

複雑流体の流動および流動誘起構造の解析

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 山本 剛宏

Takehiro Yamamoto

Division of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering,
Osaka University

1 緒言

複雑流体 (complex fluids) は、流体内部に分子・原子レベルよりも大きな構造を持つ流体と定義され、高分子流体、液晶、ミセル分散系 (界面活性剤溶液)、コロイド粒子分散系、エマルションなど様々なものがある。複雑流体の流体内部構造は一般に、固体の結晶構造のような強固なものではなく、大きな変形 (流動) を生じることが可能であり、柔らかい物質として応答する。そのために、複雑流体はソフトマター (soft matter) とも呼ばれる。de Gennes [1] は "複雑流体" はこれらの流体の内部構造に関連する "複雑さ" を象徴し、"ソフトマター" はその "柔らかい" 変形挙動を表していると述べている。複雑流体は、水や空気のようなニュートン流体には見られない複雑な流動挙動 [2] をすることが知られており、流体力学的に興味深い研究対象であるとともに、工業的には、種々の機能性材料が複雑流体とみなせることから、その流動特性やレオロジー特性が調べられてきた。

一般的には、複雑流体の流動現象は、その粘度や法線応力差、動的粘弾性などのレオロジー特性に基づいて解析されてきた。しかし、特異なレオロジー特性や流動挙動は流動による流体内部構造の変化 (流動誘起構造) に起因することを考えると、流動誘起構造から複雑流体の流動現象を解析することが本質的なアプローチであると言える。また、液晶性流体では製品への応用の際に液晶分子の配向挙動が最も重要な特性であることから、早くから流動中の液晶分子の配向挙動が調べられてきた。

このように、複雑流体の流動解析のトレンドは、流体内部構造に着目した流動解析へと移行してきた。実験では、光学測定による分子配向測定や流動複屈折の測定が行われている。しかし、実験で測定可能な構造は光の波長程度のスケールであり、特に、流動中の構造測定には解像度の限界がある。そこで、数値解析との相補的な解析が有効となる。

複雑流体の数値計算では、連続体力学に基づく解析が一般的で、流体の力学特性を構成方程式を用いて記述し、連続体力学の保存則 (連続の式、運動方程式、エネルギー方程式) と連立して、流れ場の計算を行う。このような手法では、流体内部構造に関する情報は、マクロ量である応力テンソルのデータから間接的に得られるものの、流動誘起構造の詳細は分からない。また、内部構造の平均的な配向を反映した配向テンソルを変数とする構成方程式では、応力で表現される構成方程式に比べると流動誘起構造に関連した情報が得られるものの十分とは言えない。複雑流体の流動誘起構造を直接計算するためには、流体内部構造のメソスケールシミュレーションが必要となる。構成方程式の導出過程を見ると、その過程で現れる基礎方程式を用いた数値シミュレーションを行うことにより、種々の解析レベルにおける流動誘起構造の解析が可能となることが分かる [3, 4]。

ここでは、弾性ダンベルモデルを用いた希薄高分子溶液に対する構成方程式の導出過程を示し、その過程で現れる基礎方程式から、種々の解析レベルを概観する。そして、高分子

溶液中のディスク状粒子分散系を例に、せん断流れ場におけるブラウン動力学シミュレーションの解析例を紹介し、その後、ブラウン動力学シミュレーションとマクロ流動解析のカップリングによるディスク状粒子分散系のコーティング流れの数値解析の例を紹介する。

2 希薄高分子溶液に対する構成方程式の導出過程と解析レベル

弾性ダンベルモデルを用いた希薄高分子溶液の構成方程式の導出過程 [2, 5, 6] の概要を追っていき、各段階で現れる基礎方程式を見ることにより、流体内部構造の各解析レベルを示す。

線形高分子を図1に示すような弾性ダンベルで表現する。このモデルではバネで変形によって高分子に蓄えられる弾性エネルギーを表現し、ビーズによって溶媒からの粘性抵抗を表現する。

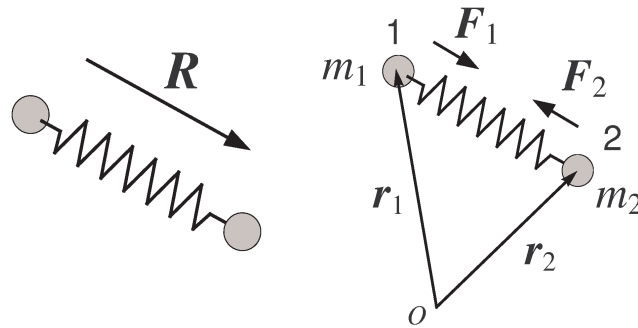


図 1: 弾性ダンベルモデル

高分子の両端間を結ぶ end-to-end ベクトルを $\mathbf{R}$ とする。ダンベル 1, 2 の質量を m_1, m_2 , 位置ベクトルを $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とし、このダンベルがニュートン流体溶媒中に懸濁されているとする。さらに、ダンベルの近傍で速度場 $\mathbf{v}$ がホモジニアスであり、位置ベクトル $\mathbf{r}$ における速度場が $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{r}$ で表されると仮定する。ここで、 $\mathbf{v}_0$ は一定速度ベクトル、 $\mathbf{L}$ は速度勾配ベクトルである。溶媒中のダンベルのビーズには、慣性力、粘性力、ばね力、ブラウン力が作用している。したがって、ビーズの運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\zeta_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} - (\mathbf{v}_0 + (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{r}_i) \right) + \mathbf{F}_{Bi} + \mathbf{F}_i \quad (1)$$

となる ($i=1, 2$)。ここで、 ζ_i は摩擦係数、 $\mathbf{F}_{Bi}$ はブラウン力 (ランダム力)、 $\mathbf{F}_i$ はバネ力 ($\mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2$) である。ビーズ速度の緩和時間に比べて十分長い時間にわたって平均されたブラウン力は

$$\mathbf{F}_{Bi} = -k_B T \frac{\partial \ln \psi}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2)$$

となる [7]。ここで、 ψ は $\mathbf{R}$ の配向の確率密度関数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

式 (1) で加速度項を無視し、 $i=1, 2$ に対する式を辺々引き、整理すると次式を得る。

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{R} - k_B T \zeta_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \ln \psi - \zeta_{12} \mathbf{F} \quad (3)$$

ここで、 $\zeta_{12}=1/\zeta_1+1/\zeta_2$ である。式(3)を各ダンベルについて計算すれば、個々の高分子の運動を捉えることができる。

次に式(3)の両辺に ψ を乗じて $\mathbf{R}$ で微分し、確率密度の連続の式

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\psi \dot{\mathbf{R}}) = 0 \quad (4)$$

を用いると、 ψ に関する Smoluchowski 方程式

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot [(\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{R} \psi - \psi k_B T \zeta_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \ln \psi - \psi \zeta_{12} \mathbf{F}] = 0 \quad (5)$$

を得る。さらに式変形すると、次の ψ に関する Fokker-Planck 方程式が得られる。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \left((\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{R} \right) \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}} - k_B T \zeta_{12} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{R}^2} - \zeta_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\psi \mathbf{F}) = 0 \quad (6)$$

式(6)を解くことにより、高分子の配向分布が得られる。

次に、応力テンソル σ を求めることを考える。式(6)の両辺に $\mathbf{R}\mathbf{R}$ を乗じて、 $\mathbf{R}$ 空間にわたって積分する。そしてガウスの発散定理を適用し、境界上の積分において、 $|\mathbf{R}|$ が最大長さに近づくと $\psi \rightarrow 0$ となることを用いると、次式を得る。

$$\frac{\delta}{\delta t} \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle = 2k_B T \zeta_{12} \mathbf{I} - 2\zeta_{12} \langle \mathbf{R}\mathbf{F} \rangle \quad (7)$$

ここで、 $\delta/\delta t$ は上対流微分、 $\langle \cdot \rangle$ は

$$\langle \cdot \rangle = \int_{\mathbf{R}^3} \cdot \psi(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R} \quad (8)$$

で表されるアンサンブル平均である。

応力テンソルの表現として、Kramers の表現

$$\sigma = -nk_B T \mathbf{I} + 2\eta_s \mathbf{D} + n \langle \mathbf{R}\mathbf{F} \rangle \quad (9)$$

と Giesekus の表現

$$\sigma = 2\eta_s \mathbf{D} - \frac{n}{2\zeta_{12}} \frac{\delta}{\delta t} \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle \quad (10)$$

がある。ここで、 n は単位体積あたりのダンベルの数、 $\mathbf{D}$ は変形速度テンソルである。

弾性ダンベルのバネとしてフックバネ($\mathbf{F}=\mathbf{H}\mathbf{R}$)を用いて、応力の Kramers の表現と Giesekus の表現から、次の形の応力テンソルに関する構成方程式が得られる。次式では変数の変換がなされているが詳細は省略する。

$$\sigma + \lambda_1 \frac{\delta \sigma}{\delta t} = 2\eta_0 \left(\mathbf{D} + \lambda_2 \frac{\delta \mathbf{D}}{\delta t} \right) \quad (11)$$

この式は、Oldroyd-B モデルと呼ばれ、応力を溶媒のニュートン流体的寄与分と、上対流 Maxwell (UCM) モデルで表される高分子の寄与分に分けることができる。UCM モデルは、伸長粘度が臨界伸長速度で無限大になるなど、非現実的なレオロジー特性を予測する。より現実に近いモデルを導くために、式(12)の有限伸長性非線形バネでビーズを連結した FENE ダンベルモデルがしばしば用いられる。

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{H}\mathbf{R}}{1 - R^2/R_0^2} \quad (12)$$

ここで, R_0 はバネの最大長さである.

FENE モデルから数学的に閉じた形の応力の構成方程式を得るために, 種々の closure 近似が提案されている. Peterlin 近似では, $\mathbf{F}$ を

$$\mathbf{F} = \frac{H\mathbf{R}}{1 - \langle R^2/R_0^2 \rangle} \quad (13)$$

のように近似し, この近似を用いると次の FENE-P モデルが得られる.

$$Z\boldsymbol{\tau} + \lambda \frac{\delta \boldsymbol{\tau}}{\delta t} - \lambda \frac{d}{dt} \ln Z(\boldsymbol{\tau} + nk_B T \mathbf{I}) = 2nk_B T \lambda \mathbf{D} \quad (14)$$

$$Z = \frac{1}{1 - \langle R^2/R_0^2 \rangle} = 1 + \frac{3HR_0^2}{k_B T} \left\{ 1 + \frac{\text{tr} \boldsymbol{\tau}}{3nk_B T} \right\} \quad (15)$$

ここで, $\lambda = 1/(2H\zeta_{12})$ である. 式 (11) や (14) からは応力場が得られるが, 流体内部構造に関する情報は失われている. また, closure 近似によって, もともとのモデルでは表現できていた特性が, 最終的に得られた構成方程式では表現できなくなる場合もある. 例えば, FENE-P モデルでは, 伸長流れのスタートアップ流れにおいてみられる, 伸長応力とダンベルの2乗平均長さの間のヒステリシスが表現出来なくなる [8].

上述のように, 導出過程の各段階で得られる基礎方程式を用いた数値シミュレーションを行うことで, 種々の解析レベルにおける数値解析が可能であることが分かる.

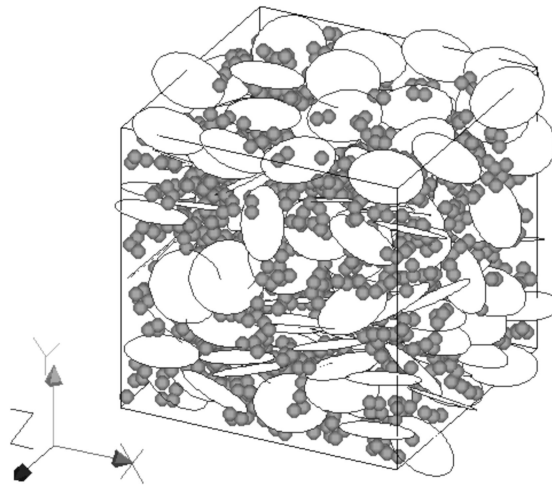


図 2: ディスク状粒子・FENE ダンベル分散系のせん断流れにおけるスナップショット

3 ブラウン動力学シミュレーション

ブラウン動力学 (BD) シミュレーションは, 前章において構成方程式の導出過程を概観した際に示した各解析レベルの中では, 式 (3) に基づいた数値シミュレーションを行うことに対応し, 比較的詳細な流体内部構造の解析を行うことができる.

複雑流体に対する BD シミュレーションの例として, ポリマー/クレイ系ナノコンポジットのモデルとして開発した, 扁平回転楕円体粒子とモデル高分子の分散系に対するせ

せん断流れの計算結果を紹介する。ここでは、モデリングや計算手法の詳細は省略する（文献 [9, 10] 参照）。本計算では、ディスク状粒子を扁平回転楕円体で、高分子を FENE ダンベル鎖でモデル化し、粒子間相互作用を Gay-Berne ポテンシャル [11] で、粒子とビーズ間の相互作用を修正 Gay-Berne ポテンシャル [12] で表現し、せん断流れ中の BD シミュレーションを行った。せん断流れの表現には Lees-Edwards 移動周期境界条件 [13] を用いた。

図 2 に計算結果の一例（スナップショット）を示す。球はダンベルモデルのビーズを表す。流れ方向（ x 方向）に垂直にディスク面を向けるような配向が見られる。図 3 は粒子の配向角の時間変化を示している。配向方向は、図 4 で定義される面内配向角 ϕ_{in} と面外配向角 ϕ_{out} を用いて表される。高分子がない場合には、粒子は回転運動をしている（ ϕ_{in} が $\pm 180^\circ$ の間で変化）が、高分子の添加によって、線形の高分子が流れ方向に配向しやすいという性質の影響を受け、粒子は流動配向（ ϕ_{in} がほぼ一定）を示す。

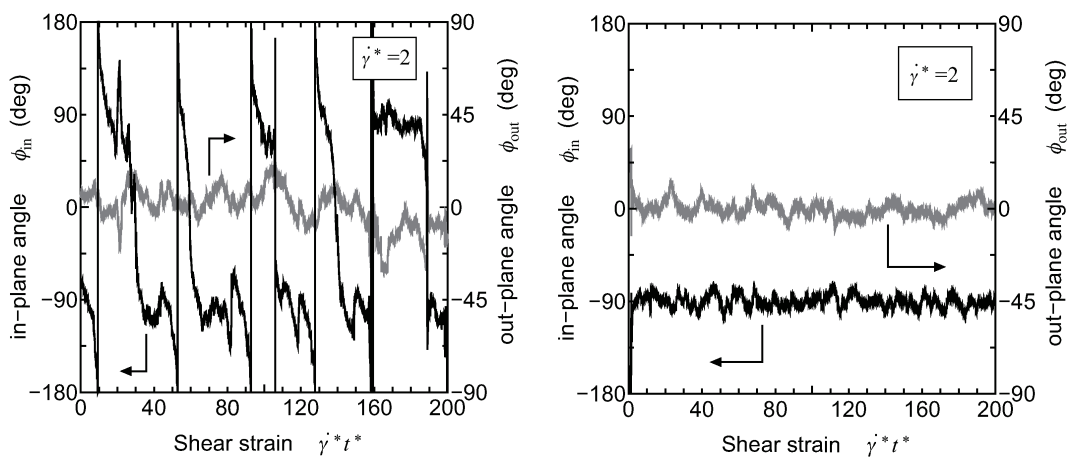


図 3: 配向角 ϕ_{in} , ϕ_{out} の時間変化：(左) 高分子なし, (右) 高分子あり

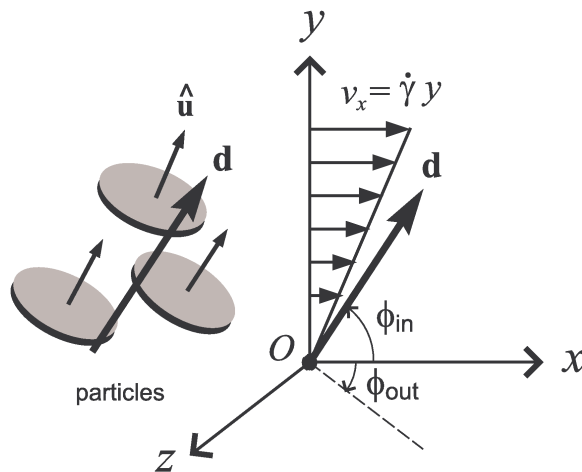


図 4: 配向角の定義

4 コーティング流れのミクロ・マクロシミュレーション

機能性コーティング膜形成時の流れを模擬し、図5に示すようなスロットコーティング流れについて、有限要素法によるマクロ流動計算と扁平回転楕円体粒子のBDシミュレーションのカップリングによる計算を行った例 [14] を示す。ここでは、濃厚分散系を考え、粒子間相互作用は、計算負荷を抑えるために、平均場ポテンシャルにより表現した。さらに、配向ベクトルを場として扱う Brownian configuration field 法 [15] を適用し、自由表面の移動には ALE 法 [16] を適用した。

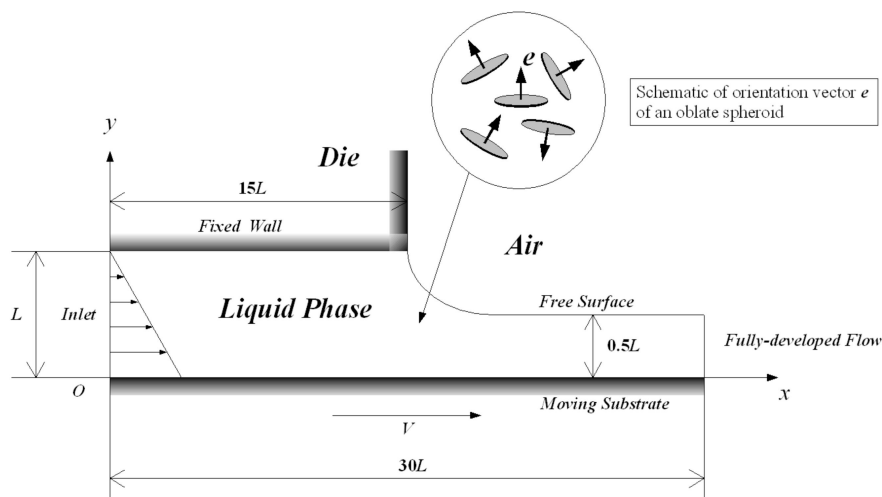


図 5: スロットコーティング流れ

図6に配向ベクトルと配向度の分布を示す。配向ベクトルはディスク面の法線方向を線分で表している。長さは配向度に対応する。配向度は0でランダム状態、1で完全配向を表す [14]。また、配向ベクトル図には、自由表面上の4カ所における配向角分布もあわせて示している。配向分布図は、回転楕円体粒子の配向ベクトル（回転軸方向の単位ベクトル） e の始点を球の中心に置いて、 e の向きを単位球面上にプロットしたものである。 e と $-e$ には物理的な違いがないため、紙面手前側の半球面上の交点のみを示している。また、ダイ出口付近で配向度が高くなる様子が見られる。このシミュレーションでは、個々の粒子の配向を計算するため、連続体力学に基づくマクロ計算では得られない、流れによる配向分布の変化を知ることができる。

5 結 言

複雑流体の内部構造を考慮した流動解析について、種々の解析レベルにおけるシミュレーションが考えられることを紹介し、数値シミュレーションの例として、ブラウン動力学法によるディスク状粒子・高分子分散系のせん断流れ、粒子分散系のコーティング流れのミクロ・マクロシミュレーションの結果を紹介した。流動誘起構造の解析は、複雑流体の流れ現象の理解において本質的なものであり、流体内部構造を考慮したマルチスケールシミュレーションは、複雑流体の流動解析において有用なツールとなると考えられる。

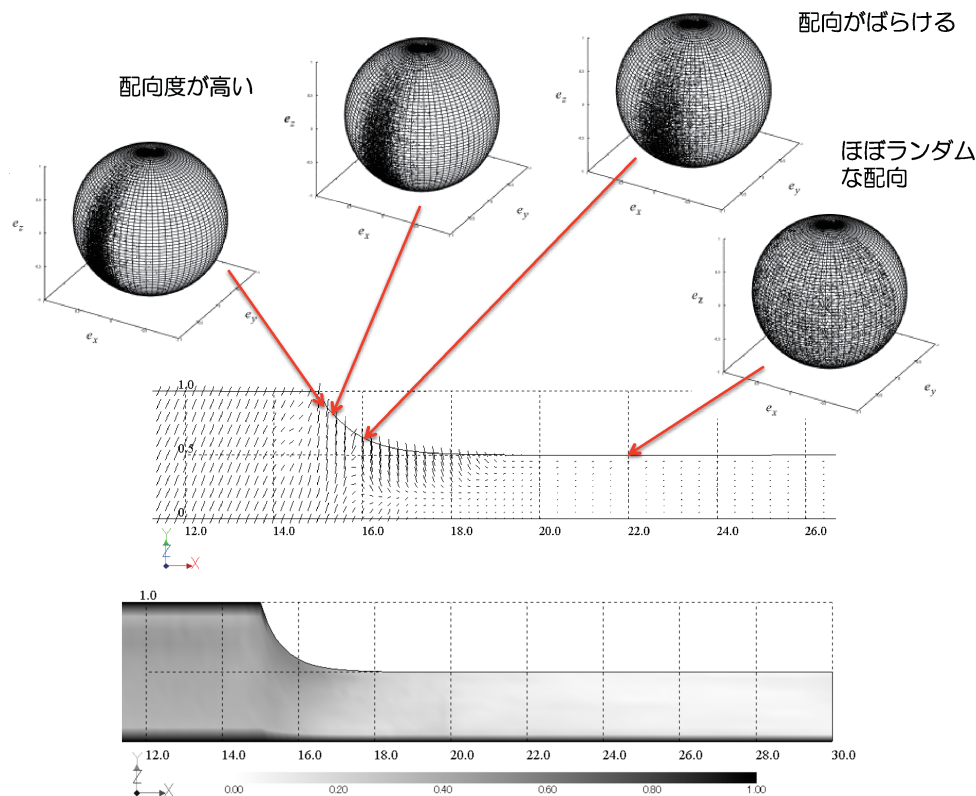


図 6: 配向ベクトルと配向分布 (上)・配向度分布 (下)

参考文献

- [1] P.-G. de Gennes, J. Chem. Phys., **55** (1971), 572
- [2] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquid, 2nd ed., Wiley (1987)
- [3] 山本剛宏, 日本機械学会 計算力学部門ニュースレター, **41** (2008), 3
- [4] T. Yamamoto, J. Textile Eng., **54** (2008), 191
- [5] R.G. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids, Oxford (1999)
- [6] H.C. Öttinger, Stochastic Processes in Polymeric Fluids, Springer (1996)
- [7] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., **15** (1943), 1
- [8] R.I. Tanner, Engineering Rheology, 2nd ed., Chap. 5, Oxford (2000)
- [9] T. Yamamoto, H. Kasama, Rheol. Acta, **49** (2010), 573
- [10] T. Yamamoto, N. Kanda, J. Non-Newtonian Fluid Mech., **181-182** (2012), 1
- [11] J.G. Gay, B.J. Berne, J. Chem. Phys. **74** (1981), 3316

- [12] J. Lintuvuori, M. Straka, J. Vaara, Phys. Rev. E, **75** (2007), 031707
- [13] A.W. Lees, S.F. Edwards, J. Phys. C, **5** (1972), 1921
- [14] 清水智大, 山本剛宏, 日本レオロジー学会誌, **40** (2012), 111
- [15] M. Bajaj, P.P. Bhat, J.R. Prakash, M. Pasquali, J. Non-Newtonian Fluid Mech., **140** (2006), 87
- [16] T. Nomura, Comput. Methods Appl. Mech. Eng., **112** (1994), 291