの構造があってもその温度範囲で構造が変化しない場合, にほぼ限定される。ただし(2)の場合, 構造変化しなくても, 温度によって緩和時間分布の形が変わってしまうと (a_T が i に依存すると) 重ね合わせはできなくなる。温度によって構造が変化する場合も, もちろん重ね合わせはできない。

6. 粘度曲線の予測と構成方程式

6.1 粘度と第一法線応力差の予測

高分子成形加工のCAEにとって, 粘度曲線 (定常流粘度のせん断速度依存性) あるいはそれに関するパラメータは基本的な入力事項の一つになっていることが多い。しかしながら高分子溶融体の粘度曲線を広いせん断速度の範囲で正確に得るには大変な労力と時間が必要なことは, 周知の事実である。これをなんとかしたいと考えるのは当然のことである。ここでは, G' , G'' の測定結果をそのまま使う方法と, G' , G'' の測定結果にフィットさせて求めた緩和時間分布 (G_i , τ_i) を利用する方法を述べる。

一番簡単なのは、次の Cox-Merz の経験則を使うことである。

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \omega = \dot{\gamma} \text{ とする} \quad (21)$$

ここで、複素粘度の絶対値 $|\eta^*(\omega)|$ は複素弾性率の絶対値を ω で割ったものであり、次式で与えられる。

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} / \omega \quad (22)$$

式(21)についての注意が2つある。まずこの式は経験式であり、2つの粘度の値が近い場合が多いがそれ以上の意味を追求しても無意味である。せん断「流動」とせん断「振動変形」では、エネルギー散逸の機構が基本的に違うので値が似ているのは偶然である。そもそも複素粘度の絶対値にはエネルギーの貯蔵に関連する G' が含まれていることからこの違いは明らかである。もう一つの注意は、絶対値であるのに、絶対値の記号 $|\quad|$ を省略するという間違いが横行していることである。面倒でも $|\quad|$ の記号を書くべきである。

次に簡単でしかも予測値として精度が高いのは、微分形の構成方程式²⁰⁾の Leonov モデルの結果を使うことである。

$$\eta(\dot{\gamma}) = 2 \sum_i \frac{G_i \tau_i}{1 + X_i(\dot{\gamma})} \quad (23)$$

$$X_i(\dot{\gamma}) = \sqrt{1 + 4\dot{\gamma}^2 \tau_i^2} \quad (24)$$

Leonov モデルについてはすでに解説しており^{20)~22)}、適用性も検討している^{18), 19), 23)}ので参照願いたい。ここでは Laun の低密度ポリエチレンの実験結果^{24), 25)}と式(23), (24)の予測を比較した例¹⁹⁾を図3に示す。実線は緩和時間の個数を8にとった場合であり、8桁近くにわたるせん断速度の範囲で非常に良い予測値を与えている。非線形性（非ニュートン性）に関してノー・パラメーターであることを考慮すると驚異的ともいえる一致である。しかし、この一致は、Leonov モデルにおける多くの仮定²¹⁾を正当化するものではない。Leonov モデルは定常せん断流動下の第一法線応力差²⁰⁾ N_1 についても良い予測値を与える。

図3 粘度と第一法線応力差係数に対する Laun^{24), 25)}の低密度ポリエチレンの実験結果と Leonov モデルの予測値の比較¹⁹⁾

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sqrt{2} \sum_i G_i \frac{X_i(\dot{\gamma}) - 1}{\sqrt{1 + X_i(\dot{\gamma})}} \quad (25)$$

図3には、第一法線応力差係数 $\Psi_1(\dot{\gamma}) = N_1(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}^2$ の形で示してあるが、緩和時間の数が8の場合（実線）は非常に良い予測値を与える。高分子溶融体や濃厚溶液について検討したすべての場合について、Leonov モデルは定常流下ではこのように良い予測値を与えた^{19), 23)}。しかし、定常流停止後の応力緩和については、Leonov モデルはたいていの場合、せん断応力についても第一法線応力差についても長時間側で低めの値を予測する^{19), 23)}ので注意が必要である。

6.2 CAE 用微分形構成方程式

粘度、第一法線応力差など、定常せん断流動における基本的な粘弾性関数の予測という点では、微分形の構成方程式^{20), 21)}の多くが可能である。一方、微分形に限ると、応力緩和（定常せん断流動停止後の応力緩和とせん断大変形応力緩和）に関してあまり優れたモデルがないが^{21), 23)}、上述の Leonov モデルよりは Larson モデルの方が優れている^{18), 23)}。さらに、CAE 用構成方程式としてみたときは、パラメーター数、取り扱いの簡単さ、適用範囲などが重要である。Leonov モデルを含む6つの微分形モデルの評価と射出成形への応用例などを、文献²²⁾に示しているのでご覧いただきたい。射出成形 CAE に関しては、Leonov がベストモデルと結論しているが、この結論は今もかわらない。一方、一軸および二軸伸長流動に関しては、3つの代表的な微分形モデル Leonov, Giesekus, Larson のいずれも満足すべき予測を与えないので²⁶⁾、注意が必要である。

6.3 CAE 用積分形構成方程式：BKZ モデル

伸長流動挙動も含めて考えれば、現在最も精度良く高分子溶融体の粘弾性挙動を予測できるのは、積分形構成方程式²⁰⁾の BKZ モデルである。このモデルの場合、非線形パラメーターを2つ決めるために、7, 8で述べるせん断大変形応力緩和と一軸伸長流動の実験を行う必要がある。逆にいえば、実験結果とのフィッティングが難しい2つの実験についてフィッティングしてパラメーターを決めるので、他の粘弾性関数の予測が良くなるともいえる。しかし、二軸伸長流動挙動を正確に表すためには、ひずみの表現を改良し、パラメーターをもう一つ導入する必要がある。より精密な CAE のため将来必ず重要になると思われるので、この点についてもふれる。

BKZ モデルの最も基本的な形は

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \mu(t-t') h(I, II) C_t^{-1}(t') dt' \quad (26)$$

である。この式の意味するところは次のとおりである。現在の応力 $\sigma(t)$ は過去の時刻 t' におけるひずみ $C_t^{-1}(t')$ の現在までの履歴（ t' に関する時間積分）で決まる。このひずみの影響は過去であればあるほど小さくなるが、この影響を記憶する時間の尺度は緩和時間である。 $\mu(t-t')$ がこの記憶をつかさどり、記憶関数と呼ばれる。記憶関数は次式で表され、 $(t-t')/\tau_i$ の指数関数的な減少関数となる。

$$\mu(t-t') = \sum_i \frac{G_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_i}\right) \quad (27)$$

式(26)で非線形性を表す関数は $h(I, II)$ であり、ダンピング関数 (damping function) と呼ばれる。ダンピング関数は1より小さく、ひずみ $C_t^{-1}(t)$ の第一および第二不変量 I, II の減少関数である。ひずみ $C_t^{-1}(t)$ (正しくはフィンガーの相対ひずみテンソル)、その不変量、およびせん断や一軸・二軸伸長におけるそれらの具体的な形 (値) についてはすでに解説しているので参照願いたい²⁰⁾。

最も良く用いられるダンピング関数はPSMと呼ばれ次の形をもつ。

$$h(I, II) = \frac{\alpha}{(\alpha - 3) + \beta I + (1 - \beta) II} \quad (28)$$

ここで、 α, β はパラメーターであり、 α はせん断の実験から、 β は一軸伸長または二軸伸長の実験から求まる。 α は3より大きく、分子量分布が広がると増加する。 β は0と1の間であり、分子量分布が広い場合はかなり小さくなる。

BKZモデルおよびその適用性についてはすでに詳しく解説しているので参照願いたい^{14), 15), 27)}。せん断および二軸伸長の大変形応力緩和と一軸および二軸伸長流動の実験から、式(26)、(28)の適用性を詳細に検討した^{28), 29)}。その結果によれば式(26)のひずみの表式は不十分であり、

$$\text{ひずみ} = (1 + b)C_t^{-1}(t) + bC_t(t) \quad (29)$$

のように、コーシーのひずみ²⁰⁾ $C_t(t)$ の寄与を含む必要があることが明らかになった。ここでパラメーター b は、定常せん断流動における第二法線応力差²⁰⁾ N_2 と第一法線応力差²⁰⁾ N_1 の比である。

$$b = N_2/N_1 \quad (30)$$

b の値は-0.1から-0.3程度の値であり、この b を導入しないと二軸伸長流動の挙動はうまく説明できない^{28), 29)}。

ブロー成形CAEの2, 3のソフトにBKZモデルが採用された経緯もあり、BKZモデルの検討が活発に行われてきた。最も重要な結論は、二軸伸長挙動の説明のために、式(29)の形のひずみをもつ構成方程式(あるいは等価な式)が必要なことである。もしCAEの結果から、構成方程式の改良の必要を少しでも感じたならば、式(29)、(30)の改良を試みることをお勧めする。

7. 大変形応力緩和と高分子鎖の変形

ステップ状の大変形を与えたとき、からみ合っている高分子鎖の一本に着目すれば、その変形状態は図4のようであると考えられている。実際の分子はもっと曲がりくねっているが粗視化してわかりやすくしてある。せん断の場合も二軸伸長の場合も高分子鎖の緩和は二段に起こる^{30), 31)}。

- (1) 収縮緩和 (緩和時間 τ_{eq}) : 他の分子とのからみ合いのために自由には緩和できず、自分自身に沿って縮む。その時間 τ_{eq} は分子量の2乗に比例する。
- (2) 配向緩和 (緩和時間 τ_1) : 高分子鎖の両末端は自由な方向に進めるので、両末端から緩和して全体が緩和する。この時間 τ_1 はすでに述べた小変形の場合と同じであり、分子量の3.5乗に比例する。

分子量分布が広い場合は、(1)の緩和は明瞭でなくなる。

図4 一定変形下における高分子鎖の変形と緩和

図5 長鎖分岐をもつ高分子の収縮緩和 (分岐点が2個の場合)

いずれにしても、時間 $t > \tau_{eq}$ では緩和弾性率の時間依存性とひずみ依存性が分離され

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (t > \tau_{eq}) \quad (31)$$

となる。式(31)はせん断の場合を示すが、二軸伸長の場合も同様である³¹⁾。 $G(t)$ は小変形の場合の緩和弾性率で、 $h(\gamma)$ はダンピング関数である。ダンピング関数は伸長した高分子鎖が(1)の緩和でどれだけ収縮したかに関連する^{30), 31)}。 $h(\gamma)$ に及ぼす分子量、分子量分布および分岐の影響は、尾崎の論文にまとめられている³²⁾。長鎖分岐をもつ高分子で、分岐点が2個以上ある場合は、図5に示すように分岐点間の鎖は他の分子とのからみ合いのために緩和しにくくなる。結果として $h(\gamma)$ はあまり小さくならない (ダンピングしない)。また、分子量分布が広いほど $h(\gamma)$ のひずみ依存性が小さくなる (ダンピングしない) 傾向がある。

8. 伸長流動挙動と成形性の関係

8.1 一軸伸長粘度に及ぼす分岐と分子量分布の影響

せん断流動の場合も伸長流動の場合も、次の予測 (単純化) は高分子鎖の配向や伸長を考える上で重要である³⁰⁾。

- ひずみ速度 $> \tau_1^{-1}$ で高分子鎖は配向
- ひずみ速度 $> \tau_{eq}^{-1}$ で高分子鎖は伸長

図6に、Munstedtら³³⁾によって得られた高密度ポリエチレン (HDPE) と2種の低密度ポリエチレン (LDPE) 溶

図6 ポリエチレン溶融体の一軸伸長粘度³³⁾：ひずみ硬化に及ぼす分岐と分子量分布の影響

融体の一軸伸長粘度（応力成長関数）の測定結果を模式的に示す。ゼロせん断粘度が似た試料であるが、見やすいようにデータを縦方向にシフトしてある。実験条件はほぼ同じであるが、ひずみ硬化（伸長粘度の立ち上がり）に大きな差が見られる。この差は、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} > \tau_{eq}^{-1}$ の条件を満たして伸長されている分子鎖の伸長の度合いを表している。分岐度と枝の長さが大きく分子量分布も広い LDPE 6 が最も顕著なひずみ硬化を示す。分岐点間に他の分子とのからみ合い点がある場合は、分岐度が大きいほど収縮緩和が起こりにくく、ひずみ硬化が著しくなる。一方分岐のない HDPE 3 ではひずみ硬化はほとんど見られず、中程度の分岐度や枝の長さの LDPE 9 は中程度のひずみ硬化を示す。分子量分布は LDPE 9 より HDPE 3 の方が広いことより、分子量分布より分岐の影響の方が大きいことがわかる。

8.2 成形加工性との関係

一軸伸長粘度におけるひずみ硬化が著しいほどブロー成形性が良い（ドロダウンしにくい、偏肉が少ない）ことが、篠原³⁴⁾によって示されて以来、高分子溶融体の一軸伸長粘度挙動の研究が盛んである。伸長粘度が高くまた立ち上がりの大きい溶融体は、同じ程度の伸長応力で比較すればひずみが小さい。ひずみが小さいことはブローの際の厚み変化が小さく、偏肉しにくいことを意味する。一軸伸長粘度の立ち上がりを大きくするためには、高分子量成分を加える、長い枝を導入するなどの方法がある。後者では、分岐点を複数にして、枝にも分岐点間にも他の分子が十分からみ合うようにするのがコツである。要するに、収縮緩和が起こりにくくするのである。なお、ブローをはじめとして一軸伸長より二軸伸長のほうが変形様式として支配的なことも多い。もし成形性と一軸伸長粘度挙動の間に相関がなく、二軸伸長が支配的と考えられるなら、二軸伸長粘度挙動を調べてみることをお勧めする。二軸伸長粘度の測定法や実験結果に関する解説は文献 35) を参照いただきたい。

高分子鎖の伸縮を押さえ弾性を下げたほうが良い場合は、一軸伸長粘度の立ち上がりを逆に押さえたほうがよい。例えば、射出成形では、粘度と弾性を下げ（一軸伸長粘度を

下げ）たほうが金型のすみずみまで溶融体が行き渡りやすく、残留応力も小さく成形品の寸法安定性も良い。また、溶融紡糸の場合は、一軸伸長粘度の立ち上がりの大きいものは弾性が強すぎて糸が破断しやすい。形を保ち曳糸性も高いためには、適度の弾性、適度の伸長粘度があるようである。

9. おわりに

本講座で解説した重要事項を、復習をかねて列挙する。

- (1) 最も基本的な測定結果である貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の角周波数依存性から分子鎖の挙動に関する多くの情報が得られる。
- (2) 緩和時間分布の実験的な決定法があり、これと適当な構成方程式を用いて粘度曲線を精度良く予測できる。たとえば Leonov モデルの場合はノーパラメーターで予測できる。
- (3) 射出成形などせん断流動が主体の場合は、微分形構成方程式を適用でき、Leonov モデルが有力である。ただし、応力緩和に関しては、微分形構成方程式の中では優秀なモデルがない。
- (4) ブロー成形など伸長流動が支配的な場合は、積分形の BKZ モデルが有力である。ただし、二軸伸長粘度挙動を含めて精度良く記述しようとすれば、ダンピング関数に関するパラメーターを2つ、コーシーひずみの寄与に関するパラメーターを1つ決定する必要がある。
- (5) 大変形下において高分子鎖は収縮緩和、配向緩和の順番で緩和する。
- (6) 外部から与えるひずみ速度と緩和速度（緩和時間の逆数）の大小関係で高分子の配向・伸長挙動と流動挙動がきまる。
- (7) 分岐点間の鎖部分の緩和のしにくさが、ダンピング関数の下がりにくさや伸長流動におけるひずみ硬化の原因となる。
- (8) 一軸伸長粘度の立ち上がり（ひずみ硬化）はブロー成形性を高めるが、射出成形性や溶融紡糸における曳糸性を下げる。
- (9) 二軸伸長が支配的な成形に関しては、成形性との相関は二軸伸長粘度挙動も調べる必要がある。

以上の知見が、「高分子」成形加工の CAE のいっそうの理解や発展につながることを期待する。

参考文献

- 1) 尾崎邦宏：講座・レオロジー（日本レオロジー学会編），60（1992），高分子刊行会
- 2) Bird R. B., Armstrong R. C. and Hassager O.: *Dynamics of Polymer Liquids*, 2nd Ed., vol.1, 高分子の流動ダイナミクス, 第1巻(奥博正訳, 小山清人監修), 183（1999），プラメディア
- 3) Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., 374（1980），John Wiley
- 4) Eckstein, A., Suhm, J., Friedrich, C., Maier, R.-D., Sassmannshausen, J., Bochmann, M. and Mulhaupt, R.: *Macromolecules*, **31**, 1335（1998）
- 5) 高橋雅興：高分子，**38**, 150（1989）

- 6) 高橋雅興：高分子，**47**，820 (1998)
- 7) Onogi, S., Masuda, T. and Kitagawa, K. : *Macromolecules*, **3**, 109 (1970)
- 8) Graessley, W. W. : *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974)
- 9) Ferry, J. D. : *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., 244, 368 (1980), John Wiley
- 10) 高橋雅興：高分子，**42**，972 (1993)
- 11) Pearson, D. S. and Helfand, E. : *Macromolecules*, **17**, 888 (1984)
- 12) Roovers, J. : *Polymer*, **26**, 1091 (1985)
- 13) Toporowski, P. M. and Roovers, J. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3009 (1986)
- 14) 高橋雅興：成形加工，**6**，396 (1994)
- 15) 高橋雅興：成形加工，**7**，349 (1995)
- 16) 高橋雅興：化学工学，**63**，674 (1999)
- 17) 高橋雅興：材料，**49**，579 (2000)
- 18) 高橋雅興，多久香，升田利史郎：日本レオロジー学会誌，**18**，18 (1990)
- 19) 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)
- 20) 高橋雅興：講座・レオロジー (日本レオロジー学会編)，227 (1992)，高分子刊行会
- 21) 高橋雅興：日本レオロジー学会誌，**16**，53 (1988)
- 22) 高橋雅興：成形加工，**3**，246 (1991)
- 23) 高橋雅興：日本レオロジー学会誌，**21**，218 (1993)
- 24) Laun, H. M. : *J. Rheology*, **30**, 459 (1986)
- 25) Laun, H. M. : *Rheologica Acta*, **17**, 1 (1978)
- 26) Isaki, T., Takahashi, M., Takigawa, T. and Masuda, T. : *Rheologica Acta*, **30**, 530 (1991)
- 27) 高橋雅興，岡本健三：成形加工，**11**，278 (1999)
- 28) Takahashi, M., Urakawa, O., Ebrahimi, N. G., Isaki, T. and Masuda, T. : *J. Soc. Rheology, Japan*, **24**, 37 (1996)
- 29) Isaki, T. and Takahashi, M. : *J. Soc. Rheology, Japan*, **31**, 185, (2003)
- 30) Takahashi M., Isaki T., Takigawa T. and Masuda T. : *J. Rheology*, **37**, 827 (1993)
- 31) Urakawa, O., Takahashi, M., Masuda, T. and Ebrahimi, N. G. : *Macromolecules*, **28**, 7196 (1995)
- 32) Osaki, K. : *Rheologica Acta*, **32**, 429 (1993)
- 33) Munstedt, H. and Laun, H. M. : *Rheologica Acta*, **20**, 211 (1981)
- 34) 篠原正之：日本レオロジー学会誌，**19**，118 (1991)
- 35) 伊崎健晴，高橋雅興：成形加工，**4**，745 (1992)

■ 文献抄録 ①

Journal of Rheology

• Vol. 48 (2004), Issue 4

He, C., Wood-Adams, P. and Dealy, J. M. : Broad frequency range characterization of molten polymers (p. 711)

Velankar, S., Van Puyvelde, P., Mewis, J. and Moldenaers, P. : Steady-shear rheological properties of model compatibilized blends (p. 725)

Bogaerds, A. C. B., Hulslen, M. A., Peters, G. W. M. and Baaijens, F. P. T. : Stability analysis of injection molding flows (p. 765)

Li, X. and Denn, M. M. : Monte Carlo simulation of steady extensional flows (p. 805)

Zheng, R. and Kennedy, P. K. : A model for post-flow induced crystallization : General equations and predictions (p. 823)

Lerdwijitjarud, W., Sirivat, A. and Larson, R. G. : Influence of dispersed-phase elasticity on steady-state deformation and breakup of droplets in simple shearing flow of immiscible polymer blends (p. 843)

Cormier, R. J., Schmidt, C. and Callaghan, P. T. : Director reorientation of a side-chain liquid crystalline polymer under extensional flow (p. 881)

Gotsis, A. D., Zeevenhoven, B. L. F. and Tsenoglou, C. : Effect of long branches on the rheology of polypropylene (p. 895)