

高分子による乱流抑制のダイナミクス

東大・教養 波多野 彰

希薄高分子溶液の示す乱流抑制現象は高分子の示す特異的な現象の1つである。乱流という流体の示すメゾスコピックな現象と、メゾスコピックな挙動が本質的な高分子との複合系が示す、この特異的な現象がどのようなものであるか、その発現機構はどのように考えられるか、について述べ、その複合系へのアプローチの1つの試みを述べる。

§ 1. はじめに

希薄高分子溶液は、その種類を問わず、乱流抑制現象を示す。この現象は Toms が高分子の劣化の原因追求をしている際に発見され、Toms 効果とも呼ばれている¹⁾ だが、その発見は40年以上も以前のことでありながら、応用研究は先行したものの、いまだにその発現機構は定かではない。²⁾⁻⁶⁾ 微視的な粒子の集合体である流体の mesoscopic stage で示す乱流というふるまいと、本質的に mesoscopic stage にある高分子とが複合することによって、この乱流抑制現象がもたらされる。そこではじめに乱流の速度分布および円管流の抵抗係数について、通常流体の乱流のふるまいを述べ、高分子希薄溶液が、それとはどのように異なるか、を論ずる。そして、その違いが高分子のどのようなふるまいによってもたらされるのか、を考える。最後にこの複合系の取り扱いへの1つの試みを提示する。

§ 2. 通常流体の乱流

ここで問題とする希薄高分子溶液では、層流状態における粘性率は、極めて希薄 ($\lesssim 100$ ppm) であるために、純溶媒のものとはほとんど差はないことをはじめに注意しておこう。顕著な影響は乱流状態において現われる。多くの実験は円管流についてなされる。そこで通常流体の乱流について、壁乱流の流速の profile と円管内流の抗力に関する関係式を予備として求めておく。

無限大の平面の壁を考え、密度 ρ の平面に平行な剪断流を考える。平面から距離 y での流速 $u(y)$ は平均流 $U(y)$ とゆらぎ u' とに分けると、壁面剪断応力 τ より

$$\frac{dU}{dy} = F(\tau, y, \rho) = \frac{1}{\kappa} \frac{1}{y} \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \equiv \frac{1}{\kappa} \frac{u_\tau}{y}$$

$$(u_\tau \equiv \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}) \quad \dots\dots (1)$$

と与えられる。第2等式は次元解析で与えられ、 κ は実験的に定められた Kármán 定数 ($\kappa = 0.417$) である。第3等式の u_τ は摩擦速度と呼ばれる。ここでレイノルズ数 $(Re)_{y_0} = U(y_0) y_0 / \nu = 1$ なる y_0 を定義する。 ν は動粘性 η/ρ である。0 - y_0 までは一様な τ として $U(y_0) = u_\tau$ とする。 $y^+ \equiv y/y_0$, $U^+ \equiv U/u_\tau$ と y, U を規格化して、式(1)を積分し、積分定数を実験的に定めると

$$U^+ = \frac{1}{\kappa} \ln y^+ + 5.66 \quad (2)$$

を得る (Prandtl の対数 profile)。 $y^+ \lesssim 1$ を粘性底層という。その領域では $U^+ = y^+$ となっている。

つぎに円管内流の抗力を考える。長さ L , 口径 d , 圧力勾配 Δp の円管の乱流に式(2)を適用する。粘性底層を無視し、平均流速を \bar{U} とすれば、 $U(y)$ を積分して $\bar{U} \approx (u_\tau/\kappa) \cdot \ln(u_\tau/2\nu)$ と求められる。このような乱流は $Re = \bar{U} \cdot d/\nu \gtrsim 2000$ で起きる。壁面剪断応力 $\tau = \Delta p \cdot d/4L$ に対する抵抗係数 $f \equiv \tau/2\rho\bar{U}^2 = u_\tau^2/2\bar{U}^2$ を用いると、この関係は

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2.0 \log_{10} Re\sqrt{f} - 0.9 \quad (3)$$

と書きかえられる (Prandtl-Kármán の対数則)。なお $Re \lesssim 2000$ では層流で、Hagen-Poiseuille の法則 $Re f = 64$ が成り立つ。

以上が通常の粘性流のふるまいである。

§ 3. 希薄高分子溶液の円管内流

希薄高分子溶液では乱流域での関係式(3)とは著しく異ったふるまいを示す。図1, 2はランダムコイル希薄高分子溶液に対する \sqrt{f}^{-1} と $\log_{10} Re\sqrt{f}$ との関係を示したものである^{2), 4)} 溶液濃度が ppm の order であることに注意して欲しい。図1において純溶媒だけ、すなわち水についてのデータは示していないが、それは Hagen-Poiseuille の法則から式(3)へと完全に従っている。

この図からわかるように、高分子溶液は

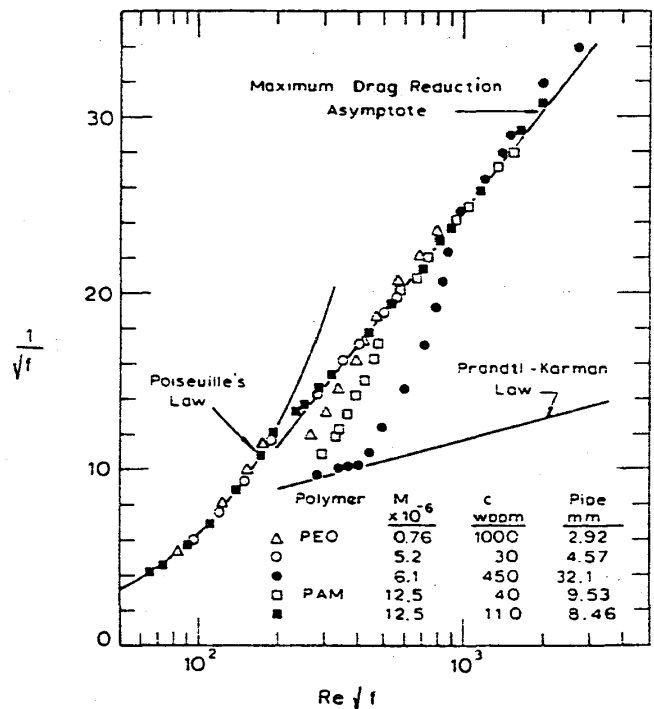


図1. 円管流量に関する水と PEO, PAM の水溶液のふるまい。(P. S. Virk: AI Ch E J. 21(1975) 625 より転載.)

乱流域になると式(3)から離れ、そのかわりにもっと勾配の大きな新たな直線へと移行することが見てとれる。すなわち

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = a \log_{10} Re \sqrt{f} + b$$

の形の直線にのっている。そこでは同じ Re 値に対して高分子溶液は抗力 f が減少(抗力減少 Drag Reduction: DR)している。

応用上は、これを $100(1 - f_p/f_s)$ [%、 s は高分子溶液、 p は溶媒の添字] の形で、抗力減少率(%)で表わす。³⁾ ランダムコイル高分子では、分子量が 10^5 以上のものは、程度の差はあるものの、みなこのような性質を示すものと考えられている。

これに対して、図3に示したように、高分子電解質やかたい高分子溶液では、様相が少し異なる。そこでは式(3)の勾配は変わらずに全体が上方へシフトしたようなふるまいを示す。この場合も確かにDRは起きている。これは dust などでもみられ、機構はランダムコイルの場合とは異なったものであろう。なお十分に大きな電解質高分子では、やはりランダムコイルと似た挙動を示す。しかしここではこれ以上深入りせず、ランダムコイル高分子の議論にもどることにする。

図1, 2のふるまいにおいて、まず円管の口径の依存性をみると[図2のCとD]、同一溶液では式(3)から式(4)への乗り移り、すなわちDRのonsetの $Re \sqrt{f}$ の値が口径 d に比例する、ということが実験から分った。onsetに以下0を添字すると

$$(Re \sqrt{f})_0 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{u_\tau}{U} \cdot \frac{\bar{U}_d}{\nu} \right)_0 = \frac{u_{\tau_0}}{\sqrt{2} \nu} d \quad \dots (5)$$

が d に比例する、ということは、onsetが u_{τ_0} でのみ定まることを意味する。

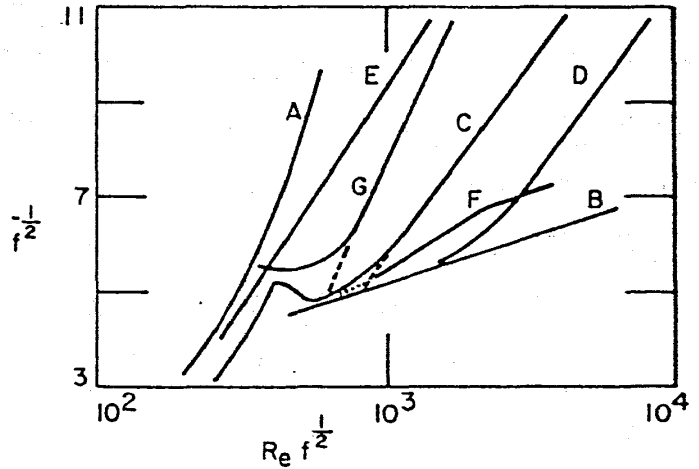


図2. A: 層流; B: 式(3); C ($d = 5.5$ mm) と D (15 mm) guar gum 200ppm + 水; E (6.35 mm) PEO (WSR 301) 50% グリセリン 25 ppm; F (5.5 mm) PEOM = 10^7 , 0.07 ppm; G (5.5 mm) 無分別 PEO, 5 ppm. (N. S. Berman: Ann. Rev. Fluid Mech. 10 (1978) 65より転載.)

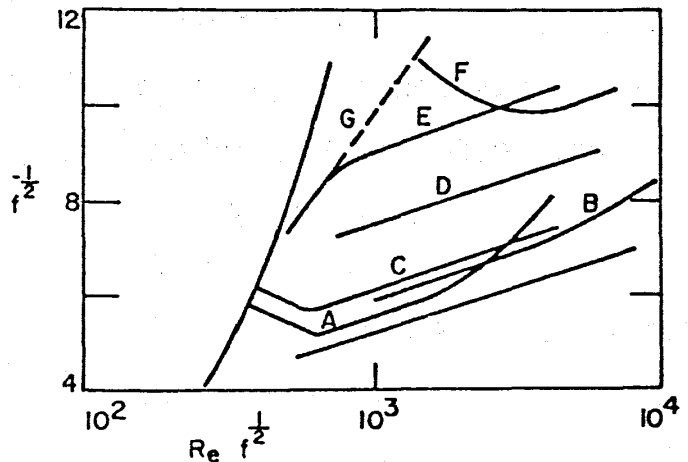


図3. A (5.5 mm) と B (15 mm) Separan NP-10 20 ppm; C (5.5 mm) と D (15 mm) DNA 50ppm; E (5.5) と F (15) Separan AP-30, 10ppm. 分子量: NP-10 10^6 , AP-30 4×10^6 , DNA 4×10^6 . A, B はランダムコイル. (N. S. Berman: *ibid.* より転載.)

研究会報告

つぎに, onset 値は濃度 c には依存しないことが確かめられた。これは例えば図 2 の F と G とがその関係を表わしているが, さらにこの F と G との間には, もう一つ重要な関係がある。それは, F が G の PEO を分子量 10^7 のものに分別したものについての結果であり, onset 値は溶液の大きなものが寄与していることを示している。⁴⁾

分別に関してもう 1 つつけ加えると, 高分子の分子量分布の大きい, 多分散溶液と, その 10^6 以上の分子量のもののみを抽出して, その部分の濃度が等しくなる溶液とに対する DR のふるまいを調べた結果, それらの間にほとんど差のないことがわかった。すなわち DR には 10^6 以上の高分子鎖のみがかかわっていることを示している。⁴⁾

つぎに onset に関して, 図 4 は溶媒の粘性率を変化させた場合のグラフである。これは Berman らによる重要な実験で,⁴⁾ DR にとって, 高分子の大きさ, すなわち rms 慣性半径 $R_g \propto M[\eta]^{1/3}$ が重要か, それとも最長緩和時間 $T_1 \propto \eta_s [\eta] M / RT$ [η_s : 溶媒の粘性率] が重要か, の決着をつけたものである。すなわち, 図の A, B, C, D の T_1 の比, 1.0, 1.8, 4.8, 1.0 に対するこの系の時間スケールを与える $\nu/u_{\tau_0}^2$ の比, 1.0, 1.6, 3.7, 0.92 は両者ほとんど一致した。

かくして, 高分子の最長緩和時間 T_1 が DR と関係していることがはっきりした。この時間内では, 高分子の形態は意味をもつ。

§ 4. 速度 profile

つぎに式 (2) に相当した, 高分子溶液の流れの profile を図 5 に示す。これは乱流を可視化して, レーザー・ドップラー流速計などで測定される。なお図では極限 profile も画かれているが, この存在を否定する議論もある。

この図からわかるように, 高分子溶液では通常のニュートン流の壁法則から U^+ は上方に平行にシフトしているということである。すなわち, そのシフトを ΔB とすると式 (2) に対し,

$$U^+ = 2.45 \ln y^+ + 5.66 + \Delta B. \quad (6)$$

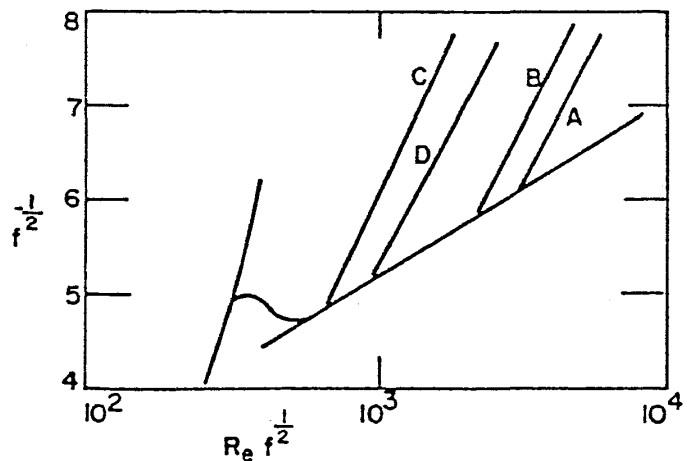


図 4. 14.9mm 管 50ppm Separan NP-10 について, 溶媒を A; 水, B; 25% グリセリン, C; 52% グリセリン, D; 水で 5.54mm. (N. S. Berman: *ibid.* より転載.)

そして、粘性底層からこの壁法則に移行するまでに、中間領域が存在する。これはすべて Toms の理解者 Oldroyd によって初期に「有効すべり」と名づけられ DR の原因の重要な点がここにあると目されてきた⁷⁾ものに相当している。

式(6)を円管流に直すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{f}} &= 2 \log_{10} (Re\sqrt{f_s}) \\ &\quad - 0.8 + \frac{\Delta B}{\sqrt{8}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{f_s}} + \frac{\Delta B}{\sqrt{8}} \end{aligned} \quad (7)$$

あるいはさらに書き直すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{f}} - \frac{1}{\sqrt{f_s}} &= (a-2) \log_{10} (Re\sqrt{f}) - (b-0.8) \\ &\equiv \delta \log_{10} \frac{Re\sqrt{f}}{(Re\sqrt{f})_0} = \delta \log_{10} \frac{u_\tau}{u_{\tau_0}} = \frac{\Delta B}{\sqrt{8}} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。この最後の関係から、 ΔB は式(4)での勾配 a の増加量 $\delta = a - 2$ と onset での摩擦速度 u_{τ_0} とで与えられ、この2つのパラメータで DR が決定されることを示している。そして溶液の濃度 c は δ のみを通じて依存する。

勾配の増加量 δ の c 依存性は DR が小さい場合は c に比例し、DR が大きいところでは $c^{1/2}$ に比例する²⁾ また分別資料での結果では $c^{3/2}$ となった⁴⁾ さらに分子量依存性についても、PEO の場合 $M^{0.78} \propto [\eta]$ にも比例することがわかった⁴⁾

§ 5. 乱流抑制機構への考察

Berman らによる、DR は高分子の最長緩和時間 T_1 に関係しているということから、乱流抑制機構は、高分子が T_1 時間内に伸長することと深くかかわっているであろう、ということが予想される。

Peterlin,⁸⁾ Lumley³⁾ はその機構を次のように考えた。図6に、 y^+ と、乱れの速度場の波数を無次元化した k^+ との $\log - \log$ plot を示す。くさび形は溶媒の通常の乱流域で、その領域

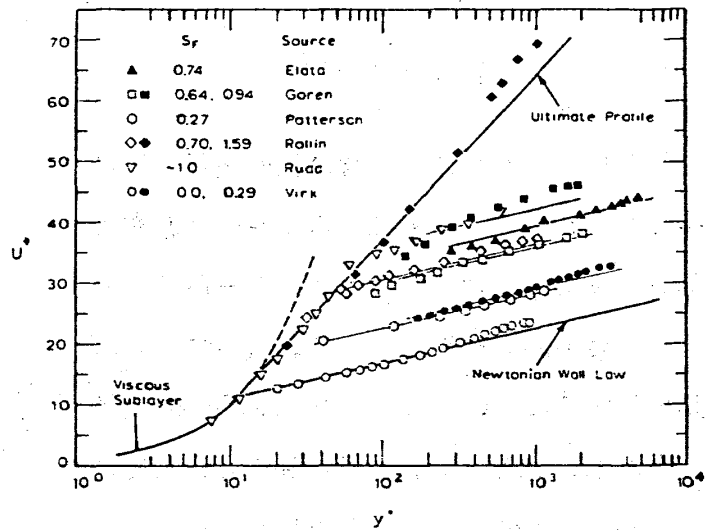


図5. $U^+ - y^+$ のふるまい. S_F は流量増量で $S_F = \sqrt{f/f_s} - 1$. 高分子は guar gum, PEO, PAM, PIB. 分子量は $(0.7 - 5) \times 10^6$, $c = 0.55 - 2000$ ppm, $d = 11.2 - 69.8$ mm. (P. S. Virk : *ibid.* より転載.)

は

$$\frac{1}{y^+} \lesssim k^+ \lesssim \left(\frac{\varepsilon}{\nu^3}\right)^{1/4}$$

で与えられ、くさびの先端は粘性底層上部に接している。ここに ε はエネルギー散逸率である。また $(\varepsilon/\nu^3)^{1/4}$ はエネルギー散逸にあずかる最小渦に相当している。彼らによれば高分子溶液においては、その T_1 時間内に乱流域内の強い剪断力が高分子に加えられた場合に、高分子は伸長し、 ν が上昇し、 k^+ の上限を下げる（図の点線）。ここに DR 粘性底層（ AB の部分）が出現する、というものである。

一方、伸長に原因を求めることに変わりはないが、de Gennes は DR の起因を粘性変化に求めるのではなく、高分子伸長に伴う弾性エネルギー蓄積に求める、という立場から議論を展開している⁸⁾。そこでは DR を起こす下限臨界濃度 c_0 が存在する（現在のところ存在しない）こと、伸長には部分伸長と全伸長の2つの stage があり、それに応じて DR の c 依存性も特徴的なふるまいをする、といったことを論じている。そこでは実験的検証が困難な仮定や結論を含み、是非の判断はしにくい、面白い議論ではある。

これに対して Ryskin は、基本的には Lumley の考えを支持した上で、高分子の伸びと粘性の関係を具体的に論じ、DR を定性的に説明できることを示した⁹⁾。そこでは高分子鎖をヨーヨーにみたてて（「ヨーヨー模型」）、高分子鎖は強い伸長流下で、その中心部分から互に反対方向に2つのヨーヨーが伸びるように伸長する、とした。乱流により、歪み率がある臨界値を越えれば、鎖は affine 的に変形するのではなく、「ほどける」。ひとたびほどけて伸長すればそれ以後は弱い伸長流でも、その「伸び」を維持することが可能であり、これが DR を導くとした。この場合、伸長は hysteresis をもつことになる。

l を伸長した鎖の有効長さ、 l_{cs} を異常伸長開始前の鎖の有効長さ ($l_{cs} \approx 4R_g$) として、有効のび率パラメータ $\xi = l/l_{cs}$ を導入する。これによる有効粘性率変化パラメータを ζ とする（有効粘性 $\nu_{eff} = \nu_s(1+\zeta)$ ）と、 ζ と ξ との間には次の関係が成り立つ：

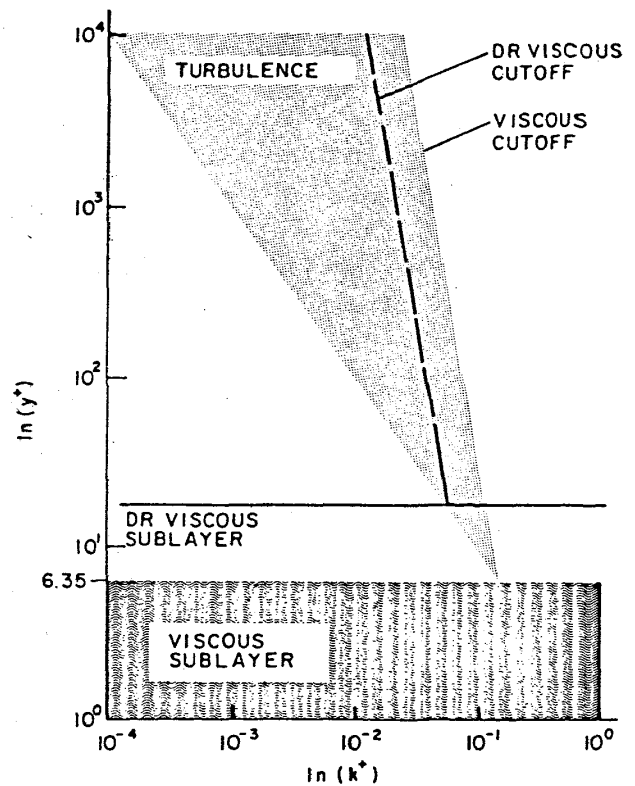


図6. y^+ と k^+ の log-log plot 模式図. 高分子の存在により破線へ変わり、実線で示した層が出現する. (J. L. Lumley : J. Polym. Sci. Macromolec. Rev. 7 (1973) 263 より転載.)

$$\zeta \simeq 0.3 c [\eta] \xi^3 \quad (9)$$

$L = Na$ (a :セグメント長) に対して, $\xi_{\max} \simeq L/4R_g \simeq 0.55 \{N_A a^3 N^2 / M_a [\eta]\}^{1/3}$ である。ちなみに PEO の $M \simeq 2 \times 10^6$ の場合, $\xi_{\max} \sim 60$, また $M \simeq 8 \times 10^6$ の場合, $\xi_{\max} \sim 110$ となる。極限粘度 $[\eta] \sim M^{4/5}$ より, ξ_{\max} と M は

$$\xi_{\max} \sim M^{2/5} \quad (10)$$

でスケールされる。実際は ξ_{\max} は大きくとりすぎで $\xi_{\text{turb}} < \xi_{\max}$ なるものが有効な ξ を与えるであろう: $\xi_{\text{turb}} \equiv \alpha \xi_{\max}$ ($0 < \alpha < 1$)。これに応じて有効粘性 $\nu_{\text{turb}} = \nu_s (1 + \zeta_{\text{turb}})$ は次となる。

$$\zeta_{\text{turb}} \simeq 0.05 \alpha^3 N_A a^3 N^2 c / M_a \quad (11)$$

以上から例えば先の式(8)の δ は次のように計算される:

$$\delta = 2(1 + \zeta_{\text{turb}})^{1/2} - 2 \quad (12)$$

Virk による弱い DR で $\delta \propto c$ は ζ_{turb} 小として式(12)より説明でき, また通常の領域(強い DR)では $\zeta_{\text{turb}} \gg 1$ として

$$\delta \simeq 2\sqrt{\zeta_{\text{turb}}} \propto \sqrt{c} \quad (13)$$

と実験に合致し, Berman らの主張の $\delta \sim c^{2/3}$ は crossover 領域として説明できる。

以上, いずれにしても剪断流や乱流場中での高分子鎖の伸長の役割は重要である¹⁰⁾⁻¹²⁾ このことは伸長の結果と考えられる切断についても実験的に調べられている¹³⁾ 実際には, PEO で乱流抑制効果が実験回数を重ねるごとに劣化してしまう¹⁴⁾

しかし, DR 問題は高分子鎖だけに注目するだけでは片手落ちで乱流と高分子鎖の複合系として, できるだけ原理的なところより, selfconsistent に扱うべきで, 次にこれに対するアプローチを試みる。

§ 6. 乱流と高分子溶液の複合系

高分子溶液と乱流の関係を高分子に random force が作用するという立場からの議論はある¹⁵⁾が, いずれかを主従の関係として取り扱うのは正しくない。この複合系は互に SC に扱われなければならない。ここではそのための表式化を論ずる¹⁶⁾

溶媒の \mathbf{r} , t における速度場を $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, 高分子鎖のセグメント i ($i=1, 2, \dots, N$) の座標を $\{\mathbf{R}_i(s_i, t)\}$ で与える。ここに s_i は contour に沿うパラメータである。純溶媒で \mathbf{u} は通常の Navier-Stokes の方程式に従い、非圧縮性であると仮定する。このような系の SC の関係は Edwards-Freed 理論¹⁷⁾ を一般化することにより次のように与えられる。

$$\frac{D\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla P(\mathbf{r}, t) + \nu\nabla^2\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) + \sum_i \int \sigma_i(s_i, t) \phi_i(\mathbf{r}, t; s_i) ds_i + \mathbf{F}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$\nabla\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2)$$

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_i(s_i, t)}{\partial t} - \frac{3k_B T}{l} \frac{\partial^2}{\partial s_i^2} \mathbf{R}_i(s_i, t) = -\sigma_i(s_i, t) + \mathbf{f}_i(s_i, t) \quad (3)$$

ここに $D/Dt \equiv (\partial/\partial t) + (\mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})$, ρ は溶媒密度, P は圧力, ν は動粘性, \mathbf{F} は溶媒の外力, ζ はセグメントの摩擦係数, l はセグメント長, σ_i は \mathbf{u} と \mathbf{R}_i との間の力, \mathbf{f}_i はセグメント i への外力である。また ϕ_i は

$$\phi_i(\mathbf{r}, t; s_i) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s_i, t)) \quad (4)$$

で, \mathbf{u} と \mathbf{R}_i とを結びつける関数である。そして, 乱流は十分発達しても乱流はセグメントを slip させないと仮定する。すなわち

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_i, t) = \int \phi_i(\mathbf{r}, t; s_i) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \dot{\mathbf{R}}_i(t) \quad (5)$$

さて, 非圧縮性の条件(2)を用いて, 式(1)の圧力 P を消去すると, \mathbf{u} は

$$\begin{aligned} \int \mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{D'u(\mathbf{r}', t)}{D't} d\mathbf{r}' - \nu\nabla_{\mathbf{r}}^2 \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \\ = \int \mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left\{ \sum_i \int \sigma_i(s_i, t) \phi(\mathbf{r}', s_i; t) + \mathbf{F}(\mathbf{r}', t) \right\} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (6)$$

ここに $\mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は Oseen tensor

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{1}{4\pi} \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} \quad (7)$$

である。また $D'/D't = \partial/\partial t + (\mathbf{u}(\mathbf{r}', t) \cdot \nabla_{\mathbf{r}'})$ 。

式(6)は正確には求められない。またここでの目的は乱流を正確に求めることではない。むしろ乱流の効果をこの系に正しく取り入れることが主要な課題である。そこで, ここでは乱流

を減衰項 \mathcal{M} と確率項 \mathcal{O} とに分ける。すなわち式(6)をつぎのように書き替える。

$$(\mathcal{L}_0 + \mathcal{M}) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \int \mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_i \int \sigma_i \phi_i ds_i + \mathbf{F}(\mathbf{r}', t) \} d\mathbf{r}' \quad (8)$$

ここに $\mathcal{L}_0 = \mathbf{I}(\partial/\partial t - \nu \nabla_{\mathbf{r}}^2)$ である。式(8)はもし高分子鎖がなければ Fourier 変換後、適当な平均操作を行うことにより、Kraichnan により展開された direct-interaction 近似に帰着する¹⁸⁾

逆演算子 $\mathcal{L}^{-1} \equiv (\mathcal{L}_0 + \mathcal{M})^{-1}$ を仮定し、式(3)–(5)を用いると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial t} + \sum_j \iint \phi_i \mathcal{L}^{-1} \mathcal{D} \phi_j d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tilde{\mathcal{A}}_j R_j \\ = \iint \phi_j \mathcal{L}^{-1} \mathcal{D} (2 + \mathbf{F}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_k \iint \phi_i \mathcal{L}^{-1} \mathcal{D} \phi_k \mathbf{f}_k d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (9)$$

を得る。ここに $\tilde{\mathcal{A}}_j R_j \equiv \{ \zeta(\partial/\partial t) - (3k_B T/l^2)(\partial^2/\partial s_j^2) \} \mathbf{R}_j$ である。さらに $\mathcal{L}^{-1} \mathcal{D} \equiv \mathcal{S}$ とすると、 \mathcal{S} は乱流の伝播子を与え、

$$\mathcal{S}_{ij} \equiv \int \phi_i \mathcal{S} \phi_j d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \zeta^{-1} \delta_{ij} \mathbf{I} + (1 - \delta_{ij}) \mathcal{S}_{ij} \quad (10)$$

はセグメント ij 間の乱流速度の伝播子となっている。乱流を与える項 \mathcal{M} の影響は長距離に及ぶ。 ij 間の相関はこの乱流系の性質に重要な役割を果している。

\mathcal{M} は発達した乱流においては大きな項となるが、それを摂動として扱えば、 \mathcal{S} は $\mathcal{L}_0^{-1} \equiv \mathcal{S}_0$ によって次のように展開できる。

$$\mathcal{S}_{ij} = \mathbf{I} \zeta^{-1} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \{ (\mathcal{S}_0 - \mathcal{S}_0 \mathcal{M} \mathcal{S}_0 + \dots) \mathcal{D} \}_{ij} \quad (11)$$

また \mathcal{M} は正の寄与をすることから、高分子鎖の弾性定数を弱める役割をする。これによって鎖は伸びる。これはこの系の特徴的なことがらである。

さて $\{\mathbf{R}_i\}$ に対して次のような新しい演算子を導入する。

$$\mathcal{K}_{ij} = \mathbf{I} \frac{\partial}{\partial t} \delta_{ij} + \mathcal{S}_{ij} \tilde{\mathcal{A}}_i \quad (12)$$

$$\sum_j \mathcal{K}_{ij}^{-1} \mathcal{K}_{jk} = \delta_{ik} \quad (13)$$

これはセグメント $\{\mathbf{R}_i\}$ の伝播子を与える。すると \mathbf{R}_i は形式的に

$$\mathbf{R}_i = \sum_j \iint \mathcal{K}_{ij}^{-1} \phi_j \mathcal{S}(\mathbf{O} + \mathbf{F}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_{j,k} \mathcal{K}_{ij}^{-1} \mathcal{S}_{ik} \mathbf{f}_k \quad (14)$$

と求められる。さらに式(3)と式(14)から

$$\begin{aligned} \sigma_i &= -\tilde{\mathcal{A}}_i \mathbf{R}_i + \mathbf{f}_i \\ &= -\sum_j \iint \tilde{\mathcal{A}}_i \mathcal{K}_{ij}^{-1} \phi_j(\mathbf{r}_1) \mathcal{S}(\mathbf{O} + \mathbf{F})(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1 \\ &\quad - \sum_{j,k} \tilde{\mathcal{A}}_j \mathcal{K}_{ij}^{-1} \mathcal{S}_{jk} \mathbf{f}_k \end{aligned} \quad (15)$$

と σ_i が求まる。ここで $\{\mathbf{R}_i\}$ への外力の合力は0と仮定し、 \mathbf{f}_i の項を落とすことにすると、式(8)は式(15)を用いて $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ に対する方程式が得られる。

$$\begin{aligned} (\mathcal{L}_0 + \mathcal{M}) \mathbf{u}(\mathbf{r}) &= \iiint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1 \mathcal{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &\quad \times \{ \mathbf{I} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1) - \sum_{ij} [\phi_i \tilde{\mathcal{A}}_i \mathcal{K}_{ij}^{-1} \phi_j \mathcal{S}](\mathbf{r}', \mathbf{r}_1) \} \\ &\quad \times \{ \mathbf{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) + \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \mathbf{F}(\mathbf{r}'_1) \} \end{aligned} \quad (16)$$

式(17)は stochastic tensor \mathbf{O} が変形した高分子鎖により外力 \mathbf{F} とともに弱められていることを示している。あるいは式(17)の右辺を \mathbf{u} に置き替えていくことにより

$$(\mathcal{L}_0 + \mathcal{M}) \mathbf{u} \rightarrow (\mathcal{L}_0 + \mathcal{M} + \sum_{ij} \iint \mathcal{D} \phi_i \tilde{\mathcal{A}}_i \mathcal{K}_{ij}^{-1} \phi_j d\mathbf{r}' d\mathbf{r}_1 + \dots) \mathbf{u}$$

と \mathcal{M} を modify した形にすることができる。この \mathcal{M} の増加が DR において本質的な役割をする。

このことが前章までの現象論と整合するかどうかは、これからの問題である。しかし \mathcal{M} への高分子の寄与は、空間的な領域としてはせいぜい N_a の程度で、この領域での減衰項増大は渦の大きさの分布に影響を与え、現象論と矛盾はしない。

参考文献

- 1) B. A. Thoms : Proc. 1st Int. Congr. Rheology, 1948, Sec 2 (North-Holland, 1949) p. 135 ; Phys. Fluids 20 (1977) S3.
- 2) P. S. Virk : AIChE J. 21 (1975) 625. (Review 以下5)まで)
- 3) J. L. Lumley : J. Polym. Sci. Macromolec. Rev. 7 (1973) 263.
- 4) N. S. Berman, Ann. Rev. Fluid Mech. 10 (1978) 65.

- 5) 波田野彰, 日本物理学会誌 **42** (4)(1987) 359.
- 6) Phys. Fluid **20** (1977) Supplement. (DRの国際会議の proceeding).
以上2) - 6) に多数の参考文献あり.
- 7) J. G. Oldroyd : Proc. 1st Int. Congr. Rheology, 1948, Sec 2 (North-Holland, 1949)
p. 130.
- 8) A. Peterlin : Pure & Appl. Chem. **12** (1966). 563.
- 9) P. G. de Gennes : Physica **140A** (1986) 9.
- 10) G. Ryskin : Phys. Rev. Letts. **59** (1987) 2059.
- 11) P. G. de Gennes : J. Chem. Phys. **60** (1974) 5030.
- 12) A. Hatano : Polymer **25** (1984) 1198.
- 13) A. Onuki : J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 3656.
- 14) A. F. Horn et E. W. Merrill : Nature **312** (1984) 141.
- 15) T. Gemma : private communication.
- 16) R. Armstrong et M. S. Jhon : J. Chem. Phys. **79** (1983) 3143.
- 17) A. Hatano : Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. **XXX** (1987) 45.
- 18) S. F. Edwards et K. F. Freed : J. Chem. Phys. **61** (1974) 1189.
- 19) R. H. Kraichnan : Phys. Fluids **9** (1966) 1728. J. R. Herring et R. H. Kraichnan:
Lect. Notes Phys. (Springer) **12** (1972) 148.