

Theory of shearthinning in polymer solutions

Y. Yamazaki,^{1,2,3)} A. Holz,²⁾ F. S. Edwards,³⁾ M. Ochiai,⁴⁾ H. Fujishiro¹⁾

高分子液晶の shear viscosity η は図 1 に実線で示すような shear rate $\dot{\gamma}$ の依存性を示し二つの shear thinning 領域 I, III が存在し, 領域 I では点線で描かれた高分子の等方溶液の振舞と顕著な相違が現われ, それは実験的には高分子の domain 構造の出現によることが Onogi and Asada によって指摘されている。我々は領域 I での振舞を調べる目的で, 高分子の domain 構造を porous sphere で置きかえて, Navier-Stokes 方程式の定常解を調べて, 議論する。

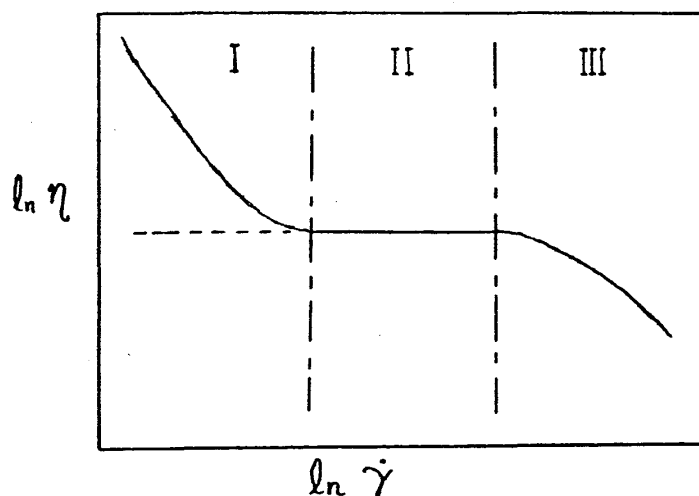


図 1

溶媒は質量密度 ρ_0 , 粘性 η_0 の非圧縮性高分子流体で, porous sphere の内部媒質の運動の詳細を無視するために内部媒質は rigid object として動くことと仮定する。微視的な速度 $\vec{v}(\vec{r}, t)$ と圧力 $p(\vec{r}, t)$ は Navier-Stokes 方程式で記述され, その非線形項は低 Reynolds 数の高分子液晶系で無視できるので

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} p + \eta_0 \Delta \vec{v}$$

と非圧縮性流体の条件

1) 九工大・情報工, 2) ザールランド大・理, 3) ケンブリッジ大・キャベンディッシュ研, 4) 湘北短大・電子

$$\text{div } \vec{v} = 0$$

の連立方程式の系となる。これらの微視的な量は $\vec{r}$ と t の値で急激に変化する量なので、 $\vec{r}$ と t のまわりである小さな空間 Ω と時間 T にわたって平均した巨視的な速度 $\vec{V}(\vec{r}, t)$ と圧力 $P(\vec{r}, t)$ を定義する：

$$\vec{V}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Omega T} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \int_T dt' \vec{v}(\vec{r}', t')$$

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Omega T} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' \int_T dt' p(\vec{r}', t')$$

このとき Ω と T は次の関係を満す。

$$l \ll \Omega^{1/3} \ll L, \quad \tau_m \ll T \ll \tau_c$$

ここに、 l は高分子の長さ、 L は特徴的な巨視的長さ、 τ_m は高分子の緩和時間、 τ_c は巨視的な流れの特徴的な時間、である。

Porous sphere が一定の巨視的速度 $\vec{U}$ で動くとき、流体に働く巨視的な外力 $\vec{F}$ は

$$\vec{F} = -\frac{\eta_0}{k} (\vec{V} - \vec{U}) \quad (k: \text{hydrodynamic permeability})$$

で与えられ、微視的な基礎方程式の平均にこの影響をつけ加えると巨視的な基礎方程式は、定常状態に対して、

$$-\vec{\nabla} P + \eta_0 \Delta \vec{V} + \frac{\eta_0}{k(r)} [\vec{U}(\vec{r}) - \vec{V}(\vec{r})] = 0$$

$$\text{div } \vec{V}(\vec{r}) = 0$$

のように書ける。

Permeability が

$$k(r) = \begin{cases} k_0 & r < R \text{ (球内)} \\ \infty & \infty > R \text{ (球外)}, \end{cases} \quad (k_0: \text{effective permeability})$$

無擾動系の流れが

$$\vec{v} = (G_0 y, 0, 0), \quad \vec{U} = (-\omega_0 y, \omega_0 x, 0)$$

$$(G_0: \text{uniform shear rate}, \omega_0: \text{angular vel}, \omega_0 = -\frac{1}{2}G_0)$$

で与えられる rotational diffusion の場合には, 速度 $\vec{V} = (V_x, V_y, 0)$ は

$$\begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \end{pmatrix} r \omega(r) \sin \theta$$

$$\omega(r) = \begin{cases} \frac{\omega_0 A}{r^3} & r > R \\ \omega_0 + \omega^h(r) & r < R \end{cases}$$

で与えられる。ここに

$$A \equiv R^3 G_1(\sigma) \equiv R^3 \left[1 + \frac{3}{\sigma^2} - \frac{3}{\sigma} \text{cth} \sigma \right],$$

$$\omega^h \equiv -\frac{3\omega_0\sigma}{\text{sh}\sigma} \left[\frac{k_0}{r^2} \text{ch} \frac{r}{\sqrt{k_0}} - \frac{k_0^{3/2}}{r^3} \text{sh} \frac{r}{\sqrt{k_0}} \right],$$

$$\sigma \equiv \frac{R}{\sqrt{k_0}}.$$

translational diffusion に対して, 巨視的な圧力と速度が

$$P = p_0 - \eta_0 \frac{\chi(r)}{r^2} (\vec{r} \cdot \vec{v})$$

$$\vec{V} = \vec{U} + \phi(r)(\vec{v} - \vec{U}) - \mu(r)\vec{r} \times [\vec{r} \times (\vec{v} - \vec{U})]$$

の形で変化すると仮定して porous sphere の境界面での連続性と $r=0$ での有限性を考慮すると速度の各成分は

$$\begin{cases} V_x = -G_0 A \frac{x^2 y}{r^5} + G_0 y + O(r^{-4}) \\ V_y = -G_0 A \frac{xy^2}{r^5} + O(r^{-4}) \\ V_z = -G_0 A \frac{xyz}{r^5} + O(r^{-4}) \end{cases}$$

のように得られる。

濃度 n_p のうすい溶液における shear motion を考える。図 2 に示すような x 軸に平行な二つの壁 $+L$ を $+GL$ の速度で, $-L$ を $-GL$ の速度で, x 軸の $+$ 方向に運動させる, 即ち, G の shear rate を与える。 $n_p=0$ での shear rate を G_0 とする。二つの壁に囲まれた領域内の高分

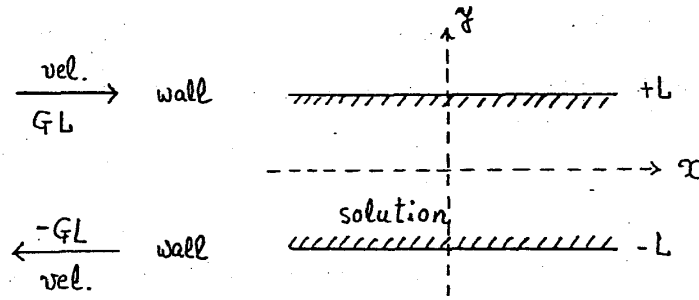


図 2

子溶液の速度は

$$\Delta V_x = -\frac{2}{3}\pi G_0 A n_p \frac{y-y'}{|y-y'|} dy'$$

だけ増加するので、巨視的な速度場は

$$V_x^{(M)} = Gy, \quad V_y^{(M)} = V_z^{(M)} = 0; \quad G = \left[1 - \frac{4}{3}\pi n_p A\right] G_0$$

となる。従って、この高分子溶液の粘性 η は

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - \frac{4}{3}\pi n_p A}$$

で与えられる。volume fraction $\varrho \equiv \frac{4\pi}{3} R^3 n_p$ を導入して表わすと

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\frac{5}{2}\varrho G_1(\sigma) \left[1 + \frac{10}{\sigma^2} G_1(\sigma)\right]^{-1}}{1 - \frac{5}{2}\varrho G_1(\sigma) \left[1 + \frac{10}{\sigma^2} G_1(\sigma)\right]^{-1}}$$

となる。例えば

impermeable case ($\sigma \rightarrow \infty$)

free draining case ($\sigma \ll 1$)

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\frac{5}{2}\varrho}{1 - \frac{5}{2}\varrho}, \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\frac{1}{4}\varrho\sigma^2}{1 - \frac{1}{4}\varrho\sigma^2}.$$

$dG/d\sigma = 0$ を満す σ の値を σ_0 とおくと

$$G_1^{-1}(\sigma) = G_1^{-1}(\sigma_0) - 10(\sigma^{-2} - \sigma_0^{-2})$$

となり σ が σ_0 に近いところで粘性は

$$\eta(\sigma)/\eta_0 = \left[1 - \frac{5}{2}\varrho \{G_1^{-1}(\sigma) + 10\sigma^{-2}\}^{-1}\right]^{-1}$$

のように書ける。

みかけの粘性 η は, total shear stress σ が viscous stress σ' と Ericksen stress $\sigma^{(e)}$ の和で表わされるので, その媒質に働いている shear rate を $\dot{\gamma}$ とすると

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}$$

で定義される。 $\sigma' \ll \sigma^{(e)}$ の場合を考える。単位体積当りの distortion energy は

$$\delta \varepsilon \cong \frac{1}{2} \kappa^{(e)} \sigma^{(e)2}$$

のように考えられるので, $\eta \cong \delta \varepsilon / \dot{\gamma}$ によって粘性が表わされる。線形近似の $\delta \varepsilon$ を用いると

$$\eta \cong \frac{\kappa'}{\dot{\gamma} \sigma_0^2} \left[\frac{1}{(\sigma/\sigma_0)^2} - 1 \right]$$

が得られ, $0 \leq \sigma \leq \sigma_0$ を充す σ の値が物理的に意味のある解を与える。

$$b \equiv \frac{5}{2} \Omega, \quad B(\rho) \equiv [G_1^{-1}(\rho) + 10 \rho^{-2}]^{-1}, \quad \delta \equiv \delta(\rho) \equiv 1 - bB(\rho)$$

を導入すると粘性は

$$\frac{\eta}{\eta(\sigma_0)} = \frac{(1-\delta)[1-B(\sigma_0)/B(\rho)] + \delta}{(1-\delta)[1-B(\sigma)/B(\rho)] + \delta},$$

$$\frac{\eta(\sigma_0)}{\eta_0} = \frac{1}{(1-\delta)[1-B(\sigma_0)/B(\rho)] + \delta}$$

のように表わされる。

$\delta \rightarrow 0$ の極限 (即ち $B(\rho^*) = \frac{1}{b}$ を満す ρ^*) では

$$\frac{\eta}{\eta(\sigma_0)} = \frac{1-B(\sigma_0)/B(\rho^*)}{1-B(\sigma)/B(\rho^*)}, \quad \frac{\eta(\sigma_0)}{\eta_0} = \frac{1}{1-B(\sigma_0)/B(\rho^*)}$$

σ_0 に近い σ , ρ の主要な寄与は

$$B(\sigma) - B(\rho) \cong (\sigma - \rho)B'(\rho) + \frac{1}{2}(\sigma - \rho)^2 B''(\rho)$$

で与えられるので,

$$\kappa \equiv \sigma/\sigma_0, \quad C \equiv \kappa/\sigma_0^2, \quad D \equiv \frac{\sigma_0 B'(\rho)}{B(\rho)}, \quad E \equiv \frac{-\sigma_0^2 B''(\rho)}{2B(\rho)}$$

を導入して, 粘性の shear rate の依存性についていくつかの場合に分けて議論できる。

(Case I) $\rho \neq \sigma_0$, $|\rho - \sigma_0|$ small

(I-i) $\delta \rightarrow 0$ の極限

$$\eta \cong (\eta_0 2C/D)^{1/2} \dot{\gamma}^{-1/2}$$

(I-ii) general case ($\delta \neq 0$), $0 \leq \kappa \leq 1$

$$\eta \cong \eta_0 2 [\delta + \sqrt{\delta^2 + \eta_0 2(1-\delta)D\dot{\gamma}/C}]^{-1}$$

(Case II) $\rho = \sigma_0$, $D = 0$, $E \neq 0$

(II-i) $\delta \rightarrow 0$ の極限

$$\eta \cong (4C^2\eta_0/E)^{2/3} \dot{\gamma}^{-2/3}$$

(II-ii) general case ($\delta \neq 0$)

$$\eta = \eta_0 [(1-\delta)(\alpha^{1/3} + \beta^{1/3})^2 E + \delta]^{-1}$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{1}{12CE(1-\delta)} \left[3\eta_0 \dot{\gamma} \pm \sqrt{\frac{27E(1-\delta)(\eta_0 \dot{\gamma})^2 + 16C^2\delta^3}{3E(1-\delta)}} \right]$$

(Case III) 他の可能性

特徴的ないろいろな modes を示す物理的なサイズパラミータが含まれているときに可能となるものである。

$$B(\sigma) - B(\rho) = \sum_n \frac{(\sigma - \rho)^n}{n!} \frac{d^n B(\rho)}{d\rho^n} \quad B^{(n)}(\rho) \equiv \frac{d^n B(\rho)}{d\rho^n}$$

(III-i) $\delta \rightarrow 0$ の極限 [$B^{(n)}(\rho) = 0$, $n = 1, 2, \dots, s-1$, $B^{(s)}(\rho) \neq 0$ の場合]

$$\eta = (2^s C^s \eta_0 / C_s)^{\frac{s}{s+1}} \dot{\gamma}^{-\frac{s}{s+1}}$$

$$C_s \equiv \frac{(-1)^{s-1}}{s!} \frac{1}{B(\sigma_0)} B^{(s)}(\rho)$$

(III-ii) general case $\delta \neq 0$, $0 \leq \kappa \leq 1$

$$\eta \cong \eta_0 [(1-\delta) \left\{ \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{2CC_s(1-\delta)} \right\}^{\frac{1}{s+1}} C_s + \delta]^{-1} \quad |\delta| \ll 1$$

$$\eta \cong \eta_0 [(1-\delta) \left\{ \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{2C\delta} \right\}^{s+1} C_s + \delta]^{-1} \quad |\delta| \sim 1$$

これらの典型的な場合の定性的振舞を図3に示す。得られた結果の特徴は、次のようにまとめられる。

- (1) domain 構造のない極限では、点線で示される等方的な高分子溶液の振舞いと一致する。
- (2) 最も容易に観測される場合は (I-ii) で、点線と $s = 1$ の実線の間にある曲線であり、一種の crossover の振舞を表わす。
- (3) $s = 1$ の曲線が普通に観測できる典型的な振舞と考えられる。
- (4) $s = 2, 3, \dots, \infty$ の振舞とそれらの間の crossover の振舞は系の modes を表わす特徴的な物理的なパラメータの数に依存して現われるが、それらの振舞を観測できる条件はそれ相応の難しさを伴う。

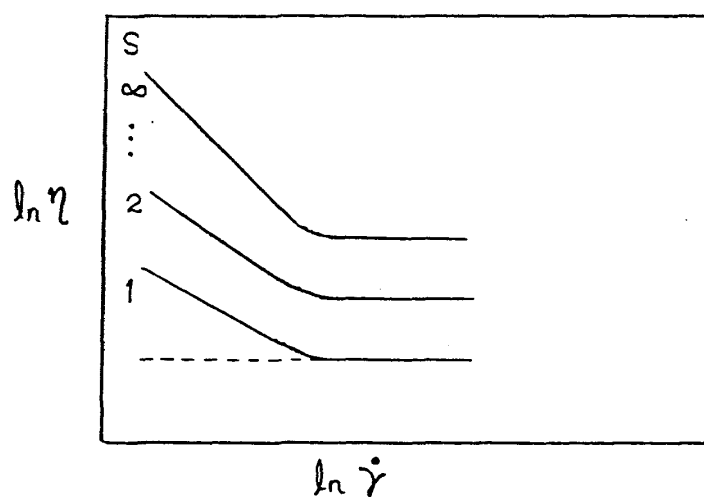


図 3