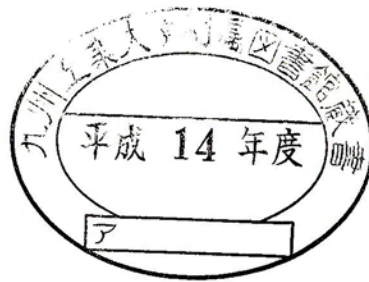


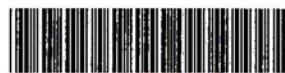
377.5
K-11
1-165

二次元および三次元ダイスウェル解析と
粘弾性構成方程式の妥当性評価に関する研究



富山秀樹

九州工業大学附属図書館



0010459188

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	3
1.2 本研究の目的と方針	5
1.3 本論文の構成	6
第2章 既往の研究	7
2.1 はじめに	9
2.2 粘弾性構成方程式の物質定数の自動最適化に関する研究	9
2.3 2次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究	9
2.3.1 微分型モデルを用いた解析	10
2.3.2 積分型モデルを用いた解析	11
2.4 3次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究	12
2.5 2章のまとめ	13
2.6 参考文献	13
第3章 粘弾性構成方程式とレオロジー特性	17
3.1 はじめに	19
3.2 各種レオロジー特性の定義	20
3.2.1 剪断粘度	20
3.2.2 一軸伸長粘度	20
3.2.3 二軸伸長粘度	21
3.2.4 平面伸長粘度	21
3.3 Maxwellモデル	22
3.3.1 1次元Maxwellモデル	22
3.3.2 三次元Maxwellモデル	23
3.4 Giesekusモデル	26
3.5 Phan-Tien Tanner (PTT) モデル	28
3.6 Larsonモデル	33
3.7 White-Metznerモデル	35
3.8 Leonovモデル	37
3.9 K-BKZモデル	39
3.10 ダンピング関数	40
3.11 不可逆ダンピング関数 (irreversible ダンピング関数)	47

第4章	レオロジーデータから物質定数の自動最適決定手法の開発と 構成方程式の妥当性評価	49
4. 1	はじめに	51
4. 2	構成方程式	52
4. 3	自動最適化手法	53
4. 4	結果及び考察	55
4. 4. 1	緩和スペクトルの決定	55
4. 4. 2	剪断流動特性からの非線形パラメータの決定	55
4. 4. 3	剪断及び伸長流動特性からの非線形パラメータの決定	60
4. 4. 3. 1	一軸伸長粘度にextension-thinning特性を示す高分子溶 融体からの非線形パラメータ決定	64
4. 4. 3. 2	一軸伸長粘度にextension-thickening特性を示す高分子 溶融体からの非線形パラメータ決定	69
4. 5	まとめ	75
4. 6	参考文献	76
第5章	二次元および三次元ダイスウェル解析のための 数値解析手法の開発	77
5. 1	はじめに	79
5. 2	計算アルゴリズム	79
5. 3	速度場、圧力場の計算手法	80
5. 3. 1	支配方程式	80
5. 3. 2	2次元軸対称流れにおける離散化	81
5. 3. 3	3次元直直座標系における離散化	84
5. 3. 4	バンドマトリクスの作成と掃き出し	87
5. 4	速度勾配の計算	88
5. 5	応力場の計算手法	88
5. 5. 1	微分型構成方程式の応力の計算	88
5. 5. 2	積分型構成方程式の応力の計算	90
5. 5. 3	粘弾性流動解析特有の問題を解消するための解析手法	92
5. 5. 3. 1	流線要素法を用いた流線積分法の適用	92
5. 5. 3. 2	粒子追跡手法による流線積分法の適用	92
5. 5. 3. 3	ダイリップにおける特異点問題の解消	93

5. 6	自由表面の決定と内部節点のリメッシュ手法	94
5. 6. 1	2次元解析における手法	94
5. 6. 2	3次元解析における手法	94
5. 7	まとめ	95
5. 8	参考文献	95
第6章	二次元軸対称ダイスウェルシミュレーションと 粘弾性構成方程式の評価	97
6. 1	はじめに	99
6. 2	構成方程式	99
6. 3	対象流体	100
6. 3. 1	低密度ポリエチレン (LDPE IUPAC-A) 溶融体	100
6. 3. 2	低密度ポリエチレン (LDPE Melt-I) 溶融体	104
6. 4	対象流動場と境界条件	107
6. 5	結果と考察	108
6. 5. 1	LDPE IUPAC-A溶融体	108
6. 5. 1. 1	ストレートダイ	108
6. 5. 1. 2	縮小ダイ	114
6. 5. 2	LDPE Melt-I 溶融体	118
6. 6	まとめ	124
6. 7	今後の展望	124
6. 8	参考文献	124
第7章	三次元押出スウェルの粘弾性流動解析手法の開発	127
7. 1	はじめに	129
7. 2	構成方程式と対象流体	130
7. 3	対象流動場と境界条件	131
7. 4	結果と考察	132
7. 4. 1	平行平板ダイスウェル	132
7. 4. 1. 1	解析結果のメッシュ依存性の検討	132
7. 4. 1. 2	解析結果の定性的評価	133
7. 4. 2	正方形ダイスウェル	134
7. 4. 2. 1	スウェル量の定性的評価	134
7. 4. 2. 2	応力分布図によるメカニズムの検討	137
7. 5	まとめ	139

7. 6 参考文献	139
第8章 総括と今後の展望	141
8. 1 本研究の総括	143
8. 2 今後の展望	144
8. 3 参考文献	145
謝 辞	147

記号表

記号	説明	参照
τ	異方性応力	(3-1) 式
η	流体の粘度	(3-1) 式
\mathbf{D}	変形速度テンソル	(3-1) 式
$\nabla \mathbf{v}$	速度勾配テンソル	(3-2) 式
\mathbf{v}	速度ベクトル	(3-2) 式
\mathbf{x}	各座標成分	(3-2) 式
$\Pi_{\mathbf{D}}$	\mathbf{D} の第二不変量	(3-3) 式
η_0	ゼロ剪断粘度	(3-3) 式
$\dot{\gamma}$	剪断速度	(3-5) 式
η_s	剪断粘度	(3-6) 式
$N1$	第一法線応力差	(3-7) 式
$N2$	第二法線応力差	(3-8) 式
$\dot{\epsilon}$	伸長速度	(3-9) 式
η_{EU}	一軸伸長粘度	(3-10) 式
η_{EB}	二軸伸長粘度	(3-12) 式
η_{EP}	平面伸長粘度	(3-14) 式
γ	歪	(3-15) 式
t	時間	(3-15) 式
σ	応力	(3-15) 式
$\overset{\circ}{\tau}$	共回転時間微分	(3-18) 式
$\underset{\Delta}{\tau}$	Lower-Convected時間微分	(3-19) 式
$\underset{\nabla}{\tau}$	Upper-Convected時間微分	(3-20) 式
ω	渦度テンソル	(3-18) 式
$\mathbf{C}_i^{-1}(t')$	Finger歪みテンソル	(3-24) 式
$\mathbf{C}_i(t')$	Cauchy歪みテンソル	(3-26) 式
k	緩和モード	(3-27) 式
τ_k	第kモードの異方性応力	(3-27) 式
$tr \tau$	τ の第一不変量	(3-28) 式
\mathbf{I}_c	\mathbf{C} の第一不変量	(3-35) 式
W^s	弾性ポテンシャル	(3-34) 式
δ	単位テンソル	(3-34) 式
$h(\mathbf{I}_{\mathbf{C}_i^{-1}(t')}, \mathbf{I}_{\mathbf{C}_i(t')})$	ダンピング関数	(3-37) 式
$m(t-t')$	記憶関数	(3-39) 式
Fi	レオロジー特性の値	(4-7) 式
M	実験値の数	(4-7) 式

X	物質定数を決定するパラメータ	(4-7) 式
G'	貯蔵弾性率	Fig.4-2
G''	損失弾性率	Fig.4-2
P	等方性圧力	(5-2) 式
η_r	参照粘度	(5-3) 式
Π_τ	τ の第二不変量	(5-4) 式
Φ	有限要素内二次補間関数	(5-32) 式
π	有限要素内一次補間関数	(5-32) 式
Ψ	有限要素内一次または二次補間関数	(5-46) 式
L	未知の速度勾配	(5-46) 式
Q	流量	(5-48) 式
π	円周率	(5-48) 式
F	相対変形勾配テンソル	(5-50) 式
t_0	最上流部（入口境界）の時間	(5-59) 式

構成方程式の物質定数

λ	緩和時間
G	緩和弾性率
λ_k	第kモードの緩和時間
G_k	第kモードの緩和弾性率
α	非線形パラメータ (Gieskus, White-Metzner, K-BKZモデル)
β	非線形パラメータ (Leonov, K-BKZモデル)
θ	非線形パラメータ (K-BKZモデル)
ε	非線形パラメータ (PTTモデル)
ξ	非線形パラメータ (PTTモデル)
ζ	非線形パラメータ (Larsonモデル)
K_2	非線形パラメータ (White-Metznerモデル)
s	非線形パラメータ (Leonovモデル)
n1	非線形パラメータ (Fiegl-Ottinger; K-BKZモデル)
n2	非線形パラメータ (Fiegl-Ottinger; K-BKZモデル)
n	非線形パラメータ (拡張PSM; K-BKZモデル)
λ_c	モデルパラメータ (Carreau, Crossモデル)
n	モデルパラメータ (Carreau, Crossモデル)

第 1 章

序 論

1. 1 本研究の背景

プラスチックつまり高分子材料は軽量、加工容易性、錆びないなどの特徴を持ち、テレビや冷蔵庫、洗濯機などの家庭電気製品、家具や建築材料など金属や木材に替わる材料として多く用いられてきた。また、ポリ袋やラップ類、発泡スチロールなど高分子特有の製品開発、そしてスポーツシューズやテニスラケットなど高分子材料を組み込むことで製品の機能強化など、高分子材料の用途は広範囲に及んでいる。その一方でダイオキシン問題やリサイクル問題が指摘されているが、生分解性プラスチックの開発やリサイクル運動の活発な取り組み、そしてさらなる高性能・高機能材料の開発などにより高分子材料の需要は衰えを示さない。これらプラスチック製品を成形加工する技術は射出成形、押出成形、ブロー成形、発泡成形や圧縮成形などがあり、これら成形加工におけるほとんどは熔融樹脂を取り扱う。高分子溶融体は粘弾性流体に属し粘性と弾性を併せ持つ特殊な流体であるため、ニュートン流体をはじめとする粘性流体とは挙動が異なる。その代表的な例として、縮小部における渦の発生とダイスウェル現象がある(Fig.1-1)。渦の発生とは流体が広い流路から急激に狭い流路へ流れ込むとき縮小部において渦が発生する現象であり、高分子の熱劣化を招き成形品物性に大きく影響する。ダイスウェル現象とは、流体をダイから大気中に押出したとき押出物の厚みがダイの厚みより膨らむ現象であり、押出成形やブロー成形においてその寸法精度に大きく関わってくるため、ダイの設計において困難な問題となっている。

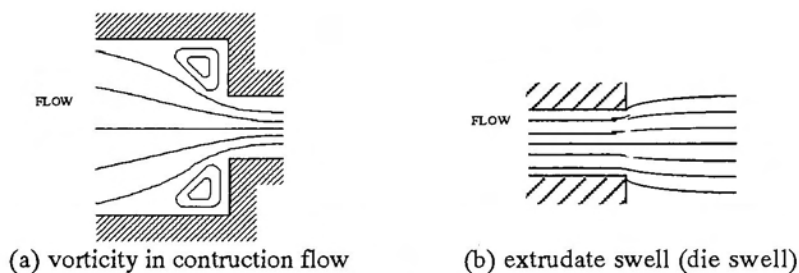


Fig.1-1 Viscoelastic flow behavior

実際の工程において、これらの問題を解決しているのは蓄積されたノウハウによるところが大きく、これは制御機構などを用いた技術と異なり熟練された経験が必要となるため誰でも容易に解決できるものではなく、成形機内の変形様式を予測し成形品形状の安定化を図ることは困難を伴う。これら経験的な予測手法とは対照的に、近年コンピュータ上で高分子挙動の予測を行い成形加工、あるいはその条件設定を行うCAE（コンピュータ支援工学）が開発されるようになってきた。この技術の特徴は、可視化が困難な領域の現象解明が数値的に解明できることや材料のレオロジー特性や流動条件の因子を変化させた解析が容易に行えるため、成形条件の設定や成形機の設計に対する指針が比較的容易に示せることが挙げられる。このCAE技術はコンピュータそのものの発展に伴い急速な進歩を遂げており、前述の射出成形を初めとして様々な成形加工のフィールドに適用されるまでになってきた。このプラスチック成形加工C

AEでは高分子つまり粘弾性の構成方程式を解く必要があるが、広い変形様式にわたってその挙動を正確に表現できる構成方程式が未だ確立されていない。そのため、解析によって予測されたデータの精度は流れ場によっては十分とはいえないのが現状である。現在までに提案されている粘弾性の構成方程式はいくつかあるが、それぞれ予測精度が高いあるいは低いと言われる変形様式があるため、現段階では対象とする流れ場に合わせ構成方程式を使い分けて用いている。その構成方程式内には物質定数と呼ばれる材料によって変化するパラメータがあり、対象材料の剪断や伸長特性などのレオロジーデータを用いて決定しなければならない。このレオロジー予測精度は流動解析結果の精度に結びつくため、物質定数の決定においてその精度は十分高いものでなければならない。しかしながら、レオロジー特性を高精度で予測できた構成方程式を流動解析に適用すると、その解析結果が定性的あるいは定量的に十分でないケースが生じる。それは粘弾性の構成方程式が確立されていないことに起因するのであるが、これまでの報告例を見ると、これらレオロジー予測精度と流動解析精度がつかない場合は「この変形様式をとる流動場に対しては、この構成方程式は不適切である」と結論づけられ、敬遠されるようになっている。つまり、予測精度が高い、低いといった評価はされるものの、なぜ合うのかまたはなぜ合わないのかといった構成方程式そのものの特性を明確にした研究例はほとんどない。今後の構成方程式の改良・開発に向けて重要になることは、用いた構成方程式に対するレオロジー特性と流動解析結果からその予測精度の因果関係を追求し、構成方程式の長所や短所を明確にし、ひいては構成方程式を開発した高分子モデルの妥当性や式を導き出した過程の妥当性を評価することである (Fig.1-2)。

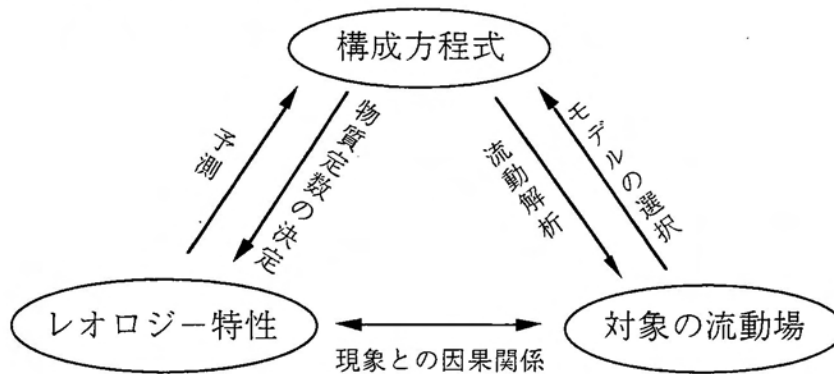


Fig.1-2 Numerical simulations need to use a realistic viscoelastic model (constitutive equation) which can predict the flow behavior of polymer fluid

ダイスウェル流動は前述の通り粘弾性の特性が顕著に現れる流れ場であり、材料の緩和時間分布や粘度曲線などのレオロジー特性と温度・圧力や流量などの流動条件によって変化する。またダイスウェルはとても単純な変形様式のもとでも生じる現象であるので実験的、数値解析的検討がしやすく、また、余計な外的要因を除いた検討が行えることから構成方程式や解析手法の知見を得やすい。そのため、この挙動を正確に予測することが高分子成形加工CAEの確立へつながることから、CAE開発当初からダイスウェル解析が試みられている。

1. 2 本研究の目的と方針

本研究では粘弾性の挙動を比較的精度よく予測できるいくつかのモデル（構成方程式）を用いたダイスウェル解析を行い、その結果からモデルの妥当性と解析手法の妥当性の検討を目的とする。そのために、現在までに提案されている構成方程式についてそれを採用した高分子モデルを初めとした導出過程を整理し、各モデルのレオロジー予測特性を明確にした。これはダイスウェル解析結果による構成方程式の妥当性を評価するとき、その基本的特性の検討も行う必要があるためである。なぜなら、ダイスウェルは高分子の分子量分布や分子内の側鎖の有無、分子同士の絡み合いなどミクロなレベルでの運動・挙動が様々変化するので、マクロな流体の挙動を数値的に扱う場合は用いる構成方程式を開発した高分子モデルが十分高分子の本質を捉えておかなければならないからである。そして流動解析を行う場合、一般的に用いる剪断や伸長粘度曲線のレオロジーデータから構成方程式内の物質定数を最小二乗法により決定するプログラムを開発し、各モデルの予測精度と予測能力の限界を検討した。この構成方程式を円管からの2次元ダイスウェルに適用し、剪断流動支配のストレートダイと伸長流動が作用する縮小部を含むダイからの解析を行った。実際の成形加工プロセスにおける流れは剪断と伸長流の組み合わせで表現することができるため、剪断と伸長流れ場の予測が高精度で行えれば複雑な流れ場も高精度解析が可能と言うことになる。しかしながら、粘度曲線のみから物質定数を決定した構成方程式が、単純な流動場でも正確に予測できないケースが生じていることはこれまでの研究報告例から明らかにされている。そこでこの流れ場に生じる変形様式を検討し、非定常的あるいは物質定数を決定した特性以外のレオロジー特性の存在を見だし、それらの予測曲線も含めた全ての解析結果から構成方程式の特性を検討した。

一方で、3次元ダイスウェル解析についての報告例は現時点ではあまり無く、高剪断速度に至る報告例はほとんど無い。実際の成形加工工程で2次元近似できる流れ場は少なく、そのほとんどは複雑な変形様式をたどる3次元流動場であるため、実用化へ向けた展開を考慮した場合は3次元解析手法の確立を目指す必要がある。3次元ダイスウェル解析が遅れている理由として、計算容量など解析に必要な計算機能力が不十分であることや、構成方程式が複雑であるためプログラミングが困難であることがあった。しかし最近のコンピュータの急速な発展や解析手法の進歩によりこれらの問題は解消されつつあるが、流れが3次元的になることで2次元解析で有効であった解析手法が3次元解析には単純に適用できない問題が生じたり、数値安定性といった2次元解析でも問題となっていたことが更に大きな問題となり困難性を持たせている。本研究ではこれらの問題を解消する3次元ダイスウェル解析プログラムを開発し、これまで不可能だった高剪断速度領域に至る収束解を得ることを目指した。現時点で入手可能な実験データが少ないことからその評価は定性的なものであるが、作用するレオロジー特性と解析結果の検討から2次元解析と同様に構成方程式の特性評価を行った。

1. 3 本論文の構成

本論文は8章より構成する。それぞれの内容は以下に示すとおりである。

1章では本研究の背景を述べ、研究目的を説明すると同時に方針を明らかにした。

2章では本論文に関連する既往の研究を説明し、本研究の意義を明らかにする。これまでの構成方程式と粘弾性流動解析に関する研究は膨大な数にのぼるので、1) 構成方程式の改良に関する研究はあまり触れず、開発を行ったオリジナルの研究に関するもの、2) 物質定数の自動決定に関する研究、3) 2次元ダイ内とダイスウェル解析における解析手法の開発あるいは構成方程式の検討に関する研究、4) 3次元ダイ内外の粘弾性流動解析に関する研究、についてまとめた。

3章では粘弾性の構成方程式の成り立ちとレオロジー特性について述べる。全ての粘弾性構成方程式の基本となるモデルを示し、比較的精度よく粘弾性の挙動を表現できるといわれているいくつかのモデルについて、その特性を説明する。

4章では剪断・伸長粘度データから物質定数を自動決定するプログラムを開発し、決定した定数を用いた予測曲線をモデル毎に比較することで、各モデルの特性と予測限界を検討する。用いた材料については全て緩和時間分布を考慮して行う。

5章では2次元および3次元ダイスウェル解析プログラムの解析手法を説明した。

6章では4章で精度よく予測した構成方程式を用いた2次元ダイスウェル解析を行い、レオロジー予測精度とダイスウェル解析結果から構成方程式の長所と短所を明確にする。また、今までに提案され用いられていた構成方程式の改良モデルを用いた解析を行い、そのモデルの実用性も検討する。

7章では3次元ダイスウェル解析を行い、定性的な検討を行う。対象流れ場は単純であるが3次元的であるため、その解析結果から流れ場に作用するレオロジー特性を検討し構成方程式の特性をふまえ流動機構の解明を行う。

8章では本論文全体を総括し、得られた成果から構成方程式の特性をまとめたうえで粘弾性流動解析への適用性に言及する。また、本研究で開発した流動解析プログラムの実用性をまとめる。さらに構成方程式の改良・開発の指針を示し、ダイスウェル解析の今後の方向性について述べることにする。

第2章

既往の研究

2. 1 はじめに

本研究は粘弾性流体のダイスウェル解析と構成方程式の検討に関するものであるが、これらに関する研究はこれまでにいくつかの報告例がある。また、構成方程式そのものの開発に関する研究は粘弾性理論の取り組み当初から現在まで続けられているものであり、これは粘弾性流体力学の礎を築いているものである。ダイスウェル問題におけるこれまでの実験的・数値的研究成果は、本研究のプログラム開発や解析結果の評価における大きな基盤となっている。本章では、これら既往の研究について解説し、本研究の意義を更に明確にする。

2. 2 粘弾性構成方程式の物質定数の自動最適化に関する研究

物質定数をレオロジーデータから決定する際、従来の手動決定による手法は煩雑性を伴うためそれに替わる自動決定手法の開発に関する要望は高かった。Orbeyら¹⁾は、緩和時間と緩和弾性率の緩和スペクトルを微小変形である線形粘弾性レオロジーデータから線形回帰によって決定した。この手法は線形の最小二乗法に基づいており、緩和モード数を固定して緩和時間を各緩和モードで既知の定数として与えた上で緩和弾性率の決定を行った。緩和スペクトルを決定する別の手段としてBau mg aertelとWinter²⁾による非線形回帰手法がある。この手法は、線形回帰と異なり緩和時間と緩和弾性率を同時に決定する手法であり、その精度は線形回帰のそれより高いものであった。Papanastasiouら³⁾は線形と非線形解析による物質定数の決定における問題を明確にした。Kajiwaraら^{4),5)}は、これら緩和スペクトルの決定手法をもとにK-BKZモデル⁶⁾の大変形に依存する非線形パラメータの決定へと拡張した。この手法は多重解が出ず唯一の解を得ることが確認されており、適切な初期値を与えた物質定数の決定結果は実験結果とよく一致したことを報告した。このように物質定数の自動決定は、煩雑性を無くし高精度で決定できる手段として用いられるようになってきた。しかしながら、この手法の問題点は初期値依存が強く、初期値の設定が適切でないと不適切な解が得られるため、初期値を試行錯誤的に設定し要求を満たす妥当な解が得られるまで続ける必要がある。また、緩和モード数は材料のレオロジー特性を精度よく表現できるのであれば少ない方がよく、モード数を最小に設定する手法の開発を行う必要がある。

2. 3 2次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究

粘弾性構成方程式を用いたダイスウェル現象（あるいはそれにつながるダイ内外流動）の解析は1980年代から報告されるようになった。構成方程式は微分型と積分型の大きく2つに分けることができ、それぞれのタイプで計算手法は異なる。微分型はその他の支配方程式が微分型で表されることから取り扱いが比較的容易であり、これらを連立して解くことができることから単一緩和モードの解析で定性的な検討が行われてきた。しかしながら多重緩和モードの解析を行うには、未知変数が極端に増加するため連立した混合法では計算容量が不足してしま

う。そのため、速度・圧力と応力を別々に求め繰り返し計算を行うことで真の値を求める分割法が提案されてから、多重緩和モードの解析が可能となった。積分型構成方程式は他の支配方程式と連立して解くことができず、流線上で過去に受けた歪みの履歴をたどり時間の積分を行いながら応力を求めなければならないため、微分型とは異なり複雑な計算手法を必要とする。しかし後述の流線積分法⁷⁾が提案されてからは多重緩和モードの解析が盛んに行われるようになり、定量的な検討としては微分型より若干先行しているといえる。以下に研究の流れを明確にするために、微分型と積分型モデルの研究にそれぞれ分けて説明する。

2. 3. 1 微分型モデルを用いた解析

1980年代当初の解析にはUpper-convected Maxwellモデルの単純な粘弾性モデルが用いられていた⁸⁾。しかしながら、ニュートン流体などで安定的に収束解が得られた解析手法を粘弾性流動解析に適用しても安定解が得られないことが報告されると、計算手法の開発に関する研究が盛んに行われるようになった。まず、微分型構成方程式における移流項の取り扱いについて、差分法による定式化を行い有限要素方程式を離散化する方法が提案された⁹⁾。Joseph¹⁰⁾らはMaxwellモデルが解析における剪断速度（Weissenberg数）の上昇に伴い楕円型関数から双曲型関数に変化すると報告した。微分型の粘弾性構成方程式は全てMaxwellモデルに帰依するモデルであるので、高We数を目指した解析が不安定になる原因はここにあるとして、数値解析上の数値的問題の解決に向けての報告がなされてきた。EEME¹¹⁾やEVSS¹²⁾などは安定性を求めた解析手法であり、これらの手法によりその信頼性は高まった。田上ら¹³⁾は、TME手法と呼ばれる分割法で用いられる参照応力に相当する項を付加し定式化することで解析を安定化する手法を提案した。このTME手法を用いた結果、Giesekusモデル¹⁴⁾のダイスウェル解析で高We数に至る解析が可能になったことを報告した。流動幾何形状については、Brownら¹⁵⁾が不安定解析の最大の問題となるダイリップ形状に丸みを持たせ解析を行ったが安定性向上にはつながらなかった。Keunings¹⁶⁾はメッシュ分割による解析手法を試みたが、これも剪断速度（Weissenberg数）を向上させた解析は行えなかった。Crochetら¹⁷⁾は応力の計算にサブエレメントを導入し、解析精度の向上を目指した。桑野ら¹⁸⁾はこのサブエレメントを用いたGiesekusモデルのダイスウェル解析で、We数1000[s⁻¹]以上の収束解を得ることができている。しかしながら、これらの解析のほとんどは混合法による単一緩和モードの計算であるため、定性的な評価で終えているものがほとんどである。

実際の高分子流体の挙動を捉えるための解析を行うためには、緩和時間分布を考慮した多重緩和モードを用いることが大前提となる。それは、モノマーの分子量が数万のオーダーの集合体であっても分子量分布を持っており、また、仮に同じ分子の集合体であったとしても個々の絡み合い状態などから緩和時間は分布を持つためである。微分型構成方程式を用いた多重緩和モード解析は分割型解法が適していると言える。しかしながら、微分型モデルを用いた多重緩和モードの解析はあまり行われていない。Luoら¹⁹⁾は、流線に沿った要素作成を行う流線要素法

を用い、流線上で1次元の線要素を用いて構成方程式を解き応力を求める流線積分法を提案した。彼らはこの手法を用いPTTモデルのダイスウェル解析を行ったが、同時期に行った積分型構成方程式の解析精度が優れていたため、これ以上微分型モデルを用いた解析は行っていない。その他の多重緩和モードの解析はAggasantら²⁰⁾によるPTTモデル²¹⁾を用いた縮小部を含むダイスウェル解析がある。これは流動複屈折とスウェル量の実験値と解析結果を比較し、比較的精度よく予測できたことを示した。Otsukiら²²⁾は、二重管ダイスウェルにおいてPTTとLarson²³⁾の両微分モデルとK-BKZの積分モデルを用いた解析を行い、二重管ダイスウェル評価で重要な3種のスウェル量について定量評価を行った。この報告によって初めて粘弾性流動解析によるモデル間の比較が行えたと言え、モデルが持つ特性が明らかになった研究として、今後の粘弾性モデルを用いた解析指針を示したと言える。最近ではより現実的な解析を行うために、非等温解析^{24),25)}や壁面の滑りを考慮した解析²⁶⁾、多層流動解析^{27),28)}などの報告がなされ、解析技術は実用化を視野に入れた展開を示していると言える。

2.3.2 積分型モデルを用いた解析

積分型構成方程式の解析は分割法を用い、流跡線上の歪み履歴をたどり計算する必要があることは前述したが、応力が歪みと時間の陽関数として求まるので比較的安定した解析が行えることが特徴とされている²⁹⁾。流線積分法を用いると大幅な計算容量の低減化が図られ、多重緩和モードの解析へも容易に拡張できることから、積分型構成方程式の解析は多重緩和モードを用いたものが多い。

積分型構成方程式の解析は1980年代から報告例が見られ、Winterらなど^{30),31)}の基礎的研究をはじめとし、解析手法に関する報告がなされるようになってきた³²⁾⁻³⁵⁾。流動解析は急縮小流れやダイスウェルの流れについて多くの報告例がある³⁶⁾⁻⁵⁴⁾。Papanastasiouら⁴⁵⁾はLuoら²⁹⁾が提案した流線要素法を用いた解析を行った。これらの流線積分法は流跡線が上流部から存在しないと計算が行えないという欠点があり、渦などの対流部が生じる流れ場には適用できない問題があった。Mitsoulisら⁴⁷⁾は流線要素法に渦部計算のアルゴリズムを加え、渦を伴う縮小流れにおける解析を可能にした⁴⁹⁾⁻⁵¹⁾。これらの解析では高分子溶融体の流動複屈折の実験結果を用い、シミュレーション結果と比較することで流動場全体の応力分布が妥当であるかの評価を行い、十分な精度で解析が行えたことを明らかにした。これまでの縮小部における渦の解析とダイスウェル解析結果は、多重緩和モードにおける実験結果を精度よく一致したものがほとんどである。

積分型構成方程式のシミュレーションのほとんどはK-BKZモデルを用いたものであり、このモデルは複数の剪断・伸長のレオロジー特性を同時に精度よく予測できることができる。K-BKZモデルは時間依存項の記憶関数と歪み依存項のダンピング関数から成り立つ時間-歪み分離型関数である。ダンピング関数はいくつかのタイプが提案されているが、解析に用いられるのはPSMタイプ³⁾とWagnerタイプ⁵⁶⁾がほとんどである。Wagner⁵⁷⁾は、時間-歪み分離型モデルについては他段階反復変形下において、一端ほどけた高分子鎖の絡み合いは再生することはな

いという不可逆理論に基づいた不可逆モデルが適用できるとした。Goublomeら⁵⁸⁾は円管ダイスウェルの可逆と不可逆ダンピング関数を用いた解析を行い、ダンピング関数がシミュレーション結果におよぼす影響について検討を行った。彼らはPSMとWagnerタイプのダンピング関数を用い、Wagnerタイプがスウェルを小さく見積もることを報告し、また、縮小部を含むダイスウェル解析には反復変形が明らかに作用しているとし、不可逆モデルを適用すべきであると指摘した。しかしながらストレートダイでは反復変形の作用は生じないとし、不可逆モデルの適用性については触れていない。Otsukiら^{22),54)}は不可逆モデルを用いた二重管ダイスウェル解析を行い、可逆モデルの解析結果はスウェルを大きく予測したのに対し、不可逆モデルは実験値に沿った良好な予測が行えた。一方で、Luoら²⁹⁾はPSMタイプのダンピング関数を用いた解析で、非線形パラメータを各緩和モード毎に設定したモデルを用い、ダンピング関数が一定値以下になったときそれを0に設定するcutting off手法を用い、ダイスウェル量が実験値に一致したことを報告した。

このように、K-BKZモデルが比較的定量的に予測できるモデルであると言われているものの、より現実的な挙動予測を行うために高分子理論に基づいたモデルの改良が望まれている。また、流れ系に作用するレオロジー特性の詳細を明らかにしなければ、構成方程式の特性を理解していてもそれを生かすことができない。そのため、流動様式と構成方程式の因果関係を明確にし、改良モデルも含めた構成方程式の適用性を評価する必要がある。

2. 4 3次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究

粘弾性構成方程式を用いた3次元押出スウェルに関する研究報告例は数少ない。現在の3次元解析における大きな問題は、数値安定性を高めるための計算手法を開発することである。Marchalら⁵⁸⁾は純粘性モデルを用いた解析において、リメッシング手法を含めた計算安定手法の提案を行った。また、Marchalら⁵⁹⁾は純粘性モデルを用いて押出物形状に合わせたダイ設計の解析、いわゆる逆解析を行い、3次元押出スウェルの粘弾性解析の最終目的であるこの解析手法に対する指針を示した。Shiojimaら⁶⁰⁾はMaxwellモデルを用いた3次元ダイスウェル解析を試み、最小二乗の有限要素法を用いた離散化による数値安定化を行い、 $We=1.5$ までの収束解を得ることができた。Clermontら⁶¹⁾は、有限要素解析とは異なるStream-Tube法を用いた解析を行い、K-BKZモデルを用いた新しい解析手法を提案した。Normandinら⁶²⁾は、Stream-Tube法を用いたLLDPEの3次元押出スウェルの粘弾性流動解析を行った。この解析で押出中央部のスウェルは実験値と一致しているものの、コーナー部のスウェルは実験値よりも低くなる結果が示された。Debbautら⁶³⁾は多モードのGiesekusモデルによる正方形ダイ内の粘弾性流動解析を行った。Kiharaら⁶⁴⁾はPTTモデルを用いた縮小ダイ内の3次元流動解析を行い、純粘性モデルの解析結果と比較することで粘弾性の影響が現れていることを示した。また非等温解析も行っており⁶⁵⁾、高分子鎖の内部歪みによる内部エネルギーを考慮する必要性を述べている。

粘弾性の3次元押出スウェルの研究は、最近になって報告されるようになってきた段階であ

るが、3次元押出スウェル解析技術に対する要望は非常に強く、高精度かつ安定した解析手法の開発を早急に行う必要がある。

2.5 2章のまとめ

本章では既往の研究として、1)粘弾性構成方程式の物質定数の自動最適化に関する研究、2)2次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究、3)3次元押出スウェル挙動に関する数値解析的研究、に分類してまとめた。これらの文献から判断して、現在の研究動向は以下のように考えることができる。

1)構成方程式を流動解析に適用し定量評価を試みる場合、物質定数の精度は十分高いことが前提条件として行わなければならない。そのために、物質定数決定はコンピュータ上で自動的に高精度で、かつ煩雑性を解消した手段を用いるべきである。現段階ではこれら決定手法は初期値依存性により生じる問題があるのみで、これを解消する手法の確立を行う必要がある。

2)2次元ダイスウェル解析技術は定量的に予測できる段階にあり、工業的な展開を見据えた非等温解析なども行われるようになってきた。しかし、構成方程式の特性が明確にされていないため、流動解析精度の評価が十分に行われていない。そのためには、流動場に作用するレオロジー特性と構成方程式の因果関係から構成方程式の評価を行う必要がある。

3)3次元ダイスウェル解析は最近になって報告されるようになり、その報告例はわずかである。粘弾性モデルを用いた解析技術の向上はこれからであるが、その要望は高いことから開発を行うことは急務であると考えられる。

2.6 参考文献

- 1)Orbey, N. and Dealy, J.M.: J. Rheol., 35, 1035 (1991)
- 2)Baumgaertel, M. and Winter, H.H.: Rheol. Acta, 28, 511 (1989)
- 3)Papanastasiou, A.C., Scriven, L.E. and Macosko, C.W.: J. Rheol., 27, 387 (1983)
- 4)Kajiwar a, T., Barakos, G. and Mitsoulis, E.: Int. J. Polymer Analysis & Characterization, 1, 201 (1995)
- 5)Barakos, G., Mitsoulis, E., Tzoganakis, C. and Kajiwar a, T.: J. Appl. Polym. Sci., 1, 201 (1995)
- 6)Bernstein, B., Kearsley, E.A. and Zapas, L.J. : Trans. Soc. Rheol., 7, 391 (1963)
- 7)Luo,X.-L. and Tanner, R.I.: J.Non-Newtonian Fluid Mech.,22,61(1986)
- 8)Crochet,M.J. and Keunings,R.; j.Non-Newtonian Fluid Mech.,7(1980)199
- 9)Brooks,A.N. and Hughes,T.J.R.; Comput. Meth.Appl.Mech.Eng.,32(1982)130
- 10)Joseph,D.D.,Renard,M. and Sault,J.C.; Arch.Rat.Mech.Anal.,87(1985)213
- 11)King,R.C., Apelian,M.R., Armstrong,R.C. and Brown,R.A.; J.Non-Newt.Fluid Mech., 29 (1988) 147
- 12)Rajagopalan, D., Armstrong, R. C. and Brown, R. A. ;J. Non-Newtonian Fluid Mech., 36

(1990)159

- 13)田上秀一,九州大学博士論文(1995)
- 14)Giesekus, H.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 11, 69 (1982)
- 15)Brown, R.A., Armstrong, R.C., Beris, A.N. and Yeh, P.W.; *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 58 (1986) 201
- 16)Keunings, R.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 20 (1986) 209
- 17)Marchal, J.M. and Crochet, M.J.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 26 (1986) 77
- 18)桑野善文, 梶原稔尚, 船津和守; *日本レオロジー学会誌*, 21 (1993) 130
- 19)Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 21 (1986) 179
- 20)Beraudo, C., Fortin, A., Coupez, T., Demay, Y., Vergnes, B. and Agassant, J. F.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 75, 1 (1998)
- 21)Phan-Thien, N.: *J. Rheol.*, 22, 259 (1987)
- 22)Otsuki Y, Kajiwara T and Funatsu K, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1969 (1999)
- 23)Larson, R.G.; *J. Rheol.*, 28, 545 (1984)
- 24)Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; *Rheol. Acta*, 26 (1987) 499
- 25)Chang, R.-Y. and Yang, W.-L.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 51 (1994) 1
- 26)Phan-Thien, N.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 26 (1988) 327
- 27)Nordberg, M.E. and Winter, H.H.; *Polym. Eng. Sci.*, 30 (1990) 408
- 28)松永圭司,九州大学博士論文(1997)
- 29)Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 31, 143 (1989)
- 30)Winter, H.H.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 10 (1982) 157
- 31)Bernstein, B.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 20 (1986) 299
- 32)Viryayuthoakorn, M. and Caswell, B.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 6 (1980) 245
- 33)Bernstein, B., Kadivar, M.K. and Malkus, D.S.; *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, 27 (1981) 279
- 34)Court, H. Davis, A.R. and Walters, K.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 8 (1981) 95
- 35)Dupont, S, Marchal, J.M. and Crochet, M.J., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 17 (1985) 157
- 36)Bush, M.B., Milthorpe, J.F. and Tanner, R.I.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 16, 37 (1984)
- 37)Clermont, J.R. and de la Lande, M.E.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 46 (1993) 89
- 38)Bernstein, B., Feigl, K.A. and Olsen, E.T.; *J. Rheol.*, 38, 1 (1994) 53
- 39)Aggarwal, R., Keunings, R. and Roux, F.-X.; *J. Rheol.*, 38 (1994) 847
- 40)Feigl, K. and Ottinger, H.C.; *J. Rheol.*, 38, 4 (1994) 847
- 41)Luo, X.-L.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 64 (1996) 173
- 42)Luo, X.-L. and Mitsoulis, E.; *J. Rheol.*, 34, 3 (1990)
- 43)Mitsoulis, E.; *J. Rheol.*, 37, 6 (1993)
- 44)Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; *Int. J. Numer. Method Eng.* 25, 9 (1988)

- 45)Wesson,R.D., Papanastasiou,T.C. and Wilkes,J.O.;J.Non-Newtonain Fluid Mech., 32 (1989)
152
- 46)Goublomme,A., Draily,B. and Crochet,M.J.;J.Non-Newtonain Fluid Mech.,44(1992)172
- 47)Park,H.J., Kiriakidis,D.G. and Mitsoulis,E.;J.Rheol.,36,8(1992)
- 48)Goublomme,A. and Crochet,M.J.;J.Non-Newtonain Fluid Mech.,47(1993)281
- 49)Kiriakidis, D. G.,Park, H. J., Mitsoulis, E., Vergnes, B. and Agassant, J. -F.;J.Non-Newtonian Fluid Mech.47,339(1993)
- 50)Kiriakidis,D.G. Park,H.J. and Mitsoulis,E.; J.Non-Newtonian Fluid Mech.,47,339(1993)
- 51)Kiriakidis,D.G. and Mitsoulis,E.; Adv. Polym.Tech.,12,2(1993)
- 52)Ahmed,R., Liang,R.F. and Mackley,M.R.; J.Non-Newtonian Fluid Mech.,59,129(1995)
- 53)Barakos,G. and Mitsoulis,E.;J.Rheol.,39,1(1995)
- 54)Otsuki Y, Kajiwara T and Funatsu K, Polym. Eng. Sci.,37, 1171(1997)
- 55)Beraudo, C., Fortin, A., Coupez, T., Demay, Y., Vergnes, B. and Agassant, J. F.; J. Non-Newtonian Fluid Mech.,75,1(1998)
- 56)Wagner, H. M.,Rheol.Acta, 15, 136 (1976)
- 57)Wagner, M.H. and Demarmels, A.,J.Rheol.,34(6), 943(1990)
- 58)Legat,V. and Marchal,J.-M.; Int. J. Numer. Meth. Fluids. 14,609(1992)
- 59)Legat,V. and Marchal,J.-M.; Int. J. Numer. Meth. Fluids. 16,29(1993)
- 60)Shiojima,T. and Shimazaki,Y.; J.Non-Newtonian Fluid Mech.,34,269(1990)
- 61)Bereaux,Y and Clermont,J.-R.; Math. Comput. Sim.,44,387(1997)
- 62)Normandin,M., Clermont,J.-R., Guillet,J. and Raveyre,C.; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 87, 1(1999)
- 63)Debbaut,B. and Dooley,J.; J.Rheol.,43,1525(1999)
- 64)Kihara,S., Gouda,T., Matsunaga,K. and Funatsu,K.;Polym. Eng. Sci.,39,152(1999)
- 65)木原伸一,橋本康孝,合田高之,松永圭司,船津和守;成形加工,11,56(1999)

第3章

粘弾性構成方程式とレオロジー特性

3.1 はじめに

流体を理論的に扱うために、その挙動を表す式として構成方程式が用いられる。構成方程式とは、流体に作用するひずみと応力の関係を記述したモデルであり、これまでにさまざまな理論の下に開発されてきた。その中で、ニュートン流体は応力テンソルが変形速度テンソル \mathbf{D} に比例する(3-1)式がすでに確立されている。そのため、ニュートン流体を用いた数値解析のフィールドは確立されている。

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta\mathbf{D} \quad (3-1)$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}[\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^t], \quad (\nabla\mathbf{v})_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad (3-2)$$

μ は粘度で変形速度によらない。純粘性非ニュートンモデルについては、Crossモデル((3-3)式)やCarreauモデル((3-4)式)があり、剪断速度の増加に伴い剪断粘度が減少するshear-thinning性を持つ材料について広範囲の剪断速度領域で剪断粘度特性を示すことができる。

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta\mathbf{D} \quad \eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda_c \sqrt{2\Pi_D})^n} \quad (3-3)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta\mathbf{D} \quad \eta = \eta_0 \left\{ 1 + (\lambda_c \sqrt{2\Pi_D})^2 \right\}^{\frac{n-1}{2}} \quad (3-4)$$

ここで、 η_0 は零剪断粘度、 λ_c 、 n はモデルパラメータである。 Π_D は \mathbf{D} の第二不変量であり、

$\Pi_D = 2\mathbf{D}:\mathbf{D} = \sum_i \sum_j \mathbf{D}_{ij}\mathbf{D}_{ji}$ で定義される。このモデルは粘弾性流体の剪断支配と仮定できる速度場の解析に用いられることも多くある。しかしながら弾性は考慮されていないため、その影響が出る流動場には不適當である。

一方高分子流体を含む粘弾性流体については、作用するひずみに加え高分子の緩和などによる時間の関数が加わってくるため構成方程式は複雑になる。更に、shear-thinning性(高剪断速度側で剪断粘度が減少する特性)に加えextension-thinning性(高伸長速度側で伸長粘度が減少する特性)やextension-thickening特性(ある伸長速度領域で高分子同士の絡み合いなどから伸長粘度が増加する特性)を持つため、剪断や伸長すべてのレオロジー特性を正確に予測することが困難である。そのため、高分子鎖を動力的にモデル化しその挙動を表現するためにいくつかの構成方程式が提案されてきた。このモデル化で重要なことは、微小変形や大変形の下でいかに正確に高分子の本質を捉えて高分子の挙動を表現できるかである。現在は完全な粘弾性の構成方程式は確立されておらず、条件と材料に応じて流動特性の実験値や傾向を良く表す構成方程式を用いているのが現状である。

この章では現在良く用いられている粘弾性の構成方程式のレオロジー特性を述べる。

3.2 各種レオロジー特性の定義

3.2.1 剪断粘度

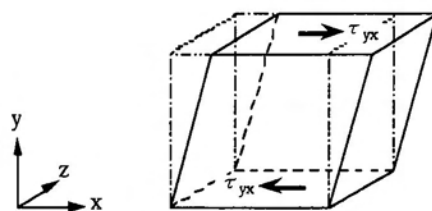


Fig.3-1 Shear deformation

剪断変形とはFig.3-1に示す歪みによる変形のことである。この変形下において、剪断速度は(3-5)式で表せる。

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \dot{\gamma} \quad (3-5)$$

このとき剪断粘度は(3-6)式で求まる。

$$\eta_s = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}} \quad (3-6)$$

また、剪断変形下において粘弾性体特有の法線応力差が生じる。第一法線応力差は歪み速度方向と速度勾配が生じる方向の法線応力の差で定義され(3-7)、第二法線応力差は速度勾配が生じる方向と中立な方向の法線応力の差で定義される(3-8)。

$$N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy} \quad (3-7)$$

$$N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz} \quad (3-8)$$

3.2.2 一軸伸長粘度

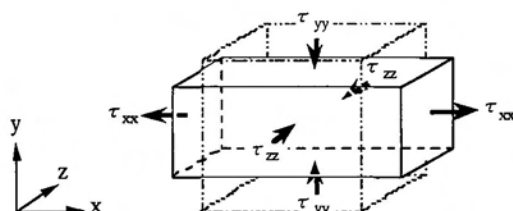


Fig.3-2 Uniaxial elongational deformation

一軸伸長変形は要素の一方方向の引っ張りにより第2, 3方向の圧縮による変形である。この変形における伸長速度は(3-9)式で定義される。

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \dot{\epsilon}, \quad \frac{\partial v_y}{\partial y} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon} \quad (3-9)$$

このとき一軸伸長粘度は(3-10)式で求まる。

$$\eta_{EU} = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (3-10)$$

3. 2. 3 二軸伸長粘度

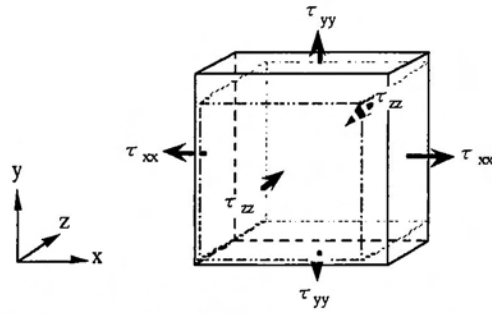


Fig.3-3 Biaxial elongational deformation

二軸伸長変形は2方向引っ張りと1方向圧縮による変形である。この変形における伸長速度は(3-11)式で定義される。

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial v_y}{\partial y} = \dot{\epsilon} \quad , \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = -2\dot{\epsilon} \quad (3-11)$$

このとき二軸伸長粘度は(3-12)式で求まる。

$$\eta_{EB} = \frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{\dot{\epsilon}} \quad (3-12)$$

3. 2. 4 平面伸長粘度

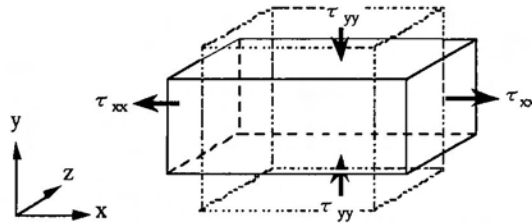


Fig.3-4 Planar elongational deformation

平面伸長変形は第3方向の変形はなく、第1方向引っ張りと第2方向圧縮による変形である。この変形における伸長速度は(3-13)式で定義される。

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \dot{\epsilon} \quad , \quad \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\dot{\epsilon} \quad , \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (3-13)$$

このとき平面伸長粘度は(3-14)式で求まる。

$$\eta_{EP} = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad (3-14)$$

3.3 Maxwellモデル¹⁾

3.3.1 1次元Maxwellモデル

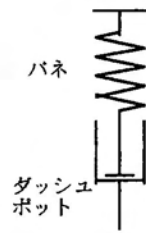


Fig.3-5 Modeling of the Maxwell model

これは、Fig.3-5に示す弾性を示すバネと粘性を示すダッシュポットを直列に繋げた単純なモデルである。歪 γ によって作用する応力 σ は、バネ部では $\sigma = G\gamma_1$ 、ダッシュポット部では $\sigma = \eta \frac{d\gamma_2}{dt}$ で表される。 G はバネ定数、 $\eta (= G\lambda)$ はダッシュポットの粘性である。これは線形関数であるため $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ であり、(3-15)式の微分型Maxwellモデルが成り立つ。

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = G\lambda \frac{d\gamma}{dt} \quad (3-15)$$

(3-15)式を過去の時刻 t_0 から現時刻 t まで積分してみる。 $t_0 = -\infty$ のとき $\sigma(t_0) = 0$ であるので、(3-16)式に変形できる。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) \gamma_i(t') dt' \quad (3-16)$$

$$\gamma_i(t') = \int_{t'}^t \frac{d\gamma}{dt''} dt'' \quad (3-17)$$

これが積分型のMaxwellモデルである。(3-16)式は(3-15)式と等価であり、基本的な粘弾性の挙動を表現するモデルである。

3. 3. 2 三次元Maxwellモデル

構成方程式は材料固有のものであり、座標の取り方に依存してはいけない。そのため、物体内に座標を埋め込み材料の変形や回転とともに、座標も変形や回転を行う埋め込み座標系を使用して式を記述する。この埋め込み座標系を用いることで、構成方程式は座標不変性の原理を満たすことになり、微分型構成方程式には以下の3つの時間微分が定義できる。

$$\overset{\circ}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (3-18)$$

$$\overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}} = \overset{\circ}{\boldsymbol{\tau}} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{D} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} + \nabla \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla \mathbf{v})^t \quad (3-19)$$

$$\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \overset{\circ}{\boldsymbol{\tau}} - \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{D} = \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - (\nabla \mathbf{v})^t \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (3-20)$$

$\boldsymbol{\omega}$ は渦度テンソルであり、 $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^t]$ で求まる。

(3-18)式は物体の移動と回転を考慮した共回転 (co-rotating) 時間微分である。これは右辺第一項の移動による応力の変化と第二、第三項の回転による応力の変化を考慮している。

(3-19)、(3-20)式は移動と回転に加え変形を考慮した時間微分であり、対流時間微分という。(3-19)式は共変成分によって表現されるlower-convected時間微分であり、(3-20)式は反変成分によって表現されるupper-convected時間微分である。

これらの時間微分を(3-15)式のMaxwellモデルに適用すると、以下の3式が得られる。

・共回転Maxwellモデル (CRM)

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\circ}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (3-21)$$

・lower-convected Maxwellモデル (LCM)

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (3-22)$$

・upper-convected Maxwellモデル (UCM)

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta_0 \mathbf{D} \quad (3-23)$$

これらの式の単純剪断、単純一軸伸長変形におけるレオロジー特性をTable 3-1に示す。剪断流動特性では、CRMは剪断粘度と第一法線応力差ともにshear-thinning性を示すが、LCMとUCMは共に一定値をとりつづける。第一法線応力差と第二法線応力差の比は通常0.1程度とされるが、CRMとLCMは離れた値をとっている。一軸伸長粘度はCRMでは一定値をとるが、LCMはのとき $\lambda \dot{\epsilon} = 1$ 、UCMは $\lambda \dot{\epsilon} = 2$ のとき無限大になる。

Table 3-1 Rheological properties for Co-rotating Maxwell, Lower-convected Maxwell and Upper-convected Maxwell models

	共回転 Maxwell	Lower - convected Maxwell	Upper - convected Maxwell
η_s	$\frac{\eta_0}{1 + \lambda_2 \dot{\gamma}^2}$	η_0	η_0
Ψ_1	$\frac{2\lambda \eta_0}{1 + \lambda_2 \dot{\gamma}^2}$	$2\lambda \eta_0$	$2\lambda \eta_0$
Ψ_2	$-\frac{\lambda \eta_0}{1 + \lambda_2 \dot{\gamma}^2}$	$-2\lambda \eta_0$	0
$\frac{\Psi_2(N_1)}{\Psi_1(N_2)}$	-0.5	-1	0
η_{EU}	$3\eta_0$	$\frac{3\eta_0}{(1+2\lambda\dot{\epsilon})(1-\lambda\dot{\epsilon})}$	$\frac{3\eta_0}{(1-2\lambda\dot{\epsilon})(1+\lambda\dot{\epsilon})}$

3次元Maxwellモデルの積分型を考えると、(3-16)式の応力 σ を応力テンソル σ とし、歪みを $\gamma_i(t')$ をFingerの回復性歪みテンソル $C_i^{-1}(t')$ とすると、(3-24)式の3次元Maxwellモデルとなる。

$$\sigma(t) = \frac{G}{\lambda} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) C_i^{-1}(t') dt' \quad (3-24)$$

$C_i^{-1}(t')$ とCauchyの回復性歪みテンソル $C_i(t')$ について、物体の基準状態(時刻)の座標を (X_1, X_2, X_3) とし任意状態の座標を (x_1, x_2, x_3) とすると、次式で定義される。

$$C_{ij}^{-1} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial x_i}{\partial X_k} \frac{\partial x_j}{\partial X_k} \quad (3-25)$$

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \frac{\partial X_k}{\partial x_j} \quad (3-26)$$

この積分型モデルも座標不変性の原理を満たすモデルであり、物理量は座標の取り方に依存しない。

現在提案されている粘弾性の構成方程式はいくつかの高分子モデルにより導出されている。これらのモデルは、マクロ的な流体そのものの挙動を良く捉えるために、分子レベルのミクロ的視野からある仮定の下でより簡潔にモデル化をする必要がある。以下に代表的なバネビーズ(b-s)モデル、擬網目理論と管模型理論によるモデルを紹介する。

バネビーズモデルは、Fig.3-6に示すように高分子鎖上にいくつかの質点粒子(ビーズ)をおき、それをバネで結びセグメントに分け、高分子をより単純にモデル化したものである。このモデルにおいて、ビーズは回りの高分子やマトリクス流体の作用によって摩擦を生じ、そのエネルギーによる変形をバネによって表現することから、Maxwellモデルと同様な線形粘弾性挙動を示す。

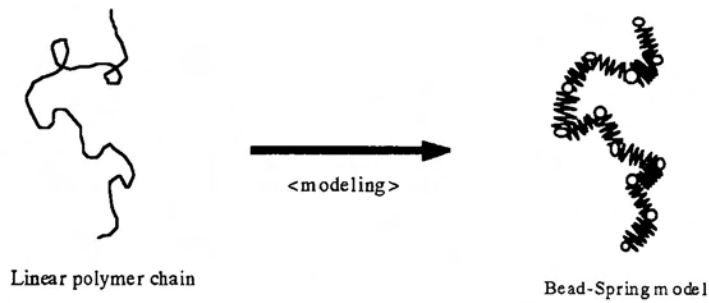


Fig.3-6 Modeling of the bead-spring model from linear polymer chain.

擬網目理論は、Fig.3-7に示すように高分子同士が絡み合い点を持ちながら絡み合い状態を作り、高分子の集合体では高分子である弾性体が多数の絡み合いを持ちながら運動を行うというものである。絡み合い点は一過性のものとして扱い、それは絶えず生成と破壊を起こしていると考えられる。このモデルの動力学特性はその生成確立と破壊確率に大きく依存し、その割合をモデル化することで構成方程式が導出される。



Fig.3-7 Modeling of the PTT model based on temporary network.

管模型理論は、Fig.3-8に示す様に濃厚系高分子溶液・熔融体中で任意の1本の高分子鎖は周りに存在する高分子（絡み合い点）によって運動が制限されるという理論であり、自分自身の鎖が伸びた方向には動きやすいが、伸長方向とは垂直方向に動こうとするのは容易ではない、つまり高分子鎖はある程度の半径をもったチューブの中をはいずりながら運動していくとの考えにもとづいたモデル化である。この異方性をもった拡散の考え方はバネビーズモデルと類似しているが、管模型理論では高分子は絡み合い点によって占められた拘束空間を拡散していき、高分子鎖の運動は配向方向に対する1次元的なものであるという点が異なる。

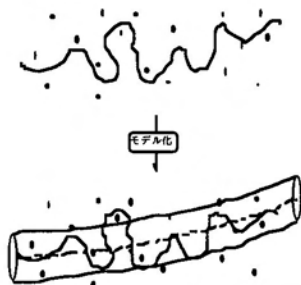


Fig.3-8 Tube model

これらのモデルによって導かれた構成方程式は3次元Maxwellモデルに準じたモデルとなっており、式中のパラメータの設定によって上述のMaxwellモデルに帰着する。

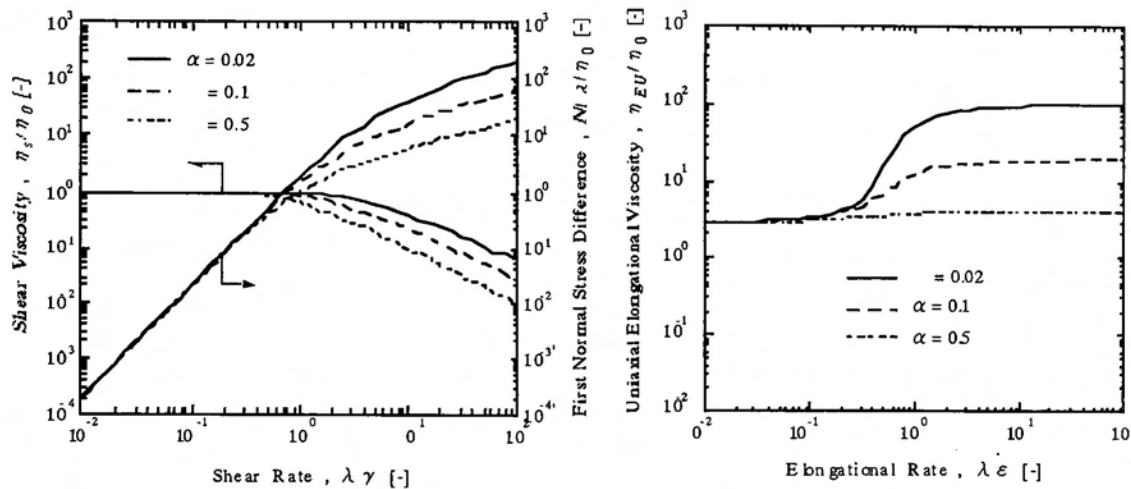
3.4 Giesekusモデル²⁾

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k \quad \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k + \frac{\alpha}{G_k} \boldsymbol{\tau}_k^2 = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (3-27)$$

Giesekusモデルは、通常希薄溶液中で用いられるバネビーズモデルを、溶融体ほどの粘度を持つ濃厚系高分子に適用し導出された式である。Giesekusは、高分子鎖は配向方向に対する移動度 $\left(\frac{1}{\eta} = \frac{1}{G\lambda}\right)$ は、それとは垂直方向に対する移動度に対して大きくなるべきであるとの考えから、upper-convected Maxwellモデルに応力の異方性（高分子鎖の異方性）を考慮した非線形項を加える形でGiesekusモデルを導出した。 α は異方性の度合いを示す非線形パラメータであり、 $0 \leq \alpha \leq 1$ の範囲をとる。このモデルはもともと単一緩和モードモデルとして開発されたが、多重緩和モードモデルに拡張すると(3-27)式で表すように、異方性応力は各緩和モードの重ね合わせとして求めることができる。

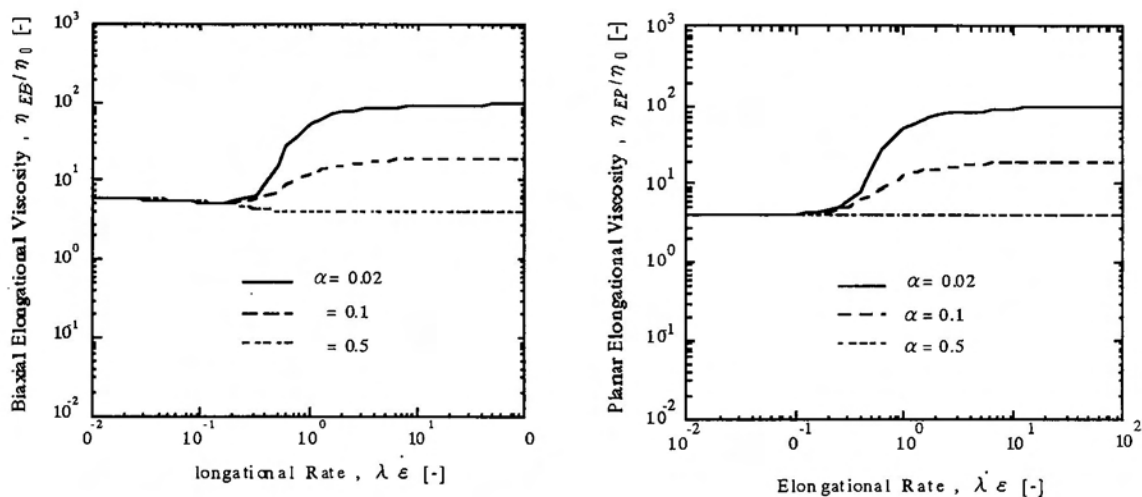
Fig.3-9に定常剪断および伸長レオロジー特性の予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、 α が小さくなるほど剪断粘度と第一法線応力差は大きくなることわかる。剪断粘度は低剪断速度領域で $\eta_s = \eta_0$ をとり、剪断速度が増加すると粘度が徐々に落ちてくるshear-thinning特性を示しており、第一法線応力差は低剪断速度領域において剪断速度の1/2乗に比例して増加する一般的な現象予測が予測できる。このモデルの特徴として、他のモデルに比べてshear-thinning特性が比較的弱く、第一法線応力差は高剪断速度領域においてやや大きく見積もる傾向にある。更にこのモデルを多重緩和モードモデルに適用すると、これらの予測曲線は各モードの重ね合わせによって表わされるため、高剪断速度領域における第一法線応力差は緩和時間の短時間側の影響によって、より増加する傾向を示す。伸長粘度特性については低伸長速度領域で一軸伸長粘度は $\eta_{EU} = 3\eta_0$ 、二軸伸長粘度は $\eta_{EB} = 6\eta_0$ 、平面伸長粘度は $\eta_{EP} = 4\eta_0$ をとる一般的な現象が予測できる。このモデルは一軸、二軸、平面伸長粘度すべてにおいて α が小さいほどextension-thickening特性を強く示す。またグラフから分かるとおりextension-thinning性は表現できない。このためこのGiesekusモデルは伸長レオロジーデータを正確に予測することが出来ないのが欠点である。しかしながら、Wiest³⁾がFENE Dumbbellモデルを基にした改良型を提案し、一軸伸長粘度のextension-thinning特性を示せるようになり、LDPEの一軸伸長粘度の予測が良好に行うことが出来ている。これら剪断、伸長の予測曲線から、このモデルは分岐性高分子や平均分子量が大きい高分子等の弾性が大きい流体になるほど α は小さくなるといえる。

Giesekusモデルは α が1に近くなると数値安定性が良くなり、 α が0に近くなるとMaxwellモデルに近くなるため数値安定性は悪くなる。また、ダイスウェルなどの弾性が強く見られる流れ系でも比較的良好的な流動特性を示すため、単一緩和モードにおける粘弾性流動解析結果が多く報告されている。報告例のほとんどは定性的な評価であるが、定量的な妥当性を求められている現在、このモデルがどの程度の適用性を持っているのかを明らかにする必要がある。



(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity

(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-9 Rheological properties of various nonlinear parameters of α for Giesekus model.

3.5 Phan-Tien Tanner (PTT) モデル⁴⁾

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \quad [\mathbf{Y}tr(\boldsymbol{\tau}_k)]\boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \left[\frac{\xi}{2} \boldsymbol{\tau}_k + \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \boldsymbol{\tau}_k^{\nabla} \right] = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (3-28)$$

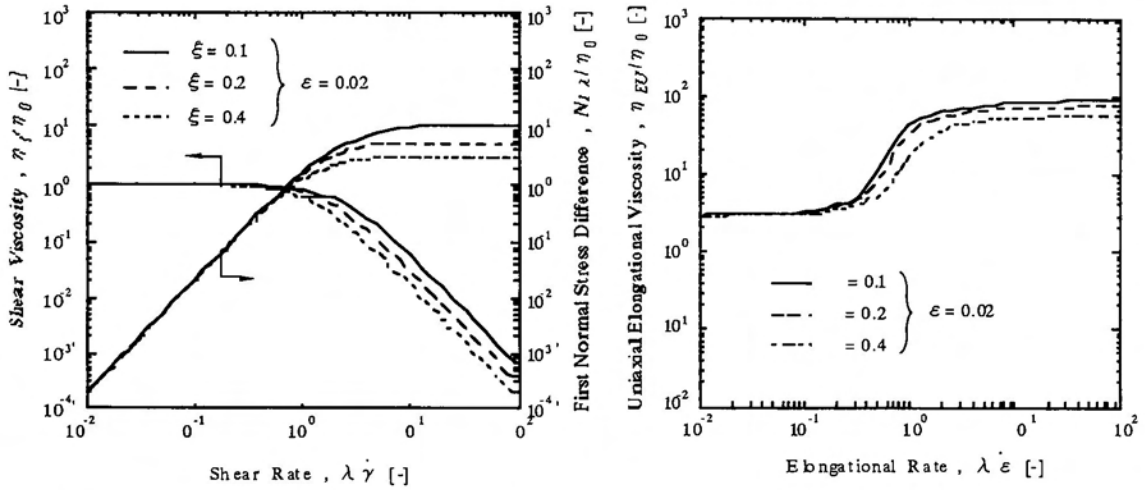
$$\mathbf{Y}tr(\boldsymbol{\tau}_k) = \begin{cases} 1 + \frac{\varepsilon}{G_k} tr(\boldsymbol{\tau}_k) & (\text{trace型}) \\ \exp\left(\frac{\varepsilon}{G_k} tr(\boldsymbol{\tau}_k)\right) & (\text{exponential型}) \end{cases} \quad (3-29)$$

PTTモデルは擬網目理論から導出された式であり、絡み合い点の生成と破壊確率の割合を一定としたYamamoto理論⁵⁾に内部すべりを考慮して導出したモデルである。絡み合い点の破壊速度と生成速度は絡み合い点間の平均二乗距離 $\langle R^2 \rangle$ と緩和時間の関数と仮定すると、 $\langle R^2 \rangle$ は応力テンソルの第一不変量($tr \boldsymbol{\tau}$)に比例することから、破壊・生成速度は $tr \boldsymbol{\tau}$ の関数となる。 ε は絡み合い点の生成・破壊の割合を示す定数であり、 ε が小さいほどextension-thickening性は強くなる。 ξ は内部すべり割合を表わす定数であり、 ξ が大きいほどshear-thinning性は強くなる。

Fig.3-10に(3-29)式のtrace型について ε を固定して ξ を、Fig.3-11に ξ を固定して ε を変化したレオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、第一法線応力差は低剪断速度領域では剪断速度の1/2乗に比例して増加し、高剪断速度になるとやがて一定値になる。また、 ε を変化した場合はshear-thinning性の度合いが変化するだけであり、 ε が変化しても第一法線応力差の最大値は一定値をとるのに対し、 ξ を変化すると第一法線応力差の最大値が変化する。伸長粘度予測曲線を見ると、一軸、二軸、平面伸長粘度全てにおいて ξ を変化すると高伸長速度領域における粘度の最大値が変化するだけであるが、 ε が変化するとextension-thickening特性の強度が変化する。しかしながらこのタイプのモデルはextension-thinning性は全く示すことができない。Fig.3-12に(3-29)式のexp型について ε を固定して ξ を変化したレオロジー予測曲線を示し、Fig.3-13に ξ を固定して ε を変化したレオロジー予測曲線を示す。このモデルのパラメータ変化によるレオロジー予測曲線が示す傾向は剪断、伸長ともにtrace型とほとんど同じであるものの、このタイプは伸長粘度曲線でextension-thickeningを表現できることが大きな違いである。exp型の方が剪断と伸長の両流動特性に対して精度良く予測が出来るため、流動解析にはほとんどexp型が用いられている。以上の予測曲線を見ると分かるとおり、PTTモデルには2種類のパラメータがあるため様々なレオロジー特性に対して多様な予測が行えるのが特徴である。PTTモデルは数値安定性が良く、比較的良好な流動特性を示す。単一緩和モードで解析を行った報告ではGiesekusモデルが多く用いられていたが、多モードの必要性が唱えられるようになってからはPTTモデルの解析も多くなされるようになってきた。

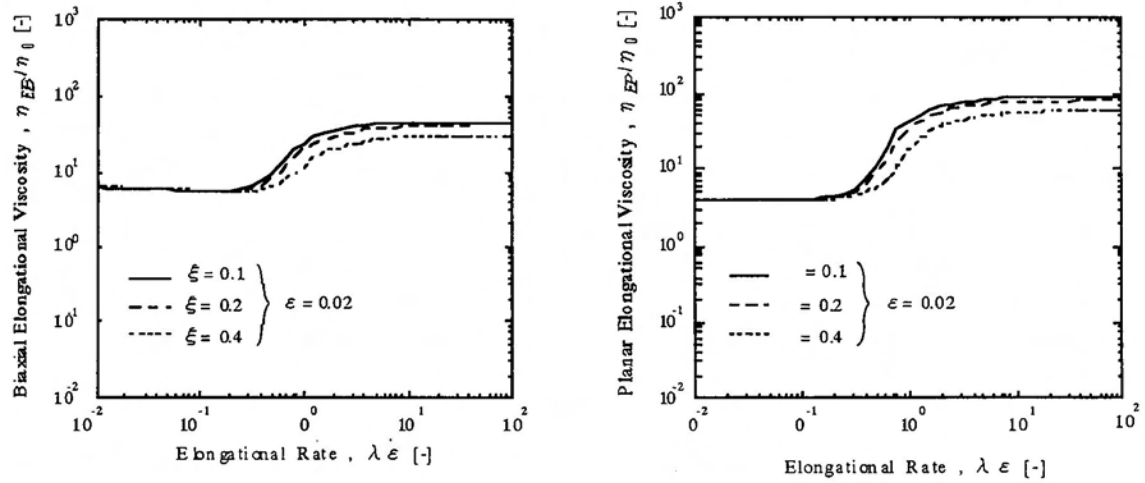
このモデルは単位体積あたりの絡み合い点を一定としているため、高変形速度領域でレオロジー特性を示せないとの指摘がある。また、 ξ が構成式に存在することから応力緩和などのレオロジー特性が周期関数となり振動を起こすため、滑りは考慮すべきではないとの指摘もある。

$$Y(tr(\tau_k)) = 1 + \frac{\varepsilon}{G_k} tr(\tau_k)$$



(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity

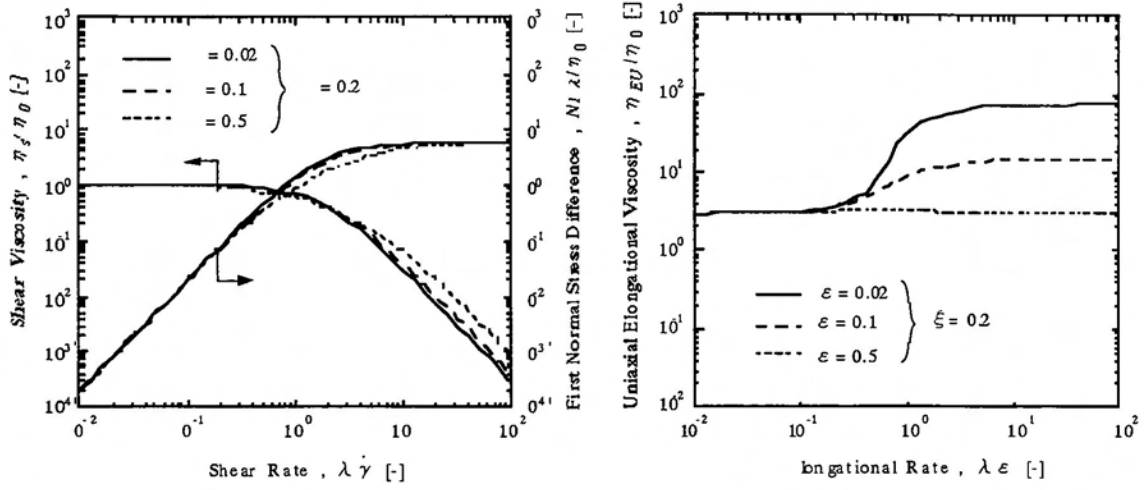


(c) steady biaxial elongational viscosity

(d) steady planar elongational viscosity

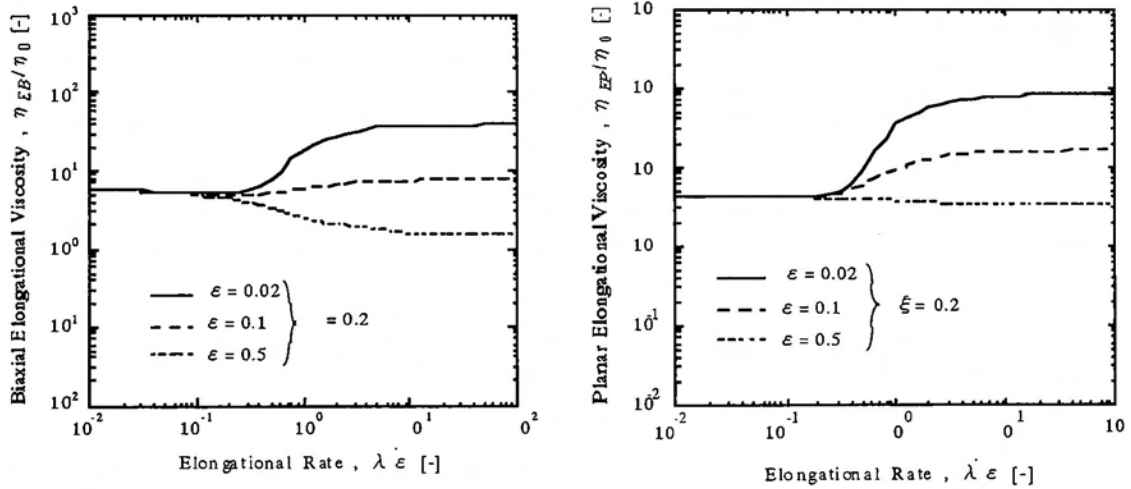
Fig.3-10 Rheological properties of various nonlinear parameters of ξ (ε is fixed) for PTT model of trace type.

$$Y(tr(\tau_k)) = 1 + \frac{\varepsilon}{G_k} tr(\tau_k)$$



(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity

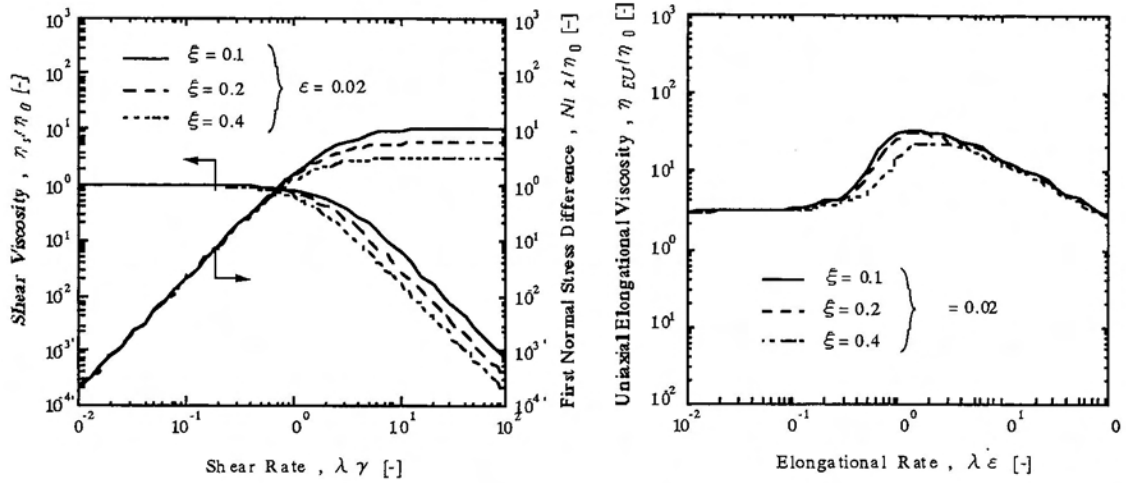


(c) steady biaxial elongational viscosity

(d) steady planar elongational viscosity

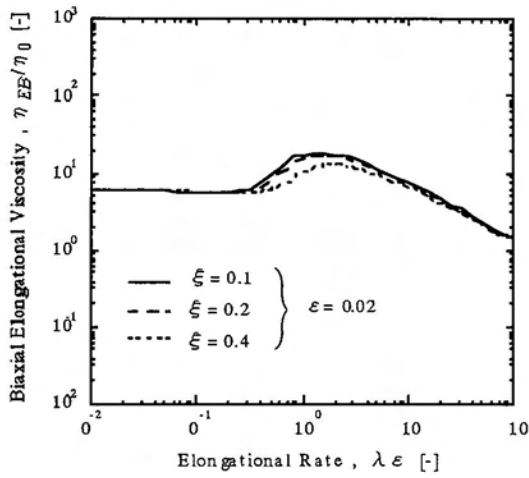
Fig.3-11 Rheological properties of various nonlinear parameters of ε (ξ is fixed) for PTT model of trace type.

$$Y(tr(\tau_k)) = \exp\left(\frac{\varepsilon}{G_k} tr(\tau_k)\right)$$

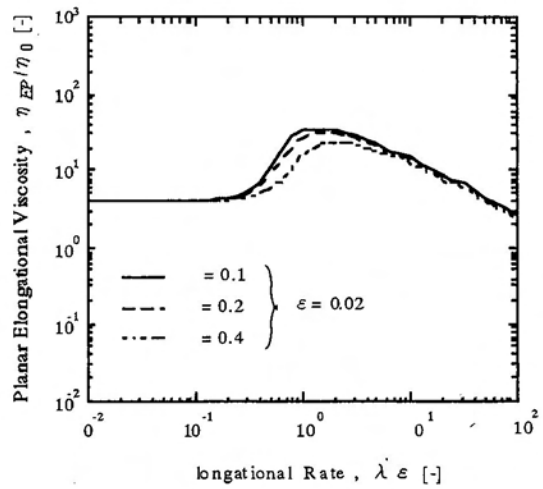


(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity



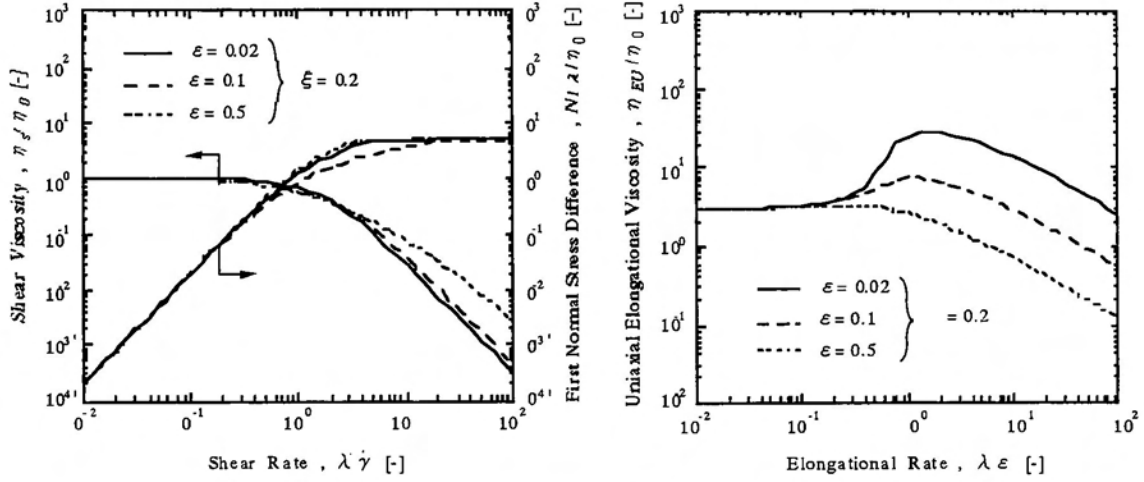
(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

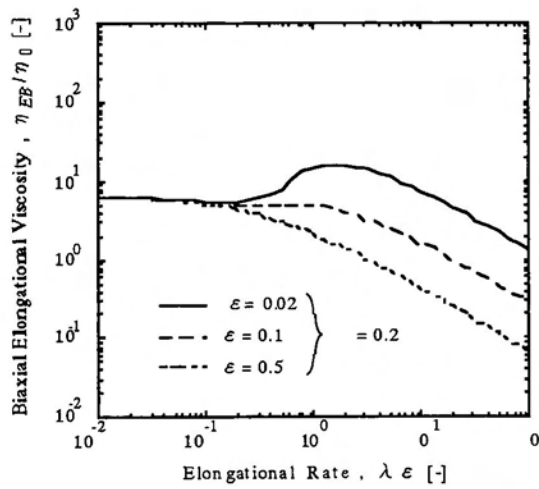
Fig.3-12 Rheological properties of various nonlinear parameters of ξ (ε is fixed) for PTT model of exponential type.

$$Y(tr(\tau_k)) = \exp\left(\frac{\varepsilon}{G_k} tr(\tau_k)\right)$$

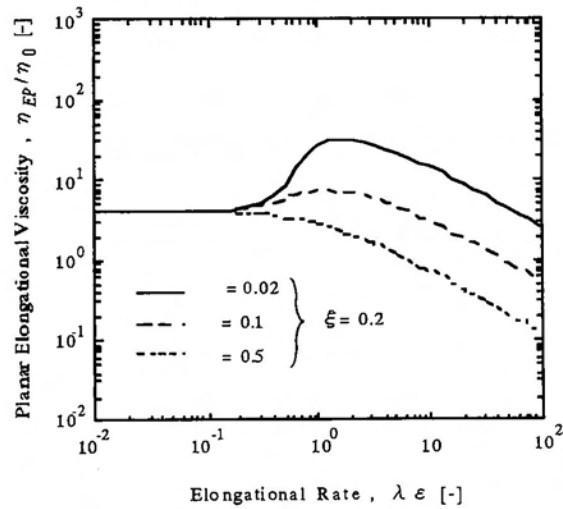


(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-13 Rheological properties of various nonlinear parameters of ε (ξ is fixed) for PTT model of exponential type.

3. 6 Larsonモデル⁹⁾

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k \quad \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k + \frac{2\zeta\lambda_k}{3G_k} \mathbf{D} : \boldsymbol{\tau}_k (\boldsymbol{\tau}_k + G_k \boldsymbol{\delta}) = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (3-30)$$

Larsonモデルは管模型理論から導出された式である。

Larsonは、積分型のDoi-Edwardsモデル⁷⁾ (直鎖状の高分子をモデルにし、配向した高分子鎖が収縮するときは絡み合っている高分子を伴った緩和 (Reptation緩和時間) より自分自身の緩和 (Rouse緩和) が強く働くとの考えに基づいたモデル) を基にいくつかの近似を行い、側鎖状の高分子鎖のモデルへ拡張した (Fig.3-14)。配向した高分子鎖が収縮するとき、側鎖が抵抗となって平衡長まで完全に収縮しないことを考慮し、その抵抗値となるパラメータ ζ を加えた。(3-30) 式は緩和時間分布を考慮したLarsonモデルである。

Fig.3-15にこのモデルのレオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、 ζ が小さくなるほど高剪断速度領域で剪断粘度のshear-thinning性の生じ方が変化し、また第一法線応力差が増加する。伸長粘度曲線を見ると、 ζ が小さいほどextension-thickening特性が強くなるが、extension-thinning性の勾配は ζ の変化によらず一定である。さらにこのモデルはextension-thickening性が急激に立ち上がり、比較的シャープな予測曲線を示す。

このモデルは数値安定性が悪く、多重解が発生しやすい問題もあることから数値解析に用いられた報告例はほとんど無い。しかしながら、以下に述べる不可逆モデルを用いたレオロジー特性の予測が定量的に良好な結果を得ていることや、管模型理論から導出された構成方程式の妥当性を評価するためにも、流動解析に適用し検討を行う必要がある。

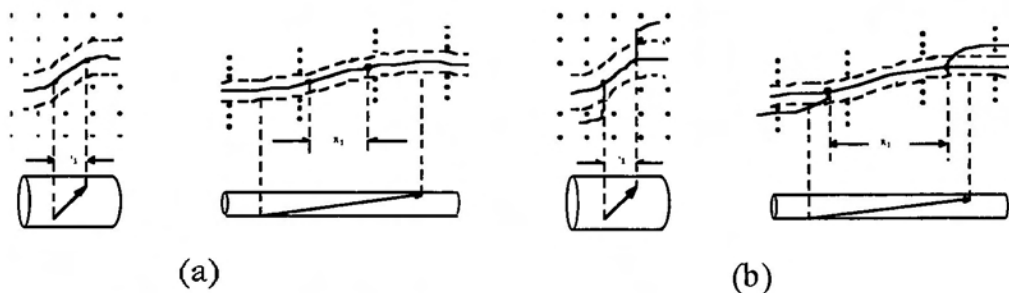
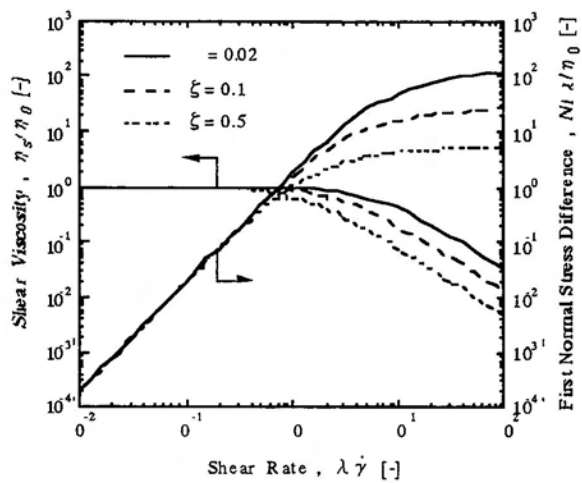
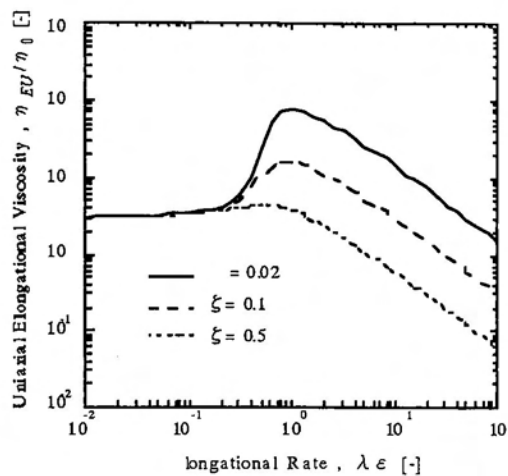


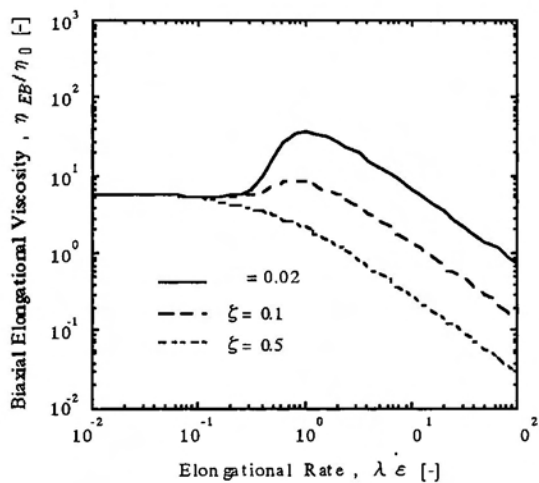
Fig.3-14 Modeling of (a)Doi-Edwards and (b) Larson models.



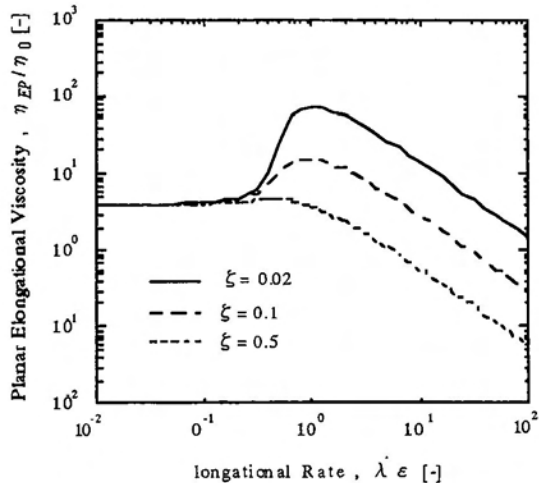
(a) steady shear flow data



(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-15 Rheological properties of various nonlinear parameters of ζ for Larson model.

3. 7 White-Metznerモデル⁸⁾

$$\tau_k + \lambda_k (\Pi_D) \overset{\nabla}{\tau}_k = 2\eta_k (\Pi_D) \mathbf{D} \quad (3-31)$$

Upper-convected Maxwellモデルは線形粘弾性領域でのレオロジー特性の応答を良く表現できるモデルであるが、Table 3-1の通り剪断粘度と第一法線応力差係数が全ての剪断速度において一定値を示しshear-thinning特性を示すことができない。このため剪断速度依存性を示す実際の粘弾性流体と定性的に一致しない。そこでWhiteとMetznerはshear-thinning特性を表現するためにUCMモデルの緩和時間 λ に変形速度の関数を加えた(3-31)式のモデルを考えた。

$\lambda(\Pi_D)$ の式はいくつか提案されているが、代表的なモデルとしてIdeら⁹⁾による(3-32)式とBarnesら¹⁰⁾による(3-33)式がある。

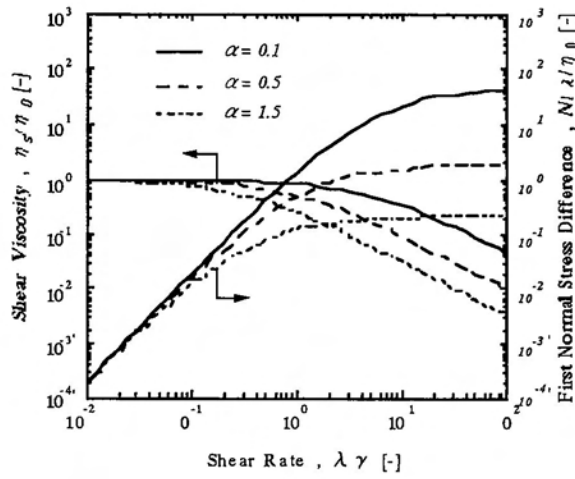
$$\lambda_k(\Pi_D) = \frac{\lambda_k}{1 + \alpha \lambda_k \sqrt{2\Pi_D}} \quad (\text{Ide et.al}) \quad (3-32)$$

$$\lambda_k(\Pi_D) = \frac{\lambda_k}{1 + K_2 \sqrt{2\Pi_D}} \quad (\text{Barnes et.al}) \quad (3-33)$$

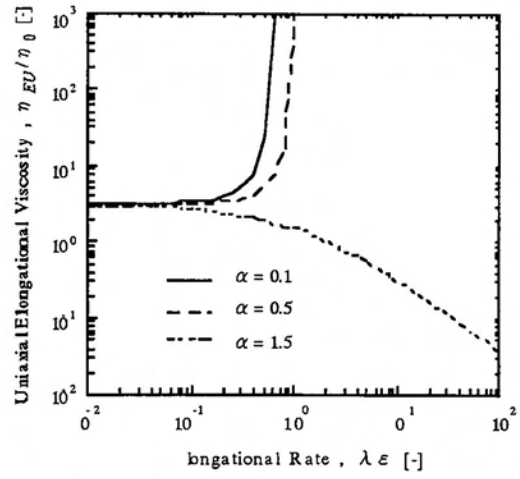
α (Ide et al.) と K_1 , K_2 , n (Barnes et al.) は非線形パラメータである。

Fig.3-16に(3-32)式のIdeらのモデルを用いた単一緩和モードでの定常レオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、 α が小さくなるほど剪断粘度、第一法線応力差はともに大きくなる。高剪断速度領域において剪断粘度は剪断速度の-1乗に比例して減少し、第一法線応力差は一定値になる。伸長流動特性を見ると、 α が小さい値をとった場合は一軸、二軸、平面伸長粘度全てがある伸長速度で無限大となる。これは $\alpha < 2/\sqrt{3}$ の場合におこり、例えば一軸伸長粘度では $\lambda \varepsilon = 1/(2-\sqrt{3}\alpha)$ のとき無限大をとる。 $\alpha \geq 2/\sqrt{3}$ の場合はextension-thinning性を示しながら発散することなく予測が行える。また、グラフには示さないが(3-33)式のBarnesらのモデルを用いた場合は非線形パラメータが3種類あるため多様な予測が行え、かつ単一緩和モードにおいても定常剪断、伸長流動特性ともに良好な予測が行える。例えば剪断流動特性について、剪断粘度曲線は変化させずに第一法線応力差のみを変化させたりと、剪断粘度曲線と第一法線応力差曲線を独立に設定することができる。

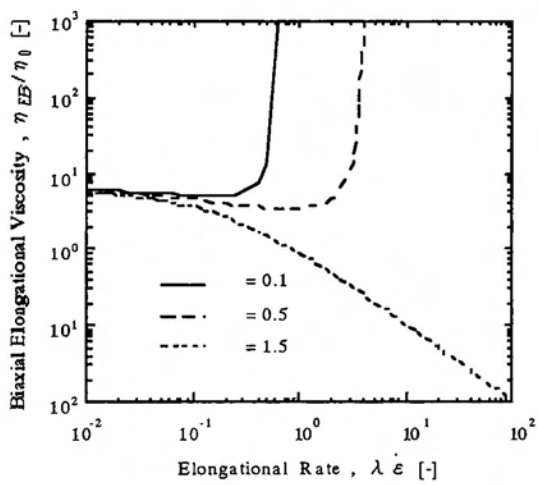
このモデルを流動解析に適用した場合は数値安定性がよく、収束解が得られやすい。また上述の通りこのモデルは元来単一緩和モードモデルとして開発され、多重緩和モードモデルへと拡張されたものである。そのため多重緩和モードでの解析も可能であるが、ほとんどは単一緩和モードで解析されている。また、伸長粘度の予測精度が低い、剪断流動支配と考えられる流動場に対して有効なモデルである。



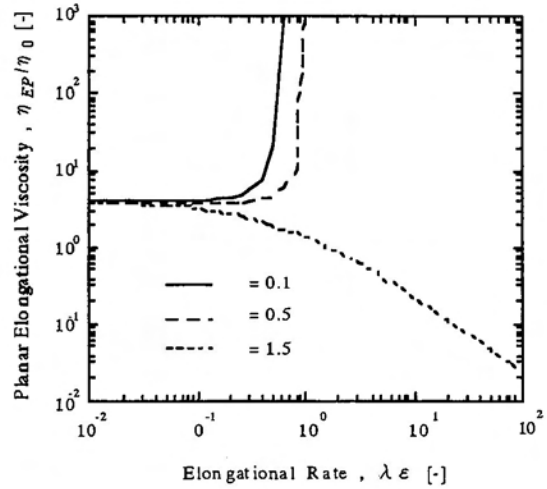
(a) steady shear flow data



(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-16 Rheological properties of various nonlinear parameters of α for White-Metzner model.

3. 8 Leonovモデル¹¹⁾

$$\tau = 2\eta_0 s \mathbf{D} \exp\left[\frac{2\beta}{G_1} W^s_1\right] + (1-s) \sum_{i=1}^N G_i (\mathbf{C}^{-1}_i - \delta) \quad (3-34)$$

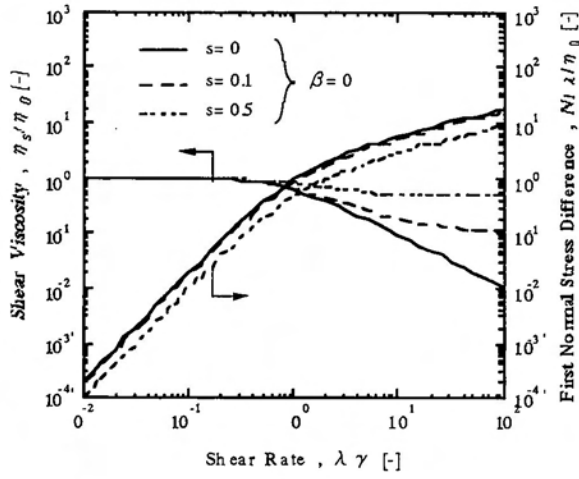
$$\mathbf{C}^{-1}_{k+} + \frac{\mathbf{C}^{-1}_k}{2\lambda_k} \exp\left[-\frac{2\beta}{G_k} W^s_k\right] \left[\mathbf{C}^{-1}_k - \mathbf{C}_k - \frac{1}{3} \{I_{\mathbf{C}^{-1}_k} - I_{\mathbf{C}_k}\} \right] = 0 \quad (3-35)$$

$$W^s_1 = \frac{1}{4} (1-s) G_1 [I_{\mathbf{C}^{-1}_1} + I_{\mathbf{C}_1} - 6] \quad (3-36)$$

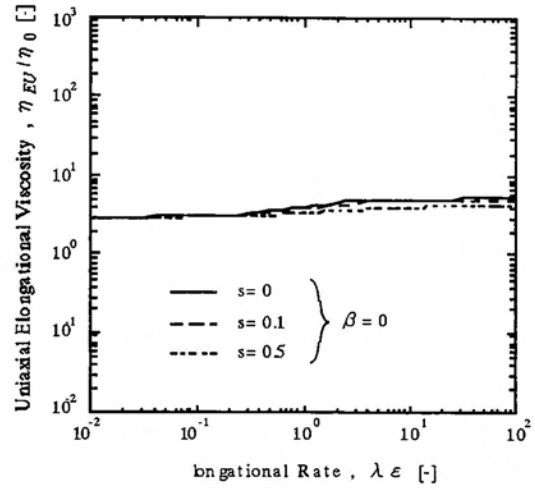
Leonovモデルは理論的に作成された式であり、完全弾性体の構成方程式を粘弾性体へ拡張したモデルである。 β はstrain-hardningを表す非線形パラメータであり $0 \leq \beta \leq 1$ をとる。 W は弾性ポテンシャルである。このモデルは剪断流動の場合には $\beta = 0$ とおけるが、非定常一軸伸長粘度の予測曲線が β の値によって大きく変化するなど伸長流動では β が大きく影響する。しかしながら β を考慮した場合は式が複雑になり数値解析が非常に困難になる。また、 β が大きくなると解析可能な剪断速度および伸長速度の上限が小さくなる。

Fig.3-17に $\beta = 0$ のもとで s を変化した場合の定常レオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性では、 $s = 0$ のモデルはGiesekusモデルの $\alpha = 0.5$ の予測曲線と一致し、 $s \neq 0$ のモデルは高剪断速度において剪断粘度は η_0 になる。第一法線応力差の予測曲線は s が変化しても同じ勾配を示し、 s が大きくなるほど高剪断速度側にわずかにシフトするだけである。このモデルはshear-thinning性が比較的弱いことがわかる。一軸伸長粘度予測曲線はextension-thickening性をほとんど示さず、 $s = 0$ では高伸長速度で $6\eta_0$ になる。二軸伸長粘度はextension-thinning性を示すが、extension-thickening性は示すことができず、平面伸長粘度は s が変化しても $4\eta_0$ の一定値を示すだけである。伸長粘度予測曲線から、 s の影響はあまりないことが分かる。伸長粘度に対しては $\beta \neq 0$ で予測を行う必要がある。

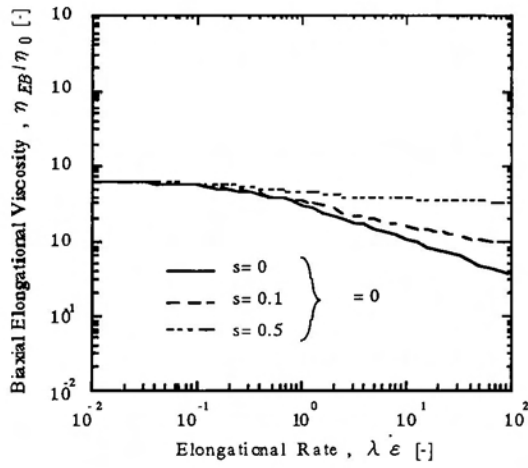
このモデルは射出成形CAEに対して用いられてきた。これは $\beta = 0$ としたモデルが比較的扱いやすいことと、金型内流動では剪断支配と仮定できることが理由であると思われる。しかしながら、 $\beta \neq 0$ とすると解が得られないため、剪断支配のみ有効なモデルといえる。伸長流を加味した流れに対してはどの程度の精度で予測できるかは不明である。



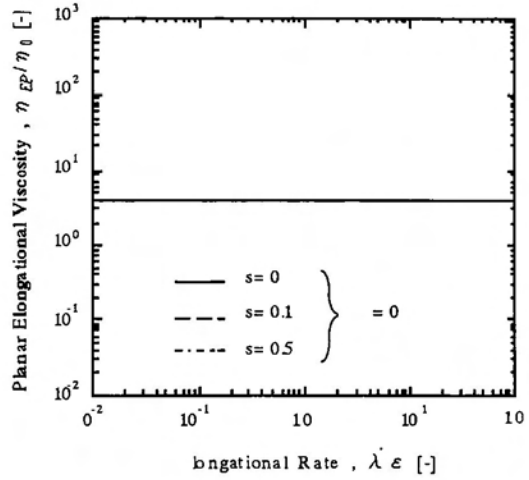
(a) steady shearflow data



(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-17 Rheological properties of various nonlinear parameters of s ($\beta=0$) for Leonov model.

3. 9 K-BKZモデル^{12),13)}

$$\tau(t) = \frac{1}{1-\theta} \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) h\left(I_{C_i^{-1}(t')}, I_{C_i(t')}\right) \left(C_i^{-1}(t') + \theta C_i(t')\right) dt' \quad (3-37)$$

K-BKZモデルは代表的な積分型構成方程式である。このモデルは経験的に作成された式であり、ゴム弾性理論に基づいた弾性体の構成方程式を拡張したものである。弾性体の任意の時刻の応力はその瞬間の変形様式のみによって求められる。外部から受けた力はすべて内部の弾性ひずみにより弾性エネルギー（ひずみエネルギー）として蓄えられる。単位体積あたりのひずみエネルギー ω はひずみテンソルの不変量（ $I_{C_1}, II_{C_1}, III_{C_1}$ ）による関数で表される。非圧縮性流体では体積変化を表す第三不変量（ III_{C_1} ）は1である。

Kape¹²⁾とBernstein, Kearsley, Zapas¹³⁾は現時刻と過去の時刻を固定したとき、粘弾性の構成方程式は弾性体のそれと一致するとして、時間依存項とひずみ依存項に分離できるとし、K-BKZモデルの一般式である（3-38）式を導出した。

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') \left(\frac{\partial W}{\partial I_{C_i^{-1}}} C_i^{-1}(t') - \frac{\partial W}{\partial II_{C_i^{-1}}} C_i(t') \right) dt' \quad (3-38)$$

$m(t-t')$ は記憶関数であり、緩和時間分布を考慮した場合次式で表される。

$$m(t-t') = \sum_{k=1}^N \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) \quad (3-39)$$

また、Wagner¹⁴⁾はひずみエネルギー W の設定が困難であるため、ひずみ依存項にダンピング関数を用い（3-27）式を以下のように変形した。

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) h\left(I_{C_i^{-1}(t')}, I_{C_i(t')}\right) C_i^{-1}(t') dt' \quad (3-40)$$

LuoとTanner¹⁵⁾は（3-40）式に第二法線応力差の考慮するため、第一法線応力差 N_1 と第二法線応力差 N_2 の比を表すパラメータ θ を加え、次式を導出した。

$$\tau(t) = \frac{1}{1-\theta} \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^N \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda}\right) h\left(I_{C_i^{-1}(t')}, I_{C_i(t')}\right) \left(C_i^{-1}(t') + \theta C_i(t')\right) dt' \quad (3-37)$$

この式が通常用いられるK-BKZモデルである。ダンピング関数は現在いくつか提案されているが、次節で詳しく述べることにする。

K-BKZモデルを流動解析に適用する場合、連続の式、運動方程式とエネルギー方程式が微分型であるため、微分型構成方程式のように直接代入による連立解法を行うことができず、その

取り扱いの困難さから以前は敬遠されていた。しかし、LuoとTannerが流線に沿って応力を陽的に求める流線積分法を提案してからは、ダイスウェルや急縮小流れなどの弾性が顕著に現れる系などに多く用いられるようになり、その数値安定性や多モードでの解析精度の高さからこのモデルが評価されるようになってきた。その後、Mitsoulisら¹⁶⁾による渦を生じる急縮小流れの計算アルゴリズムを加えた解析など、計算手法の工夫により複雑な流れ場や高流量計算が行えるようになってきた。

K-BKZモデルは剪断流動特性と一軸伸長流動特性の予測精度は比較的高く、パラメータ β を緩和モードごとに設定することにより一軸伸長粘度の予測精度は極めて高くなる。しかしながら平面伸長粘度の予測はextension-thickening特性を良好に予測できないことから、平面伸長流れには不適ではないかとの疑問もある。しかし榊ら¹⁷⁾によるK-BKZモデルを用いたフィルムキャスト行程のシミュレーションでは定性的に予測できているなど、K-BKZモデルの適用範囲あるいは適用限界がどこにあるのかは現段階では不明である。

3. 10 ダンピング関数

ダンピング関数についてはいくつかのモデルが提案されているが、高分子流体の挙動を比較的良好に表現し、数値解析によく用いられるモデルとして(3-41)式のPSMタイプ¹⁸⁾と(3-42)式のWagnerタイプ¹⁴⁾がある。

$$h = \frac{\alpha}{\alpha + \beta I_{C-1} + (1 - \beta) I_C + 3} \quad (3-41)$$

$$h = \exp\left[-\alpha \sqrt{\beta I_{C-1} + (1 - \beta) I_C - 3}\right] \quad (3-42)$$

α と β は非線形パラメータである。単純剪断変形下において $I_C = I_C^{-1}$ となり β は影響しないため、通常剪断レオロジー特性のフィッティングから α を決定し、伸長流動特性から β を決定する。PSMとWagnerタイプはともにレオロジー特性の予測精度は高く、特に多重緩和モードで β を緩和モード毎に設定する β_k を用いると、extension-thickening性を示す一軸伸長粘度を高精度で予測することができる。ただ、各緩和モードでパラメータを設定するとダンピング関数に時間依存項が入ることになり、本来時間一はずみ分離型モデルとして開発されたK-BKZモデルの意味合いから外れてしまう。そのため、この手法を用いるべきではないとの指摘もあるが、このモデルを急縮小流れなど一軸伸長流れが強く影響する流動場に適用し、定量的に一致した結果がいくつか報告されている。この手法の妥当性と適用性についてさらに詳しく検討する必要があるが、定量的な結果を得る可能性を秘めているモデルといえる。

Fig.3-18にPSMタイプのレオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、第一法線応力差は低剪断速度領域では剪断速度に比例して上昇し、高剪断速度になると次第にある値に漸近する様子が分かる。また α が大きくなるほど第一法線応力差は大きくなり、平均分子量または分岐性がより大きな高分子に見られる特性を示す。伸長流動特性を見ると、 β が小さくなるほど

一軸伸長粘度の extension-thickening 性は強くなる。しかしながら二軸伸長粘度では extension-thickening 性は示さず、 β が小さな値をとると発散する傾向にある。平面伸長粘度では剪断と同様 β は影響せず、 α が大きくなると extension-thickening 性を示す。Fig.3-19 に Wagner タイプのレオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、剪断粘度は PSM タイプに似た予測曲線を描くが、Wagner モデルの方は shear-thinning 性が若干強く現れる。第一法線応力差は低剪断速度領域では剪断速度に比例して増加するが、高剪断速度領域では最大値を取った後徐々に減少する。このモデルは α が小さくなるほど第一法線応力差が大きくなる。一軸伸長粘度曲線は、粘度の立ち上がりは PSM タイプよりもシャープに見積もり extension-thinning 性も強く現れる。また、非定常一軸伸長粘度の予測では長時間側で stress-overshoot を示す。この overshoot は、実験的に長時間側を正確に測定することは困難であることから、現実的な現象であるかは不明である。二軸伸長粘度は extension-thickening 性を示さず、平面伸長粘度曲線は α が小さな値を取らないと extension-thickening 性を示さない。このように PSM タイプと Wagner タイプは剪断特性から α を決定した場合には平面伸長粘度曲線を独立して変化させることはできず、また二軸伸長粘度も extension-thickening 特性を示すことができないため、これら 2 つの伸長粘度の予測精度は劣ると言われている。しかしながら前述のように剪断流動特性と一軸伸長粘度の予測能力は高く、急縮小部における渦の発生現象の流動解析結果が定量的に一致するなど、剪断支配あるいは一軸伸長流動が加わった流動場には定量的に良好な予測を示す。数値解析でどちらのダンピング関数を用いるかは研究者の好みによるところが大きく、これまでに定性的さらに定量的な検討が多くなされている。しかしながらこの 2 つのダンピング関数を用い、それぞれの長所、短所といった特性について検討した例はほとんど無い。

PSM と Wagner タイプは前述したように剪断流動特性は α のみによって決定される。つまり剪断粘度によって α を決定すると、第一法線応力差は自然と決まってしまう。しかし、高分子の単純剪断変形下のダンピング関数はその材料によりいくつかのタイプに分けられ、剪断粘度と第一法線応力差は独立に設定する方が好ましいと考えられる。そこで緩和モードごとに α を設定する方法もあるが、 β の設定が煩雑になりさらに不可逆モデルが適用できないなど問題点もでてくる。そこでダンピング関数の減衰特性を多様に表現できるモデルとして Fiegle と Ottinger¹⁹⁾ が提案した (3-43) 式がある。

$$h = \frac{1}{1 + \alpha (I_{c-1} - 3)^{n_1} (I_c - 3)^{n_2}} \quad (3-43)$$

α 、 n_1 、 n_2 は非線形パラメータである。Fig.3-20 に Fiegle-Ottinger タイプのレオロジー予測曲線を示す。剪断流動特性を見ると、この Fiegle-Ottinger タイプは単純剪断流動の予測において、 α と n ($= n_1 + n_2$) の 2 つのパラメータがあるため多様な予測が可能になることが分かる。しかしながら一軸伸長粘度と二軸伸長粘度はパラメータがどのような値をとっても発散してしまう。また平面伸長粘度も n の値によって予測曲線は大きく変わり、値によっては発散してしまう。こ

のようにこのモデルは剪断流動特性については多様な予測が行えるものの、伸長流動特性の予測精度はほとんど行えないという欠点がある。そこでOtsuki²⁰⁾は、剪断流動特性にはFiegle-Ottingerタイプと同様な多様性を持ち、一軸伸長粘度予測はPSMやWagnerタイプの様な良好な予測が行えるように以下のモデルを用いた。

$$h = \frac{\alpha}{\alpha + (\beta I_{c-1} + (1 - \beta) I_c + 3)^n} \quad (3-44)$$

このモデルはPSMタイプにパラメータ n を付与したモデルとなることから、拡張PSMタイプと呼ばれる。Fig.3-21にレオロジー予測曲線を示す。ここでは α と β の変化はPSMタイプと同じ傾向を見せるため、 n パラメータの変化のみを示している。剪断流動特性を見ると、 n の変化によって高剪断速度領域で α 変化とは違った予測を示し、 α と n の組み合わせで様々な予測が行えることが分かる。一方で伸長粘度曲線を見ると、全ての粘度で n が小さいと発散し、大きいとextension-thinning性が強くなる傾向にある。また、非定常一軸伸長粘度曲線は緩やかなstress-overshootを示しながら良好な予測が行えるようになる。大概はこの拡張PSMタイプを用い不可逆ダンピング関数を適用することで、二重管ダイスウェルシミュレーションで定量的に良好な結果を得ることができている。

PSM type damping function

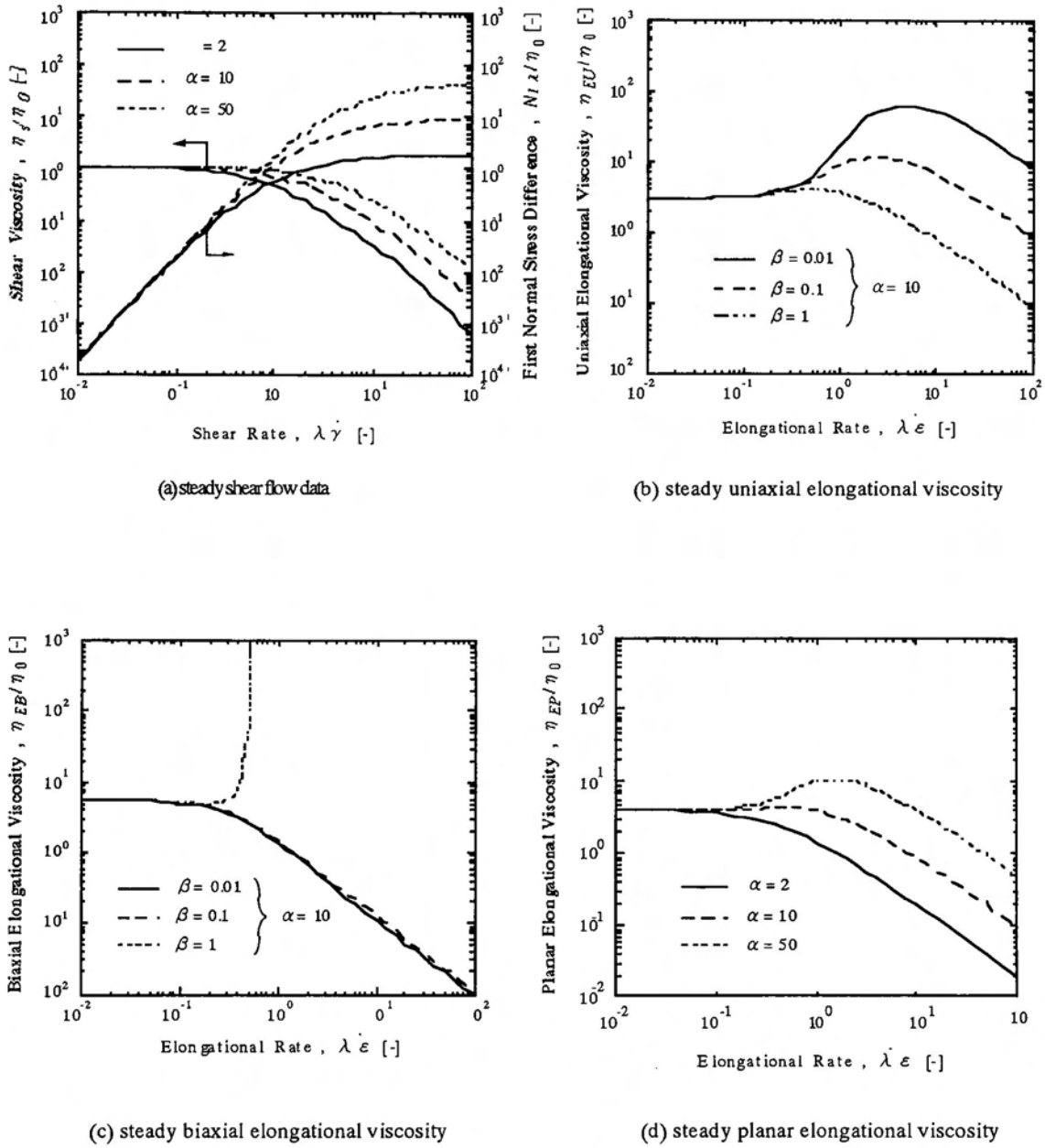
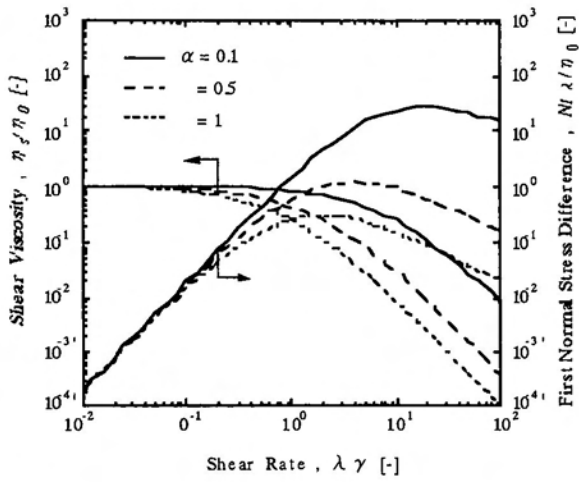
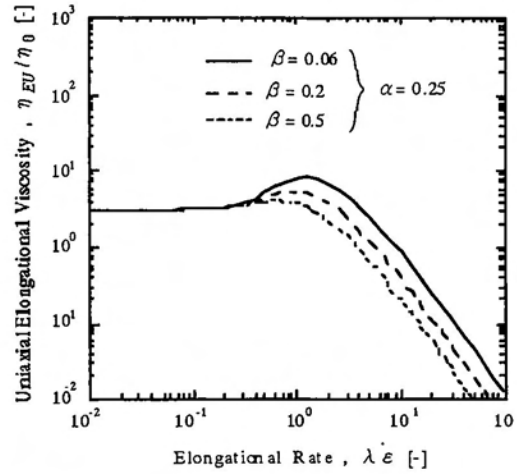


Fig.3-18 Rheological properties of various nonlinear parameters of α and β for PSM type of K-BKZ model ($\theta = -0.11$).

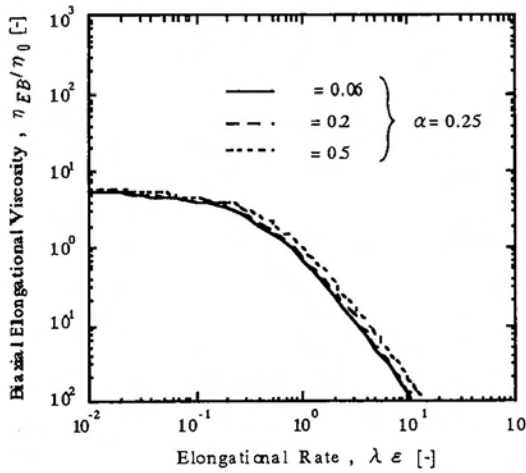
Wagner type damping function



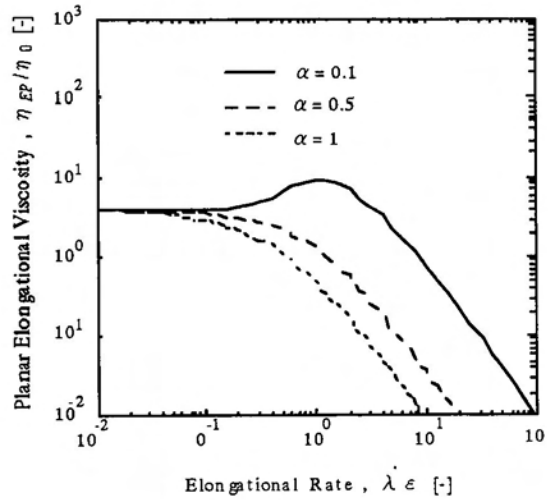
(a) steady shear flow data



(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity



(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-19 Rheological properties of various nonlinear parameters of α and β for Wagner type of K-BKZ model ($\theta = -0.11$).

Fiegl-Ottinger type damping function

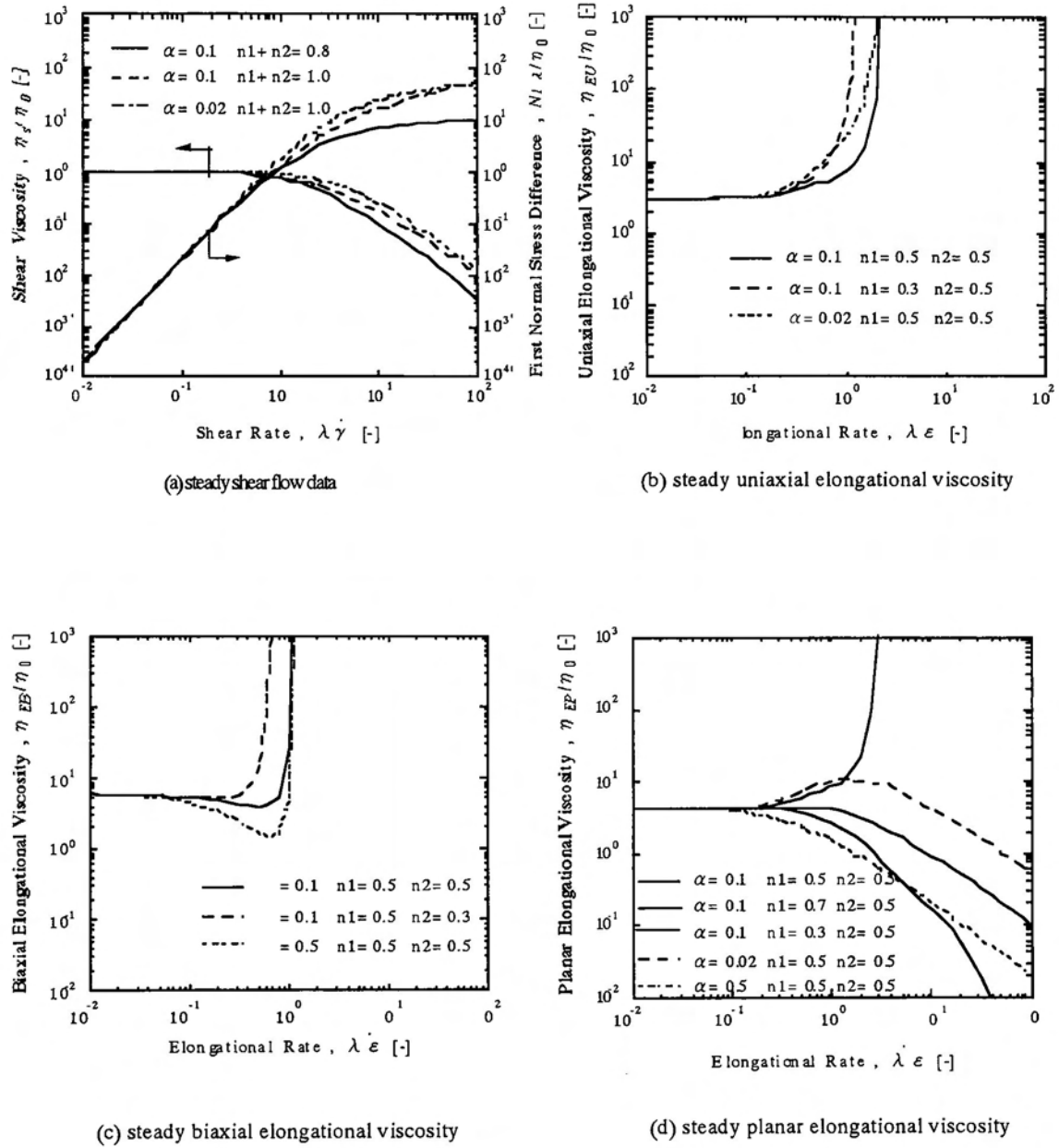
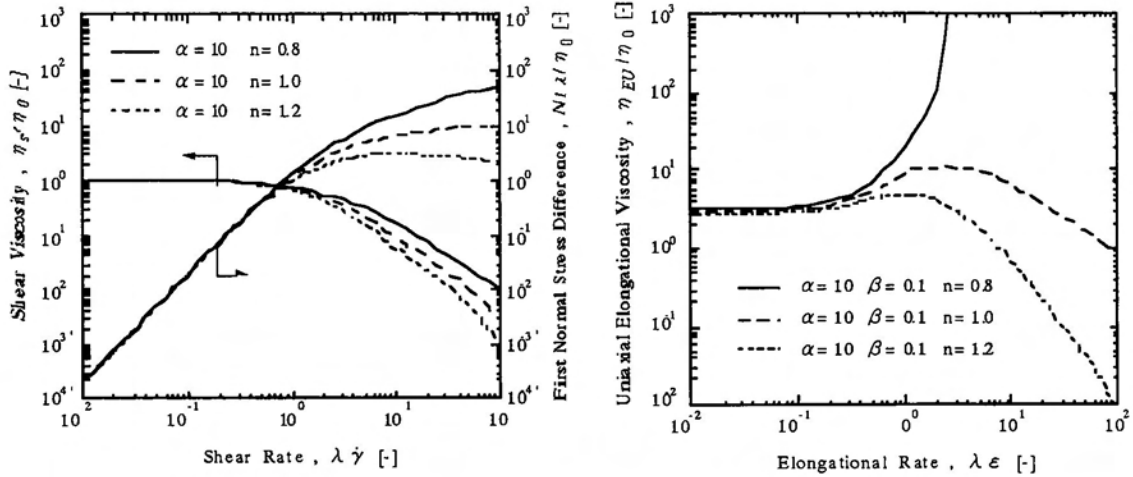


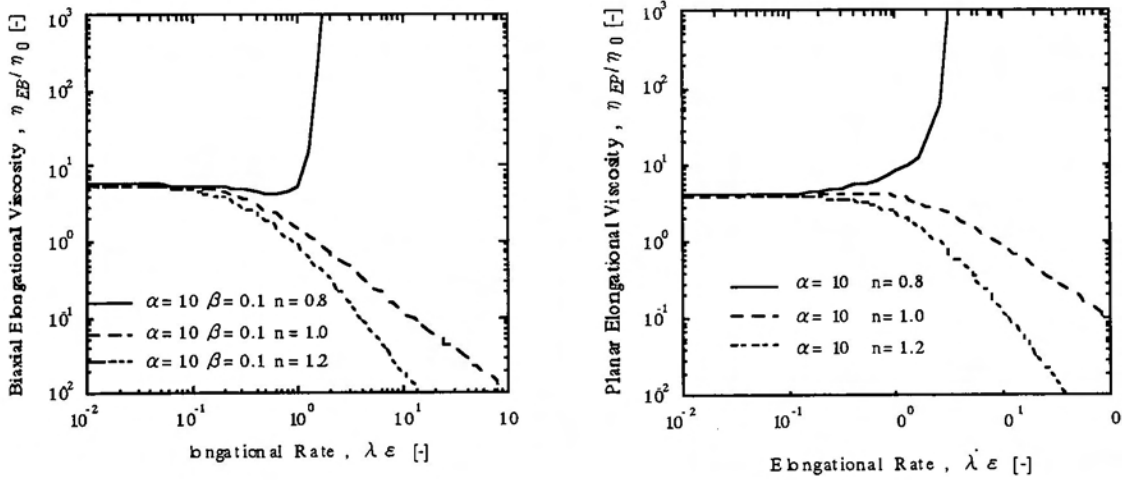
Fig.3-20 Rheological properties of various nonlinear parameters of α and n ($n = n_1 + n_2$) for Fiegl-Ottinger type of K-BKZ model ($\theta = -0.11$).

Extended PSM type damping function



(a) steady shear flow data

(b) steady uniaxial elongational viscosity



(c) steady biaxial elongational viscosity

(d) steady planar elongational viscosity

Fig.3-21 Rheological properties of various nonlinear parameters of α , β and n for extended PSM type of K-BKZ model ($\theta = -0.11$).

3. 1.1 不可逆ダンピング関数 (irreversibleダンピング関数)

絡み合った高分子がひずみを受けると、高分子は配向した後緩和していき、絡み合いがほどけるとその後再生されることは考えにくく、当初持っていたポテンシャルは低下すると考えられる。一般的な粘弾性の構成方程式にはこの不可逆性は考慮されておらず(可逆モデル)、構成方程式が実際の高分子挙動を正確に表現できないと指摘されている部分でもある。特に、他段階の反復変形下においてその応答をうまく予測できない。これは、反復変形を行ってもダンピング関数が再び増加することが原因となっている。ダンピング関数は高分子の絡み合いによるポテンシャル(弾性率)を表す関数であると考えられ、絡み合いがほどける事によって一旦減少したダンピング関数が再び増加(絡み合いが再生)する事は考えにくい。この事はダンピング関数に不可逆性が考慮されていない事を示しており、不可逆性を考慮した場合、通常減衰関数として表されるべきである。

Wagner²¹⁾は時間依存項とひずみ依存項に分離できる時間-ひずみ分離型構成方程式には不可逆モデルが適用できると提案した。LarsonモデルとK-BKZモデルは分離型構成方程式であるため不可逆モデルを用いることができる。

Larsonモデルは、ひずみ依存項である $\mathbf{D}:\boldsymbol{\tau}_k$ が負になったときそれを0とすることで不可逆モデルになる。

$$\mathbf{D}:\boldsymbol{\tau}_k < 0 \rightarrow \mathbf{D}:\boldsymbol{\tau}_k = 0 \quad (3-45)$$

このモデルについて二段階の反復変形を考える。第一段階目で応力は負の値をとりながら応力緩和が生じると予想される。その後二段階目のひずみをかけた瞬間は残留応力によって応力は負の値をとり、ひずみが正となることから $\mathbf{D}:\boldsymbol{\tau}_k$ の符号は負へと逆転する。それにより応力の絶対値は現実よりも大きく見積もっていくことになる。そこで不可逆モデルを適用した場合は、第一段階目の変形で緩和が生じた分、二段階目の変形を受けた時は本来持っていたポテンシャルを維持しておらず、その応力変化は比較的緩やかになり現実的な値をとると考えられる。

K-BKZモデルに対して、Wagnerはダンピング関数が常に最小値をとり続けることで不可逆モデルになる事を提案した。

$$h(t, t') = \text{Min}_{t''=t'}^{t''=t} \left[h \left(\mathbf{I}_{C^{-1}(t'', t)}, \mathbf{I}_C(t'', t) \right) \right] \quad (3-46)$$

この不可逆モデルを用いることで、反復変形による応答は実験値によく一致することが報告されている。しかしながら、3.9、3.10節で述べた各緩和モードで異なる非線形パラメータ(β_k)を用いると、ダンピング関数に時間項が加わることになり不可逆モデルは適用できない。

不可逆モデルをダイスウェルに用いた報告例は、これまでにGoublommeら²²⁾とOtsukiら²⁰⁾の2報がある。Goublommeらはダイ上流部で縮小部を持つ円管ダイスウェル解析を行い、可逆モデルではうまく予測できなかったが、不可逆モデルを用いることで解析結果は改善されたと報告している。しかしながら、彼らは縮小部を伴わないストレートダイでは反復特性はほとんど現

れないと考え、シミュレーションは行っていない。Otsukiらは二重管ダイスウェル解析を行い、可逆モデルは実験値より過大に予測したが不可逆モデルを用いると実験値を良好に予測できるようになったと報告した。また、ダイ上流部で縮小部を考慮した場合と考慮しない場合の両方において可逆モデルと不可逆モデルの差が顕著にみられたことから、ダイリップ付近でも反復変形特性が作用しているであろうと報告している。

3. 1 2 参考文献

- 1) Larson, R.G.; "Constitutive Equation for Polymer Melt and Solution", Butterworths, Boston (1988) など
- 2) Giesekus, H.; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 11, 69 (1982)
- 3) Wiest, J.M.; Rheol. Acta, 28, 4 (1989)
- 4) Phan-Thien, N.; J. Rheol., 22, 259 (1987)
- 5) Yamamoto, M.; J. Phys. Soc. Japan, 13, 1200 (1958)
- 6) Larson, R.G.; J. Rheol., 28, 545 (1984)
- 7) Doi, M and Edwards, S.F.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. , 74, 1802 (1978)
- 8) White, J.L. and Metzner, A.B.; J. Appl. Polym. Sci. , 8, 1367 (1963)
- 9) Ide, Y. and White, J.L. ; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2, 281 (1977)
- 10) Barnes, H.A. and Roberts, G.P.; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 44, 113 (1992)
- 11) Leonov, A.I.; Rheol. Acta, 15, 85 (1976)
- 12) Kape, A. ; "College of Aeronautics" , Cranford, U.K., Note No. 134 (1962)
- 13) Bernstein, B., Kearsley, E.A. and Zapas, L.J. ; Trans. Soc. Rheol., 7, 391 (1963)
- 14) Wagner, H. M., Rheol. Acta, 15, 136 (1976)
- 15) Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; Int. J. Numer. Method Eng. 25, 9 (1988)
- 16) Park, H.J., Kiriakidis, D.G. and Mitsoulis, E.; J. Rheol., 36, 8 (1992)
- 17) 榊一任; 九州大学博士論文 (1995)
- 18) Papanastasiou, A.C., Scriven, L.E. and Macosko, C.W.; J. Rheol., 27, 387 (1983)
- 19) Feigl, K. and Ottinger, H.C.; J. Rheol., 38, 4 (1994) 847
- 20) Otsuki Y, Kajiwarra T and Funatsu K, Polym. Eng. Sci., 39, 1969 (1999)
- 21) Wagner, M.H. and Demarmels, A., J. Rheol., 34(6), 943 (1990)
- 22) Goublomme, A., Draily, B. and Crochet, M.J.; J. Non-Newtonian Fluid Mech., 44 (1992) 172

第 4 章

レオロジーデータから物質定数の自動最適決定手法の
開発と構成方程式の妥当性評価

4. 1 はじめに

粘弾性の構成方程式を流動解析や変形解析などに用いる場合、まず構成方程式の中にある物質定数を対象材料にあわせて決定しなければならない。それは材料によってレオロジー特性（応力緩和や剪断、伸長粘度曲線など）は異なるため、それらを正確に予測するためにモデルパラメータを設定する必要があるからである。物質定数には微小変形によって決定される緩和スペクトル（緩和時間と緩和弾性率の組み合わせ）と大変形によって決定される非線形パラメータがある。実験で測定可能なデータとしては、剪断特性では剪断粘度、第一法線応力差、応力緩和や反復変形下の応力変化があり、伸長特性は一軸伸長粘度、二軸伸長粘度や平面伸長粘度のデータが挙げられる。その中で通常剪断特性では剪断粘度と第一法線応力差から、伸長特性では一軸伸長粘度をもとにして非線形パラメータが決定される。また、剪断レオロジーデータは歪みあるいは歪み速度一定のもとでの定常データが得られやすいが、伸長レオロジーデータは材料の延伸切れが起るため定常データは得にくく、非定常データが多く用いられる。

これら物質定数を手動で決定する際には、特に緩和時間分布を考慮した多重緩和モードにおいては煩雑さがつきまとう。そこでコンピュータ上で物質定数を自動的に決定することができれば、その煩雑さはもとよりより高精度で最適化が行えることになる。

本研究では、物質定数を決定するための最小二乗法を用いた完全非線形回帰プログラムを開発した。最小二乗法はLevenberg-Marquardt法に基づいている。また線形粘弾性データから最適な緩和スペクトルを決定するプログラムには、初期値の再設定を計算中に自動で行う機能が含まれている。このプログラムをいくつかの高分子溶融体の実験データに対して適用し、このプログラムの精度と妥当性を検討し、さらに構成方程式の特性について検討を行った。

4. 2 構成方程式

本研究で用いた構成方程式は微分型のPTT（（4-1）式）、Larson（（4-2）式）とGiesekus（（4-3）式）モデル、そして積分型のK-BKZモデル（（4-4）式）である。K-BKZモデルのダンピング関数はPSM（（4-5）式）とWagnerタイプ（（4-6）式）を用いた。

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{G_k} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_k)\right) \right] \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \left[\frac{\xi}{2} \boldsymbol{\tau}_k + \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k \right] = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (\text{PTT}) \quad (4-1)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k + \frac{2\xi\lambda_k}{3G_k} \mathbf{D} : \boldsymbol{\tau}_k (\boldsymbol{\tau}_k + G_k \boldsymbol{\delta}) = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (\text{Larson}) \quad (4-2)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k + \frac{\alpha}{G_k} \boldsymbol{\tau}_k^2 = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (\text{Giesekus}) \quad (4-3)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{1-\theta} \sum_{k=1}^N \int_{-\infty}^t \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_k}\right) h(\mathbf{C}_t^{-1}(t') + \theta \mathbf{C}_t(t')) dt' \quad (\text{K-BKZ}) \quad (4-4)$$

$$\text{PSM type} \quad h = \frac{\alpha}{\alpha + \beta I_{C^{-1}} + (1-\beta) I_C + 3} \quad (4-5)$$

$$\text{Wagner type} \quad h = \exp\left[-\alpha \sqrt{\beta I_{C^{-1}} + (1-\beta) I_C - 3}\right] \quad (4-6)$$

λ_k は緩和時間、 G_k は緩和弾性率であり α （Giesekus）、 ε と ξ （PTT）、 ξ （Larson） α と β と θ （K-BKZ）はそれぞれ非線形パラメータである。 $\overset{\Delta}{\boldsymbol{\tau}}_k$ はlower-convected時間微分であり、 $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k$ はupper-convected時間微分である（第3章参照）。これらのモデルは緩和時間分布を考慮した際、比較的粘弾性の挙動を良好に表す式である。

4. 3 自動最適化手法

非線形回帰手法はレオロジー特性の予測値と実験値との誤差を最小とする最小二乗近似を用いながら物質定数を決定する事ができ、以下の式で求めることができる。

$$\sum_{i=1}^M \left[\frac{\{F_i(X)\}_{\text{pre}} - \{F_i\}_{\text{exp}}}{\{F_i\}_{\text{exp}}} \right]^2 = \min \quad (4-7)$$

ここで F_i は貯蔵弾性率、損失弾性率や剪断粘度などのレオロジー特性である。 M は実験値の数である。下付きの“pre”と“exp”はそれぞれ予測値と実験値を意味する。 X は物質定数を決定するために用いたパラメータであり、例えば N 、 λ_k 、 G_k ($k=1\sim N$) や非線形パラメータである。最小二乗法はLevenberg-Marquadt法に基づいた手法を用いた。

本研究では緩和スペクトルは線形粘弾性の動的データ（貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' ）から決定した。その決定手順は、

まず初期値を λ_k を 10^{+4} から 10^{-4} s、 G_k を 10^8 から 10^0 Paまでの9-dica de 設定する ($N=9$)。ここで λ_k の増加に伴い G_k を減少させる設定を行うのは、計算をスムーズに行いかつ妥当な解を得やすくするためである。

(4-7) 式を解き、 λ_k と G_k の解を出す。

この時、材料の緩和時間の範囲より初期値で設定した緩和時間の範囲が広く、計算を行った最小または最長緩和時間 (λ_1 または λ_N) もしくは緩和弾性率 (G_1 または G_N) が負の値をとったり無限大へ発散し、妥当な解が得られない場合がある。この場合、従来の手法では材料の緩和時間がどの範囲にあるのかを再検討し、緩和モード数を減らし初期値を再度設定して再び計算を行っていた。本研究では λ_1 、 λ_N 、 G_1 または G_N が負になったり 10^{15} 以上の値をとった場合は、プログラム中で自動的に緩和モード数を1つ減らし $N=8$ として ($\lambda_k=10^{-3}\sim 10^4$ sまたは $10^{-4}\sim 10^3$ s、 $G_k=10^7\sim 10^9$ sまたは $10^8\sim 10^1$ s) 再び計算する。この計算でも不適切な解が生じた場合は更に $N=7$ とし、妥当な解が得られるまで同様の手法を繰り返し計算を行う。このプログラムを用いて決定された緩和スペクトルは十分妥当な値が得られており、より少ない緩和モード数で精度良く決定する手法が開発できた。また、このプログラムを開発したことで初期値設定の煩雑さを解消したと言える。

非線形パラメータの決定は、まずK-BKZモデルについて β は単純剪断流動には影響しないため、剪断レオロジーデータ（剪断粘度 η_s と第一法線応力差 N_1 ）から α を決定し、伸長レオロジーデータ（一軸伸長粘度 η_{EU} ）から β を決定した。 θ は剪断や伸長に依存しないパラメータであり第一法線応力差と第二法線応力差 (N_2) の比 (N_1/N_2) を表すパラメータである。第二法線応力差の値を測定することは非常に困難であるため、今回は $N_1/N_2=-0.1$ とし $\theta=1/9$ と設定した。微分型方程式についてGiesekusの α 、PTTの ε と ξ 、Larsonの ξ は剪断と伸長両データから決定した

(Fig.4-1)。これら非線形パラメータの初期値はそれぞれがとりうる範囲にあればどれでもよく、適当に与えてかまわない。今回はK-BKZのPSMタイプでは $\alpha = 10$ 、 $\beta = 0.5$ 、Wagnerタイプでは $\alpha = 0.2$ 、 $\beta = 0.5$ とし、PTTは $\varepsilon = 0.1$ 、 $\xi = 0.1$ 、Larsonは $\zeta = 0.25$ 、Giesekusは $\alpha = 0.5$ を初期値として用いた。

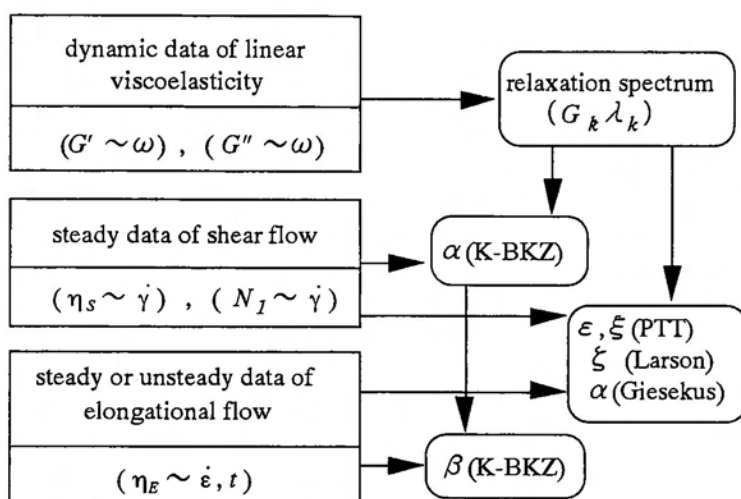


Fig.4-1 Determination procedure of material constants in this study.

4. 4 結果及び考察

4. 4. 1 緩和スペクトルの決定

まず線形粘弾性の動的データから非線形回帰手法を用い緩和スペクトルの決定を行った。実験データはFig.4-2のプロットで示すOtsukiらによる高密度ポリエチレン (HDPE) 溶融体の190°Cにおける貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') である。まず初期値を試行錯誤の手入力で設定する従来の手法を用いて決定した。決定したパラメータをTable4-1に示し、この予測曲線をFig.4-2に示す。この結果から、実験値の存在する範囲内で予測値は実験値とほぼ一致していることが分かる。次に今回開発した初期値を自動再設定するプログラムを用いて緩和スペクトルを決定した。Table4-2に決定した値を示し、Fig.4-3にその予測曲線を示す。この結果も手動設定による結果と同様精度良くフィッティングできている。この事より、今まで初期値を手入力で設定していた煩雑さを解消するプログラムが開発できたと言える。

Fig.4-4とTable4-3は低密度ポリエチレン溶融体 (LDPE IUPAC A) の150°Cにおける最適化の結果である。この実験データはMeissnerが測定したものである。また、Fig.4-5とTable4-4は低密度ポリエチレン溶融体 (LDPE Melt I) の150°Cにおける結果である。この実験データはLau nが測定したものである。これら溶融体に対する最適化は、HDPEの時と同様の初期値設定および自動再設定を行ったものであり、ともに8モードで収束した。これらLDPEの結果も実験値の範囲内で精度良く予測ができており、緩和時間の増加に従って緩和弾性率が減少する十分妥当な結果が得られた。

Table 4-1 Determined relaxation spectrum for a HDPE melt at 190°C by the nonlinear regression with the manual reset of initial guesses.

k	1	2	3	4	5	6
λ_k [s]	7.1×10^{-3}	4.7×10^{-2}	3.4×10^{-1}	1.4×10^0	1.5×10^1	2.5×10^2
G_k [Pa]	1.3×10^5	4.0×10^4	1.9×10^4	6.3×10^4	2.0×10^3	$.6 \times 10^2$

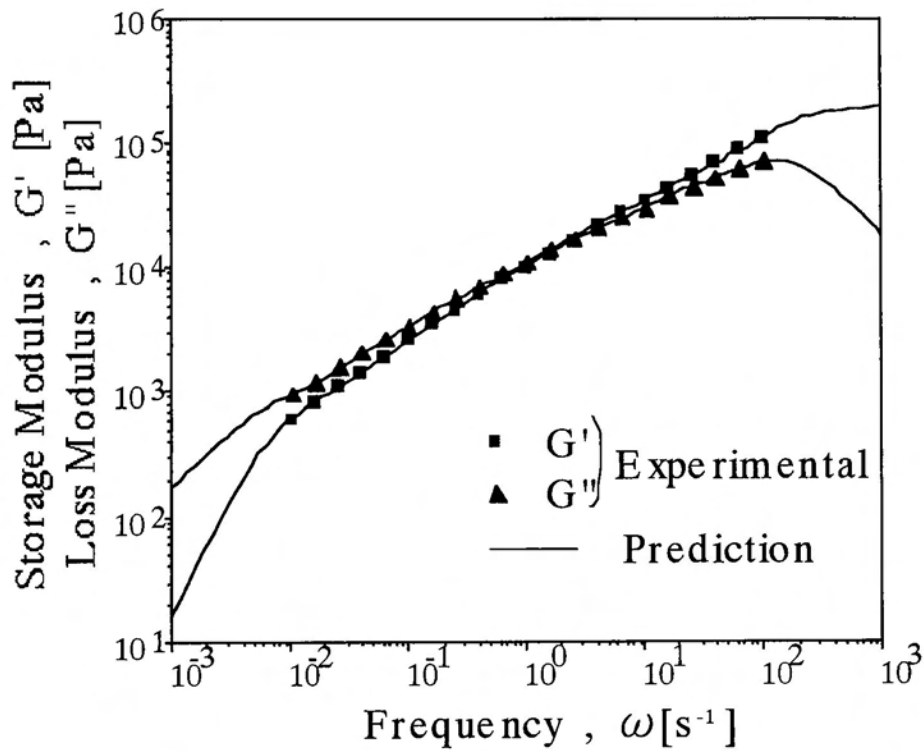


Fig.4-2 Determination of a relaxation spectrum by fitting to the dynamic data of linear viscoelasticity for a HDPE melt at 190°C by the nonlinear regression with the manual reset of initial guesses. Experimental data are given by Otsuki et al¹⁾. Determined values are listed in Table 4-1.

Table 4-2 Determined relaxation spectrum for a HDPE melt at 190°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses.

k	1	2	3	4	5	6
λ_k [s]	7.3×10^{-3}	5.0×10^{-2}	3.2×10^{-1}	$.4 \times 10^0$	1.5×10^1	1.4×10^2
G_k [Pa]	$.3 \times 10^5$	3.9×10^4	1.9×10^4	$.6 \times 10^3$	2.0×10^3	8.6×10^2

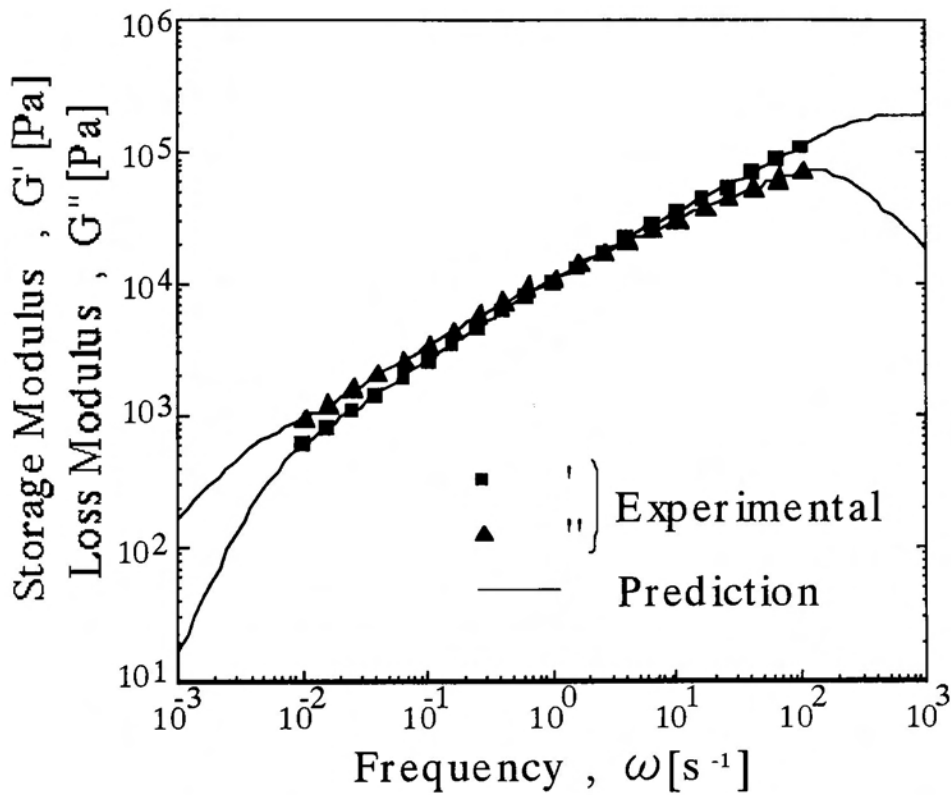


Fig.4-3 Determination of a relaxation spectrum by fitting to the experimental data of dynamic viscoelasticity for a HDPE melt at 190°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses. Experimental data are given by Otsuki et al¹⁾. Determined values are listed in Table 4-2.

Table 4-3 Determined relaxation spectrum for a LDPE IUPAC A melt at 150°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_k [s]	1.31×10^{-3}	1.64×10^2	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	2.85×10^0	2.45×10^1	1.2×10^2	1.0×10^3
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.0×10^2	$.0 \times 10^2$	2.3×10^0

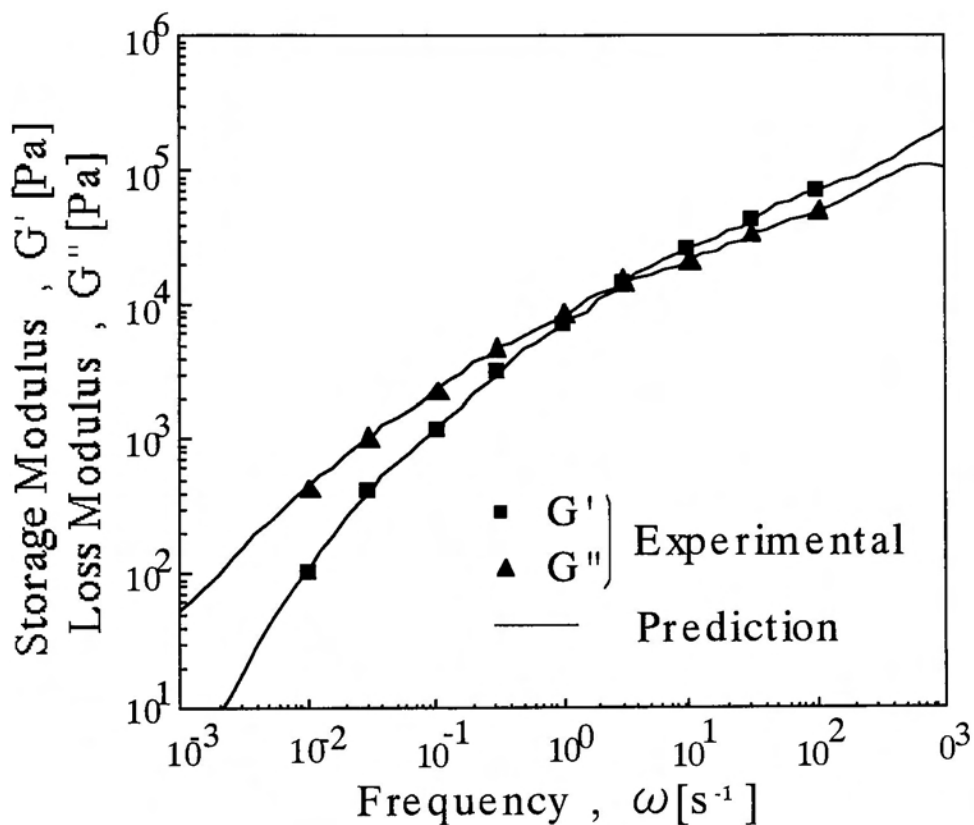


Fig.4-4 Determination of a relaxation spectrum by fitting to the dynamic data of linear viscoelasticity for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses. Experimental data are given by Meissner²⁾. Determined values are listed in Table 4-3.

Table 4-3 Determined relaxation spectrum for a LDPE IUPAC A melt at 150°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses.

k	1	2		4	5	6	7	
λ [s]	3.62×10^{-4}	3.46×10^{-3}	3.02×10^{-2}	$.83 \times 10^{-1}$	2.17×10	1.59×10	1.24×10^2	1.32×10^2
G_k [Pa]	1.49×10^5	7.83×10	3.89×10^4	1.73×10^4	$.95 \times 10^3$	1.06×10^3	1.03×10^2	1.17×10^1

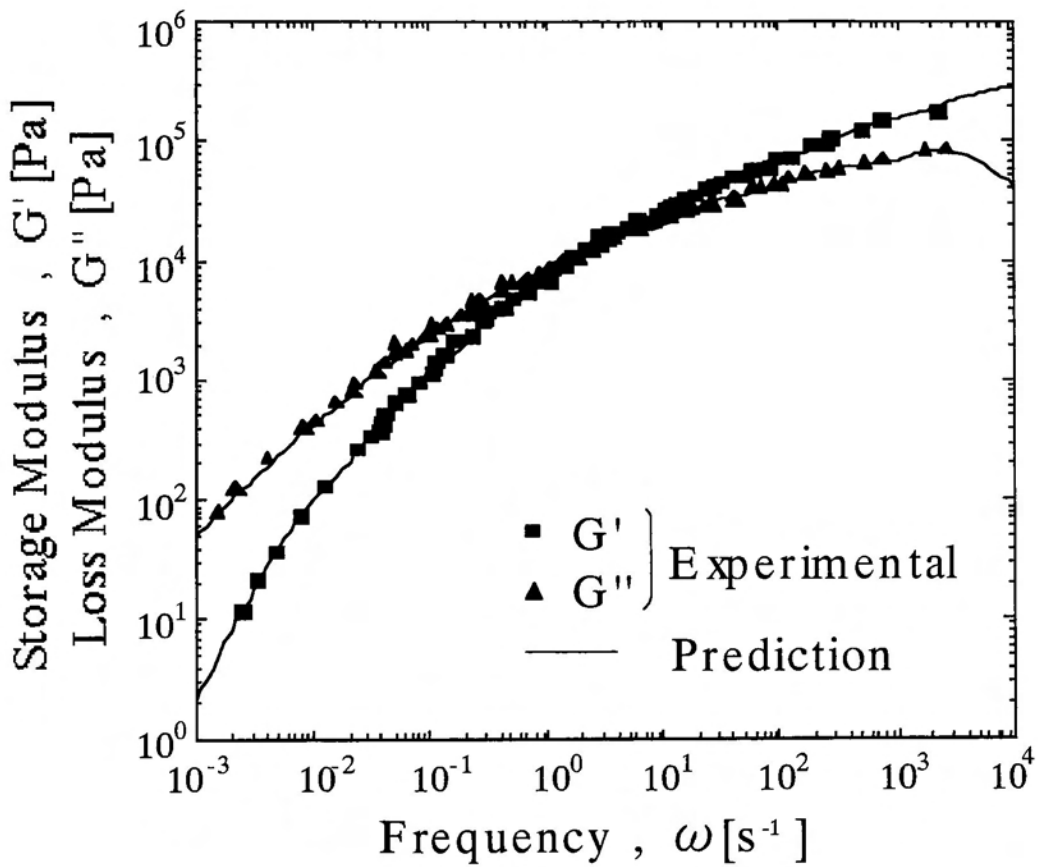


Fig.4-5 Determination of a relaxation spectrum by fitting to the dynamic data of linear viscoelasticity for a LDPE melt (Melt I) at 150°C by the nonlinear regression with the automatic reset of initial guesses. Experimental data are given by Laun³. Determined values are listed in Table 4-4.

4. 4. 2 剪断流動特性からの非線形パラメータの決定

非線形パラメータを決定するプログラムを、いくつかの高分子溶融体の単純剪断流動特性によるレオロジーデータに適用した

Fig.4-6はHDPE溶融体の結果である。この流体の緩和スペクトルは4. 4. 1節で初期値自動設定プログラムを用いて決定した値を用い、剪断粘度 η_s と第一法線応力差 N_1 の実験データからPTT、Larson、GiesekusそしてPSMとWagnerタイプのダンピング関数を用いたK-BKZモデルの非線形パラメータを決定した。決定した非線形パラメータの値をTable4-5に示す。Fig.4-6から、全モデルの予測曲線は実験値を良く予測できていることが分かる。第一法線応力差を見ると、PTT、LarsonとK-BKZモデルは実験値の範囲内で良好に予測できているが、Giesekusモデルは高剪断速度領域で若干実験値を上回っており、更に実験値の領域以上になると他の3モデルよりもより大きく見積もっている。

Fig.4-7とTable4-6はLDPE IUPAC A溶融体についての結果である。緩和スペクトルは4. 4. 1節で決定した値を用いている。この流体も全モデルは実験データの範囲内で剪断粘度と第一法線応力差を高精度で予測できているが、Giesekusモデルは第一法線応力差を実験データの無い高剪断速度になるほど他のモデルより大きく見積もっている。

Fig.4-8およびTable4-7はLDPE Melt I溶融体の結果である。この流体の緩和スペクトルも4. 4. 1節で決定した値である。この実験データはいくつかの違った温度で測定したものであるが、同じ150°Cのグラフに載せるために温度-時間換算則を用いた。このようにすることで測定が困難である高剪断速度での第一法線応力差の実験データを得ることができた。Fig.4-8を見ると、LDPE IUPAC A溶融体と同様Giesekusモデルは第一法線応力差が実験値の存在する範囲では予測値が実験値を若干下回り、実験値の無い高剪断速度領域になると他のモデルより大きく予測した。

Giesekusモデルがこのような予測を示すことについて考察すると、そもそもこのモデルは単一緩和モードモデルとして開発されたものである。Giesekusモデルは第一法線応力差を高剪断速度領域で剪断速度の1/2乗に比例して予測する事が知られており、多重緩和モードに適用した場合は各モードの重ね合わせによって表されるため高剪断速度で大きく予測する傾向があるものと思われる。

以上の結果から、Figs.4-6、4-7と4-8の剪断粘度と第一法線応力差係数($N_1/\dot{\gamma}$)にshear-thinning特性を示す典型的な高分子溶融体に対しては、全てのモデルで単純剪断流動場における剪断粘度と第一法線応力差のレオロジーデータの予測が比較的高精度で予測が行えたといえる。

Table 4-5 Determination of relaxation spectrum and nonlinear parameters for a HDPE melt at 190°C. ε and ξ in PTT, ζ in Larson, α in Giesekus and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow data.

k	1	2	3	4	5	
λ_k [s]	7.3×10^{-3}	5.0×10^{-2}	3.2×10^{-1}	2.4×10^0	1.5×10^1	1.4×10^2
G [Pa]	1.3×10^5	3.9×10^4	1.9×10^4	6.6×10^3	2.0×10^3	8.6×10^2
nonlinear parameters	PTT $\varepsilon = 0.568$ $\xi = 0.181$	Larson $\zeta = 0.671$	Giesekus $\alpha = 0.901$	K-BKZ PSM $\alpha = 4.913$	Wagner $\alpha = 0.274$	

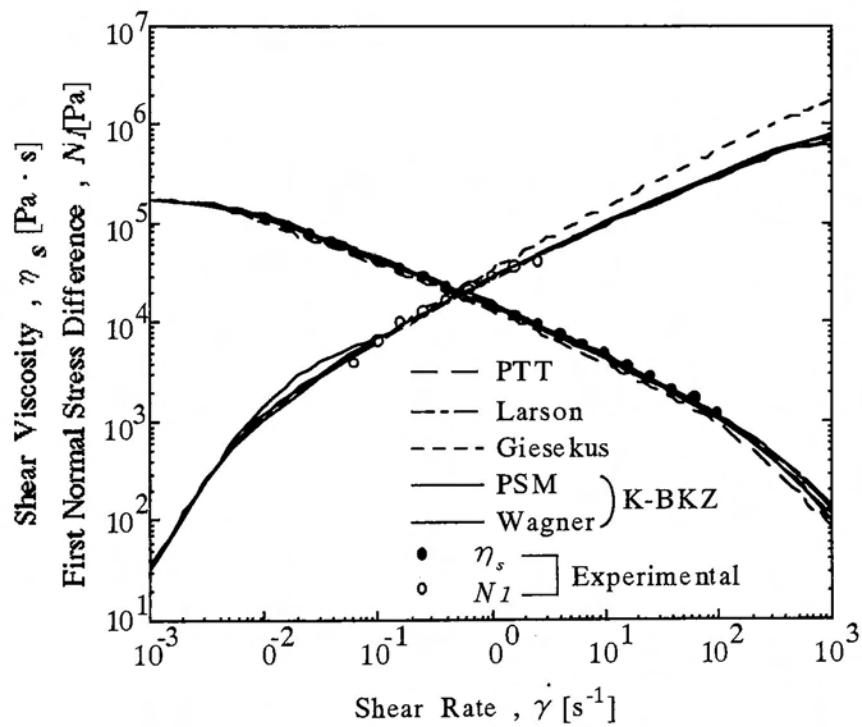


Fig.4-6 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear flow for a HDPE melt at 190°C. Experimental data are given by Otsuki et al¹⁾.

Table 4-6 Determination of relaxation spectrum and nonlinear parameters for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. ε and ξ in PTT, ζ in Larson, α in Giesekus and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow data.

k	1	2	3		5	6	7	8
λ_k [s]	$.31 \times 10^{-3}$	1.64×10^{-2}	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	$.85 \times 10^0$	2.45×10	$.2 \times 10^2$	1.0×10
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.0×10^2	1.0×10^2	2.3×10
nonlinear parameters	PTT $\varepsilon = 0.171$ $\xi = 0.092$		Larson $\zeta = 0.304$	Giesekus $\alpha = 0.394$	K-BKZ PSM $\alpha = 11.22$		agner $= 0.201$	

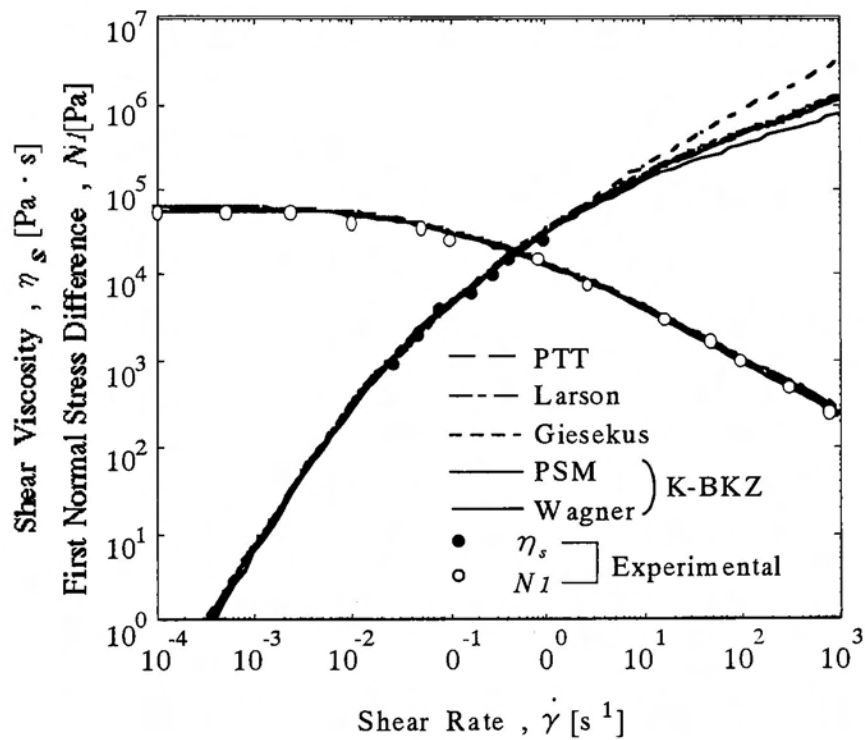


Fig.4-7 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear flow for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. Experimental data are given by Meissner²⁾.

Table 4-7 Determination of relaxation spectrum and nonlinear parameters for a LDPE melt (Melt I) at 150°C. ϵ and ξ in PTT, ζ in Larson, α in Giesekus and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow data.

k	1		3		5	6	7	8
[s]	3.62×10^{-4}	3.46×10^3	$.02 \times 10^{-2}$	2.83×10^{-1}	2.17×10^0	$.59 \times 10^1$	1.24×10^2	1.32×10^2
G_k [Pa]	1.49×10^5	7.83×10^4	3.89×10^4	1.73×10^4	5.95×10^3	$.06 \times 10^3$	1.03×10^2	1.17×10^1
nonlinear parameters	PTT $\epsilon = 0.172$ $\xi = 0.100$		Larson $\zeta = 0.301$	Giesekus $\alpha = 0.625$	K-BKZ PSM = 10.79		Wagner $\alpha = 0.180$	

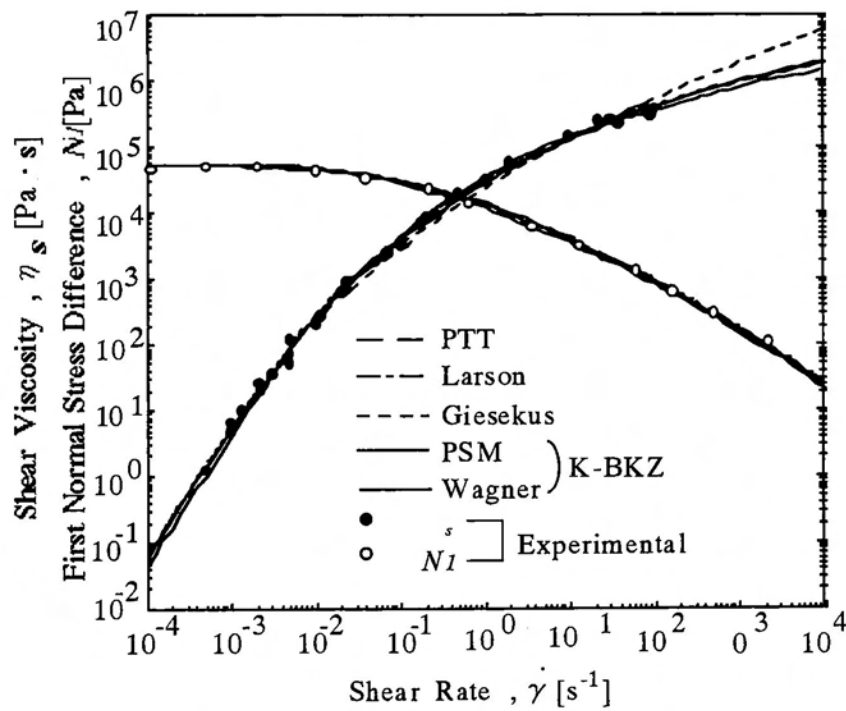


Fig.4-8 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear flow for a LDPE melt (Melt I) at 150°C. Experimental data are given by Laun³⁾.

4. 4. 3 剪断及び伸長流動特性からの非線形パラメータの決定

次に一軸伸長粘度のレオロジーデータも含めた非線形パラメータの決定を行った。ここでGiesekusモデルは、3章に示したように一軸伸長粘度のextension-thinning特性を表現することが出来ない。一般的な高分子溶液・溶融体は一軸伸長粘度でextension-thinning性を持つため、Giesekusモデルはその特性を良好に予測できないと予想される。そのため本説ではGiesekusについては検討せず、PTT、LarsonそしてPSMとWagnerタイプダンピング関数のK-BKZモデルについて検討を行った。

4. 4. 3. 1 一軸伸長粘度にextension-thinning特性を示す高分子溶融体からの非線形パラメータ決定

単純剪断レオロジーデータと単純伸長変形下の単軸伸長粘度データから非線形パラメータの決定を行った。まず、一軸伸長粘度にextension-thinning特性のみを持つ流体を用い非線形パラメータの決定を行った。Fig.4-9とTable4-8にPIB/C14溶液の25°Cにおける最適化を行った結果を示す。この実験データはQuinzaniらが測定したものを文献から引用した。剪断粘度と第一法線応力差をみると、全てのモデルが実験データを精度良く予測できた。一軸伸長粘度を見ると、低伸長速度領域で全モデルとも実験値を若干下回っているが、更に低伸長速度領域において伸長粘度は $3\eta_0$ を示せていることから妥当な値であるといえる。高伸長速度領域でWagnerモデルは他のモデルと比べて伸長粘度を下回る予測をしているが、これはこのモデルの特性によるものである。

Fig.4-10にpolydimethylsiloxane (PDMS) 溶融体の23°Cにおける最適化を行った結果を示す。Fig.4-10のプロットで示す定常剪断変形での剪断粘度 η_s 、第一法線応力差 $N1$ と定常一軸伸長粘度 η_{EU} の実験データはMestadiらが測定したものである。この材料については線形粘弾性データが入手できず緩和スペクトルの決定が行えなかったため、Mestadiらが決定した値を用いた。この緩和スペクトルと、本研究で決定した非線形パラメータをTable4-9に示す。一軸伸長粘度のデータが高伸長速度まで得られていないためextension-thinningがどの程度示すのかは不明であるが、実験データの存在する範囲内では全モデルとも高精度で予測できている。

Fig.4-11とTable4-10はPolypropylene (PP) 溶融体の175°Cの結果である。この流体はHingmannらによる定常剪断粘度と定常一軸伸長粘度の実験データから非線形パラメータを決定した。また、この流体も緩和スペクトルは文献値を用いた。Fig.4を見ると剪断粘度は全モデルともほとんど同じ予測曲線を描き実験値と一致しており、伸長粘度の高伸長速度側では実験値と全モデルの予測値が若干ずれている。この一軸伸長粘度については、実験値の測定を我々が行ったわけではないため測定精度がどの程度であるのかは分からないが、予測値を全伸長速度領域で一致させることは不可能であることからこの予測結果は十分良好な値をとっていると言

える。K-BKZモデルのWagnerタイプは、一軸伸長粘度が他のモデルと比較すると高伸長速度側で少なく見積もっているが、これはこのモデルがextension-thinning特性を顕著に見積もる傾向にあるからである。

以上の3つの結果から、一軸伸長粘度にextension-thinning特性を示す高分子溶融体に対して、本研究で開発した剪断流動特性と伸長流動特性レオロジーデータから非線形パラメータを最適化するプログラムが十分適用できることが分かった。

Table 4-8 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a 5.0 wt.% PIB/C14 solution at 25°C. ε and ξ in PTT, ζ in Larson and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity data.

k	1	2	3	4
λk (s)	6.855×10^{-1}	1.396×10^{-1}	3.890×10^{-2}	5.900×10^{-3}
$G k$ (Pa)	5.840×10^{-3}	1.665×10^0	1.456×10^1	9.915×10^1
nonlinear parameters	PTT $\varepsilon = 0.254$ $\xi = 0.0313$	Larson $\zeta = 0.765$	K-BKZ PSM $\alpha = 0.210$ $\beta = 0.500$	Wagner $\alpha = 9.92$ $\beta = 0.611$

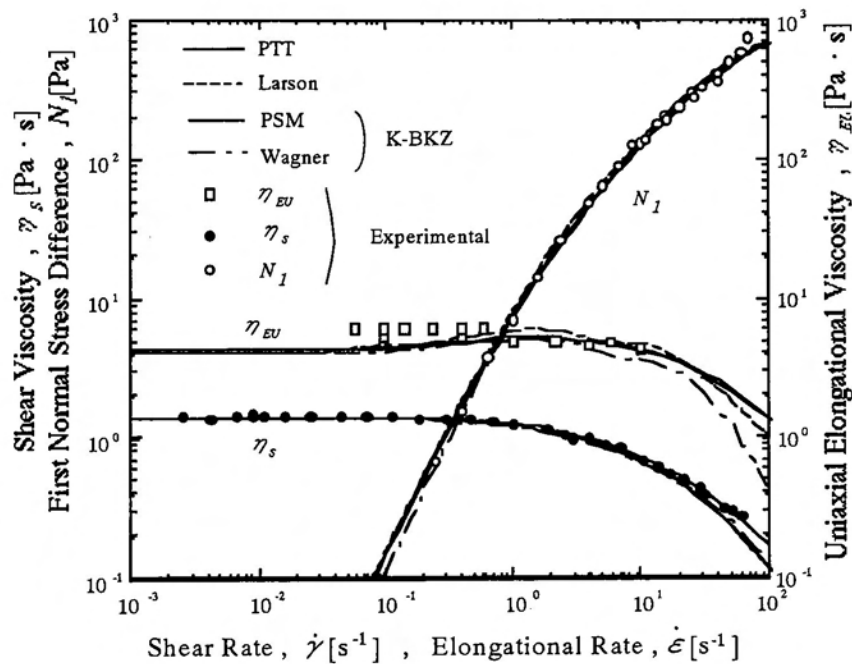


Fig.4-9 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear and steady uniaxial elongational flow for a 5.0 wt.% PIB/C14 solution at 25°C. Experimental data are given by Quinzani et al⁴⁾.

Table 4-9 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a PDMS melt at 23°C. ε and ξ in PTT, ζ in Larson and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity data.

k	1	2	3	4	5	6
λ_k [s]	1.1×10^{-3}	9.8×10^{-3}	7.0×10^{-2}	4.7×10^{-1}	4.2×10^0	4.6×10^1
G_k [Pa]	6.2×10^4	5.7×10^4	4.4×10^4	1.7×10^4	1.6×10^3	4.4×10^1
nonlinear parameters	PTT $\varepsilon=0.365$ $\xi=0.383$		Larson $\zeta=0.765$	PSM $\alpha=5.51$ $\beta=0.695$	Wagner $\alpha=0.278$ $\beta=0.400$	

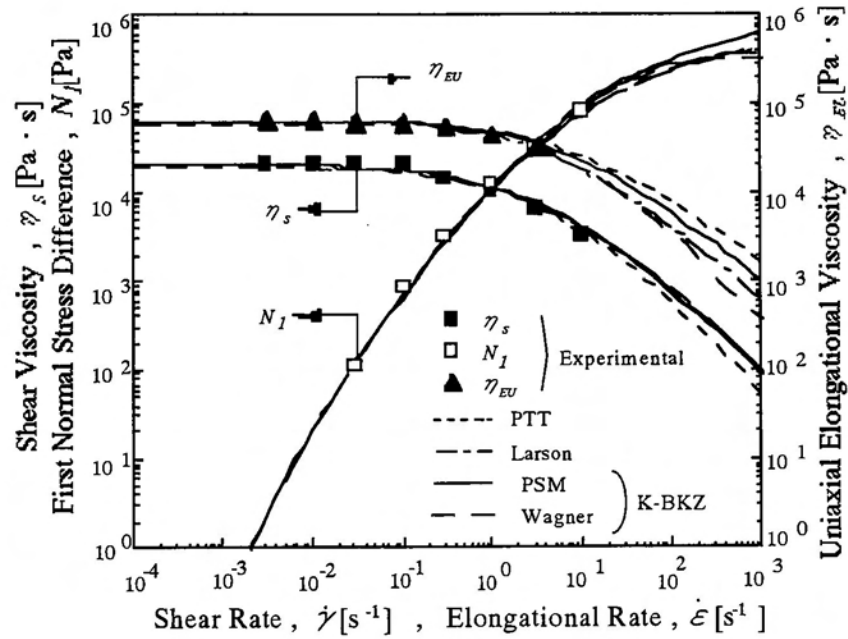


Fig.4-10 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear and steady uniaxial elongational flow for a PDMS melt at 23°C. Experimental data are given by A.Mestadi et al⁹⁾.

Table 4-10 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a PP melt at 175 °C . ε and ξ in PTT, ζ in Larson and α and β in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear viscosity and uniaxial elongational viscosity data.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_k [s]	4.2×10^{-3}	3.0×10^{-2}	1.6×10^{-1}	8.2×10^{-1}	4.7×10^0	2.5×10^1	1.4×10^2	6.9×10^2
G_k [Pa]	9.2×10^4	6.2×10^4	5.0×10^4	3.4×10^4	1.6×10^4	4.0×10^3	5.9×10^2	5.6×10^1
nonlinear parameters	PTT $\varepsilon=0.376$ $\xi=0.106$		Larson $\zeta=0.411$		PSM $\alpha=10.3$ $\beta=0.948$		Wagner $\alpha=0.204$ $\beta=0.600$	

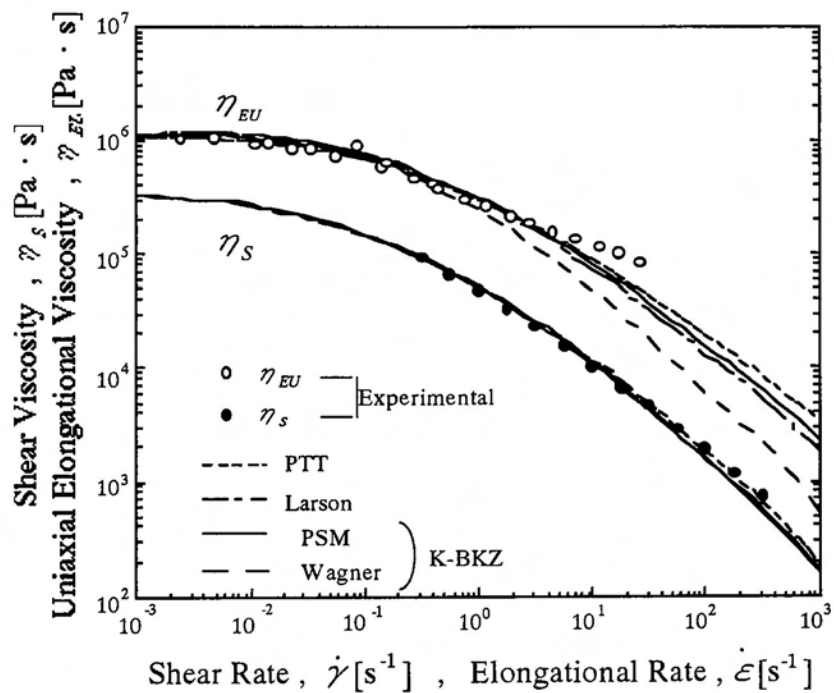


Fig.4-11 Determination of nonlinear parameters by fitting to the experimental data of steady shear and steady uniaxial elongational flow for a PP melt at 175°C. Experimental data are given by R.Hingmann et al⁹⁾.

4. 4. 3. 2 一軸伸長粘度にextension-thickening特性を示す高分子溶融体からの非線形パラメータ決定

今回開発したプログラムを一軸伸長粘度にextension-thickening特性を持つ150°Cの低密度ポリエチレン(LDPE IUPAC A)溶融体に適用した。非線形パラメータは4.4.1節で決定した値を用い、非線形パラメータの決定に用いたレオロジーデータは4.4.2節で用いた定常データの剪断粘度 η_s と第一法線応力差 N_1 、そして定常および非定常一軸伸長粘度 η_{EU} である。一軸伸長粘度を測定するときは、材料が延伸切れを起こすため定常値を定めるのは困難であることから、非線形パラメータの決定は非定常データから決定するのが一般的である。そこで本研究では非定常一軸伸長粘度データから非線形パラメータを決定し、定常と非定常データの予測曲線を描くことでその妥当性を評価した。

まず従来の全緩和モードで統一した非線形パラメータ(以後シングルパラメータと呼ぶ)を設定する手法で最適化を行った。その結果、一軸伸長粘度を精度良く予測できたモデルは一つもなく、特にextension-thickening特性は全くと言って良いほど表現できなかった。Fig.4-12およびTable4-10にPSMタイプのK-BKZモデルの結果を示す。K-BKZモデルは剪断流動特性のみから α を決定するため剪断データの予測精度は良いことが分かる。非定常一軸伸長粘度曲線を見ると粘度の立ち上がりは予測できているものの長時間側では実験値を下回っており、定常一軸伸長粘度ではextension-thickeningの立ち上がりをあまり表現できておらず、これがモデルの限界であると判断できる。これ以上一軸伸長粘度の予測精度を上げるためには、LuoやMitsoulisなどが用いた各緩和モードで異なった非線形パラメータを設定する手法(以後マルチパラメータと呼ぶ)がある。ただこの手法を用いた場合、3章で述べたとおり時間-ひずみ分離型モデルであるLarsonモデルやK-BKZモデルはひずみ依存項に時間項が加わるため、その定義から外れることになり不適切である。またPTTモデルは時間-ひずみ非分離型モデルであるが、応力緩和において長時間側で時間-ひずみ分離型になる事が知られており、このモデルに対してもマルチパラメータを用いることは不適切であると考えられる。しかしながら多くのレオロジー特性を精度良く予測するための手法としてこのマルチパラメータを検討することは十分価値のあることと考え、更にモデルの可能性を検討するためにこの手法を用いた。K-BKZモデルでは β_k 、Larsonモデルは ξ_k 、PTTモデルは ε_k のマルチパラメータ設定を行った。マルチパラメータの決定は、K-BKZモデルのPSMタイプは自動決定プログラムを用いたが、Wagnerタイプは妥当な解を得ることが出来なかったためマニュアル手法で決定した。PTTとLarsonモデルはともにマニュアルプログラムを用いて決定をした。

Figs.4-13から4-16に8モードの定常一軸伸長粘度の予測曲線を示す。また全緩和モードの予測曲線は各モードの重ね合わせで表現されるため、各モードの予測曲線も合わせて示した。この結果からPSMタイプのK-BKZモデルは比較的高精度で予測が出来ているものの、他のモデルは予測曲線が波打っておりその精度は十分とは言えない。これは各モードでextension-thickening

をシャープに見積もる事が原因であると考えられる。そこでextension-thickeningの立ち上がりに必要な緩和時間をより細かく設定し、試行錯誤的なマニュアルフィッティングで12モードの緩和スペクトルを再決定した。この緩和スペクトルを基に、マルチパラメータを用いて非線形パラメータの決定を行った。Fig.4-17と4-18にK-BKZモデルのレオロジー予測曲線を示し、Table4-12に決定した非線形パラメータを示す。Fig.4-17の非定常一軸伸長粘度予測曲線を見ると、PSMタイプの予測値は全ての伸長速度において長時間側で実験値を下回った。Wagnerタイプの予測値は長時間側で実験値を上回り、このモデルの特徴であるstress overshootを示している。Fig.4-18の定常データの予測を見ると、剪断粘度と第一法線応力差は4.4.2節と同様に高精度で予測が出来ている。一軸伸長粘度はPSMタイプは高精度で予測が出来ており、Wagnerタイプもまた比較的良好に予測できているものの若干波打っているが、実験値との誤差は3%以内であり非定常一軸伸長粘度の立ち上がりの傾向が良好に予測できていることからその精度は十分であると判断できる。Fig.4-19と4-20にPTTとLarsonモデルのレオロジー予測曲線を示し、Table4-12に決定した非線形パラメータを示す。Fig.4-19の非定常一軸伸長粘度の予測結果を見ると、2つのモデルとも短時間側で予測値は実験値より多く見積もっているが、粘度の立ち上がりの傾向は良好に予測できている。Fig.4-20の定常データの予測を見ると、一軸伸長粘度はやや波打ちながらもextension-thickening特性を比較的良好に予測できた。剪断流動特性を見ると、PTTモデルは剪断粘度を高剪断速度領域で実験値よりも若干少なく見積もっているものの、剪断粘度、第一法線応力差ともに実験値を精度良く予測できた。一方Larsonモデルは剪断粘度、第一法線応力差ともに実験値より大きく見積もった。この原因は、Larsonモデルはモデル中に非線形パラメータを1種類しか持っておらず、一軸伸長粘度のextension-thickeningをより強く予測するために ξ_k の値を小さくすれば、剪断粘度と第一法線応力差も同時に増加するからである。そのため、Larsonモデルは一軸伸長粘度にextension-thickening特性を持つ高分子溶融体に対して測定可能なレオロジーデータ全てを高精度で予測することは不可能と思われ、これはモデルの限界であると考えられる。

Table 4-12 Determined relaxation spectrum and nonlinear parameters for a LDPE IUPAC A melt at 150°C by the nonlinear regression.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
G_k [Pa]	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-1}	1.00×10^0	1.00×10^1	2.00×10^1	1.00×10^2	2.00×10^2	5.00×10^2	7.00×10^2	2.40×10^3	
λ_k [s]	1.29×10^5	9.43×10^4	5.84×10^4	2.71×10^4	1.05×10^4	1.31×10^3	5.21×10^2	1.35×10^2	5.58×10^1	5.24×10^0	1.66×10^{-1}	7.19×10^{-2}	
PSM K-BKZ	α	11.39											
	β_k	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.08	0.05	0.02	0.02	0.005	0.005	0.005
Wagner K-BKZ	α	0.1944											
	β_k	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
PTT	ξ	0.12											
	ϵ_k	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04	0.02	0.015	0.014	0.014	0.014	0.015
Larson	ξ_k	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.04	0.04	0.03	0.07	0.05	0.05

Table 4-10 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. α , β and β_k in K-BKZ models by fitting to the experimental data of steady shear flow and unsteady uniaxial elongational viscosity.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_k [s]	1.31×10^{-3}	1.64×10^{-2}	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	2.85×10^0	2.45×10^1	1.20×10^2	1.00×10^3
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.00×10^2	1.00×10^2	2.30×10^0
α	11.22							
single β	0.075							
multiple β_k	0.200	0.200	0.200	0.180	0.080	0.070	0.020	0.005

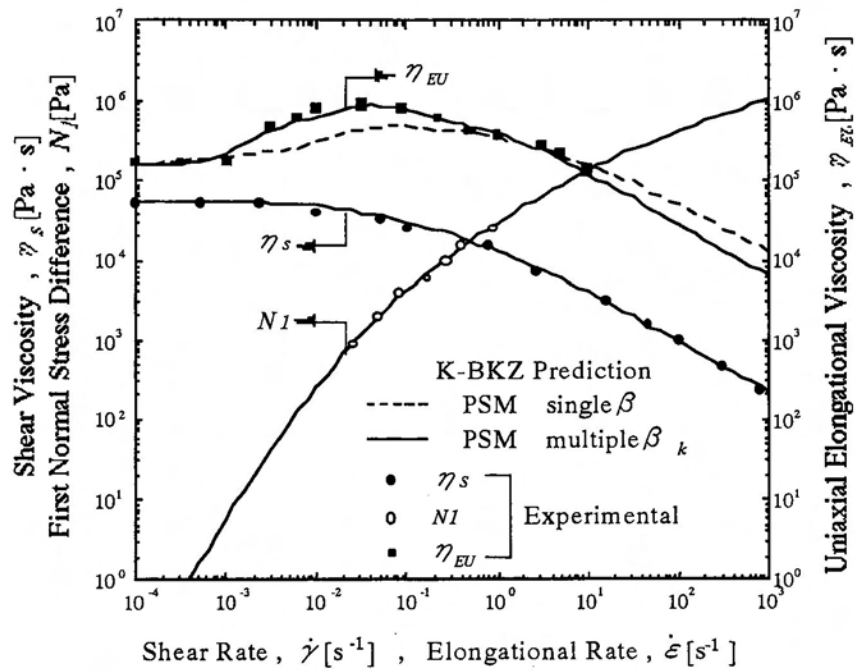


Fig.4-12 Prediction of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity by using single β and multiple β_k of the PSM type damping function of the K-BKZ model for a LDPE melt (IUPAC A). Experimental data are given by Meissner²⁾.

Table 4-11 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. The nonlinear parameters of ε_k in PTT, ξ_k in Larson and β_k in K-BKZ models are set of multiple ones in each mode.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	
λ_k [s]	1.31×10^{-3}	1.64×10^{-2}	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	2.85×10^0	2.45×10^1	1.2×10^2	1.0×10^3	
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.0×10^2	1.0×10^2	2.3×10^0	
PTT	ξ	0.056							
	ε_k	1.00	1.00	1.00	0.112	0.040	0.030	0.012	0.005
Larson	ξ_k	0.10	0.07	0.07	0.05	0.07	0.05	0.035	0.05
K-BKZ	PSM	α	14.4						
		β_k	0.200	0.200	0.200	0.056	0.130	0.134	0.030
	Wagner	α	0.201						
		β_k	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0001

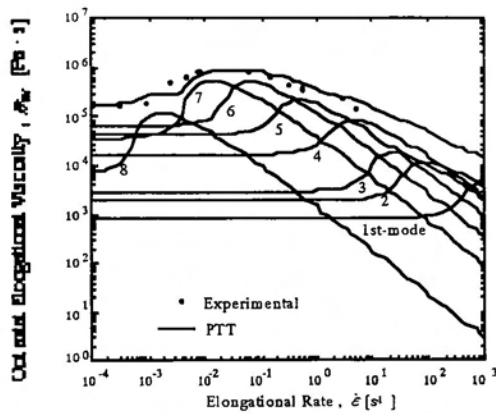


Fig.4-13 Prediction of steady uniaxial elongational viscosity by the multiple ε_k of PTT model in eight relaxation mode with the prediction of each relaxation mode.

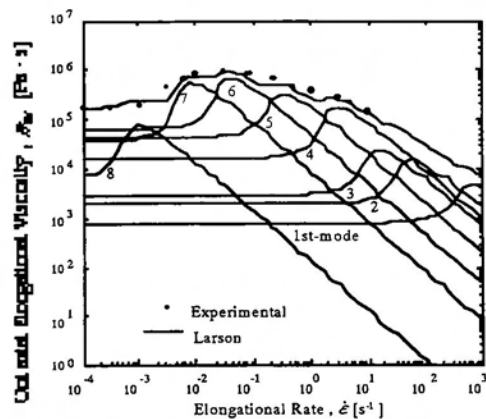


Fig.4-14 Prediction of steady uniaxial elongational visco by the multiple ξ_k of Larson model in eight relaxation mo with the prediction of each relaxation mode.

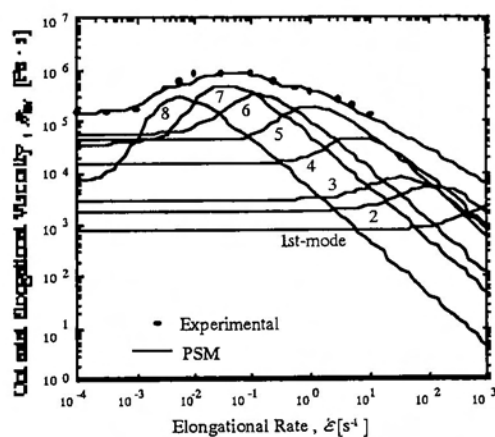


Fig.4-15 Prediction of steady uniaxial elongational viscosity by the multiple β_k of PSM type of the K-BKZ model in eight relaxation mode with the prediction of each relaxation mode.

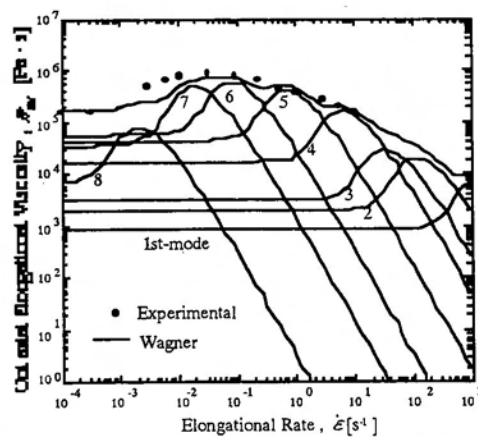


Fig.4-16 Prediction of steady uniaxial elongational visco by the multiple β_k of Wagner type of the K-BKZ model in eight relaxation mode with the prediction of each relaxati mode.

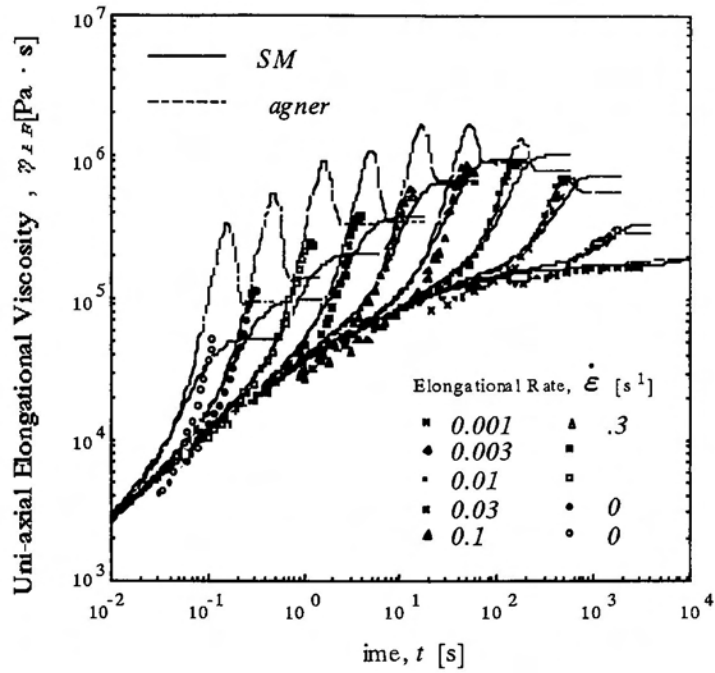


Fig.4-17 Prediction of unsteady elongational viscosity for a LDPE IUPAC A melt at 150 °C by the K-BKZ models. Experimental data are given by Laun et al³⁾. Determined values are listed in Table 3.

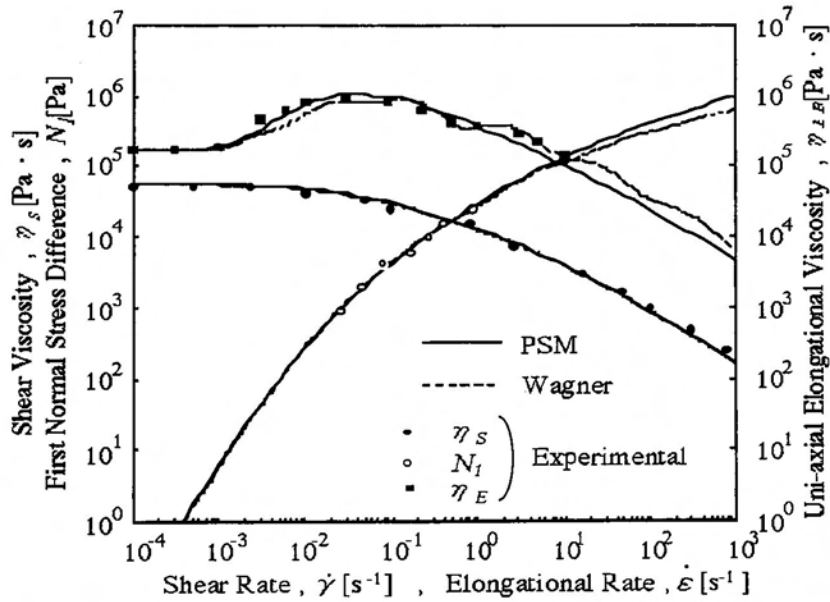


Fig.4-18 Prediction of steady shear and elongational flow having a extension-thickening property for a LDPE IUPAC A melt at 150 °C by the K-BKZ models. Experimental data are given by J.Meissner²⁾.

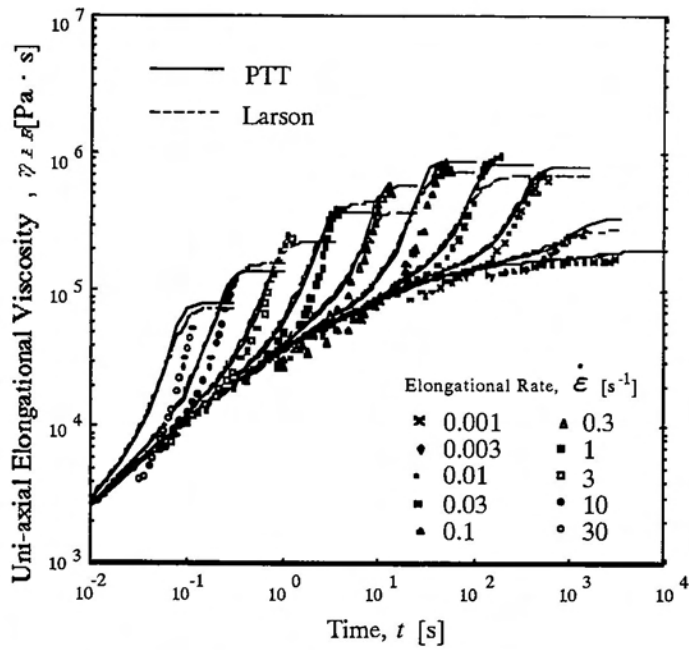


Fig.4-19 Prediction of unsteady elongational viscosity for a LDPE IUPAC A melt at 150°C by the PTT and Larson models. Experimental data are given by Laun et al³⁾. Determined values are listed in Table 3.

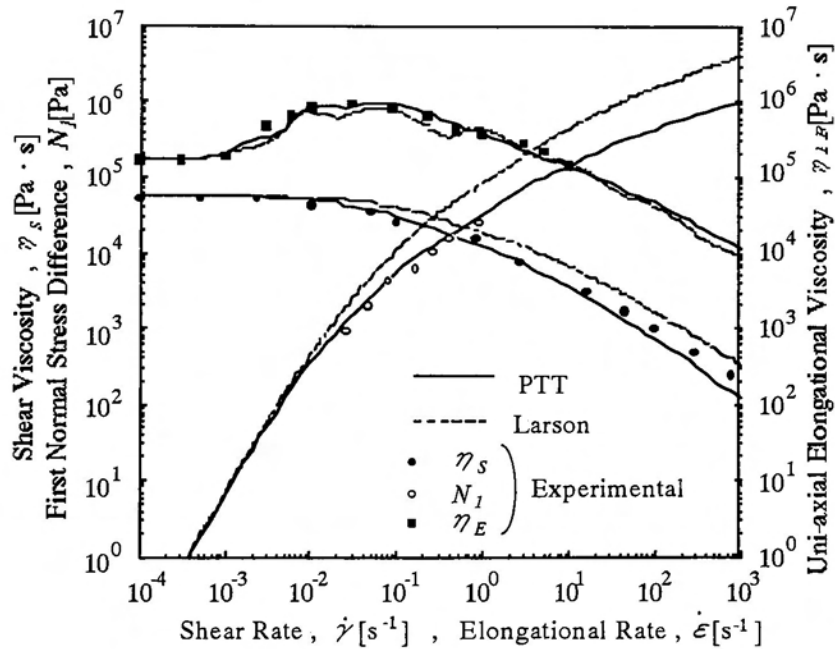


Fig.4-20 Prediction of steady shear and elongational flow for a LDPE IUPAC A melt at 150°C by the PTT and Larson models. Experimental data are given by J.Meissner²⁾.

4.5 まとめ

レオロジー特性の実験データにモデル式を最適フィットさせることで、緩和スペクトルと微分型および積分型粘弾性モデルの非線形パラメータを決定する完全非線形回帰プログラムを開発した。

線形粘弾性の動的データから最適な緩和スペクトルを決定するプログラムには、初期値の再設定を計算中に自動で行う機能を含ませた。このプログラムをいくつかの高分子溶融体の実験データに対して適用したところ、よいフィッティングが得られ、その信頼性が確かめられたと同時に手入力による初期値の再設定の煩雑さを軽減することが確認された。

剪断・伸長レオロジー実験値から非線形パラメータの決定プログラムを開発し、いくつかの高分子溶融体に対して行った。extension-thinning性の一軸伸長粘度を持つ溶融体に対しては、すべてのモデルとも非線形パラメータの決定が良好になされ、定常の剪断および伸長流動特性データの予測が可能であることがわかった。extension-thickening性の一軸伸長粘度を持つ流体に対しては、PSMタイプのK-BKZモデルは多重の非線形パラメータと十分な緩和モードを用いれば最適化がうまく行くことがわかった。一方、他のモデルでは、多重の非線形パラメータを用いても、初期値依存性が強いため物理的に妥当なパラメータの値が得られなかった。手入力による試行錯誤決定を行った結果、PTTおよびWagnerタイプのK-BKZモデルは剪断と伸長を同時に予測することが可能であった。しかしながら、Larsonモデルは剪断と伸長の両方の予測を行うことは不可能であった。

Table 4-12 Determination accuracy of material constants in this study.

モデル	剪断流動特性		伸長流動特性			
	η_{sN1}		η_{EU}			
			thinning性		thickening性	
K-BKZ	○	□	○	□	○	▨
PTT	○	□	○	□	○	■
Larson	○	□	○	□	○	■
Giesekus	▨	□	●	△	●	△

——— モデルの予測精度 ———
 ○ 予測精度が良い
 ▨ 予測精度が劣る
 ● 予測できない
 ——— 自動最適化 ———
 □ 自動最適化が行える
 ▨ 自動最適化が行えるが初期値依存が強い
 ■ manualによる試行錯誤が必要。緩和スペクトルをうまくとる必要がある。

4. 6 参考文献

- 1)Otsuki Y, Kajiwara T and Funatsu K, Polym. Eng. Sci.,37, 1171(1997)
- 2)Meissner J, Pure Appl. Chem., 42,551(1975)
- 3)Laun HG, Rheol. Acta, 17, 1(1978)
- 4)Quinzani et al., J. Rheol., 34, 705(1990)
- 5) Mestadi A., Rheol. Acta, 35, 337 (1996)
- 6) Hingmann R. and Morcinebe B.L., J.Rheol. 38, 573 (1994)

第5章

二次元および三次元ダイスウェル解析のための
数値解析手法の開発

5.1 はじめに

流体などの連続体を2次元、3次元で解析を行うとき、支配方程式を解析領域内で連立して解かなければならない。この際の計算手法は、いくつもある手法の中から要求される精度などによって妥当なものを用いる。粘弾性流動解析では極めて高精度解析が要求され、さらに解析手法が未だ十分に確立されていないため、計算の安定化のために様々な計算テクニックを開発・適用しなければならない。本研究における解析プログラムの開発においても、安定化のためにいくつかの手法を用いている。この章では、これら解析手法を説明する。

5.2 計算アルゴリズム

Fig.5-1に計算アルゴリズムを示す。多重緩和モードの計算を行うには、支配方程式を全て同時に連立して解くと計算容量が莫大になってしまい不可能である。本研究ではまず速度と圧力を求め、その後応力を求める分割法を用いた。分割法では速度場と応力場を別々に求めるため、真の値を出すために繰り返し計算を行う必要がある。また、最初の計算ステップで速度を求めるとき、応力値が必要となるのでニュートン流体と仮定した仮の応力場を算出する。収束判定については、リメッシュ幅が十分小さくなり、反復計算による応力値の変化が十分小さくなったときを収束とした。

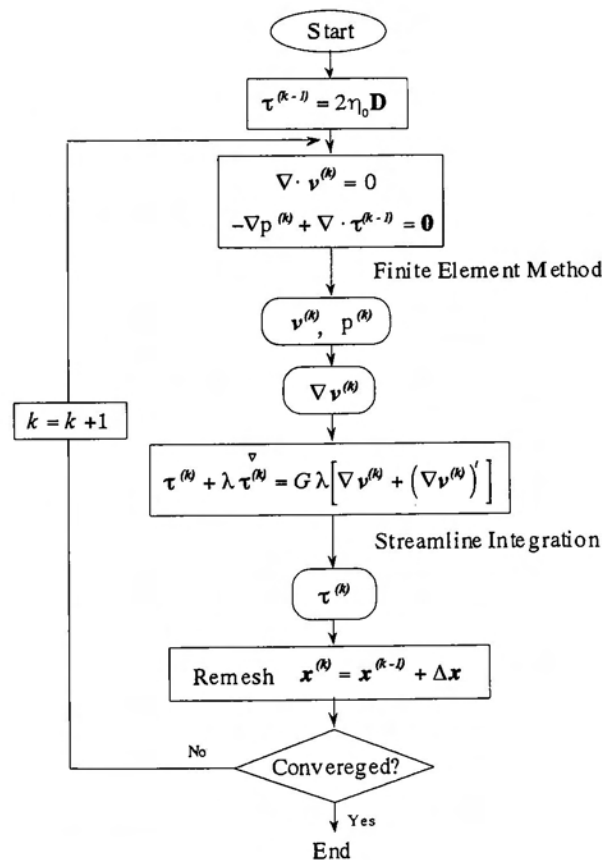


Fig.5-1 Calculation algorithm

5.3 速度場、圧力場の計算手法

5.3.1 支配方程式

対象流体は粘弾性流体であるため非圧縮性流体とし、粘性力が慣性力に比べ支配的に作用することから、定常流れとした(5-1)式の連続の式と重力項を無視した(5-2)式の運動方程式を用いた。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (5-1)$$

$$-\nabla p + \nabla \tau = \mathbf{0} \quad (5-2)$$

ここで \mathbf{v} は速度ベクトル、 p は等方性圧力、 τ は異方性応力テンソルである。支配方程式はこの2式と構成方程式の3式になる。

粘弾性流動解析は、構成方程式が非線形方程式であることと、運動方程式が高剪断速度の計算において楕円型から双曲型になることから、数値的に不安定になる。そのため、高剪断速度の解析を行うには解析手法を工夫する必要がある。本研究では数値安定性を高めるため、(5-8)式に示す運動方程式の両辺に粘性応力項を付与した。

$$-\nabla p + 2\eta_r \nabla \cdot \mathbf{D}_{\text{new}} = -\nabla \cdot \tau + 2\eta_r \nabla \cdot \mathbf{D}_{\text{old}} \quad (5-3)$$

η_r は参照粘度であり、解析上で任意に設定するパラメータである。 \mathbf{D}_{old} は前ステップの変形速度テンソル(既知数)、 \mathbf{D}_{new} は求める変形速度テンソル(未知数)である。この式の右辺は既知のベクトルとなることで物体力を伴うニュートン流体の解析と同様の式を解くことになる。この式を(5-1)式と連立し、ガラーキョ有限要素法で離散化する。この計算と流線積分法による応力の算出を繰り返し行い、 $\mathbf{D}_{\text{new}} \doteq \mathbf{D}_{\text{old}}$ となれば諸量は収束値となる。また、計算当初は応力値は弾性力無しのニュートン流体として求め、計算を繰り返す段階において弾性力を増加させ最終的に粘弾性流体とする計算手法を用いた。この計算過程で応力値は変化していくため、それに合わせ参照粘度 η_r も常に変化させる必要がある。ここでは以下のVon-Misesの式を用い応力値と変形速度ベクトル値から η_r を求め、(5-4)式の右辺第1項と第2項のバランスをとるようにした¹⁾。

$$\eta_r = \frac{1}{3} \frac{\bar{\tau}}{\bar{\mathbf{D}}}$$
$$\bar{\tau} = (\mathbf{I}_\tau^2 - 3\mathbf{II}_\tau)^{\frac{1}{2}}, \quad \bar{\mathbf{D}} = \frac{2}{\sqrt{3}} (\mathbf{II}_D)^{\frac{1}{2}} \quad (5-4)$$

5.3.2 2次元軸対称流れにおける離散化

2次元解析ではFig.5-2に示す9節点の四角形要素を用い、速度は全節点を対象とした2次補間関数によって求め、圧力は主節点のみの1次補間関数によって求めた。

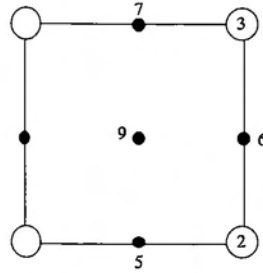


Fig.5-2 FEM element of 2-D analyze

対象流動場が円管からのダイスウェルであるため、支配方程式は円筒座標系のもとで導出した。管の半径方向を r 、流れ（軸）方向を z 、周方向を θ と定義すると変形速度テンソル \mathbf{D} と異方性応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ は以下ようになる。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_r}{\partial r} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{v_r}{r} \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{rr} & \tau_{rz} & 0 \\ \tau_{rz} & \tau_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{\theta\theta} \end{bmatrix} \quad (5-5)$$

これを(5-2)式に代入し補間関数 u^*, v^* を用いて場 V について積分すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} r\text{成分} &: \int_V u^* \left\{ -\frac{\partial p}{\partial z} r + 2\eta_r \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} r + \eta_r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) r \right\} dV \\ &= \int_V u^* \left\{ -\tau_{rz} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\tau_{zz} - 2\eta_r \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) r - \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_{rz} - \eta_r \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right) r \right\} dV \quad (5-6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z\text{成分} &: \int_V v^* \left\{ -\frac{\partial p}{\partial r} r + \eta_r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) r + 2\eta_r \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} r - 2\eta_r \frac{v_r}{r} \right\} dV \\ &= \int_V v^* \left\{ -\tau_{rr} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\tau_{rz} - \eta_r \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right) r - \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_{rr} - 2\eta_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) r + \left(\tau_{\theta\theta} - 2\eta_r \frac{v_r}{r} \right) \right\} dV \quad (5-7) \end{aligned}$$

この式を展開し、ガラーキン法の重みつき残差方程式を作成すると以下の式になる。

$$\begin{aligned} r\text{成分} &: 2\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz v_{z\beta} + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial r} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \cdot v_{z\beta} \\ &+ \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial r} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \cdot v_{r\beta} - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \pi_\lambda \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \cdot p_\lambda \end{aligned}$$

$$= \int \Phi_\alpha \hat{s}_z \Phi_\gamma r_\gamma ds - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta \tau_{zz} \dot{\Phi}_\gamma r_\gamma drdz - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial r} \Phi_\beta \tau_{rz} \dot{\Phi}_\gamma r_\gamma drdz \quad (5-8)$$

$$\begin{aligned} z \text{成分} : & \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma drdz v_{r\beta} + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma drdz \cdot v_{r\beta} \\ & + 2\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial r} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma drdz \cdot v_{r\beta} + 2\eta_r \iint \frac{\Phi_\alpha \Phi_\beta}{\Phi_\gamma r_\gamma} drdz \cdot v_{r\beta} \\ & - \left(\iint \pi_\lambda \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma drdz + \iint \pi_\lambda \Phi_\beta drdz \right) \cdot p_\lambda \\ & = \int \Phi_\alpha \hat{s}_r \Phi_\gamma r_\gamma ds - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta \tau_{rz} \dot{\Phi}_\gamma r_\gamma drdz - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial r} \Phi_\beta \tau_{rr} \dot{\Phi}_\gamma r_\gamma drdz - \iint \Phi_\alpha \Phi_\beta \tau_{\theta\theta} \dot{\Phi}_\gamma drdz \quad (5-9) \end{aligned}$$

ここで Φ は 9 節点 2 次補間関数、 π は 4 節点 1 次補間関数であり、 α, β は要素内で 1 ~ 9 をとり、 λ は 1 ~ 4 をとる定数である。それぞれの左辺にある τ は以下の式で与えられ、応力値 τ と速度勾配は全ステップの値を代入するため既知となる。

$$\dot{\tau}_{rr} = \tau_{rr} - 2\eta_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (5-10)$$

$$\dot{\tau}_{zz} = \tau_{zz} - 2\eta_r \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (5-11)$$

$$\dot{\tau}_{\theta\theta} = \tau_{\theta\theta} - 2\eta_r \frac{v_r}{r} \quad (5-12)$$

$$\dot{\tau}_{rz} = \tau_{rz} - \eta_r \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \quad (5-13)$$

また、(5-1) 式の連続の式を補間関数 P^* を用い場 V について積分すると以下の式ができる。

$$\int_V P^* \left(v_r + \frac{\partial v_r}{\partial r} r + \frac{\partial v_z}{\partial z} r \right) dV = 0 \quad (5-14)$$

この式から重みつき残差方程式を作成すると以下の式になる。

$$\iint \pi_\lambda \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma drdz \cdot v_{z\beta} + \iint \pi_\lambda \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma drdz \cdot v_{r\beta} + \iint \pi_\lambda \Phi_\beta drdz \cdot v_{r\beta} = 0 \quad (5-15)$$

(5-11)、(5-12) と (5-18) 式を連立させ有限要素方程式を作成すると以下のようなになる。

$$\begin{bmatrix} [2M_{\alpha\beta}{}^{zz} + M_{\alpha\beta}{}^{rr}] & [M_{\alpha\beta}{}^{rz}] & [-H_{\alpha\lambda}{}^z] \\ [M_{\alpha\beta}{}^{rz}] & [2M_{\alpha\beta}{}^{rr} + M_{\alpha\beta}{}^{zz} + M_{\alpha\beta}{}^{\theta\theta}] & [-H_{\alpha\lambda}{}^r] \\ [-H_{\lambda\alpha}{}^z] & [-H_{\lambda\alpha}{}^r] & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{v_{z\alpha}\} \\ \{v_{r\beta}\} \\ \{p_\lambda\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -\{f_\alpha{}^{z*}\} + \{\hat{\Omega}_\alpha{}^z\} \\ -\{f_\alpha{}^{r*}\} + \{\hat{\Omega}_\alpha{}^r\} \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \quad (5-16)$$

ここで、

$$M_{\alpha\beta}^{zz} = \eta_r \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-17)$$

$$M_{\alpha\beta}^{rr} = \eta_r \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial r} \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-18)$$

$$M_{\alpha\beta}^{rz} = \eta_r \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial r} \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-19)$$

$$M_{\alpha\beta}^{zr} = \eta_r \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-20)$$

$$M_{\alpha\beta}^{\circ\circ} = 2\eta_r \iint \frac{\Phi_\alpha \Phi_\beta}{\Phi_\gamma r_\gamma} dr dz \quad (5-21)$$

$$H_{\alpha\lambda}^z = \iint \pi_\lambda \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial z} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-22)$$

$$H_{\alpha\lambda}^r = \iint \pi_\lambda \frac{\partial\Phi_\beta}{\partial r} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz + \iint \pi_\lambda \Phi_\beta dr dz \quad (5-23)$$

$$f_\alpha^{z'} = \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta \tau_{zz\beta} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz + \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial r} \Phi_\beta \tau_{rz\beta} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz \quad (5-24)$$

$$f_\alpha^{r'} = \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta \tau_{rz\beta} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz + \iint \frac{\partial\Phi_\alpha}{\partial r} \Phi_\beta \tau_{rr\beta} \Phi_\gamma r_\gamma dr dz + \iint \Phi_\alpha \Phi_\beta \tau_{\theta\theta\beta} dr dz \quad (5-25)$$

$$\hat{\Omega}_\alpha^z = \int \Phi_\alpha \hat{s}_z \Phi_\gamma r_\gamma ds \quad (5-26)$$

$$\hat{\Omega}_\alpha^r = \int \Phi_\alpha \hat{s}_r \Phi_\gamma r_\gamma ds \quad (5-27)$$

この式を全要素に対して作成し重ね合わせを行うことで、全節点についてのマトリクスができる。このマトリクスをガウスの掃き出し法で解くことにより、全節点の速度、圧力が求められる。

シミュレーションを行う上で最も計算容量を必要とするのが、マトリクスの掃き出しを行う部分である。つまり全節点の係数マトリクスが小さいほど計算容量は少なくて済む。一般的な計算手法では(5-16)の左辺マトリクスは(全節点数×2+主節点数)×(全節点数×2+主節点数)の正方マトリクスとなる。しかしながら実際は正方マトリクスの中には対角成分近辺にしか値は存在せず、これを掃き出す過程には無駄が多い。そこで本研究ではこの対角成分近辺の値だけを用いた非正方(バンド)マトリクスを作成した。具体的には全要素内における実際の節点番号の差の最大値Nをあらかじめ求めておき、(全節点数×2+主節点数)×(3N)のバンドマトリクスを作成し掃き出した。このバンド化手法を用いることで計算容量を大幅に低減することができた。

5.3.3 3次元直線直交座標系における離散化

3次元有限要素解析を行うときには4面体もしくは6面体要素を用いる。4面体要素を用いると、流動場のメッシュ作成が複雑になる。それに対し6面体要素は流路をメッシュ化する場合は、単純に縦と横に分割させるだけですむため比較的容易に作成することが可能である。そこで本研究ではFig.6-1に示す直直座標系の6面体27節点要素を用いた。流れ場の固定座標系 (x,y,z) を移動座標系 (ξ,η,ξ) に写像させたときの節点番号はFig.6-1に示すとおりであり、 (ξ,η,ξ) はそれぞれ-1から1までの正規化座標をとり、1次もしくは2次の補間関数を用いることで系内の物理量を求めることが出来る。3次元有限要素解析で速度・圧力を求めるが、速度は2次の補間関数で全節点上の値を求め、圧力は1次の補間関数で主節点上の値のみを求めた。また、速度勾配は速度の値から求めるため、2次補間により求めた。

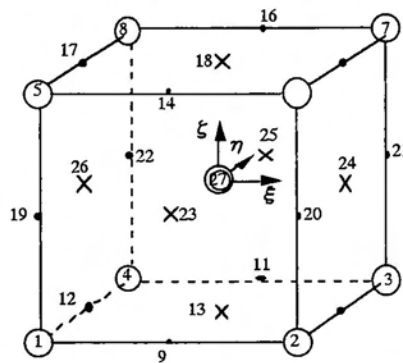


Fig.5-3 FEM element of 3-D analyze

本研究ではこの27節点の6面体要素において、速度は全節点について求め、圧力は主節点のみについて求めた。対象流動場が矩形ダイスウェルであるため、支配方程式は xyz 座標系を用いる。流れ(軸)方向を x 、流れと垂直な方向を y,z と定義すると変形速度テンソル \mathbf{D} は以下のようになる。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (5-28)$$

これを(5-3)式に代入し補間関数 u^*,v^* を用いて場 \mathbf{V} について積分すると以下のようなになる。

x 成分:

$$\int_V u^* \left\{ -\frac{\partial p}{\partial x} + 2\eta_r \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \eta_r \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) + \eta_r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \right\} dV = - \int_V u^* \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) dV \quad (5-29)$$

y 成分:

$$\int_V v \cdot \left\{ -\frac{\partial p}{\partial y} + \eta_r \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) + 2\eta_r \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \eta_r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \right\} dV = -\int_V v \cdot \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) dV \quad (5-30)$$

z成分：

$$\int_V w \cdot \left\{ -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta_r \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \eta_r \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) + 2\eta_r \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} dV = -\int_V u \cdot \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) dV \quad (5-31)$$

この式を展開し、ガラーキン法の重みつき残差方程式を作成すると以下の式になる。

$$\begin{aligned} & \left(2\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \right) v_{x\beta} \\ & + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv \cdot v_{y\beta} + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv \cdot v_{z\beta} - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \pi_\lambda dv \cdot p_\lambda \\ & = \int \Phi_\alpha \hat{s}_z ds - \left\{ \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{xx\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{yx\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{zx\beta} \right\} \quad (5-32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv \cdot v_{x\beta} + \left(\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv + 2\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \right) v_{y\beta} \\ & + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \cdot v_{z\beta} - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \pi_\lambda dv \cdot p_\lambda \\ & = \int \Phi_\alpha \hat{s}_z ds - \left\{ \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{xy\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{yy\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{zy\beta} \right\} \quad (5-33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \cdot v_{x\beta} + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \cdot v_{y\beta} \\ & + \left(\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv + \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv + 2\eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \right) v_{z\beta} - \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \pi_\lambda dv \cdot p_\lambda \\ & = \int \Phi_\alpha \hat{s}_z ds - \left\{ \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{xz\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{yz\beta} + \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \Phi_\beta dv \cdot \tau_{zz\beta} \right\} \quad (5-34) \end{aligned}$$

ここで Φ は 9 節点 2 次補間関数、 π は 4 節点 1 次補間関数であり、 α, β は要素内で 1 ~ 9 をとり、 λ は 1 ~ 4 をとる定数である。それぞれの左辺にある τ は以下の式で与えられ、応力値 τ と速度勾配は全ステップの値を代入するため既知となる。

$$\tau_{xx} = \tau_{xx} - 2\eta_r \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad (5-35)$$

$$\tau_{yy} = \tau_{yy} - 2\eta_r \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad (5-36)$$

$$\dot{\tau}_{zz} = \tau_{zz} - 2\eta_r \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (5-37)$$

$$\dot{\tau}_{xy} = \tau_{xy} - \eta_r \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (5-38)$$

$$\dot{\tau}_{xz} = \tau_{xz} - \eta_r \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \quad (5-39)$$

$$\dot{\tau}_{yz} = \tau_{yz} - \eta_r \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \quad (5-40)$$

$$\dot{\tau}_{yx} = \dot{\tau}_{xy}, \dot{\tau}_{yx} = \dot{\tau}_{xz}, \dot{\tau}_{yz} = \dot{\tau}_{zy} \quad (5-41)$$

また、(5-1)式の連続の式を補間関数 P^* を用い場 V について積分すると以下の式ができる。

$$\int_V P^* \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) dV = 0 \quad (5-42)$$

この式から重みつき残差方程式を作成すると以下の式になる。

$$\iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv \cdot v_{x\beta} + \iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv \cdot v_{y\beta} + \iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \cdot v_{z\beta} = 0 \quad (5-43)$$

(5-32)、(5-33)、(5-34)と(5-43)式を連立させ有限要素方程式を作成すると以下のようになる。

$$\begin{bmatrix} [2M_{\alpha\beta}^{xx} + M_{\alpha\beta}^{yy} + M_{\alpha\beta}^{zz}] & [M_{\alpha\beta}^{yx}] & [M_{\alpha\beta}^{xz}] & [-H_{\alpha\lambda}^{x0}] \\ [M_{\alpha\beta}^{xy}] & [M_{\alpha\beta}^{xx} + 2M_{\alpha\beta}^{yy} + M_{\alpha\beta}^{zz}] & [M_{\alpha\beta}^{zy}] & [-H_{\alpha\lambda}^{y0}] \\ [M_{\alpha\beta}^{zx}] & [M_{\alpha\beta}^{yz}] & [M_{\alpha\beta}^{xx} + M_{\alpha\beta}^{yy} + 2M_{\alpha\beta}^{zz}] & [-H_{\alpha\lambda}^{z0}] \\ [-H_{\alpha\lambda}^{0x}] & [-H_{\alpha\lambda}^{0y}] & [-H_{\alpha\lambda}^{0z}] & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{v_{x\alpha}\} \\ \{v_{y\alpha}\} \\ \{v_{z\alpha}\} \\ \{p_\lambda\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \{\hat{\Omega}_\alpha^x\} - \{f_\alpha^{x*}\} \\ \{\hat{\Omega}_\alpha^y\} - \{f_\alpha^{y*}\} \\ \{\hat{\Omega}_\alpha^z\} - \{f_\alpha^{z*}\} \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (5-44)$$

ここで、

$$M_{\alpha\beta}^{xx} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{xy} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{xz} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv$$

$$M_{\alpha\beta}^{yx} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{yy} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{yz} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv$$

$$M_{\alpha\beta}^{zx} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{zy} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv, \quad M_{\alpha\beta}^{zz} = \eta_r \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv$$

$$H_{\alpha\lambda}^{x0} = \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x} \pi_\lambda dv, \quad H_{\alpha\lambda}^{0x} = \iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv, \quad H_{\alpha\lambda}^{y0} = \iint \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial y} \pi_\lambda dv$$

$$H_{\alpha\lambda}^{0y} = \iint \pi_{\mu} \frac{\partial \Phi_{\beta}}{\partial y} dv, \quad H_{\alpha\lambda}^{z0} = \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial z} \pi_{\lambda} dv, \quad H_{\alpha\lambda}^{0z} = \iint \pi_{\mu} \frac{\partial \Phi_{\beta}}{\partial z} dv$$

$$f_{\alpha}^{x\cdot} = \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial x} \tau_{xx\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial y} \tau_{yx\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial z} \tau_{zx\beta}^{\cdot} dv$$

$$f_{\alpha}^{y\cdot} = \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial x} \tau_{xy\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial y} \tau_{yy\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial z} \tau_{zy\beta}^{\cdot} dv$$

$$f_{\alpha}^{z\cdot} = \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial x} \tau_{xz\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial y} \tau_{yz\beta}^{\cdot} dv + \iint \frac{\partial \Phi_{\alpha}}{\partial z} \tau_{zz\beta}^{\cdot} dv$$

$$\hat{\Omega}_{\alpha}^x = \int \Phi_{\alpha} \hat{s}_x ds, \quad \hat{\Omega}_{\alpha}^y = \int \Phi_{\alpha} \hat{s}_y ds, \quad \hat{\Omega}_{\alpha}^z = \int \Phi_{\alpha} \hat{s}_z ds \quad (5-45)$$

この式を全要素に対して作成し重ね合わせを行うことで、全節点についてのマトリクスができる。このマトリクスをガウスの掃き出し法で解くことにより、全節点の速度、圧力が求められる。

5. 3. 4 バンドマトリクスの作成と掃き出し

シミュレーションを行う上で最も計算容量を必要とするのが、マトリクスの掃き出しを行う部分である。つまり全節点の係数マトリクスが小さいほど計算容量は少なくて済む。3次元解析を例にとると、一般的な計算手法では(5-44)の左辺マトリクスは(全節点数×3+主節点数)×(全節点数×3+主節点数)の正方マトリクスとなる。しかしながら実際は正方マトリクスの中には対角成分近辺にしか値は存在せず、これを掃き出す過程には無駄が多い。そこでこの対角成分近辺の値だけを用いた非正方(バンド)マトリクスを作成した。具体的には全要素内における実際の節点番号の差の最大値Nをあらかじめ求めておき、(全節点数×3+主節点数)×(4N)のバンドマトリクスを作成した。このマトリクスの掃き出しには、九州大学大型計算機センターのSUBROUTINE LEQBDWを用いた。このバンド化手法を用いることで計算容量を大幅に低減することができた。

5.4 速度勾配の計算

構成方程式から応力を求めるときには速度の値よりも速度勾配が必要となる。ここでは Luo, Mitsoulis の手法³⁾を採用し、以下の式をガラキン有限要素法によって全節点（あるいは全主節点）について解くことで速度勾配を求めた。

$$\iint \Psi_\lambda \left[\Psi_\eta L - \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial z} v_{z\alpha} \right] dr dz = 0 \quad (5-46)$$

ここで L は求める速度勾配（たとえば dv_z/dz など）である。 Ψ は全節点を対象として計算を行う場合は 9 節点 2 次補間関数、主節点のみについて計算する場合は 4 節点 1 次補間関数である。主節点のみについて求めた場合は、副節点の速度勾配は主節点の値をもとに 1 次補間によって求めた。本研究で 1 次補間および 2 次補間による速度勾配の算出を試みたが、どちらの結果もほとんど違いは見られなかったため、計算時間が短くて済む 1 次補間による手法を用いてシミュレーションを行った。

(5-31) 式を用いることにより、各要素間の速度勾配の連続性が保持されるようになる。従って、ダイ壁面では速度は 0 であるが、ダイを出た後の自由表面では速度は有限値を持つためダイリップで速度勾配が無限大に発散する特異点問題についても、速度勾配が周辺の数によって平均化されて算出されるため有限値を得ることができている。つまりダイリップの特異性をやや緩和させていることになり、解析の安定化に寄与する一因となるものと考えられる。ここでは解析結果のメッシュ依存性がなくなるまでダイリップ周辺のメッシュを細かく設定しているため、上記の速度勾配の算出方法に特に問題はないものと判断できる。

5.5 応力場の計算手法

応力の計算は微分型、積分型構成方程式ともに Luo と Tanner が提案した流線積分法を用いた^{3),4)}。これは着目点の応力は過去の歪みの履歴に従うとの考えに基づき、最上流に質点粒子を設置しその微小時間経過後の座標と受けた歪みを求めていき現時刻の応力を求める方法である。この手法を用いることで応力は流跡線に従った一次元問題として計算することが出来る。また流線要素法とあわせて用いることで速度や速度勾配は補間による算出の必要が無く、節点上の値をそのまま用いることが出来るため、計算時間・容量を大幅に低減することが可能となる。流線積分法は微分型と積分型の構成方程式では計算手法が異なるため、2次元円管ダイスウェルの解析手法を例にとり、それぞれの手法を以下に述べる。3次元矩形ダイスウェルの流れ系については、2次元手法を3次元へ単純に拡張すればよいためここでは割愛する。

5.5.1 微分型構成方程式の応力の計算

流線積分法を行うために、最上流部の入口境界において境界条件として応力を与えなければならない。入口境界は完全発達流れとし、解析条件として設定した流量あるいは見かけの剪断

速度から入口断面の速度分布と速度勾配を一次元のガラージン有限要素法から求める。流れは v_z のみであり、速度勾配は $\dot{\gamma} = dv_z/dr$ のみであるため運動方程式 (5-47) および連続の式 (5-48) は以下ようになる。

$$-\frac{\partial p}{\partial z} + \eta_r \frac{\partial v_z}{\partial r_{new}} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} + \eta_r \frac{\partial v_z}{\partial r_{old}} \quad (5-47)$$

$$2\pi \int_0^R r v_z dr = Q \quad (5-48)$$

ここで R はダイの半径である。ここで求めた速度場を構成方程式に代入することで入口境界節点 x_1 の応力値 τ_1 を得ることができる。この値をもとに入口から1つ下流の節点 x_2 について、 x_1 から x_2 に質点粒子が流れる微小時間 t の間に受けた歪みを求め応力 τ を計算し、 $\tau_2 = \tau_1 + \tau$ として x_2 における応力を求める。この計算を順次下流へ向けて計算をしていくことで最下流(出口境界)までの応力計算が行える。ここで t は限りなく小さい方が真の値に近づくためメッシュは流動方向に対してより細かく切ることが良いと思われるが、計算時間や容量の面から考えると限界が生じる。そこで本研究では節点(メインノード)間にサブセグメントノードを設け、実際の要素を更に細かいサブエレメントに分割することで t をより細かくする手法をとった(Fig.5-4)。

今回用いた構成方程式は τ^2 の項などが出てくるため、単純な $\tau_2 = \tau_1 + \tau$ という線形解法では求めることができない。そこで本研究ではこの非線形方程式を解くために、擬線形化法とニュートンラプソン法を用いた。擬線形化法は $\tau^2 = \tau_{new} \times \tau_{old}$ とし、まず最初 τ_{old} には1つ上流の節点の応力値を代入し τ_{new} を求める。次に求めた τ_{new} を τ_{old} に置き換え既知パラメータとおき再度 τ_{new} を算出する。このように反復計算を行い $\tau_{new} \approx \tau_{old}$ となったところで真の応力値とする手法である。この手法は1つの節点上で繰り返し計算を行うため計算時間をやや必要とするものの、サブセグメントノードを多くとらなくても応力値は安定して得ることができるのが特徴である。その反面、もともと数値安定性の良くないモデルに対してはあまり向かないことや、反復計算をあまり多く行うと逆に誤差が増加する傾向にあり、収束解が得にくくなるという欠点がある。ニュートンラプソン法は $\tau_{new} = \tau_{old} + \tau$ とし、 τ_{old} に1つ上流の節点上の応力値を代入し現節点の求める応力 τ_{new} を求める手法である。ここで $\tau_{new}^2 = (\tau_{old} + \tau) \times (\tau_{old} + \tau) = \tau_{old}^2 + 2\tau_{old}(\tau) + (\tau)^2$ となるが、 $(\tau)^2$ は無視小と見なし考慮しない。こうすることで線形的に τ を求めることができる。この手法は計算時間が比較的短くて済み、また数値安定性の悪いモデルでも良好な解が得やすいという長所を持つ。しかしながら $(\tau)^2$ を無視するためにサブセグメントノードを若干多く設定する必要がある。

本研究で両手法のプログラムでシミュレーションを行った結果、PTTとLarsonモデルともに収束解を得ることができ、収束値は両手法ともにほぼ同じ結果となった。しかしながらニュートンラプソン法を用いた場合、特異点の計算でやや不安定な計算が生じ、高剪断速度領域における収束性は擬線形化法に比べ低下した。そのため、本検討では構成方程式の比較検討を行う上

で、解析は全て擬線形化手法によるシミュレーションを行った。

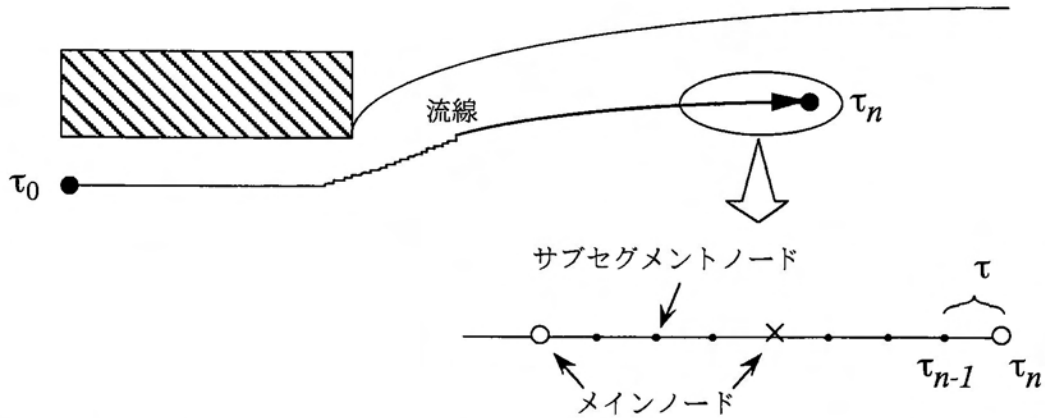


Fig.5-4 Stress calculation procedure along a streamline for differential constitutive equations.

5.5.2 積分型構成方程式の応力の計算

K-BKZモデルで応力を求めるときは、微分型の変形速度テンソルを構成方程式に代入するわけではなく、FingerとCauchy歪みテンソル $\mathbf{C}, \mathbf{C}^{-1}$ を求めなければならない。これらのテンソルを求めるために、流跡線上で相対変形勾配テンソル \mathbf{F} 、速度勾配テンソル $\nabla \mathbf{v}$ と時刻 s を求めなければならない。現時刻（求める節点）の時刻を t 、過去の時刻を t' とし、 t' から t までに経過した時間を s ($=t-t'$) とすると、 s は次式で求める。

$$\frac{\partial s}{\partial \xi} + \frac{1}{v_\xi} = 0 \quad (5-49)$$

ここで ξ は1次元問題に帰着した流跡線の下流方向の座標であり、 v_ξ は $v_\xi = \sqrt{v_r^2 + v_z^2}$ である。 \mathbf{F} を求めるために、まず t を基準とした t' ($=t-s$) における $\mathbf{F}_i(t')$ を次式で求められる。

$$\frac{D\mathbf{F}_i(t')}{Ds} = -\mathbf{L}(t')\mathbf{F}_i(t') \quad (5-50)$$

\mathbf{L} は速度勾配テンソル $\nabla \mathbf{v}$ である。この式を成分ごとに分けると、

$$\frac{DF_{zzt}(t')}{Ds} = -\frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{t-s} F_{zzt}(t') - \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{t-s} F_{rzt}(t') \quad (5-51)$$

$$\frac{DF_{zrt}(t')}{Ds} = -\frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{t-s} F_{zrt}(t') - \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{t-s} F_{rrt}(t') \quad (5-52)$$

$$\frac{DF_{rzt}(t')}{Ds} = -\frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{t-s} F_{rzt}(t') - \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_{t-s} F_{rzt}(t') \quad (5-53)$$

$$\frac{DF_{rrt}(t')}{Ds} = -\frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{t-s} F_{rrt}(t') - \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_{t-s} F_{rrt}(t') \quad (5-54)$$

F_{00} は次のように求めることができる。

$$F_{00,t}(t') = \frac{r(t')}{r(t)} \quad (5-55)$$

(5-51) ~ (5-55) を連立して解くことにより \mathbf{F} の各成分を求める。こうして得られた \mathbf{F} から \mathbf{C} と \mathbf{C}^{-1} は以下のようにして求めることができる。

$$\mathbf{C}_{i,t}(t') = \mathbf{F}_i(t')^T \cdot \mathbf{F}_i(t') \quad (5-56)$$

$$\mathbf{C}_{i,t}^{-1}(t') = \mathbf{F}_i(t') \cdot \left\{ \mathbf{F}_i(t')^{-1} \right\}^T \quad (5-57)$$

t'' は t' から t の間の任意の時刻である。流線要素上における流線積分法を用いると過去の任意の時刻における $\mathbf{F}_i(t'')$ は容易に求めることができるため、計算が容易に行える。 t' から t 間における流跡線上の任意の点 t_i, t_{i+1} をとると、 $\mathbf{C}_{i,t(i+1)}(t') = \mathbf{C}_{i,t(i)}(t') + \mathbf{C}_{i,t(i+1)}(t_{(i)})$ で求めることはできないため、(5-41) で求めた値をもとにCauchy歪みテンソルは次式で求められる。

$$\mathbf{C}_i(t') = \mathbf{F}_i(t'')^T \mathbf{C}_{i,t''}(t') \mathbf{F}_i(t'') \quad (5-58)$$

応力の計算は時刻 $t = -\infty$ から求めるわけであるが、 $t = -\infty$ の流れは入口境界 (t_0) の完全発達流れと同じと仮定することで、 t_0 以前の t' における応力履歴は以下のテンソルをもとに容易に求めることができる。

$$\mathbf{C}_{i,t_0}(t') = \begin{bmatrix} 1 & -\dot{\gamma}(t_0 - t') & 0 \\ -\dot{\gamma}(t_0 - t') & 1 + \dot{\gamma}^2(t_0 - t')^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5-59)$$

$$\mathbf{C}_{i,t_0}^{-1}(t') = \begin{bmatrix} 1 + \dot{\gamma}^2(t_0 - t')^2 & \dot{\gamma}(t_0 - t') & 0 \\ \dot{\gamma}(t_0 - t') & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5-60)$$

$$\iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial x} dv \cdot v_{x\beta} + \iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial y} dv \cdot v_{y\beta} + \iint \pi_\mu \frac{\partial \Phi_\beta}{\partial z} dv \cdot v_{z\beta} = 0$$

t の応力を求める際には、(5-51) ~ (5-55) から t'' と t 間の \mathbf{F} を算出することで $\mathbf{C}_i(t')$ を求めることができる。また、 $\mathbf{C}_i^{-1}(t')$ は $\mathbf{C}_i(t')$ の逆行列として求められる。このようにして応力は最上流の入口境界をもとに順次下流へ求めていく。

積分型構成方程式の計算には微分型と同様にサブセグメントを用い、節点間を更に細かく分割し計算精度の向上を図っており、サブセグメントノード上の \mathbf{C} と s を求め、記憶している。K-BKZの計算には積分点が比較的多く、かつ計算誤差が生じない程度の26分点のガウス・ラゲール積分を用いた。緩和時間分布を考慮した場合、積分点と対応する時刻は各緩和モード毎に異なり、緩和時間が短いほど積分点の時刻が小さくなる。計算の手順は、サブセグメントノードに記憶されている時刻から積分点の時刻の位置を決定し、さらにその位置の \mathbf{C} と \mathbf{C}^{-1} をサブセグメントの値から補間で求め構成方程式に代入する。このようにして得られた全ての積分点におけ

る総和として1モードの応力値が求まる。これを各モードで重ね合わせることで現時刻の異方性応力を求めることができる。

5.5.3 粘弾性流動解析特有の問題を解消するための解析手法

5.5.3.1 流線要素法を用いた流線積分法の適用

これは2次元解析に用いた手法である。粘弾性流動解析において構成方程式が非線形関数であることと、式中の移流項が数値的に振動するなどの問題があり、数値的により安定した解析を行う必要がある。本解析では、要素を流跡線に沿って作成し節点を上流から下流へたどることで流跡線となる流線要素法を用いた。構成方程式から応力を求める際、上流から下流に向かい歪みの履歴をたどりながら時間の積分を行うことは前述したが、この流線要素法を用いることで速度場と応力場の計算におけるそれぞれの値の補間を必要とせず、また、上流の影響を強く与えることができるので安定した解析が行える。

5.5.3.2 粒子追跡手法による流線積分法の適用

これは3次元解析に用いた手法である。3次元ダイスウェル解析においては2次元軸対称流れと異なり、2次流れが問題となる。2次流れは矩形ダイで特に顕著に見られ、流跡線がらせん状に流れていく現象である。そのため2次元解析で用いていた流線要素法を用いると、ダイ内の完全発達流れ領域における流路断面のメッシュ形状が流れ軸方向に同一でなくなるため、応力計算の精度が低下し、また流れの条件によってはメッシュがつぶれ発散する場合が生じる。本解析では最上流に粒子を置き、その流れを追跡することで流跡線を求め、その流跡線上で流線積分法を用い応力を求める手法を用いた。それに伴い、ダイ内においては固定メッシュ法、ダイ外では自由表面の変移量に従ったリメッシュ法を用いたことで運動方程式の安定化が図られ、流線要素法を用いた解析よりも数値安定性が飛躍的に向上した。応力は、その求めた流跡線上の速度場を構成方程式に代入することで求め、それを上流から下流へ順次計算することで最下流までの応力を求めることができる。流れ方向を x 、それと垂直な方向を y 、 z とすると粒子追跡の計算手順は以下のようなになる。

- 1, 最上流の粒子座標上 $x=x_0$ の速度と速度勾配を入口境界条件から求める。
- 2, 1つ下流の x 座標 $x=x_1$ 間での距離 x_1 と、 x_0 上の $v_x \sim v_y$ の値を基にルンゲークッタ法を用い、 x_1 における y 座標値を求める。
- 3, z 座標についても2と同様にして求める。
- 4, 応力計算に必要な x_1 上の速度勾配を求める。
- 5, $x_1 = x_0 + \Delta x$ x_1 上の速度場を基に2, 3の手順を繰り返し、 $x_2 = x_1 + \Delta x$ x_2 における粒子座標を求める。

この手順を繰り返すことで最下流までの流跡線とその速度場を求めることができる。

このように流跡線を求め応力の計算を行う手法は、 x,y,z 成分の速度場を基に線要素を用い1次元的に求めることが出来るため、多重緩和モードでも低容量計算が可能である。しかしながら、上記の手法では流跡線上の応力から実際の節点上の値を算出することが困難となる欠点がある。そのため上記手法を若干変更し、以下のように節点上の応力を求めやすくした。

1, 求める節点上にある粒子の接線方向は上流方向、下流方向で同じであることから、1つ下流の粒子市を求める手法を用い1つ上流の粒子位置を求める。

2, 1の手法で順次上流へさかのぼることで最上流から着目節点までの流跡線が求まる。

3, その流跡線上の速度場を用い最上流から応力を計算していき、着目節点の応力が求まる。

この手法を用いると、全節点の応力を求めるごとに流跡線を出し、その速度場と応力を精度良く計算できるためこの手法を用いた。また、この粒子を下流から上流へ向かって逆追跡し流跡線を求めることの妥当性については、逆追跡で求めた流跡線と従来の粒子追跡手法で求めた流跡線はほぼ一致したことから妥当であると評価した。

5.5.3.3 ダイリップにおける特異点問題の解消

ダイリップの壁面では流速は0であり、ダイリップから流れる流跡線は速度をもつために、この流跡線のリップ部で応力が発散しやすくなる特異点問題がある。この問題が引き起こす数値的問題は、高剪断速度に至る解析が行えないことやメッシュ依存性が強くなることなどがある。本研究では、この問題に対して応力計算でいくつかの工夫を行い数値安定性を向上させた。

(1) 積分型構成方程式の計算

積分型構成方程式で応力を求める際は下流側から上流に向かって流動時間を求めなければならない。自由表面上の応力を求めるとき、流跡線を上流側へ追跡していくとダイリップに到達する。ダイリップにおける滞留時間は無限大であるが、有限要素法で時間の補間を2次関数で行う場合、自由表面からダイリップへの到達時間は有限値をもってしまふ。これを避けるためにダイリップから自由表面上の最上流点の要素にのみ、ダイリップの滞留時間が無限大となる様に双曲関数による時間の補間を行った。

(2) 微分型構成方程式の計算

微分型モデルの場合、積分型モデルと異なり1つ下流の節点の応力値に、その節点から着目節点間の応力の変化量を加えることで応力を求めることができる。そのため、線要素上の流線積分法では前進差分法が多く用いられる。本研究ではニュートンラプソン法を用いて定式化した。式中で分母に速度の項が存在するためダイリップ付近では応力が無限大を見積もる可能性があり、強制的に応力が有限値を保つ制限を設ける必要があった。そのため、収束値のスウェル比は、特に高剪断速度領域で信頼性は高いとは言えなかった。そこで、擬線形化手法をとった構成方程式について、各線要素内でガラーキン有限要素法をもちい、重みつき残差方程式を解き応力を求めた。本解析では、要素内3節点について2次の補間関数を用いることで特異点

近傍の計算が安定化された。

5.6 自由表面の決定と内部節点のリメッシュ手法

5.6.1 2次元解析における手法

自由表面決定についてはこれまで微分型構成方程式を用いたダイスウェル解析において使用されてきたアルゴリズムを用いた。これは自由表面を横切る速度成分は存在しないとの考えから、ある節点*i*の速度 v_x と v_y をもとにその速度ベクトル \mathbf{v} の方向に(*i*+1)節点が存在すると見積もりリメッシュする手法である。この陽的解法を行うために、ロンバーグ積分法とルンゲ・クッタ法を用いて計算を行った。その結果どちらの手法を用いてもほぼ同じ値を示したので、計算時間が若干短いロンバーグ手法を用いることにした。また節点間にサブセグメントを設け1次元線要素による補間を行いサブセグメント上の速度を出し、サブセグメントを考慮したりリメッシュも試みた。この結果サブセグメントを増やしすぎると補間が良好に行えずリメッシュもあまり行われないう現象が生じ、またサブセグメント数が少ない場合でもサブセグメントを設けない場合とほとんど変わらない値を示したのでこの手法は適用しなかった。

内部節点のリメッシュについても流線要素法を用いていることから、それぞれの流跡線を横切る速度成分は無いとの考えから自由表面決定のアルゴリズムを適用した。この手法を用いることでリメッシュがスムーズに行えたが、高流量の解析において内部流跡線が自由表面を越えてリメッシュする現象が生じた。これはダイ内では中心付近の速度が最も速く、ダイを出ると一様流になろうとするため、ダイ出口近傍において内部流跡線では第一法線応力差の変化が顕著に現れることから起こる現象であると考えられる。この問題を解消するために内部流跡線に緩和係数を掛ける手法などを試みたが、いずれも根本的に解決する方法にはならなかった。最終的に低流量で計算を行い徐々に流量を上げていく手法あるいは後に述べる弾性を上げていく過程で用いる緩和係数を小さく設定することで高剪断速度に到る結果を得ることができた。

5.6.2 3次元解析における手法

3次元解析におけるリメッシュ法は、5.3.3.2で述べた通りダイ内ではリメッシュを全く行わない固定メッシュを用い、ダイ外の自由表面を持つ領域では自由表面の決定量(変移量)に合わせた内部節点のリメッシュを行った。自由表面の決定には、2次元解析と同じロンバーグ積分法を用いた陽的解法を用いた。ダイ外における自由表面以外の内部節点のリメッシュは、Marchalら⁹⁾が提案した次式に示すユーグリッド法を用いた。これは、流路断面(y-z平面、x:流動方向)における全境界上のリメッシュ幅に合わせ、内部節点を決定する手法である。

$$\mathbf{x}_i^{(k)} = \mathbf{x}_i^{(k-1)} + \sum_{j=1}^N w_{ij} (\mathbf{x}_j^{(k)} - \mathbf{x}_j^{(k-1)}) \quad (5-61)$$

$$w_{ij} = \frac{\sum_{m=1}^N \sqrt{(x_i^{(k-1)} - x_m^{(k-1)})^2}}{N^2 \sqrt{(x_i^{(k-1)} - x_j^{(k-1)})^2}} \quad (5-62)$$

$(k), (k-1)$ はそれぞれ今ステップと前ステップの座標を示し、 N は境界上の節点数（あるいはその座標）を示す。境界とは4分の1流路を解析する場合、自由表面と中心線上の節点のことである。

5.7 まとめ

本章では、本研究で開発した2次元および3次元粘弾性流動解析プログラムの計算手法について説明した。粘弾性流動解析は構成方程式の非線形性により解析が不安定になり、高剪断速度領域の解析可能にするには解析手法の工夫を行う必要があった。本研究では、運動方程式に粘性応力項を付加し運動方程式を楕円型関数にすることで、数値安定性を高めることができた。応力の計算には、流線上を時間の積分を行い歪みの履歴をたどる流線積分法を用い、分割法と合わせた解析手法を用いることで、多重緩和モードでも低容量計算が可能となった。2次元流動解析においては、流線要素法を用い流線積分法を適用した。3次元流動においては2次流れの存在が無視できないため、流線要素法に代わって粒子追跡手法を用いた応力の計算を行うことでスムーズなメッシュが行え、安定した解析を可能にした。

5.8 参考文献

- 1)Otsuki Y, Kajiwarra T and Funatsu K, Polym.Eng.Sci., 39, 1969(1999)
- 2)Luo,X.-L. and Mitsoulis,E.; J.Rheol.,34,3(1990)
- 3)Luo,X.-L. and Tanner,R.I.; J.Non-newtonian Fluid Mech.,21,179(1986)
- 4)Luo,X.-L. and Tanner,R.I.; J.Non-newtonian Fluid Mech.,31,143(1989)
- 5)Legat,V. and Marchal,J.-M.; Int. J. Numer. Meth. Fluids. 14,609(1992)

第6章

二次元軸対称ダイスウェルシミュレーションと 粘弾性構成方程式の評価

6. 1 はじめに

円管（または平板）から押し出された高分子液体の直径（厚み）が、ダイの直径（厚み）より大きくなる現象はダイスウェルと呼ばれ、粘弾性液体特有の現象である。ダイスウェルを含む特異的な粘弾性流動の予測は、学術的には粘弾性流体力学の確立へ寄与する重要な課題である。一方、プラスチック成形加工において、ダイからの高分子液体の押出スウェルは多くの成形に見られ、成形品形状や物性の予測などダイスウェル予測は工業的にも重要である。しかしながら構成方程式が未だ完全でないこともあり、全ての流動場に対して定量的に良い結果が得られているわけではない。流動解析に用いる構成方程式は対象流動場にあわせて半ば経験的に選択し適用しているのが現状である。しかしながら構成方程式がある流動場に対してなぜ良好に予測できるのか、またはなぜできないのかといった検討は行われておらず、構成方程式の詳細な特性はあまり明確になっていないのが現状である。これは、1つのモデルを使ったシミュレーションと実験との比較のみでは結論が得られないからである。そこで本研究は4章で高精度でレオロジー特性を予測できたいくつかの構成方程式を円管からのダイスウェル問題に適用し、そのシミュレーション結果と実験値との比較のみならず、モデル間の比較（モデル特有のレオロジー特性との関係からの検討）を行うことで構成方程式の詳細を検討した。

6. 2 構成方程式

微分型のPhan-Thien Tanner (PTT) モデル（(6-1)式）とLarsonモデル（(6-2)式）と、積分型のK-BKZモデル（(6-3)式）を用いた。K-BKZモデルはPSM（(6-4)式）とWagnerタイプ（(6-5)式）のダンピング関数を用いた。

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{G_k} \text{tr}(\boldsymbol{\tau}_k)\right) \right] \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \left[\frac{\xi}{2} \boldsymbol{\tau}_k + \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) \boldsymbol{\tau}_k \right] = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (\text{PTT}) \quad (6-3)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \sum_{k=1}^N \boldsymbol{\tau}_k, \boldsymbol{\tau}_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}_k + \frac{2\xi\lambda_k}{3G_k} \mathbf{D} : \boldsymbol{\tau}_k (\boldsymbol{\tau}_k + G_k \boldsymbol{\delta}) = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (\text{Larson}) \quad (6-4)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{1-\theta} \sum_{k=1}^N \int_{-\infty}^t \frac{G_k}{\lambda_k} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_k}\right) h(\mathbf{C}_t^{-1}(t') + \theta \mathbf{C}_t(t')) dt' \quad (\text{K-BKZ}) \quad (6-5)$$

$$\text{PSM type} \quad h = \frac{\alpha}{\alpha + \beta I_{\mathbf{C}^{-1}} + (1-\beta) I_{\mathbf{C}} + 3} \quad (6-6)$$

$$\text{Wagner type} \quad h = \exp\left[-\alpha \sqrt{\beta I_{\mathbf{C}^{-1}} + (1-\beta) I_{\mathbf{C}} - 3}\right] \quad (6-7)$$

6.3 対象流体

6.3.1 低密度ポリエチレン (LDPE IUPAC-A) 溶融体

比較実験に用いられた流体は低密度ポリエチレン (LDPE IUPAC-A) 溶融体である。LDPE は分岐性高分子であり、一軸伸長粘度で extension-thickening 特性を示すなど分子間の絡み合いによる影響がレオロジー特性に強く現れる。物質定数の決定には、線形粘弾性データから緩和スペクトルを決定し、この値を用い非線型パラメータを決定した。物質定数の決定には、定常剪断流動特性と非定常一軸伸長粘度データを用いたが、ダイスウェルは剪断特性が強く影響すると考えられるため、剪断流動特性の精度を重視して決定した。この流体に対し K-BKZ モデルは PSM タイプのみを用い、全ての緩和モードで統一したパラメータ β を決定した single β と、一軸伸長粘度の精度を高めるために各緩和モードで独立した β を設定した multiple β_k モデルを用いた。Table 6-1 に決定したパラメータを示し、Fig. 6-1 に定常剪断粘度と第一法線応力差の予測曲線を、Fig. 6-2 に非定常一軸伸長粘度の予測曲線を示す。剪断流動特性は α にしか依存しないため、 β の値により変化することはない。そのため両モデルとも同じ予測曲線を示し、実験値を高精度で再現できている。一軸伸長粘度は、Fig. 2 から single β の長時間側の予測精度がやや低下しており、multiple β_k ではそれを補う高精度の予測ができていることがわかる。また、粘度の立ち上がりは両モデルともその傾向を良好に予測できており、strain-hardening 性を予測できていることがわかる。PTT モデルについても、全モードで統一したパラメータ設定を行った場合、剪断の予測精度は高かったものの一軸伸長粘度の長時間側の予測精度が低下したため、伸長特性に大きく作用するパラメータ ε を各緩和モードで設定した ε_k を用いることで予測精度が向上した。Table 6-2 にパラメータを示し、Fig. 6-3, 4 に予測曲線を示す。このモデルも剪断流動特性は高精度で予測が行えており、一軸伸長粘度は single ε は長時間の予測精度がやや落ちているものの、multiple ε_k は良好に予測できている。Larson モデルは構成方程式内に 1 つの非線形パラメータしか持っていないため、他のモデルとは異なり、緩和モード毎にパラメータ設定を行っても予測精度の向上にはつながらない。そのため、このモデルに対しては全モードで統一したパラメータ ξ のみを用いた。Table 6-3 にパラメータを示し、Fig. 6-5, 6 に予測曲線を示す。剪断流動特性は精度よく予測できているが、一軸伸長粘度の予測精度は低く、strain-hardening 性と extension-thickening 性の再現が行えなかった。

Table 6-1 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. α , β and β_k in K-BKZ model by fitting to the experimental data of steady shear flow and unsteady uniaxial elongational viscosity.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λk [s]	$.31 \times 10^{-3}$	1.64×10^{-2}	$.05 \times 10^{-2}$	3.26×10^{-1}	$.85 \times 10$	2.45×10^1	$.2 \times 10$	1.0×10^3
$G k$ [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	$.81 \times 10^3$	8.0×10^2	$.0 \times 10$	2.3×10^0
K-BKZ PSM	α	14.4						
	k	0.200	0.200	0.200	0.056	0.130	0.134	.030

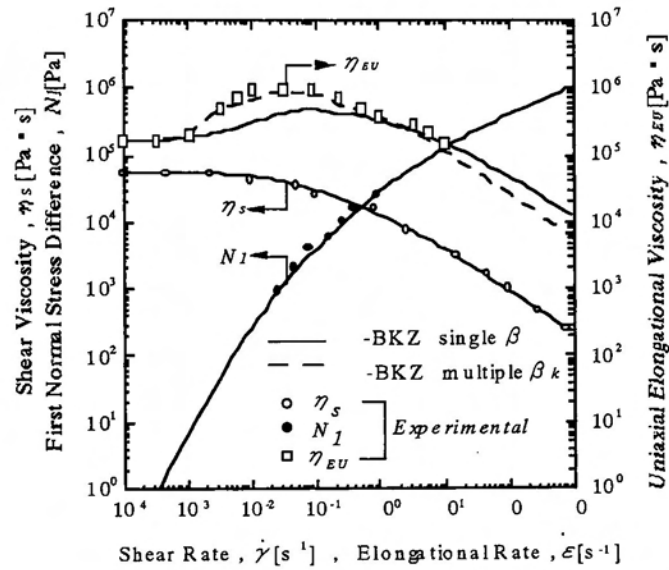


Fig.6-1 Prediction of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity by using the PSM type damping function of the K-BKZ model for a LDPE melt (IUPAC A). Experimental data are given by Meissner¹⁾.

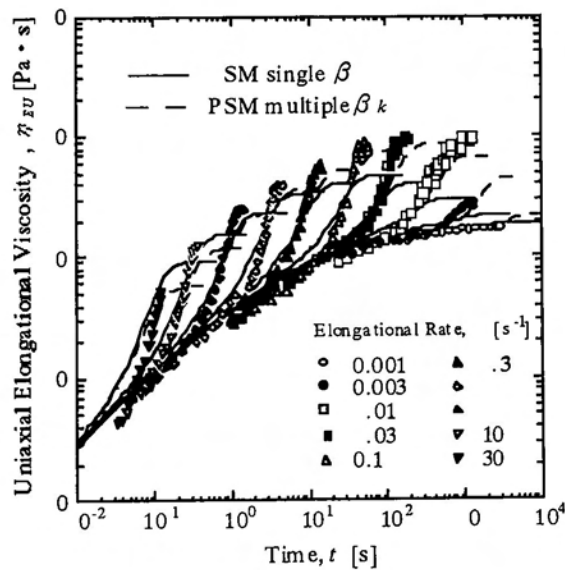


Fig.6-2 Prediction of unsteady uniaxial elongational viscosity. Experimental data are given by Laun²⁾.

Table 6-2 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. ξ , ε and ε_k in PTT model by fitting to the experimental data of steady shear flow and unsteady uniaxial elongational viscosity.

k	1	2	3	4	5	6	7	8	
λ_k [s]	1.31×10^{-3}	1.64×10^{-2}	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	2.85×10^0	2.45×10^1	1.2×10^2	1.0×10^3	
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.0×10^2	1.0×10^2	2.3×10^0	
PTT	ξ	0.056							
	ε_k	1.00	1.00	1.00	0.112	0.040	0.030	0.012	0.005

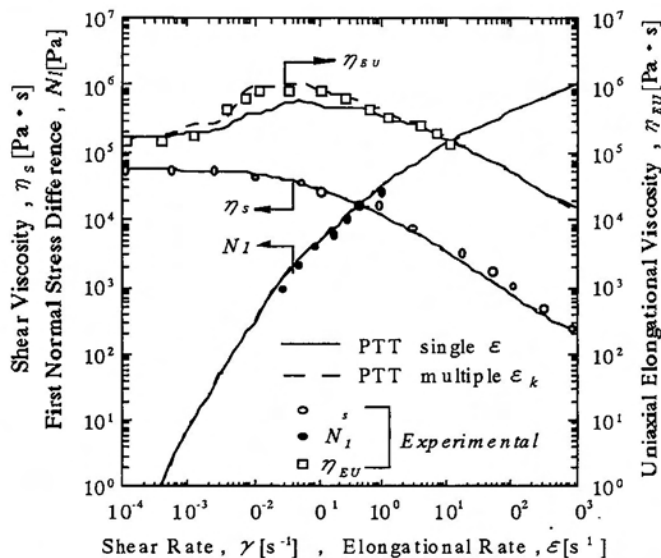


Fig.6-3 Prediction of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity by using the PTT model for a LDPE melt (IUPAC A). Experimental data are given by Meissner¹⁾.

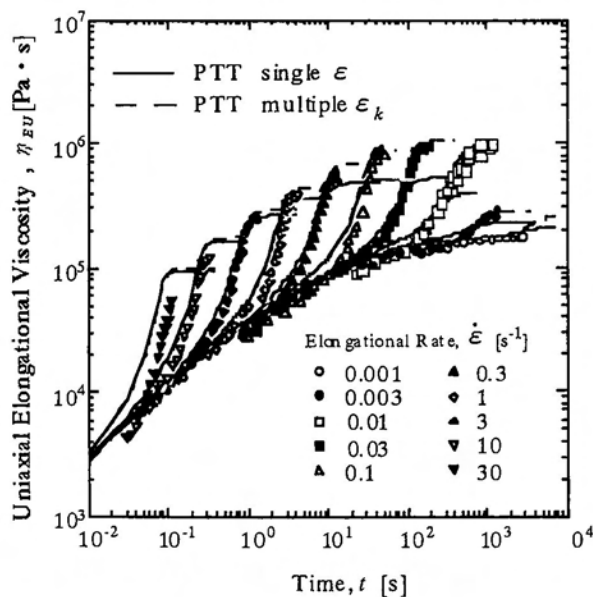


Fig.6-4 Prediction of unsteady uniaxial elongational viscosity. Experimental data are given by Laun²⁾.

Table 6-3 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (IUPAC A) at 150°C. ζ in Larson model by fitting to the experimental data of steady shear flow and unsteady uniaxial elongational viscosity.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_k [s]	1.31×10^{-3}	1.64×10^{-2}	6.05×10^{-2}	3.26×10^{-1}	2.85×10^0	2.45×10^1	1.2×10^2	1.0×10^3
G_k [Pa]	2.12×10^5	3.95×10^4	1.62×10^4	1.62×10^4	4.81×10^3	8.0×10^2	1.0×10^2	2.3×10^0
Larson ζ_k	0.10	0.07	0.07	0.05	0.07	0.05	0.035	0.05

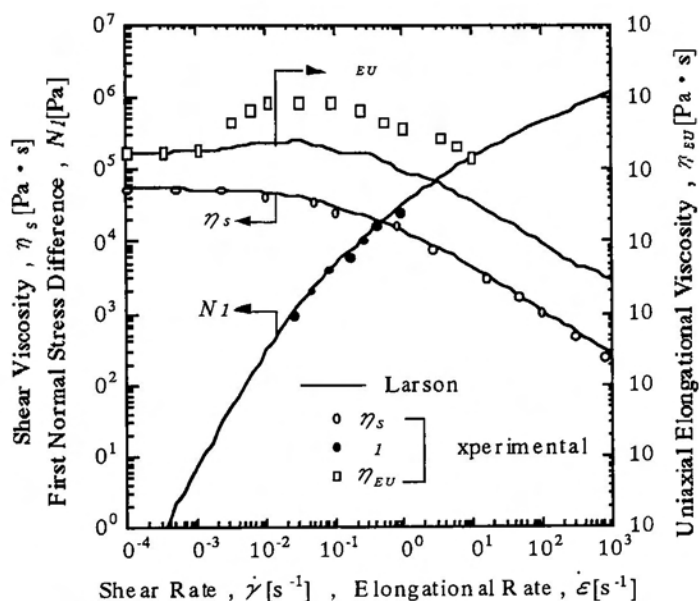


Fig.6-5 Prediction of steady shear flow and uniaxial elongational viscosity by using the Larson model for a LDPE melt (IUPAC A). Experimental data are given by Meissner¹⁾.

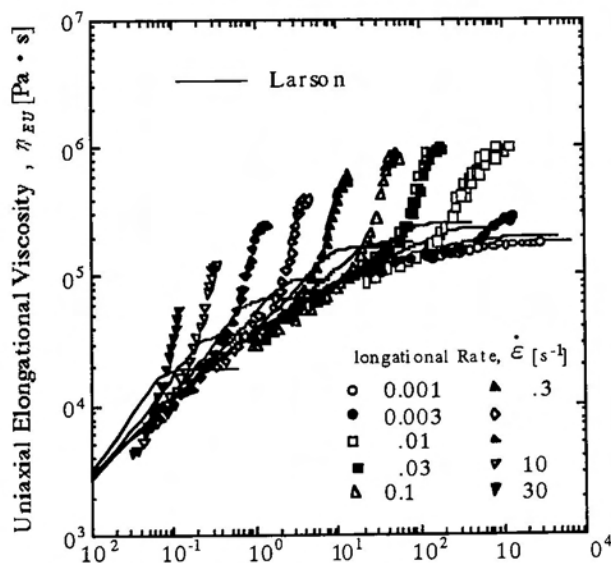


Fig.6-6 Prediction of unsteady uniaxial elongational viscosity. Experimental data are given by Laun²⁾.

6.3.2 低密度ポリエチレン (LDPE Melt-I) 溶融体

LDPE Melt-I溶融体に対しても、LDPE IUPAC-Aと同様に物質定数の決定を行った。なお、この流体に対しては全てのモデルでシングルパラメータを用いた。Table6-4に決定した緩和スペクトルと非線形パラメータを示す。Fig.6-7にK-BKZモデルのPSMとWagnerタイプの定常剪断流動特性の予測曲線を、Fig.6-8に非定常一軸伸長粘度の予測曲線を示す。Fig.6-7から両モデルとも剪断粘度と第一法線応力差を実験値の範囲内において高精度でその予測が行えていることがわかる。Fig.6-8の一軸伸長粘度を見ると、PSMタイプは長時間側で実験値より低く見積もっており、Wagnerタイプは長時間側で実験値を上回る予測を行い stress-overshootを示している。この stress-overshootはWagnerタイプが示す特性の1つであるが、実験的には長時間側の測定は延伸切れなどにより非常に困難であるため現実的にこの性質が生じるのかは不明である。この2つのモデルとも長時間側の精度は高いとは言えないものの、低時間側の粘度の立ち上がりは良好に示しているためその予測は良好であると評価できる。Fig.6-9にPTTモデルとLarsonモデルの定常剪断流動特性の予測曲線を、Fig.6-10に非定常一軸伸長粘度の予測曲線を示す。PTTモデルは長時間領域において予測値は実験値を下回っているものの、低時間領域の粘度の立ち上がりと粘度の定常値が extension-thickening特性の傾向が良好に示していることがわかる。一方、Larsonモデルは粘度の立ち上がりを全く示すことができなかった。これは6.3.1のLDPE IUPAC-A溶融体のところで述べたとおり、このモデルが剪断流動特性の予測精度を重視した場合伸長粘度の予測をほとんど示すことができない特性によるものである。

Table 6-4 Determined values of nonlinear parameters and used relaxation spectrum for a LDPE melt (Melt-I) at 150°C.

k	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_k [s]	3.62×10^{-4}	3.46×10^{-3}	3.02×10^{-2}	2.83×10^{-1}	2.17×10^0	1.59×10^1	1.24×10^2	1.32×10^2
G_k [Pa]	1.49×10^5	7.83×10^4	3.89×10^4	1.73×10^4	5.95×10^3	1.06×10^3	1.03×10^3	1.17×10^3
nonlinear parameter	K-BKZ PSM $\alpha=10.79$ $\beta=0.075$ $\theta=-0.11$		Wagner $\alpha=0.180$ $\beta=0.003$ $\theta=-0.11$		PTT $=0.10$ $=0.14$		Larson $\zeta=0.301$	

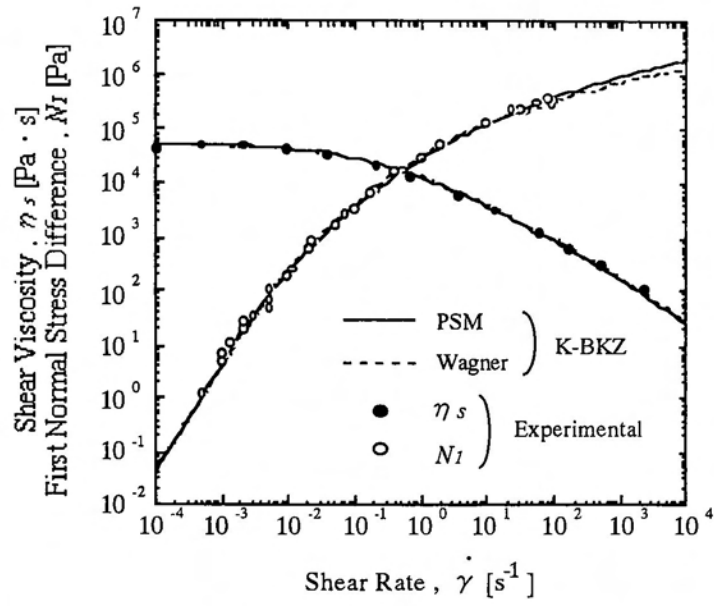


Fig.6-7 Determination of nonlinear parameters from steady shear flow data. Experimental data are given by Laun³⁾.

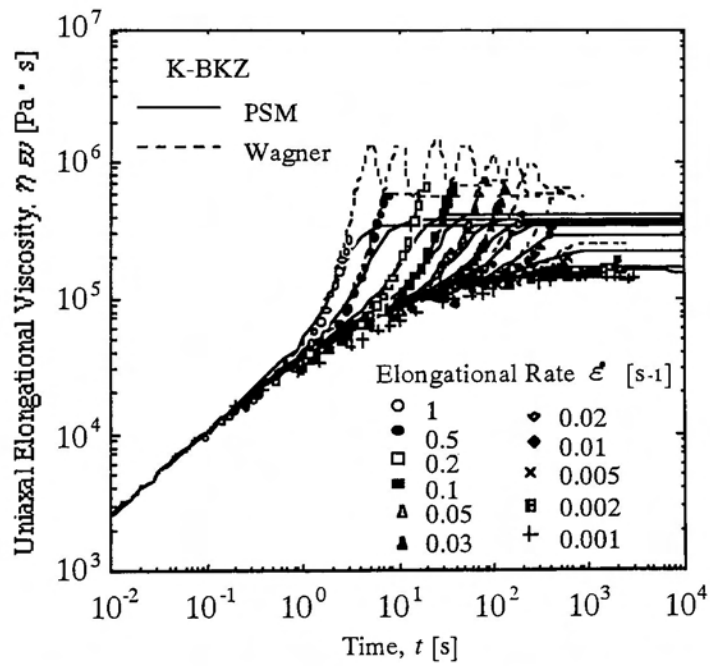


Fig.6-8 Determination of nonlinear parameters from unsteady uniaxial elongational viscosity. Experimental data are given by Meissner⁴⁾.

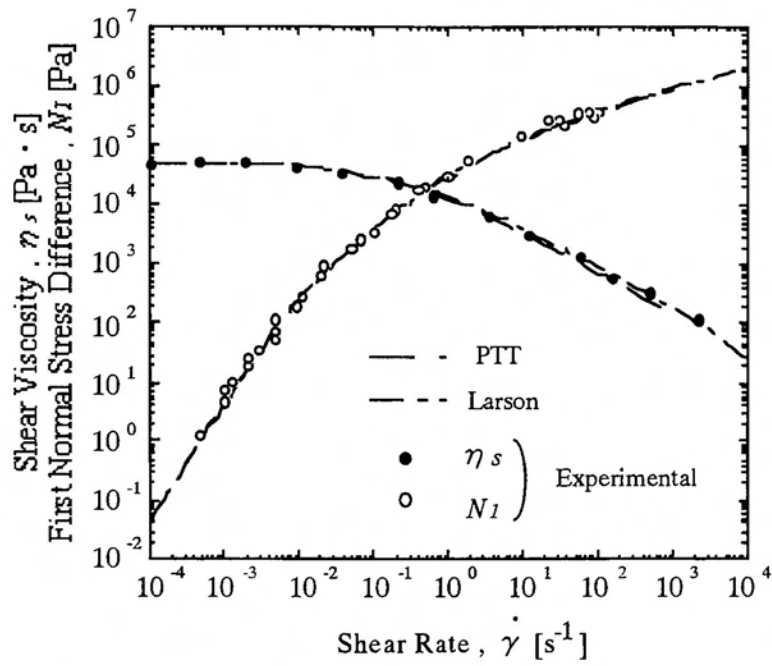


Fig.6-9 Determination of nonlinear parameters from steady shear flow data. Experimental data are given by Laun³⁾.

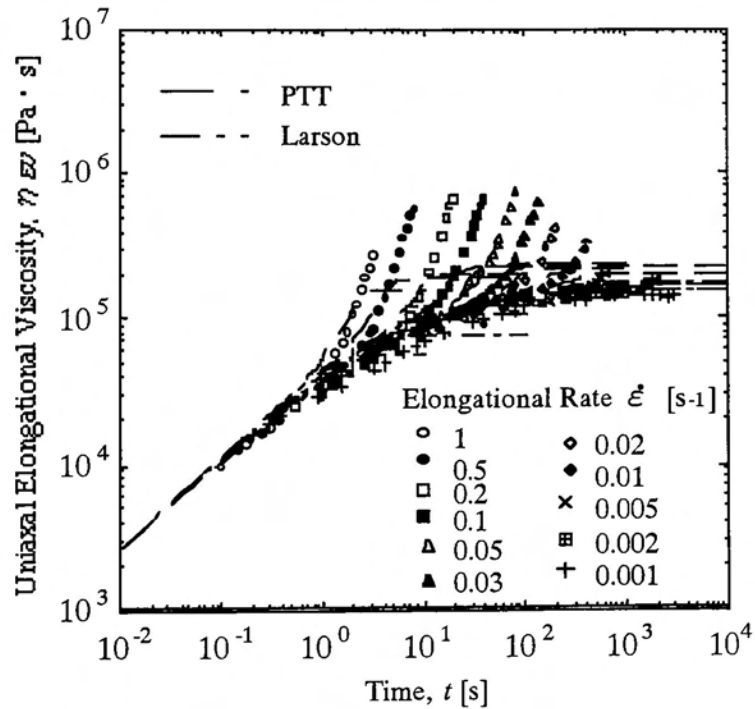


Fig.6-10 Determination of nonlinear parameters from unsteady uniaxial elongational viscosity. Experimental data are given by Meissner⁴⁾.

6.4 対象流動場と境界条件

対象とした流れ場は円管からのダイスウェルである。流れは軸対称であるため解析領域は流路の半分とした。形状は縮小比4:1、テーパ角45°の縮小流れを含んでおり、無次元ダイ長さ L/D を変化したシミュレーションを行った。比較検討に用いた実験値はすべて文献から引用したものである。縮小部の影響がダイスウェルに表れないほどダイが長い形状($L/D = \infty$)をストレートダイと呼ぶ。境界条件をFig.6-11に示す。壁面では流体の滑りは生じないとし、最上部の入り口流れには完全発達流れを与えた。スウェル量の評価に用いるスウェル比とは押出物の径(D_1)とダイ径(D)の比のことである。

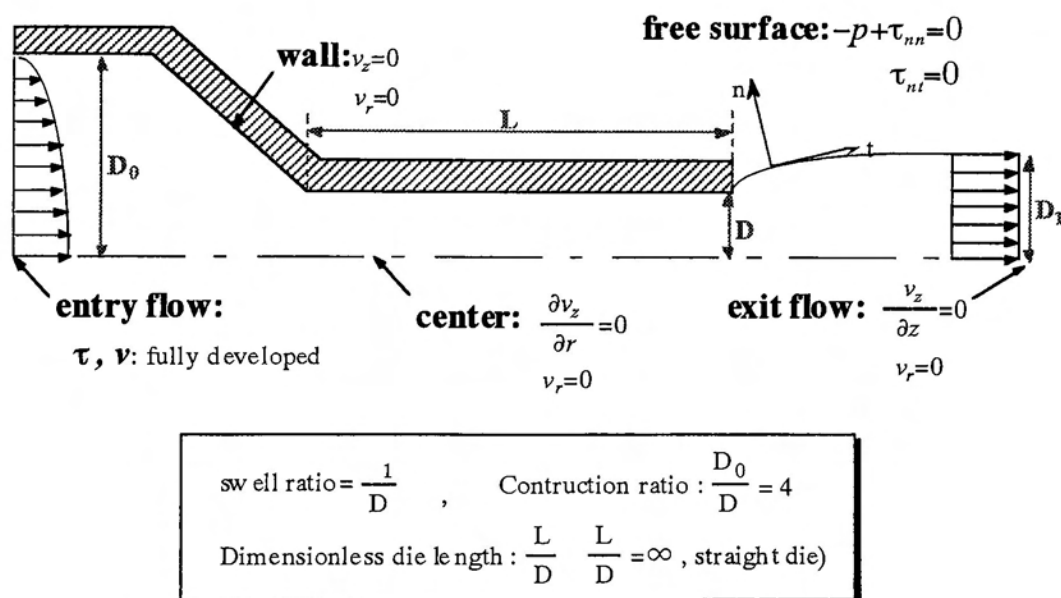


Fig.6-11 Boundary conditions for 2-D viscoelastic analysis

6.5 結果と考察

6.5.1 LDPE IUPAC-A 溶融体

6.5.1.1 ストレートダイ

まずLDPE IUPAC-A溶融体を用いたストレートダイのシミュレーションを行った。

(1) K-BKZモデル

Fig.6-12はK-BKZモデルを用いたみかけの剪断速度に対するスウェル比の結果である。single β 、multiple β_k の可逆モデルの予測曲線はほぼ同じであり高剪断側で実験値⁹⁾を上回った。これは、ストレートダイでは剪断流が支配的に作用し、Fig.6-1の剪断流動特性の予測精度が一致しているからである。不可逆モデルの結果は実験値に比較的よく一致した。可逆モデルと不可逆モデルの違いは多段階反復変形時の予測値が違うだけであり、一方向変形のレオロジー予測値に変化は無い。ダイスウェルでは、ダイ中では高分子は流動方向に配向し流体要素は剪断方向に歪むが、ダイを出ると高分子は定常の糸まり状に戻ろうとするため流体要素はダイ内とは別方向の歪みが一時的にかかることになる。そのためダイスウェル現象には反復変形が大きく作用していると考えられる。Fig.6-13にK-BKZモデルの二段階反復変形下の応力緩和予測曲線を示す。この結果、不可逆モデルは可逆モデルを下回った。ここでは実験値が無いためその定量評価は行えないが、Larson⁹⁾によるLLDPE溶融体を用いた場合可逆モデルが実験値を大きく上回ったのに対し、不可逆モデルは実験値を良く予測できたことを報告していることから、この相関関係がダイスウェル結果に結びついているものと思われる。これまでストレートダイのスウェルには反復変形は関係しないと考えられてきたが、本研究で関係することが明らかになった。

次にcutting-off手法を用いたシミュレーションを行った。cutting-off手法とは、multiple β_k のPSMタイプについて(6-8)式のIが一定値を越えたときダンピング関数を0とする手法である。

$$h = \frac{\alpha}{\alpha + I}, \quad I = \beta_k I_{C1} + (1 - \beta_k) I_C + 3 \quad (6-8)$$

これは強い反復変形が作用したときダンピング関数の増加を防ぐ不可逆理論に準じたモデルとなっているが、cutting-off値の設定でシミュレーション結果は変化する。Luoら⁹⁾はストレートダイスウェルシミュレーションでcutting-off値を1000に設定し、スウェル量が実験値に一致したことを報告した。本シミュレーションでもcutting-off値を1000と設定してシミュレーションを行った。Fig.6-12から、不可逆モデルと同様実験値を良く予測できたことがわかる。これより、cutting-off手法を用いることはダイスウェルシミュレーションにおいて有効な手法であるように思える。しかしながらcutting-off値を変化させた場合、ダイスウェルにどれだけ影響があるのかを検討する必要がある、cutting-off値の設定手法とその適用性を評価しなければならない。Fig.6-14にcutting-off値を変化したシミュレーション結果を示す。この結果cutting-off値が小さいほど予測値は低くなった。これは(6-8)式のIが小さい、つまりより微小変形下においてcutting-offを行ない、結果応力値を小さく見積もるからである。この結果から実験値を精度良く予測できる妥当なcutting-off値は1000であることがわかる。

予測できる妥当なcutting-off値は1000であることがわかる。

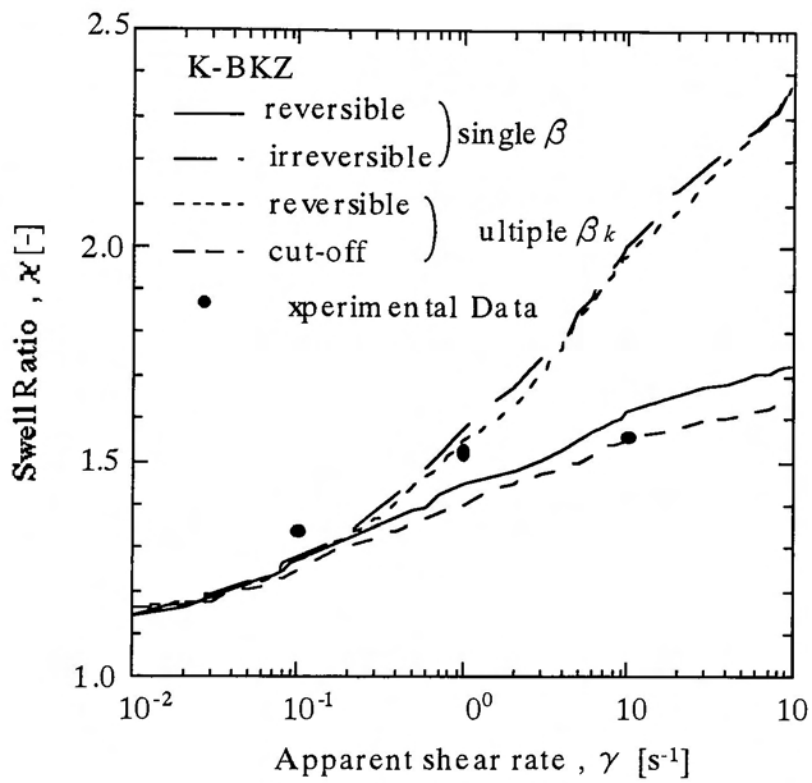


Fig.6-12 Extrudate swell as a function of the apparent shear rate by reversible and irreversible models of single β and reversible and cutting-off models of multiple β_k of the K-BKZ model for a LDPE IUPAC A melt at 150°C. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

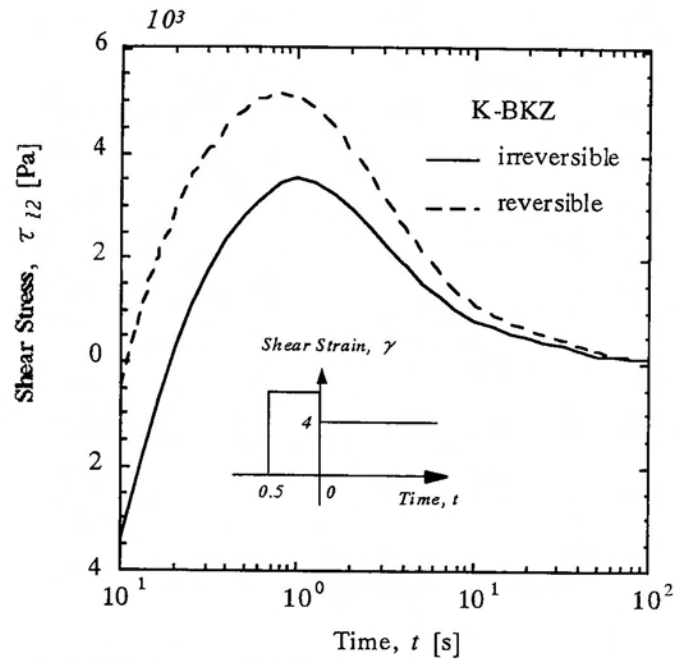


Fig.6-13 Prediction of stress relaxation under double step strain for single β of the K-BKZ model.

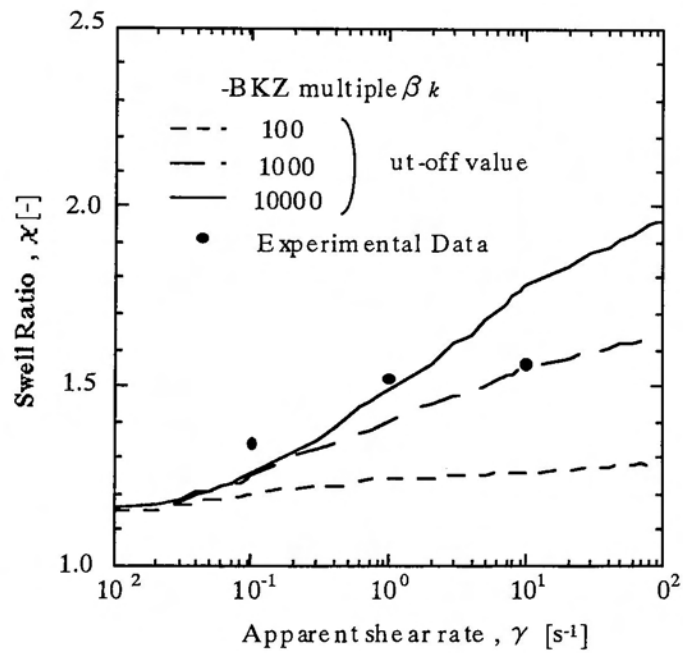


Fig.6-14 Extrudate swell as a function of the apparent shear rate by various cutting-off values of multiple β_k of the K-BKZ model for a LDPE IUPAC A melt at 150°C. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

(2) PTTモデル

Fig.6-15にPTTモデルのダイスウェルシミュレーション結果を示す。この結果は剪断流動特性のレオロジー予測精度が同じであった両モデルであるが、一軸伸長粘度の精度がよかったmultiple ε_s のダイスウェル結果は、全ての剪断速度領域において実験値を大きく下回った。一方、一軸伸長粘度の予測精度があまり良くなかったsingle ε は、若干下回っているものの実験値を比較的良好に予測できた。この原因を考えてみると、この2つのモデルの違いは ε の値だけであるが、(6-3)式で異方性応力を計算するときは各モードの応力値の和で求められる。そのため緩和モードによってマルチパラメータモデルは応力をより少なく予測するのかもしれない。Fig.6-16にこのモデルの2段階反復変形下の応力緩和予測曲線を示す。シングルパラメータモデル、マルチパラメータモデルともその予測値は同じであり、剪断変形下で応力の見積もりは両モデルともほぼ同じであることがわかる。そのため ε の値の違いによるダイスウェル予測結果が異なる原因がどこにあるのか不明である。しかしながら、 ε は定常剪断特性にほとんど影響しないにも関わらずスウェルは異なっていることから、反復変形などの非定常特性には影響することがわかった。つまり、定常剪断流動特性のみからパラメータを決定しても、ダイスウェルの予測は十分に行えないと言える。

(3) Larsonモデル

Fig.6-17はLarsonモデルのダイスウェルシミュレーション結果である。可逆モデルの結果は低剪断速度領域では比較的实验値に合っているが、高剪断速度領域ではスウェル値が急激に大きくなり、実験値を上回った。このモデルは数値安定性があまり良くなく、スウェルジャンプが起こったのも多重解が存在したためである。そのため収束解に対する信頼性は乏しく、ダイスウェルシミュレーションにおいて可逆のLarsonモデルは実用性に向かないと考える。一方不可逆モデルのシミュレーションでは数値安定性が良く、収束解を得ることが容易であった。このシミュレーション結果は実験値によく一致した。このLarsonモデルもK-BKZモデルと同様、可逆モデルと不可逆モデルの違いは他段階反復変形下の応力緩和予測のみである。Fig.6-18に2段階反復変形下の応力緩和の予測曲線を示す。このモデルも不可逆モデルは可逆モデルを下回る予測をしている。実際のダイスウェルでこのような反復変形が起こっているのはダイリップ付近であると考えられる。流体要素はダイの中で剪断方向に変形しているものが、ダイを出ると応力解放により基の形に戻ろうとするため一時的に逆方向の剪断が作用すると思われる。そのため反復変形下の応力緩和予測を少なく見積もる不可逆モデルがダイスウェルシミュレーション結果でも予測値を可逆モデルより下回ることに繋がっていると思われる。このLarsonモデルがレオロジー予測曲線で伸長粘度の予測精度が悪かったにもかかわらずダイスウェルシミュレーション結果が高精度であったことは、今回のストレートダイでは伸長流がほとんど寄与しておらず剪断流が支配的に働いていることが原因であると思われる。

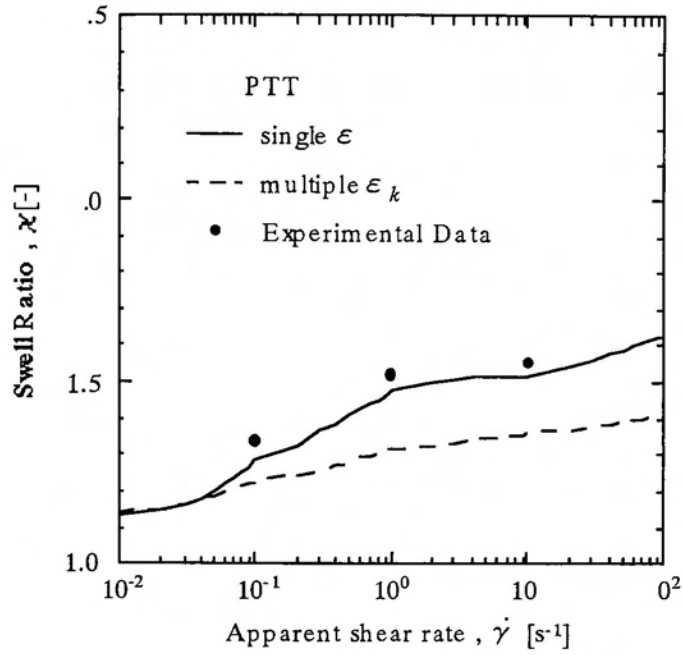


Fig.6-15 Extrudate swell as a function of the apparent shear rate by single ϵ and multiple ϵ_k of the PTT model for a LDPE IUPAC A melt at 150°C. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

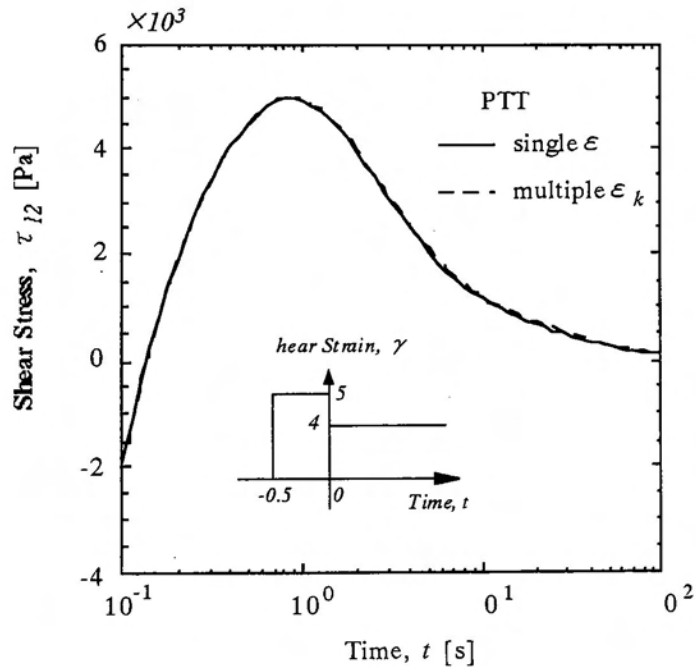


Fig.6-16 Prediction of stress relaxation under double step strain for single ϵ and multiple ϵ_k of the PTT model.

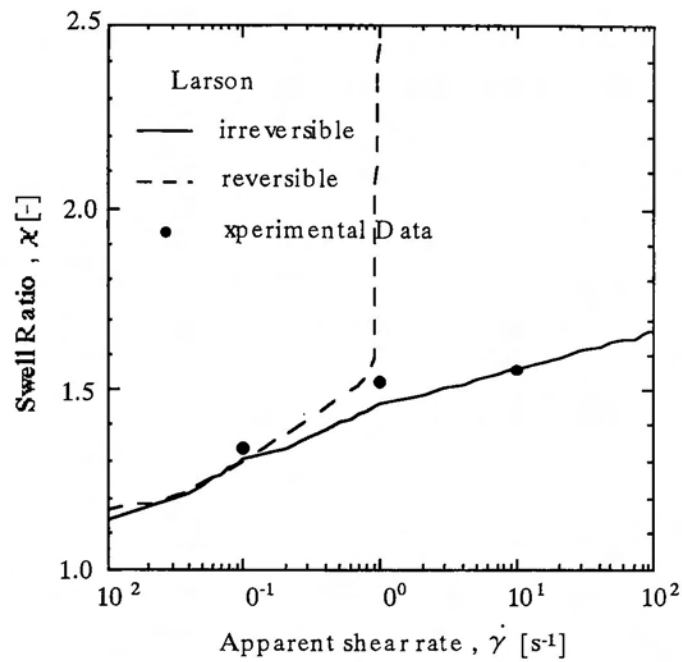


Fig.6-17 Extrudate swell as a function of the apparent shear rate by reversible and irreversible models of the Larson model for a LDPE IUPAC A melt at 150°C. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

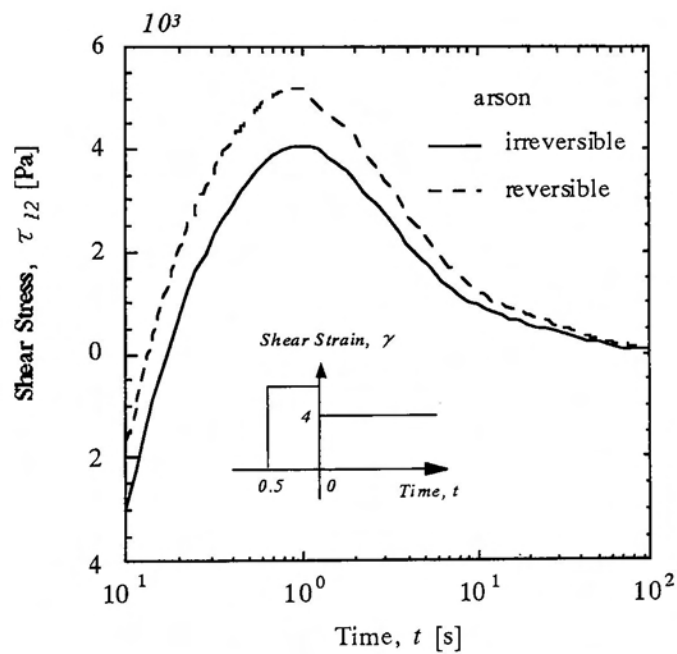


Fig.6-18 Prediction of stress relaxation under double step strain for single reversible and irreversible models of the Larson model.

6. 5. 1. 2 縮小ダイ

次にダイ壁面の見かけの剪断速度一定でダイの長さ(L/D)を変化したシミュレーションを行った。ここでL/Dが無大ではストレートダイを意味する。ストレートダイがほとんど剪断流支配と考えられるのに対し、縮小部が加わることで円管の流れでは一軸伸長流動特性が寄与してくると考えられる。よって一軸伸長粘度を含めて検討することが必要である。このシミュレーションでは、ストレートダイの結果からPSMタイプのK-BKZでcutting-offの検討を行う以外はすべてシングルパラメータモデルを用い、更にK-BKZとLarsonモデルは不可逆モデルを採用した。

(1) K-BKZモデル

PSMタイプのcutting-offについての検討を行う。Fig.6-19にダイ壁面の見かけの剪断速度 $1[s^{-1}]$ におけるスウェル比とダイ長のシミュレーション結果を示す。cutting-off値10000ではダイ長が短くなるほど実験値を大きく上回り、1000の結果も縮小ダイになるとほとんど予測できなかった。この系ではcutting-off値100のシミュレーション結果が一番実験値を良く予測できたが、Fig.6-19の全体的な予測曲線は実験結果のそれとは明らかに異なっており、ストレートダイの剪断速度変化の結果も実験値をほとんど予測できていなかったことを含めると、ダイスウェルの予測は良好に行えないことが言える。cutting-off手法を用いると、ストレートダイでのシミュレーション結果が良好であっても縮小ダイになるとその精度は悪くなる結果となった。これは、ストレートダイからの押出しより縮小ダイからの押出の方が強い反復変形を受ける。cutting-off値が同じなら縮小ダイの方が予測値が実験値を上回ることは当然の結果といえる。このことから、cutting-off手法を用いたシミュレーションは適用性がなく、マルチパラメータを用いて精度良くフィッティングできても一般的に高精度でシミュレーションすることが出来ず、この手法の適用性は乏しいと言える。

Fig.6-20,6-21にシングルパラメータを用いたPSMとWagnerタイプのK-BKZ、PTTとLarsonモデルのL/Dを変化したスウェル比の結果を示す。Fig.6-20が見かけの剪断速度 $0.1[s^{-1}]$ でFig.6-21が $1[s^{-1}]$ の結果である。剪断速度 $0.1[s^{-1}]$ を見ると、PSMタイプは全体的に実験値を若干下回る予測をしており、Wagnerタイプもやや下回っているもののその傾向は実験値を良好に予測できている。また $1[s^{-1}]$ の結果ではPSMタイプは実験値と非常によく一致を示しており、Wagnerタイプは特に短いダイで実験値を下回った。この原因としてPSMタイプは一軸伸長粘度のextension-thickeningの立ち上がり弱いこと、低い剪断速度(伸長速度)領域のスウェル予測が下回ったものと思われる。またWagnerタイプはPSMタイプと異なりextension-thickening特性はシャープに、extension-thinning特性は比較的急激な減少予測をしているため低剪断速度で実験値を比較的予測でき、高剪断速度で下回ったと考えられる。しかしながらK-BKZモデルの予測結果の誤差はWagnerタイプは15%、PSMタイプは5%以内であり、全体的に定量予測が良好に行えているので不可逆モデルを用いたシミュレーション精度は十分である。これより、特にPSMタイプを用いたシミュレーションでは剪断流動、一軸伸長流動が作用する流れ系に対しては十分な予測が可能であると言える。

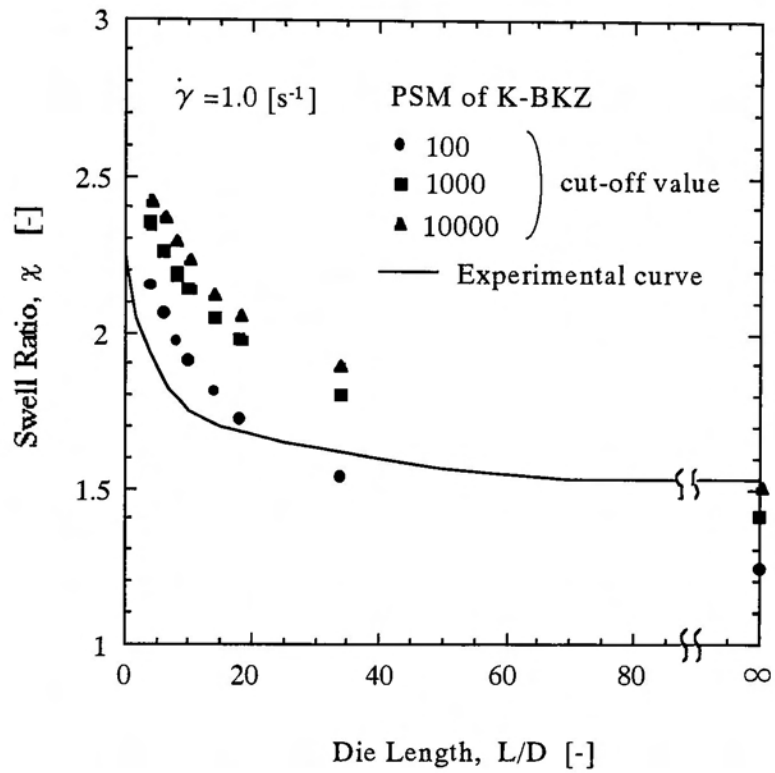


Fig.6-19 Prediction of swell ratio as a function of die length for a LDPE IUPAC A melt. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

(2) PTTモデル

Fig.6-20,21の結果を見ると、見かけの剪断速度0.1、1.0[s⁻¹]ともに全てのL/D領域において実験値を大きく下回った。また、L/Dが小さいダイにおいてシミュレーション値はスウェルの増大を示さず、全領域でほとんど同じスウェル比を示した。レオロジー予測曲線では一軸伸長粘度のextension-thickening特性の予測精度がやや劣るものの比較的精度良く予測が行えていることから、レオロジー予測精度とシミュレーション精度は一致していないことになる。PTTモデルはこれまでにいくつかダイスウェルシミュレーションの報告がなされているが、ほとんどが定性的な評価である。PTTモデルがシミュレーションに用いられた主な原因はレオロジー予測精度が比較的高いためであり、シミュレーション結果の精度も十分であろうとの期待からである。しかし、Otsukiら⁷⁾の結果においてもこのモデルは実験値を大きく下回っていることから、このモデルは定量的にはあまり予測できないのではないかと推察される。その原因として、このモデルは2つの非線形パラメータを持っており、それぞれの値を変化させることで多様なレオロジー予測曲線が描ける、つまりレオロジー特性を表現するための自由度が高いという特徴を持っているが、流動シミュレーションを行う場合はそれぞれのパラメータが流れ場つまり実際の流動様式にどのように影響するのかの知見が乏しいことが挙げられる。このLDPE IUPAC-A溶融体のダイスウェルシミュレーション結果から、このモデルについて全てのダイ形状でシミュレーション結果が実験値を大きく下回った理由は突き止めることが出来なかったが、レオロジー特性を高精度で予測できた物質定数を流動シミュレーションに適用した場合定量的に精度が悪く実験値を大きく下回る予測をする可能性があるモデルであることがわかった。

(3) Larsonモデル

Fig.6-20,21のストレートダイの結果は実験値と良く一致しているが（実験値との誤差3%）、ダイが短くなると実験値が次第に大きなスウェル比を示すのに対しシミュレーション結果はストレートダイとほとんど変わらない値を示した。1[s⁻¹]の結果ではストレートダイは実験値に良い一致を示したがダイが短い流れ系ではシミュレーション結果は実験値よりも小さく見積もっており、その誤差は最大18%と大きく違う結果となった。これはFig.6-5,6にあるようにこのモデルの剪断流動特性の予測精度は高いものの、一軸伸長粘度の予測精度が低いことに原因があると考えられる。L/Dが短いダイでは縮小部の伸長流れによって高分子鎖は配向しようとするが、ダイ内の剪断流による緩和が起りにくいためスウェル比は増大する。つまりL/Dが短いとスウェル比は側鎖などの高分子構造による絡み合いの強さ（extension-thickening性）が大きく影響するので、一軸伸長粘度の予測精度がより深く関わってくるためである。そのため一軸伸長粘度のextension-thickening特性を全く予測できていないこのモデルが短いダイでスウェルを実験値より過小予測するものと推察される。Larsonモデルについて、レオロジー予測結果とストレートダイ、縮小ダイの結果から、剪断流動支配などの単純流れ場に対してレオロジー予測精度が高ければシミュレーション精度は高くなるが、より複雑な流れ場になると、レオロジー予測精度の限界（モデルの限界）によりシミュレーション結果の信頼性は低くなることがわかった。

た。

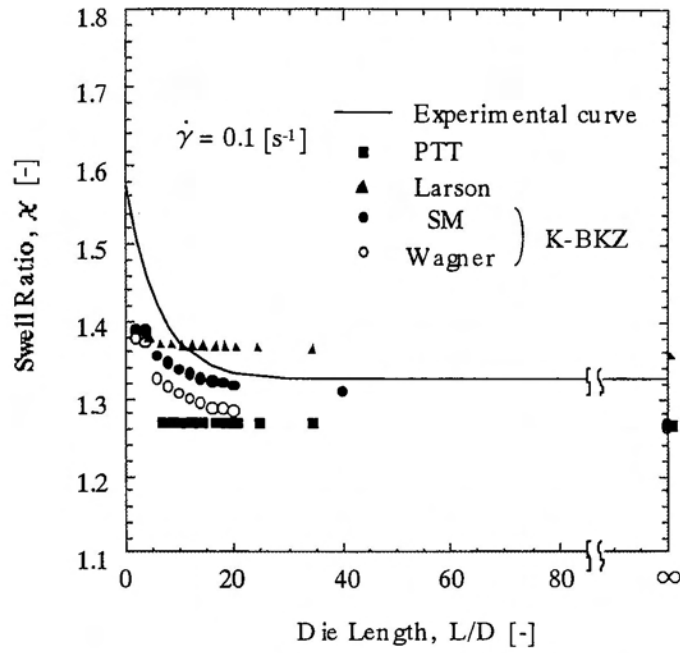


Fig.6-20 Prediction of swell ratio as a function of die length for a LDPE IUPAC A melt. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

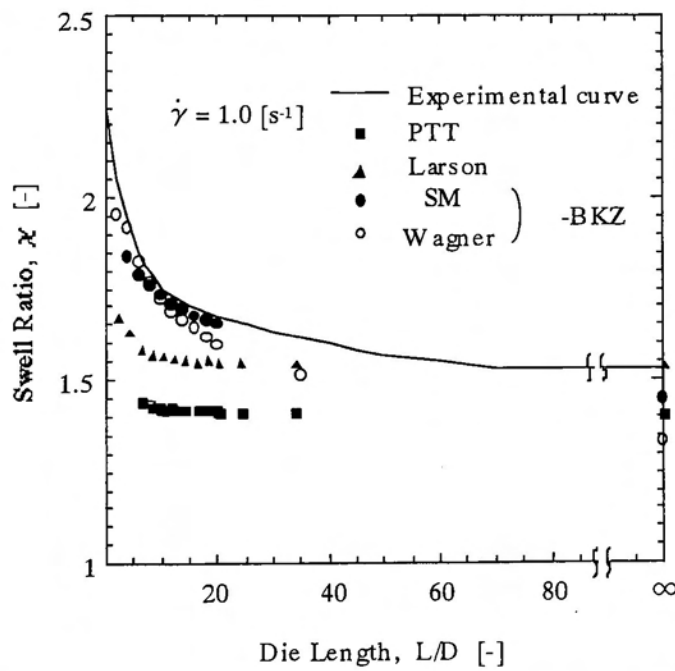


Fig.6-21 Prediction of swell ratio as a function of die length for a LDPE IUPAC A melt. Experimental data are given by Meissner¹⁾.

6.5.2 LDPE Melt-I 溶融体

この流体についての実験値はLau nによるL/D=35、縮小比4:1の縮小ダイによる壁面の見かけの剪断応力に対するスウェル比の結果のみであるため、シミュレーションも同様の流れ系で行った。Fig.6-23にPSMとWagnerタイプのK-BKZ、PTTとLarsonの全モデルのダイスウェルシミュレーション結果を示す。ここでK-BKZモデルとLarsonモデルはLDPE IUPAC-A溶融体の流動解析結果で良好に予測が行えた不可逆モデルを用いた。

(1) K-BKZモデル

PSMタイプのシミュレーション結果は、低剪断速度領域では実験値を精度良く予測できているが、高剪断速度領域では実験値を上回る予測を行った。Wagnerタイプの結果もまた、剪断速度が低い領域は実験値を予測できているものの、高剪断速度領域では実験値を上回った。しかしPSMタイプは剪断速度が大きくなるに従いスウェル比はひたすら増加する傾向にあるのに対して、Wagnerタイプは高剪断速度領域でも急激なスウェル比の増加は示さず、比較的ゆるやかな増加にとどまっている。このモデル間での相違について考察すると、一軸伸長粘度の予測曲線が違ふことがまず挙げられるが、先に述べたようにこの流れ系はストレートダイに近いので伸長流動よりもむしろ剪断流動が支配的に働くと思われることから、物質定数を決定したレオロジー特性のみでは評価が困難である。

(2) PTTモデル

PTTモデルの結果は低剪断速度領域においても実験値を下回っており、剪断速度が増加してもスウェルの増加はほとんど示さなかった。これはLDPE IUPAC-A溶融体の結果とほぼ同様の傾向を示しており、PTTモデルのレオロジー予測曲線が高精度であるにも関わらずシミュレーション精度が悪い原因としては、構成方程式そのものの特性として問題がある可能性がある。

(3) Larsonモデル

Larsonモデルの結果は実験値を高精度で予測した。これはLDPE IUPAC-A溶融体の結果を踏まえると、一軸伸長粘度の予測精度が悪かったものの剪断流動特性の予測が高精度で行え、かつ流動場が剪断支配であると仮定できる流れ系であったためと思われる。

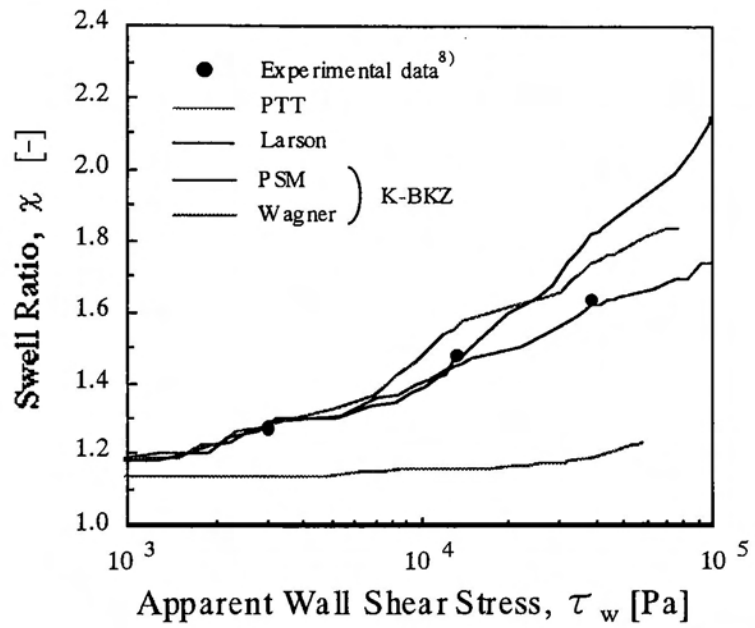


Fig.6-23 Prediction of swell ratio as a function of wall shear stress for a LDPE Melt I. The die length/diameter (L/D) is 35. Experimental data are given by Fisher⁸⁾

(4) モデル間の比較

これら全てのモデルに対して、物質定数を決定したレオロジー特性以外のレオロジー特性の予測曲線を描くことで定量的検討およびモデル間の比較を行った。

まず一方向変形の応力緩和を検討する。ダイスウェルでは、流体要素がダイス内で受けていた剪断応力はダイスを出ると緩和される。そのとき急激に緩和するモデルである場合、回復性歪みが小さくなるためにスウェルはあまり起こらないと考えられる。そこでLauritzenによる剪断速度 $1[s^{-1}]$ での実験結果と比較した。Fig.6-24に剪断速度 $1[s^{-1}]$ における応力緩和の結果を示す。PSMタイプの結果を見ると、実験値の存在する範囲内で予測値は実験値を良好に予測できた。Wagnerタイプの結果を見ると、剪断粘度は実験値を良く予測できているが、第一法線応力差は長時間側で急激な減少を示し実験値より低く予測した。Fig.6-23のダイスウェル結果についてこのK-BKZモデルの結果から考察すると、PSMタイプが高剪断速度側で大きくスウェルする原因は明確に出来ないが、WagnerタイプがPSMタイプほど高剪断速度側でスウェルの急激な増加を示さなかったのはこの長時間側の第一法線応力差の緩和が影響していると思われる。なぜならば、剪断速度が低い流れ場ではダイス内で作用する第一法線応力差も僅かであるため、長時間側の緩和はスウェルに大して影響しない。しかし、剪断速度が高い流れでは作用する第一法線応力差も大きいため、Wagnerタイプが大きく緩和する特性がより顕著に現れるためである。Larsonモデルの結果を見ると、実験値を精度良く予測できた。このモデルのダイスウェル結果が実験値を精度良く予測できた原因は、この応力緩和の予測精度が高いことからとも言えることができる。PTTモデルの結果を見ると、他のモデルに比べ比較的短時間側から実験値を下回る予測をしており、長時間側では大きく緩和を示した。定常剪断粘度・第一法線応力差の予測精度が高かったこのモデルが、ダイスウェル結果で予測精度が極めて悪かった原因はこの強い応力緩和が大きく影響していることは明白である。応力緩和が強いモデルということは、高分子モデルで考えれば剪断速度が高い場合でもダイス中で高分子鎖の強い緩和が生じるため、スウェルはあまりしないことにつながる。

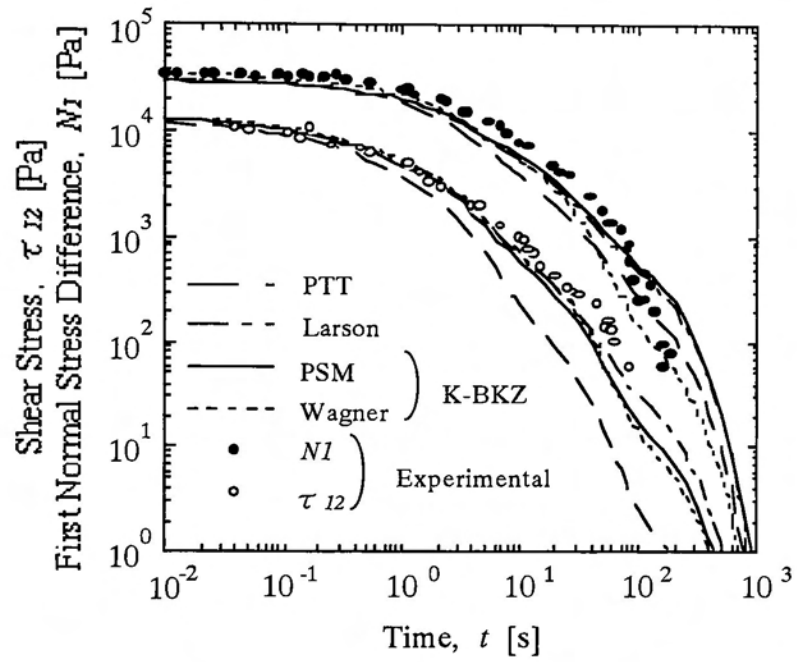


Fig.6-24 Time dependence of the relaxation behavior of the shear stress and the first normal stress difference from steady state of the stress tests. The shear rate is 1 s^{-1} at 150°C . Experimental data are given by Laun²⁾.

次に二段階の反復変形について考えてみる。LDPE IUPAC-A 溶融体のストレートダイの結果でも述べたが、ダイスウェルには反復変形が影響していることは明らかであり、この応力緩和を良好に予測できることはダイスウェルを正確に予測するための大きな要因となると思われる。Fig.6-25に小変形、Fig.6-26に大変形下の予測曲線を示す。なお、この応力緩和については実験値がないためモデル間の比較のみを行うものとする。K-BKZモデルの結果を見ると、小変形下ではWagnerタイプがPSMタイプを上回る予測をしたが、大変形下ではPSMタイプがWagnerタイプを上回る予測をした。今回検討を行った2パターンの歪みの大きさは、実際のダイスウェル流動に対してどれだけの剪断速度に対応するのかは不明であるが、剪断速度が低い領域でWagnerタイプがPSMタイプよりも上回り、高剪断速度領域でそれが逆転したことと傾向が同じであるため、この特性がスウェルに影響していることがわかった。しかしながら、この反復変形で示された特性の違いが具体的に何が原因であるのかは不明である。PTTの結果を見ると、小変形下では他のモデルよりも若干下回っているだけであるが、大変形下では大きく下回る予測をした。これはFig.6-24の一方方向の応力緩和でこのモデルが急激な緩和を示すことから理由づけられるが、Fig.6-25,26の結果から歪みが大きくなるほどより大きな緩和を示すことがわかる。そのため、ダイスウェルシミュレーションで剪断速度を上昇していてもスウェル比が増加しないものと思われる。これまでのダイスウェルおよびレオロジー特性予測結果から、PTTモデルは剪断流動特性を高精度で予測でき、一軸伸長粘度も比較的良好に、更にマルチパラメータにすると高精度で予測することが可能であるが、歪みがかかった下で応力緩和を急激に示す傾向にある。そのため流動解析に適用した場合、定量的に低く見積もる傾向にあることがわかった。Larsonモデルの結果は、他のモデルと比較してもダイスウェル結果の大小関係と一致しており、現実的に良好な予測が行えているのかもしれない。このモデルについては、今回行った応力緩和からも欠点が見つからなかったことから、流動様式が単純なものと仮定できる流れ系に対しては高い精度で予測できるものと思われる。

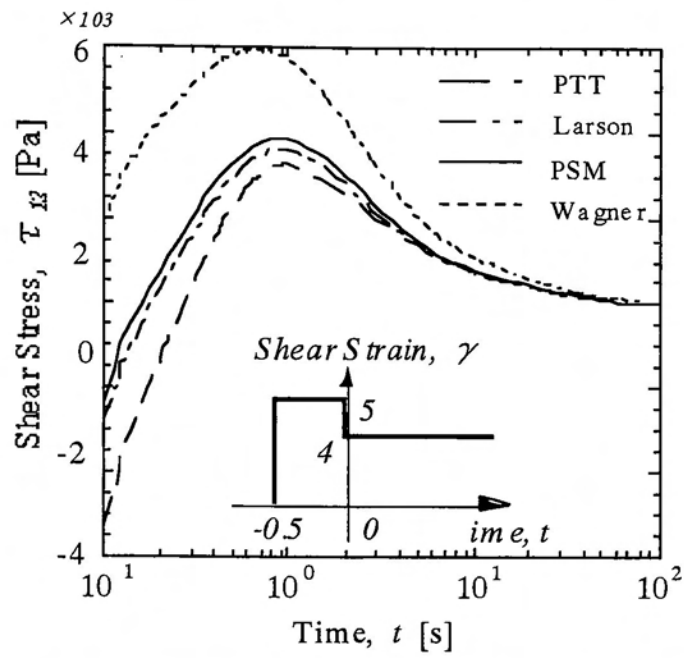


Fig.6-25 Time dependence of the shear stress after double-step shear strain from the stress tests of steady state (small deformation case).

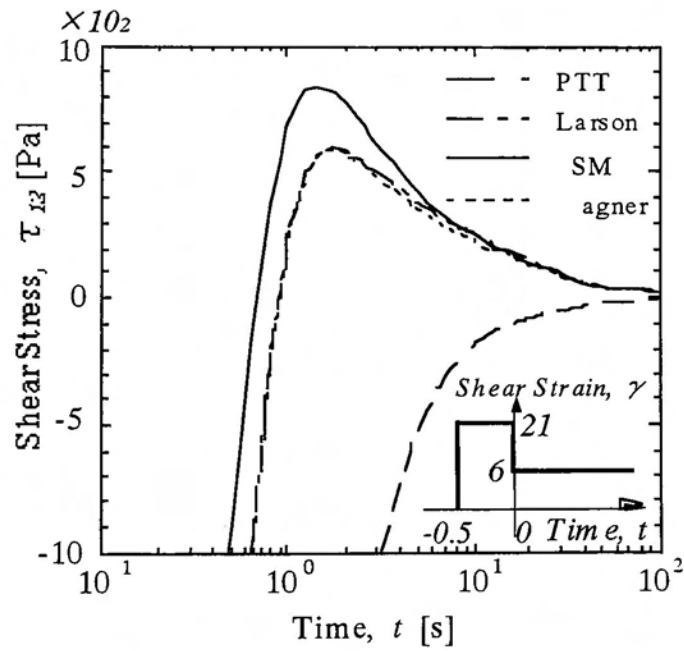


Fig.6-26 Time dependence of the shear stress after double-step shear strain from steady state of the stress tests (large deformation case).

6.6 まとめ

積分型のK-BKZ、微分型のPTTとLarsonモデルを用い、レオロジーデータの予測精度と流動解析の予測精度の相関関係を見るために2次元ダイスウェルシミュレーションを行なった。本検討により以下のことが明らかになった。

(1) K-BKZ、Larsonモデルとも不可逆モデルを用いたことで、ストレートダイのシミュレーション結果は実験値を良好に予測できた。それは、不可逆モデルの反復変形下における応力緩和が現実的な予測を行えるためであり、シミュレーションにおいて不可逆モデルを用いることは重要であると思える。

(2) PTTモデルは、 ε が定常剪断に関与しないが、ストレートダイスウェルの予測は ε の値により変化が生じた。これは反復などの非定常剪断変形下において、 ε の影響が表れるためである。

(3) K-BKZとPTTモデルは非線形パラメータが2つあるために剪断と伸長両流動特性の予測を高精度で行うことが可能であるが、Larsonモデルはパラメータが1つしかないため予測精度は低下する。このため、Larsonモデルは伸長粘度のextension-thickening性を予測できないため、縮小ダイでのダイスウェル予測精度は低下した。これはモデルの限界と考えられ、複雑な変形が生じる流れ系にこのモデルを用いることは不適切と思われる。

(4) (1)と(2)から、ストレートダイスウェルの予測精度を高めるためには定常剪断レオロジー特性のみからのパラメータ決定ではなく、非定常剪断特性を含めた決定を行わなければならない。

(5) PTTモデルは緩和が早いモデルであることが明らかになり、ダイスウェルにおいてダイ内で生じた応力はダイを出ると急激に緩和するため、スウェル量を少なく予測することがわかった。

6.7 今後の展望

今回は剪断と一軸伸長変形が作用する円管ダイスウェルについて検討したが、平面伸長変形が作用する平板からのダイスウェルを行い、平面伸長粘度の予測精度との関係を明確にする必要がある。特に、K-BKZモデルは平面伸長粘度の予測精度が低いため、円管ダイスウェルシミュレーションで高精度に予測できたこのモデルの適用性の検討が望まれる。

6.8 参考文献

- 1) J.Meissner, Pure Appl. Chem., 42,551(1975)
- 2) Laun HG, Rheol. Acta, 17, 1(1978)
- 3) H.Munstedt and H.H.Laun, Rheol. Acta, 18, 492(1979)
- 4) Meissner,J.; Rheol. Acta, 10, 230(1971)

- 5) Larson, R.G.; *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (1988)
- 6) Luo, X.-L. and Tanner, R.I.; *J. Non-newtonian Fluid Mech.*, 31, 143 (1989)
- 7) Otsuki Y, Kajiwara T and Funatsu K, *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1969 (1999)
- 8) Fischer, E.; *Rheol. Acta*, 20, 44 (1981)

第7章

三次元押出スウェルの粘弾性流動解析手法の開発

7. 1 はじめに

ダイから押し出された高分子流体の厚みがダイの厚みよりも膨らむダイスウェル現象を数値解析的に予測する試みは、これまで円管や平板などの二次元近似できる流れ場に対して盛んに行われてきた。しかしながら、実際の成形加工工程において2次元近似できる流れは少なく、そのほとんどは複雑な3次元的な変形様式を示す流れ場である。そのため、3次元ダイスウェル解析技術の開発に対する要望は強まっているが、現在までに3次元の粘弾性解析の報告はほとんどなされていない。その理由として、十分な解析結果を得るための計算機容量が不足していたことや、粘弾性構成方程式により計算が不安定になるため安定した収束解を得にくいことなどがあつた。これに対し、最近のコンピュータ（ハードウェア）の著しい進歩や、2次元解析における解析技術の向上に伴い、3次元解析へ向けた期待度は高まっていると言える。現在、3次元ダイスウェル解析において高剪断速度における安定した収束解を得るためには、さらなる低容量化や計算技術の更なる向上が必要とされているため、本研究では、安定した高剪断速度領域の計算を可能とする3次元ダイスウェル解析を目的とし、高剪断速度に至る収束解を可能とする解析手法を開発し、構成方程式の特性を検討した上で解析結果の定性的評価を行った。

7. 2 構成方程式と対象流体

解析には、2次元ダイスウェル解析で数値安定性が高く、定量的に十分な解析が行えた不可逆Larsonモデル(7-1)を用いた。

$$\tau = \sum_{k=1}^N \tau_k, \quad \tau_k + \lambda_k \overset{\nabla}{\tau}_k + \frac{2\xi\lambda_k}{3 G_k} \mathbf{D} \cdot \tau_k (\tau_k + G_k \delta) = 2\lambda_k G_k \mathbf{D} \quad (7-1)$$

解析に用いた流体は、Fig.7-1に示す2種類の仮想流体とした。この2つの流体は非線形パラメータ ξ が共に0.2であり、緩和モード数が異なるだけである。単一緩和モード流体の予測曲線は、剪断粘度曲線で粘度が低下するshear-thinning特性を比較的強く示し、高剪断速度領域で第一法線応力差が一定値を示す。3モード流体は単一モード流体に短緩和時間を追加し、高剪断速度領域での第一法線応力差を増加するようにした多重緩和モードの流体である。そのためゼロ剪断粘度がFluid-Aと異なり剪断粘度曲線が高粘度側にシフトしており、さらに高剪断速度領域でのshear-thinning性が単一モード流体ほど強くない。

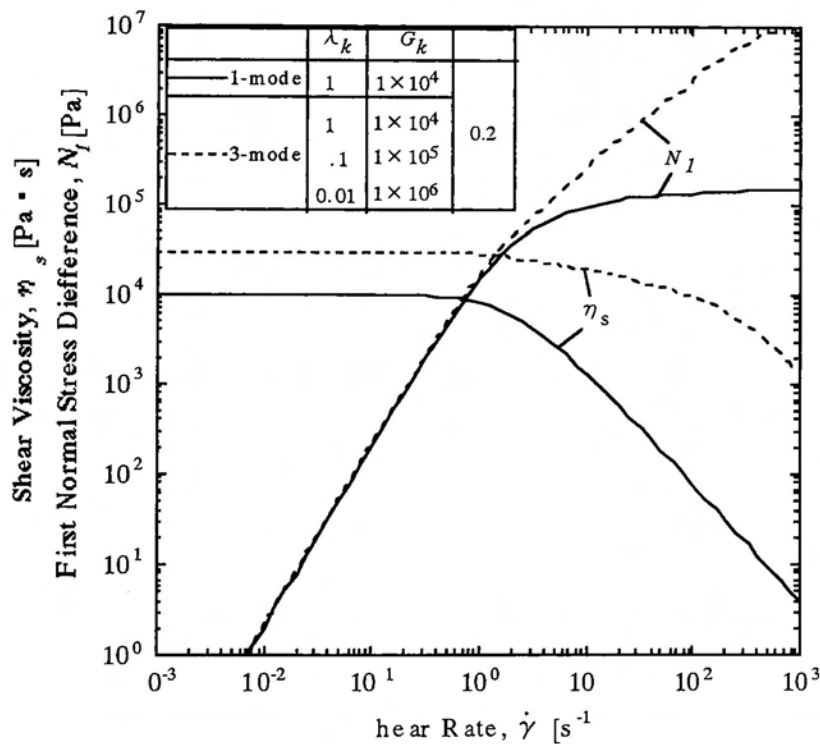


Fig.7-1 Shear flow characteristics using the 1-mode and 3-mode Larson model.

7.3 対象流動場と境界条件

解析対象とした流動場は平行平板および矩形ダイからの押出流れである。Fig.7-2,3に境界条件を示す。平行平板流れは幅 z 方向が無遠の2次元近似できる流れとし、上下対称流れであるので、わずかなダイ幅領域と流路の上半分解析を対象とした(Fig.7-2)。矩形ダイは流れが対称性を持っているので、解析領域は流路の4分の1とした(Fig.7-3)。いずれの流れにおいても壁面では流体の滑りは生じないとし、入口(最上流部)は完全発達流れを与えた。解析結果の評価に用いるスウェル比とは、平行平板流れではダイ厚みと押出物厚みの比を示し、矩形流れでは流体が最も膨れる中心部のダイ厚みと押出物厚みの比を示す。

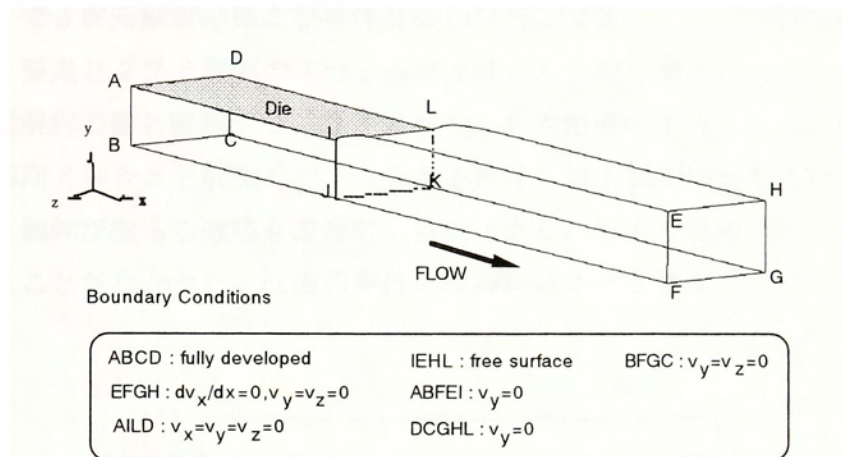


Fig.7-2 Boundary conditions of planar die swell analysis

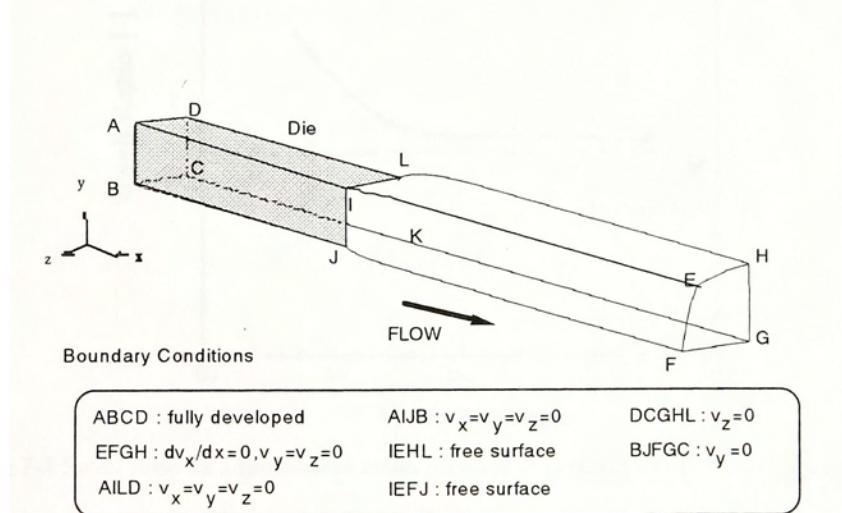


Fig.7-3 Boundary conditions of square die swell analysis

7. 4 結果と考察

7. 4. 1 平行平板ダイスウェル

7. 4. 1. 1 解析結果のメッシュ依存性の検討

3次元ダイスウェル解析の妥当性を評価するために、解析結果に及ぼすメッシュ形状について検討を行った。検討は単一緩和モードモデルを用い、136, 172と273要素で構成される3種類のメッシュ形状を用いて行った。Fig.7-4に剪断速度 $1[s^{-1}]$ の結果を示す。また、6章で解析した円管ダイスウェル解析プログラムを平板流れに改良し、 $1[s^{-1}]$ の解析結果を同時に示す。この2次元円管ダイスウェルの解析結果が定量的に高精度であったことから、この平板結果を比較に用いることで3次元解析結果の妥当性評価の目安になる。136要素の結果はスウェルが大きく、172要素と273要素のスウェル比はほとんど同じ値を示した。また、273要素の結果は2次元解析の値と誤差が0.3%であり、その精度は十分であると思える。Fig.7-5に273要素の初期メッシュと収束したメッシュを示す。最下流の押出物形状はもとより、ダイリップ直後から流体が膨らむ過程も定性的に妥当であり、3次元解析プログラムとメッシュ形状が妥当であることがわかった。以後の平行平板解析は273要素のメッシュ形状を用いて行った。

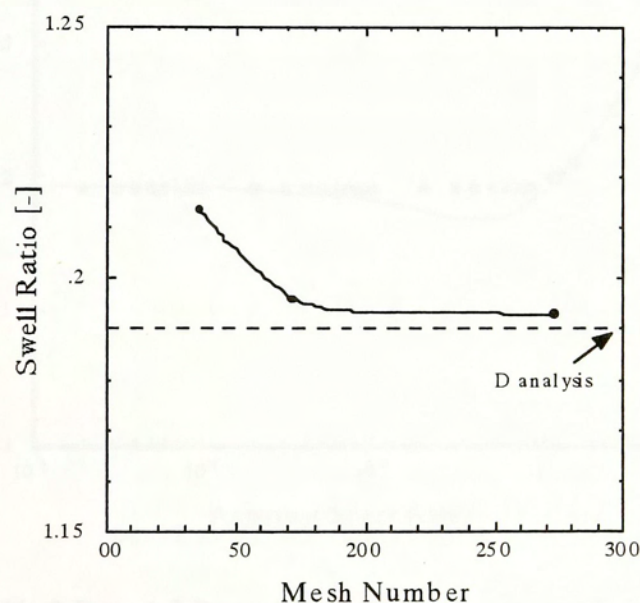


Fig.7-4 Swell ratio as a function of mesh number of planner die swell simulations for apparent shear rate of $1.0[s^{-1}]$

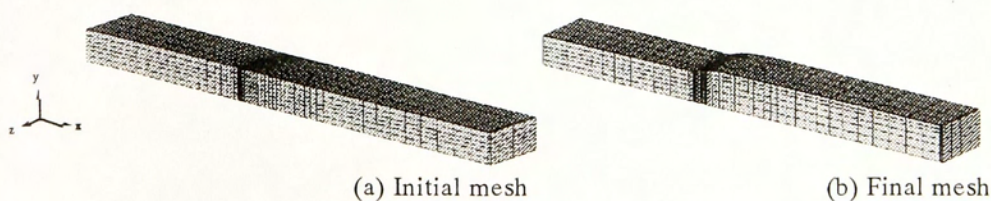


Fig.7-5 Flow Field and mesh pattern of calculation for a planner die

7.4.1.2 解析結果の定性的評価

次に、3次元解析結果およびプログラムの妥当性を評価するために、見かけの剪断速度を変化させたときのスウェル量の解析を行った。Fig.7-6に解析結果を示す。ここでも2次元解析結果を同時に行い、比較の対象とした。ニュートン流体のスウェル比は理論的に1.19であることが知られている。低剪断速度領域の3次元解析結果は1.19を示しており、弾性作用がほとんど現れないこの値をとることは定性的な評価の重要な要因になる。さらに、2次元解析結果と3次元の結果ほぼ一致していることから、3次元プログラムの解析値は妥当であることがわかった。ただ、若干低い剪断速度領域でスウェル比が一旦減少する予測を3次元解析では行えなかったが、2次元結果との誤差が2%以内であることから、特に問題は無いと判断した。

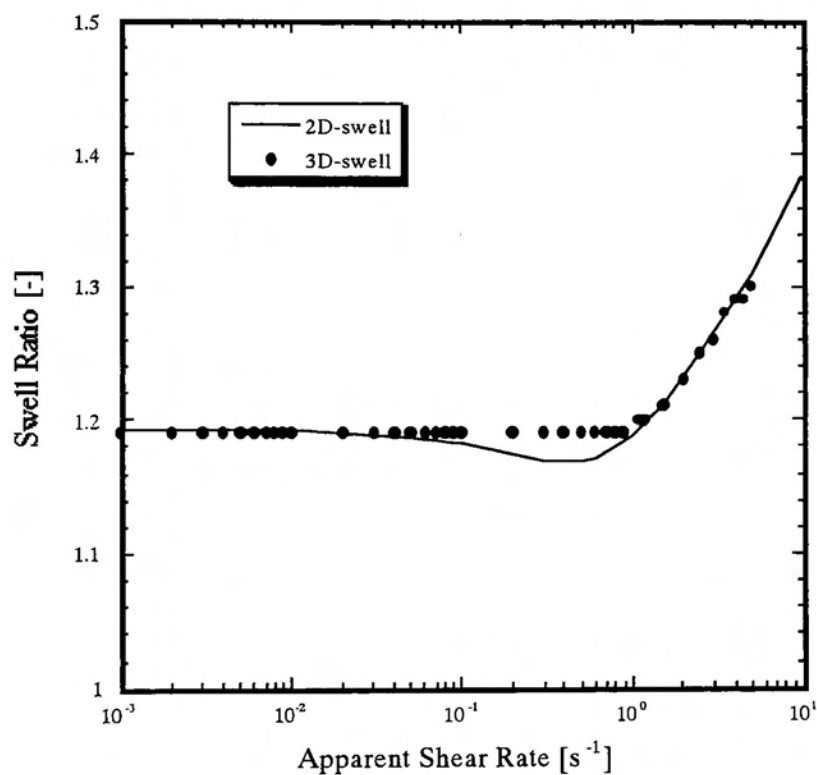
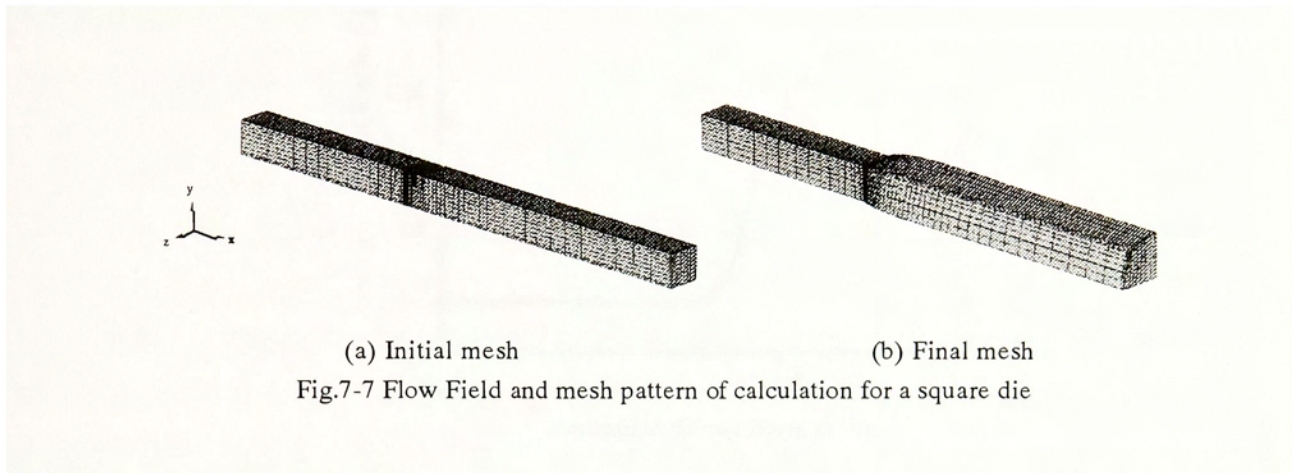


Fig.7-6 Comparison with 2-D and 3-D analysis for planar die swell. Theoretical swell ratio is 1.19 for a Newtonian fluid.

7.4.2 正方形ダイスウェル

7.4.2.1 スウェル量の定性的評価

矩形ダイスウェル解析に用いたメッシュ形状は、平行平板の解析結果が良かった273要素メッシュを矩形解析用に変換した544要素メッシュを用いた。Fig.7-7に初期メッシュと収束メッシュを示す。



矩形ダイスウェル解析には単一緩和モードと3モードモデルを用いて行った。単一モードの計算において、総節点数5589、速度・圧力計算時の未知変数は17642であり、Alpha 21164CPU 600MHzの計算機を使用した解析において計算容量は280MB、1つの剪断速度を収束させるためにかかった時間は約16時間であった。Fig.7-8に単一モード流体の、Fig.7-9に3モード流体の見かけの剪断速度に対するスウェル比の結果を示す。

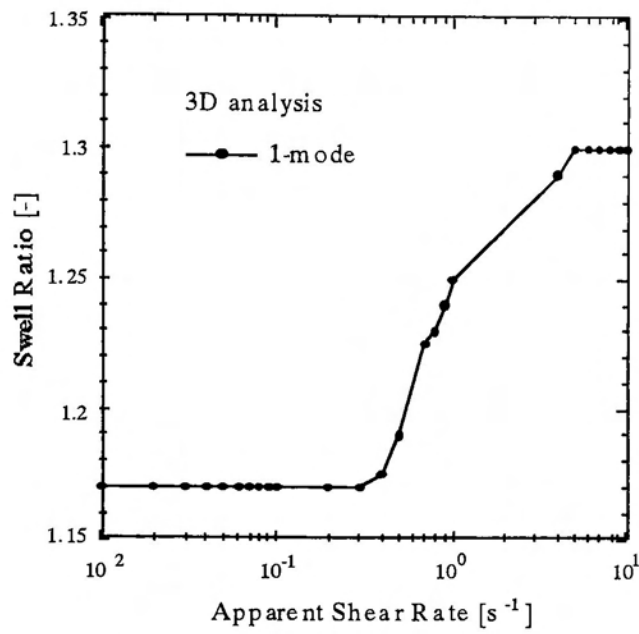


Fig.7-8 3-D analysis for square die swell by a single relaxation mode fluid.

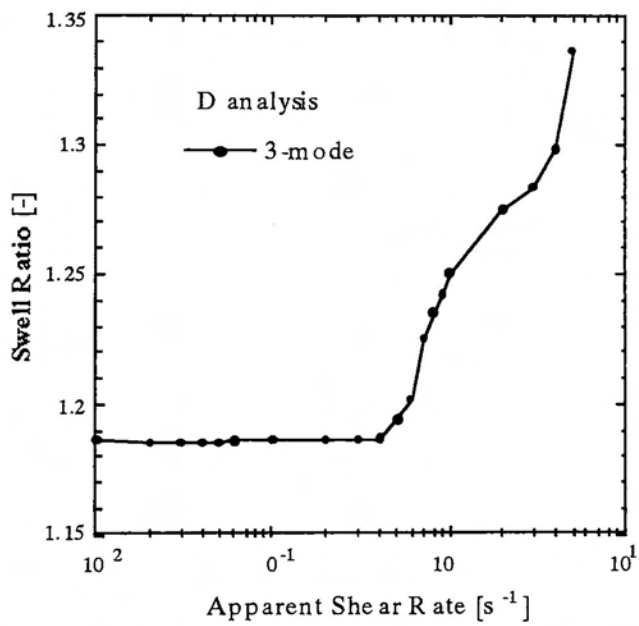


Fig.7-9 3-D analysis for square die swell by a three relaxation mode fluid.

(1) 単一モード流体

Fig.7-8のシミュレーション結果を見ると、低剪断速度領域のスウェル比は1.17程度であり、剪断速度が上昇するに従いスウェル比は急激に増加し、高剪断速度領域になるとスウェル比1.31に漸近した。高剪断速度でスウェル比が増加しない原因については、Normandin¹⁾らの報告によるLLDPEの正方矩形ダイスウェル実験結果では、高剪断速度になるとスウェル比1.3付近に落ち着くことが示されていること、また、Fig.1から高剪断速度で第一法線応力差が増加していないことによる推進力の低下などが原因として考えられるが、その詳細は不明である。

(2) 多重緩和モード流体

3モード流体の解析結果は低剪断速度領域でスウェル比は1.185程度を示している。これは単一モード流体より大きなスウェルとなっているが、Fig.7-1の予測曲線で剪断粘度が上回っているためであると思われる。剪断速度 $0.4[s^{-1}]$ よりスウェル量は増加するが、その傾向は単一モード流体とほぼ同じである。しかしながら、高剪断速度領域のスウェル量は一定値をとることなく増加を示した。この単一緩和モードと多重緩和モード流体のスウェル量の違いは、明らかに第一法線応力差の違いによってもたらされた結果であり、矩形ダイスウェルにおいてもスウェルの推進力は第一法線応力差にあることがわかった。

Fig.7-8を見ると、スムーズな曲線でなく解析結果の精度が十分と言えるほど高くないことがわかる。今回解析に用いたコンピュータの性能上、これ以上メッシュを細かくした解析は困難であったため解析を行わなかったが、解析手法を更に工夫し計算容量を低減した後に高精度を目指した解析を行う必要がある。さらに、実験値が無いため定量的な検討は行えなかったが、今後剪断粘度予測精度が影響する低剪断速度領域のスウェル量と、第一法線応力差の予測精度と高剪断速度領域のスウェル量の関係を明確にするための定量評価を行う必要がある。

7.4.2.2 応力分布図によるメカニズムの検討

次に単一緩和モード流体の見かけの剪断速度 $1[s^{-1}]$ の解析結果を用い、応力分布図を用いた矩形ダイスウェルのメカニズムについて検討する。

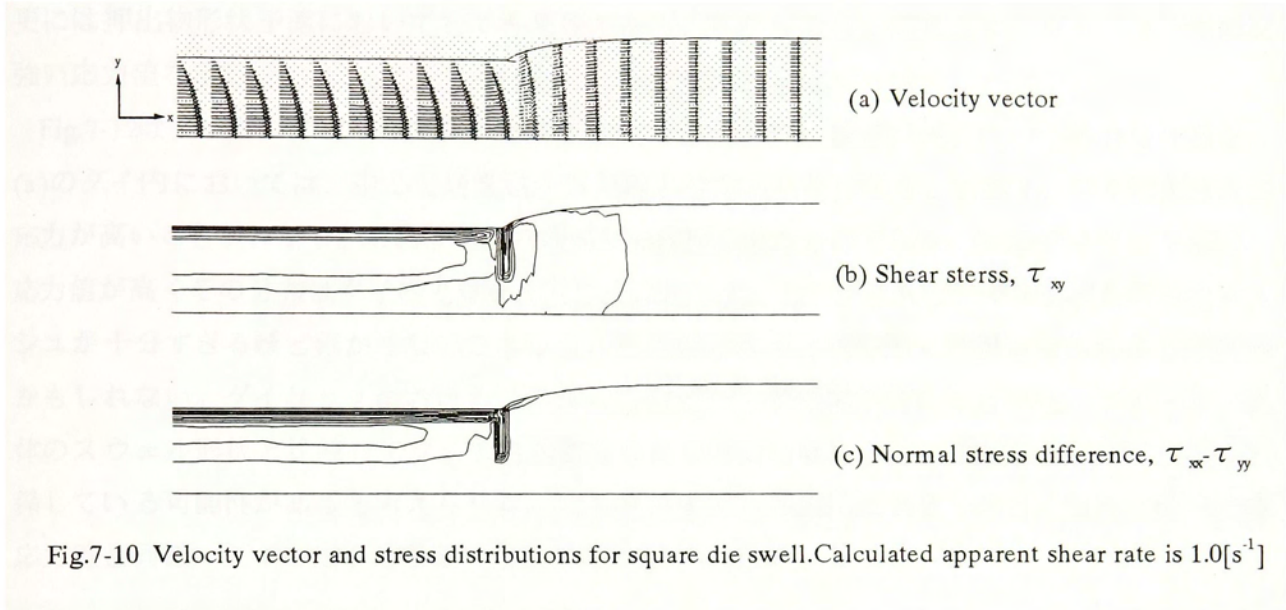


Fig.7-10に見かけの剪断速度 $1.0[s^{-1}]$ における流れ場の中心断面の速度ベクトル図と応力分布図を示す。(a)の速度ベクトル図から、ダイ内の上流部では完全発達流れでダイを出た流体は、剪断による応力の解放から一様流れになる様子がわかる。(b)の剪断応力分布図より、ダイ内の壁面近傍で強くかかっている応力はダイを出ると急激に解放される様子が分かる。(c)の法線応力分布図($\tau_{xx} - \tau_{yy}$)から、ダイ内からダイリップにかけ特に強く作用していることがわかり、ダイを出た後は自由表面付近で応力緩和が見られる。

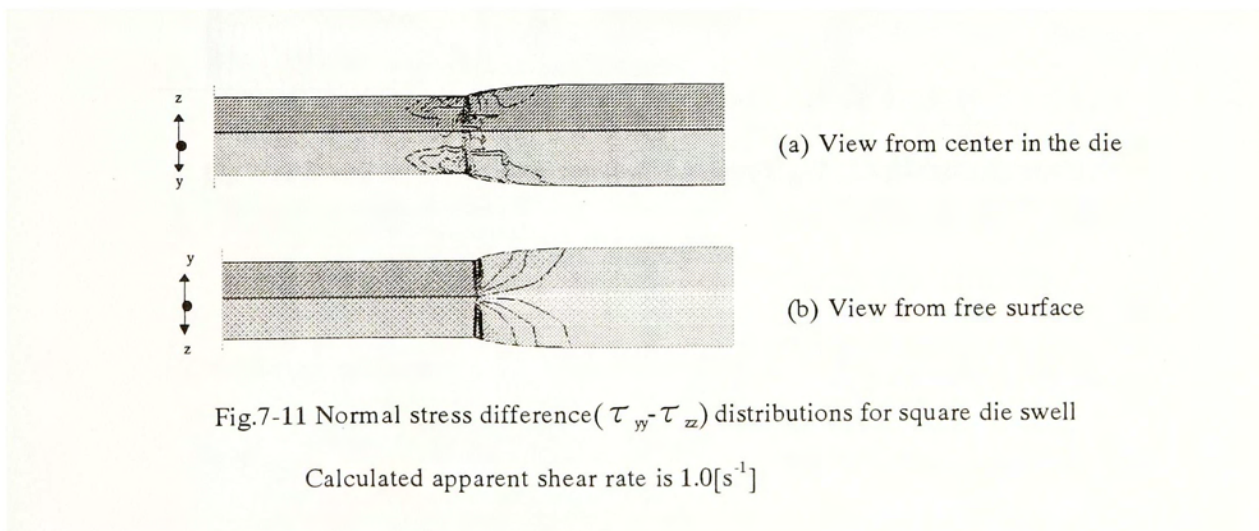
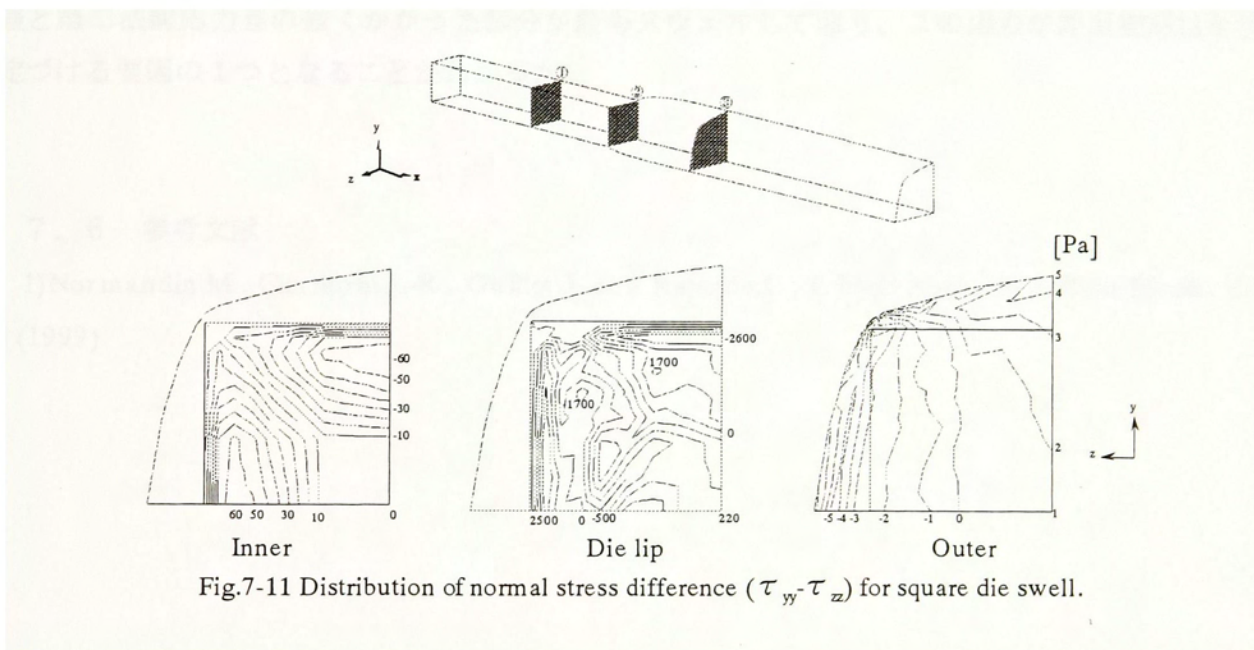


Fig.7-11に流れに垂直な方向の法線応力差($\tau_{yy}-\tau_{zz}$)の分布を示す。(a)はダイ内側からy,z両面を見たもので、(b)は自由表面側から見た流体表面の分布図である。粘弾性流体で特に顕著に見られる二次流れはこの法線応力効果によって生じると考えられ、この分布を知ることは二次流れ、更には押出物形状予測においてとても重要であると考えられる。結果より、ダイリップで特に強い応力値を示しており、y表面とz表面ではほぼ均等に作用している。

Fig.7-12はダイ内、ダイリップ、押出後の流体断面における法線応力差($\tau_{yy}-\tau_{zz}$)の分布である。(a)のダイ内においては、中心と角を結ぶ対角線を対称とした分布をしており、ダイ壁面付近の応力が高いことがわかる。これはダイ内断面の流線図に似たものである。(b)のダイリップでは、応力値が高くその分布はダイ内と異なり対称性は持っていない。これは、今回解析を行ったメッシュが十分すぎるほど細かくないことから、応力の分布が比較的荒く見積もられたことが原因かもしれない。ダイリップにおけるこの法線応力差の分布の幅が広いことから、ニュートン流体のスウェル形状と比較してダイの角があまりスウェルしないことの原因に、この応力差が関係している可能性があると考えられる。(c)の押出後では応力値はあまり大きくなく、第一法線応力差と同様、ダイを出ると急激に緩和することがわかった。



7. 5 まとめ

3次元ダイスウェル解析プログラムを開発し、平行平板ダイスウェルと正方形ダイスウェル解析を行った結果、以下の結論を得た。

平行平板ダイスウェル解析結果より、スウェル量は理論値と合い、2次元解析結果とほぼ同じ予測が行えたことから、プログラムおよび解析値は妥当であると判断できた。また、メッシュ依存性は現れたものの、メッシュを細かく設定すれば予測精度は高まることがわかった。

正方形ダイスウェル解析結果では、単一緩和モードと多重緩和モード流体の解析を行い比較検討したところ、低剪断速度領域と高剪断速度領域のスウェル量に違いが生じた。低剪断領域では剪断粘度曲線の違いにより生じたものと考えられ、高剪断領域では第一法線応力差の予測曲線の違いにより生じたものと考えられる。これは粘度が高い流体ほどスウェルし、矩形ダイにおいても第一法線応力差がスウェルの推進力になっていることを裏付けるものである。

矩形ダイスウェル解析結果の応力分布図より、ダイ内とダイリップで第二法線応力差が強く作用していることがわかった。第二法線応力差はダイの中心とコーナーを結ぶ対角線を対称とした分布をしており、この応力が2次流れの推進力になると考えられる。また、第一法線応力差と第二法線応力差の強くかかった部分が最もスウェルしており、この応力が押出物形状を決定づける要因の1つとなることがわかった。

7. 6 参考文献

- 1) Normandin, M., Clermont, J.-R., Guillet, J. and Raveyre, C.; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 87, 1 (1999)

第8章

総括と今後の展望

8. 1 本研究の総括

本論文は、粘弾性流体の流動シミュレーションの基礎的研究として、レオロジーデータをもとに物質定数を高精度で自動決定するプログラムを開発した。また、粘弾性流体の特異性が強く現れ、かつ高分子成形加工工程において重要な現象の1つであるダイスウェル流れについて、いくつかの粘弾性構成方程式を用いた流動解析を行った。以下に本論文を総括する。

第1章では、本研究の目的および方針について述べ、さらに本論文の構成について述べた。

第2章では、物質定数の自動決定と粘弾性流体のダイスウェル解析に関する研究の概要を述べ、その中で本研究に深く関わるダイ内とダイ外流動の2次元および3次元解析に関する既往の研究を述べた。

第3章では現在提案されている粘弾性構成方程式の中から、比較的粘弾性の挙動を良好に表現するいくつかのモデルについて、その成り立ちとレオロジー特性を明確にした。

第4章では、レオロジー実験データから、緩和スペクトルと非線形パラメータを決定する完全非線形回帰プログラムを開発した。線形粘弾性データから緩和スペクトルを決定するプログラムには、初期値の再設定を計算中に自動で行う機能を含ませた。このプログラムを用いると、精度良い決定が行え信頼性が確かめられたと同時に、手入力による初期値の再設定の煩雑さを軽減することが確認された。また、剪断・伸長レオロジー実験値から非線形パラメータの決定プログラムを開発した。その結果、extension-thinning性の溶融体に対しては、すべてのモデルとも非線形パラメータの決定が良好になされ、定常の剪断および伸長流動特性データの同時予測が可能であった。extension-thickening性の一軸伸長粘度を持つ流体に対しては、PSMタイプのK-BKZモデルは十分な緩和モードを用い、非線形パラメータを緩和モード毎に設定すれば最適化がうまくいくことがわかった。WagnerタイプのK-BKZ、PTTとLarsonモデルは、多重の非線形パラメータを用いても、初期値依存性が強いため物理的に妥当なパラメータの値が得られなかった。手入力による試行錯誤決定を行った結果、PTTおよびWagnerモデルは剪断と伸長を同時に予測することが可能であった。しかしながら、Larsonモデルは剪断と伸長の両方の予測を行うことは不可能であった。

5章では、開発した2次元および3次元粘弾性流動解析プログラムの計算手法について説明した。粘弾性流動解析は構成方程式の非線形性により解析が不安定になる問題があったが、運動方程式に粘性応力項を付加し運動方程式を楕円型にすることで、数値安定性を高めることができた。応力の計算には、流線上を時間の積分を行い歪みの履歴をたどる流線積分法を用い、分割法と合わせた解析手法を用いることで、多重緩和モード解析が可能となった。2次元流動解析においては、流線要素法を用い流線積分法を適用し、3次元流動では2次流れの存在が無視できないため、流線要素法に代わって粒子追跡手法を用いた応力の計算を行うことでスムーズなメッシュが行え、安定した応力値を求めることが可能になった。

6章では、2次元ダイスウェル解析を行い、K-BKZ、PTTとLarsonモデルを用い、レオロジーデータの予測精度と流動解析の予測精度の相関関係から、それぞれのモデルの特性を明らかにした。この結果、以下の知見が得られた。

- 1, 不可逆K-BKZ、Larsonモデルを用いたことで、ストレートダイの解析結果は実験値を良好に予測できた。それは、不可逆モデルの反復変形下における応力緩和が現実的な予測を行えるためである。一方、PTTモデルは絡み合い点の生成・破壊の割合を示す定数 ε が定常剪断に関与しないが、ストレートダイスウェルの予測は ε の値により変化が生じた。これは反復などの非定常剪断変形下において、 ε の影響が表れるためである。これより、ストレートダイスウェルの予測精度を高めるためには定常剪断レオロジー特性のみからのパラメータ決定ではなく、非定常剪断特性を含めた決定を行う必要があるといえる。
- 2, Larsonモデルはパラメータが1つしかなく、剪断と伸長両流動特性の予測精度は低下するため、縮小ダイでのダイスウェル予測精度は低下した。これはモデルの限界と考えられ、複雑な変形が生じる流れ系にこのモデルを用いることは不適切であることがわかった。
- 3, PTTモデルは緩和が早いモデルであることが明らかになり、ダイスウェルにおいてダイ内で生じた応力はダイを出ると急激に緩和するため、スウェル量を少なく予測することがわかった。

7章では、平行平板ダイスウェルと正方形ダイスウェルの3次元粘弾性流動解析を行い、以下の知見を得た。

- 1, 平行平板ダイスウェル解析で、スウェル量の理論値との比較と、2次元解析結果との比較から、プログラムおよび解析値は妥当であると判断できた。
- 2, 正方形ダイスウェル解析で、単一緩和モードと多重緩和モード流体の解析を行い比較検討したところ、低剪断速度領域と高剪断速度領域のスウェル量に違いが生じた。これは粘度が高い流体ほどスウェルし、矩形ダイにおいても第一法線応力差がスウェルの推進力になっていることを裏付けるものであった。
- 3, 矩形ダイスウェル解析結果で、ダイ内からダイリップにかけて第二法線応力差がダイの中心とコーナーを結ぶ対角線を対称とした分布をしていることから、この応力が2次流れの推進力になると考えられる。

8.2 今後の展望

本研究により、構成方程式の物質定数決定精度と2次元ダイスウェル解析精度の因果関係を追求することで、構成方程式の持つ長所と短所が明確になった。実際の成形加工プロセスでは単純な流動様式を示すことはほとんどないが、複雑な流れ場においても剪断と伸長の組み合わせで表現できるため、今回行った検討結果を参考に、工業的プロセスなどへの適用と高精度解析へ繋げていくことを期待する。しかしながら、今回検討したレオロジー特性は剪断と一軸伸長変形のみであり、平板流れによく見られる平面伸長変形や狭い流路から広い流路へ流れ込む

時にみられる二軸伸長変形の検討は行っていない。そこで、今後はこれらのレオロジー特性についての検討を行う必要がある。

3次元ダイスウェル解析については、今後様々なアプローチが考えられるが、その中で特に取り組むべきポイントを列記する。

1, 他の構成方程式を用いた解析

その中でも2次元解析において、最も予測精度の高かったK-BKZモデルの解析を行うことが望まれる。また、いくつかの構成方程式の解析を同時に行うことでその3次元特性を明らかにできると思われ、さらに流動場に作用する詳細なレオロジー特性の検討が可能になると思われる。

2, 縮小部などを含むダイ形状を変化させた解析

ダイ出口が正方ダイであるとしても、押出機出口（ダイ連結部）から正方形をしていることはほとんどない。ダイ内形状が変化する過程で流体が作用するひずみは様々であり、その履歴をたどった後の押出物形状予測を行うことは、実際の工業プロセスにおいて重要となる。本研究で採用した固定メッシュ法と粒子追跡手法の組み合わせは、この流路形状変化の解析が容易に行えると考えられる。

3, 押出物形状にあわせたダイ形状決定の解析（逆解析）

この解析は、3次元ダイスウェル解析を行う上での最重要課題となっている。3次元ダイスウェル解析への要望が高まってきた原因は、ダイ設計を容易にするための技術への要求からである。ニュートン流体を用いた逆解析はMarchalら¹⁾の報告例があるが、粘弾性流体とニュートン流体の挙動は大きく異なるため、粘弾性流体の解析技術の確立を目指していかなければならない。

8.3 参考文献

Legat, V. and Marchal, J.-M.; Int. J. Numer. Meth. Fluids. 16,29(1993)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、九州工業大学工学研究科物質工学専攻 足立毅太郎教授よりご指導、ご鞭撻を賜りましたことに深く感謝いたします。

九州工業大学工学研究科物質工学専攻 梶原稔尚助教授には本研究着手当初よりご指導、ご鞭撻を賜り、また終始有益なアドバイスを賜りましたことに深く感謝いたします。

本論文を審査していただき、数々の有益なご助言を賜りました九州工業大学工学研究科物質工学専攻 松野儀三教授、九州工業大学工学研究科設計生産工学専攻 富田侑嗣教授に心から感謝の意を表します。

本研究を進めるうえで、有益なご指導、ご助言をいただきました九州工業大学工学部物質工学科 山村方人助手に心から感謝いたします。

本研究において、貴重なご助言をいただきました九州大学工学研究院化学工学部門 船津和守教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるうえで、有益なご助言、ご協力をいただきました出光石油化学（株）大槻安彦氏、東ソー（株）佐藤直基氏に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、協力していただいた金丸英樹氏（佐世保ケーブルテレビジョン（株））、小林聡氏（グンゼ（株））、末吉由弥氏（東洋紡績（株））、魯剛氏（本学大学院博士後期課程）、白石雅治氏（本学大学院博士前期課程）、小柳繁氏（同）、朝比奈朋子氏（同）、廣井悟氏（本学工学部）に感謝いたします。

応用レオロジー研究室の皆様には多岐にわたりご協力をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

平成13年1月