



Title	統計力学的手法を用いたディスク状粒子分散系の流動解析に関する研究
Author(s)	清水, 智大
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52217
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

統計力学的手法を用いたディスク状粒子分散系
の流動解析に関する研究

清 水 智 大

2015 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論.....	1
第 2 章 ディスク状粒子希薄分散系のせん断流れの数値シミュレーション	6
2.1 緒言	6
2.2 基礎方程式と離散化	7
2.2.1 単純せん断流れ	7
2.2.1 平行平板流れ	12
2.3 結果と考察	15
2.3.1 単純せん断流れ	15
2.2.2 平行平板流れ	19
2.4 結言	26
第 3 章 ディスク状粒子濃厚分散系のせん断流れの数値シミュレーション	27
3.1 緒言	27
3.2 基礎方程式と離散化	29
3.2.1 単純せん断流れ	29
3.2.1 平行平板流れ	32
3.3 結果と考察	33
3.3.1 単純せん断流れ	33
3.3.2 平行平板流れ	38
3.4. 結論	46
第 4 章 ディスク状粒子分散系の押出機内流れの数値シミュレーション	48
4.1 緒言	48
4.2 押出し流れ	50
4.3 支配方程式	51
4.4 確率的シミュレーション手法	54
4.5 結果と考察	56
4.5.1 高分子融液	56
4.5.2 ディスク状粒子分散系	64
4.6 結言	67

第 5 章 ディスク状粒子濃厚分散系のコーティング流れのミクロ-マクロ

数値流動シミュレーション	68
5.1 緒言	68
5.2 数値計算スキーム	70
5.2.1 基礎方程式	70
5.2.2 解析領域と境界条件	75
5.2.3 離散化	76
5.3 結果と考察	77
5.4 結言	100
第 6 章 結論	102
参考文献	106
関連発表論文	109
謝辞	110

第 1 章 序論

工業材料の機能性を高めるためにしばしば種々の粒子添加されている。粒子の形状には、球状、棒状、ディスク状と様々な形状があり、このような粒子の分散系は、流動中に形状や大きさなどによって異なる配向挙動や内部構造形成を示し、ニュートン流体とは大きく異なる流動特性やレオロジー特性を示す。そして、粒子分散系を用いた製品の成形加工時のマクロ流動挙動や内部の粒子の挙動は、製品の成形加工条件や品質に大きな影響を及ぼす。

機能性材料の添加剤として用いられる粒子には、球状で近似できる粒子も多く存在し、理論的な取り扱いも比較的容易であることから、古くから球状粒子分散系に関する研究が進められてきた [1, 2]。また、棒状粒子の分散系については、繊維複合強化材料に用いられる短繊維や剛直な棒状分子で近似できる液晶と関連して、広く工業的な応用が存在し、その流動解析に対する要請に応えるために、研究が盛んに進められてきた[1, 2]。

一方、本研究で研究対象とするディスク状粒子に関する研究は、球状粒子や棒状粒子分散系に比べて少ない。しかし、ディスク状粒子分散系は、機能性フィルム、化粧品、ナノコンポジットのフィラー、塗料などに使用されており、近年、その機能性が注目されている [3-5]。ディスク状粒子は、形状の異方性を持つので、流れ中で粒子が配向挙動を示し、粒子の配向に起因して分散系の流動挙動は特異なものとなり、その流動挙動は成形効率や機能性に影響を及ぼす。また工業的には粒子濃度が高い系が原料として使用されることが多く、濃厚分散系におけるマクロ流動挙動とミクロな粒子挙動の解析が重要な問題となる

粒子分散系のマクロ流動挙動と粒子の挙動の解析についてさまざまな研究 [6-15] が行われているが、濃厚分散系に対しては、実験による可視化や流速測定が難しいために、あまり研究が進んでいない。そこで、数値解析による流動メカニズムの解明、粒子挙動の解析が期待されている。

ディスク状粒子分散系を利用した機能性フィルムでは、食品や薬品の保存性の向上のためにガスバリア性を高めることを目的として、ディスク状粒子を添加したフィルムが使用されている。また、光学フィルムへの利用において、発色性のある配向膜にディスク状粒子が添加されており、ディスプレイの色の調整する目的で使われている。これらの製品の機能性には、粒子の配向状態（配向角、配向度、配向分布など）が大きな影響を及ぼす。そして、フィルム成形時におけるコーティング流れにおける膜厚方向の配向分布や、成形加工時の流動にともなう配向状態の変化といった情報は、成形条件や成形プロセスの設計において重要となる。流動複屈折の測定により配向度を計測することは可能であるが、それは、その測定原理により膜厚方向の積分値に限定される [16]。また、流動中の配向状態の測定には、精度的な問題もある。したがって、このような情報を実験によって得ることは非常に困難であり、数値計算による解析への期待が強い。

このような工学的要請に対応できる数値解析を実現するためには、複雑な流れ場において、マクロ流動解析と粒子配向挙動のようなミクロ挙動の解析をカップリングできる数値解析手法が必要である。

これまでの粒子分散系の流動の数値解析では、連続体力学的な手法により分散系をモデル化した手法 [17-19] が一般的であった。しかし、連続体力学的なアプローチでは、複雑な流れ場の解析が可能である一方で、粒子配向挙動に関しては、配向テンソルから平均的な配向に関する情報を得ることは可能であるが、配向分布などのミクロな情報を得ることができない。材料の機能性予測の観点から、個々の粒子の運動のような情報も

重要になり、粒子の挙動に対するマイクロシミュレーションによる解析 [14, 15, 20, 21] も行なわれており、単純せん断流れなどの比較的単純な流れ場における粒子の秩序構造形成や配向特性においては、解析が進んでいる。しかしながら、粒子間相互作用を直接計算するマイクロシミュレーションは、計算負荷が高くなり、実際の成形加工で現れるような複雑な流れ場とのカップリング計算に適用することは難しい。そこで、本研究では、個々の粒子挙動のような系の内部構造の変化を考慮しながら、マクロな流動挙動を解析するための数値シミュレーション手法について考える。そして、そのような数値シミュレーション手法を提案するとともに、それを用いた流動解析により、ディスク状粒子分散系の複雑な流れにおける新しい知見を見出すことを目的としている。

本計算では、ディスク状粒子を偏平回転楕円体でモデル化した。偏平回転楕円体によるモデル化は、これまでにブラウン動力学シミュレーション [20, 21] やディスコチック液晶の構成方程式の導出 [18, 19] の際にも用いられており、偏平回転楕円体によってディスク状粒子の挙動が十分に近似できることが示されている。

また、マクロ流動計算には、有限要素法を適用した。マイクロシミュレーションとのカップリングは、運動方程式中の応力テンソルを介して行う。応力テンソルの評価には構成方程式を用いるのではなく、十分な数の粒子の配向についての統計平均から応力を計算する統計力学的手法を用いる。また、粒子配向の計算は、有限要素法で用いる要素の各節点において、連続体力学における物質点に対応するような、微小サイズの領域におけるマイクロシミュレーションを実行することで求める。さらに、数百ナノメートルスケールの粒子を想定しているため、ブラウン運動の影響を考慮する。本計算のマイクロシミュレーションでは、粒子の配向ベクトル（粒子回転軸方向を表す単位ベクトル）の確率微分方程式を解く際に、Brownian Configuration Field (BCF) 法 [22, 23] を用いる。一般的なマイクロシミュレーションでは、各粒子をラグランジュ的に追跡した計算を行うが、

BCF 法では、配向ベクトルを、計算領域で連続的に分布する場として表現することによって、統計処理の際のノイズを低減し、必要となる計算粒子数を減らすことができる。

そして、濃厚分散系の計算を行う際に、平均場ポテンシャルを用いて粒子間相互作用を表現した。このことにより、計算コストを大幅に抑えることができる。平均場ポテンシャルを用いる計算では、各粒子の相対的な位置関係は計算せずに、粒子の回転運動のみを計算する。したがって、本手法では、個々の粒子の相互作用を直接計算したブラウン動力学シミュレーションで得られるような各粒子の相対的な位置関係から計算される詳細な内部構造を捉えることはできない。しかし、各粒子の配向ベクトル、配向度、配向角分布といったマイクロ情報を得ることができ、また、各粒子の配向ベクトルの統計平均から、マクロ流動計算とのカップリングに必要な応力テンソルを評価することが可能であり、実用的な計算コストでのカップリングを可能にする。

この論文では、ディスク状粒子希薄分散系および濃厚分散系について、はじめに簡単な流れ場における粒子配向挙動の解析を行い、計算モデルの妥当性の検討を行う。その後、実際の成形加工においてみられる流れ問題について本計算モデルを用いた流動解析を行い、複雑な流れ場における分散系の内部構造の変化を調べるとともに、本手法の有用性について検討する。そして、本計算手法による解析によって得られた新規の知見について議論する。

本論文は、全 6 章から構成される。第 1 章では、研究の背景と、本研究の目的および論文構成について述べている。第 2 章と第 3 章では単純な流れ場を対象として、流れにおける粒子の配向やレオロジー特性、流動特性について議論する。第 2 章では、希薄分散系のディスク状粒子希薄分散系の単純せん断流れにおける基礎的なレオロジー特性と配向挙動について述べ、さらに、平行平板間流れにおける流動特性と配向挙動について述べる。第 3 章では、濃厚系粒子分散系において、単純せん断流れにおけるレオロジ

一特性と配向挙動，そして，平行平板間流れにおける流動特性と配向挙動を述べる．これらの結果は第4章以降で扱う複雑な流れ場に対する問題の解析の際に利用される．第4章と第5章では，複雑な流れを対象として，流れ中の流動誘起構造について議論する．第4章では，高分子融液およびディスク状粒子希薄分散系の押出成形機の流れにおける流動特性や配向挙動を述べている．第5章では，濃厚系粒子分散系におけるコーティング流れに注目して，スロットコーティングにおけるマクロ流動挙動（速度場，配向場，自由表面形状など）と粒子のミクロ挙動（配向分布，配向角）などとの関係について解析した結果を述べる．そして，第6章では，結論を述べる．

第 2 章 ディスク状粒子希薄分散系のせん断流れの 数値シミュレーション

2.1 緒言

ディスク状粒子分散系は、ナノコンポジットなどの複合材料のフィラーや、化粧品、塗料などへの機能性付加に利用されている [3-5]。分散系における流動中の粒子の挙動は成形効率や製品の機能性に影響を与えるため、ディスク状粒子分散系の挙動についてはこれまでに実験や数値計算も盛んに行われている [6-15]。

これまでの粒子分散系の流動の数値解析では、マクロな視点から系をモデル化し、数値解析を行う方法 [17-19] が一般的であったが、個々の粒子の運動のようなミクロ情報も重要になるために、ミクロな粒子の挙動に対するミクロシミュレーションによる解析 [14, 15, 20, 21] も行なわれている。本研究では、粒子間相互作用のない希薄系について粒子挙動を調べ、後の章で示す粒子間相互作用を考えた濃厚系の場合と比較して、相互作用の影響を考察する際の基本データをとることを目的として希薄系の解析を行う。

本研究では、単純せん断流れと平行平板間流れについての計算を行った。平行平板間流れの計算は、Brownian Configuration Field (BCF) 法 [22, 23] と呼ばれる個々の粒子に対する計算結果の統計処理の際のノイズを低減する手法を用いて、粒子の配向の式を計算して、流れ中の粒子分散系の挙動を調べた。BCF 法は比較的少ない計算コストで流体内部構造のシミュレーションが可能であるためマクロ流動計算とのカップリングが実現できる手法である。

2.2 基礎方程式と離散化

2.2.1 単純せん断流れ

ディスク状粒子分散系における粒子の運動を記述する確率微分方程式について説明する．本研究では，ディスク状粒子は偏平回転楕円体でモデル化され，粒子はニュートン流体の溶媒に分散される．さらに，分散系は希薄とし，粒子間相互作用は無視する．まず，粒子に関する回転運動の運動方程式を考えるが，本研究では粒子希薄分散系における粒子サイズは数百 nm を想定しているので，ブラウン運動を考慮した粒子の回転の方程式を採用する．回転運動に関するトルクは次のようになる [17, 24, 25].

$$\mathbf{T}^v = 8\pi\eta_s a^3 [X^C \mathbf{ee} + Y^C (\mathbf{I} - \mathbf{ee})] \cdot (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) - 8\pi\eta_s a^3 Y^H (\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{ee}) : \mathbf{D} \quad (2-1)$$

$$\mathbf{T}^b = -\mathbf{e} \times \frac{\partial(k_B T \log \psi)}{\partial \mathbf{e}} \quad (2-2)$$

$$X^C = \frac{2}{3} \cdot \frac{s^3}{Q - s(1-s^2)^{1/2}} \quad (2-3)$$

$$Y^C = \frac{2}{3} \cdot \frac{s^3(2-s^2)}{s(1-s^2)^{1/2} - (1-2s^2)Q} \quad (2-4)$$

$$Y^H = \frac{2}{3} \cdot \frac{s^5}{s(1-s^2)^{1/2} - (1-2s^2)Q} \quad (2-5)$$

$$s = \sqrt{a^2 - b^2} / a \quad (2-6)$$

$$Q = \cot^{-1} \left[\frac{\sqrt{1-s^2}}{s} \right] \quad (2-7)$$

$\mathbf{T}^v$ は粒子が流体から受けるトルク， $\mathbf{T}^b$ はブラウン運動に起因するトルクである．式(2-3)～(2-5)は抵抗関数と呼ばれ，粒子の幾何学的形状に依存する定数，式(2-6)において定義される s は離心率である．ここで， a, b はそれぞれ粒子の長径と短径の半分の長さ， η_s は溶媒の粘度， $\boldsymbol{\omega}$ は粒子の回転角速度ベクトル， $\boldsymbol{\Omega}$ は流体の回転角速度ベクトル， $\mathbf{D}$ は変形

速度テンソル, ϵ は Eddington のイプシロン, $\mathbf{e}$ は回転楕円体の回転軸の方向を示す単位ベクトル (配向ベクトル), $k_B T \log \psi$ はブラウン運動を表すポテンシャルである. ψ は配向分布関数であり, 粒子の方向に関する確率密度関数である.

粒子の大きさが十分小さいので, 運動方程式の慣性項を無視し, 式(2-8)のようにトルクのつり合いを考える.

$$\mathbf{T}^\nu + \mathbf{T}^b = 0 \quad (2-8)$$

式(2-1), (2-2), (2-8)より, 粒子の角速度は次のようになる.

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\Omega} + \frac{1}{8\pi\eta_s a^3} \left[\frac{1}{X^C} \mathbf{e}\mathbf{e} + \frac{1}{Y^C} (\mathbf{I} - \mathbf{e}\mathbf{e}) \right] \cdot \mathbf{T}^b - \frac{Y^H}{Y^C} (\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{e}\mathbf{e}) : \mathbf{D} \quad (2-9)$$

回転楕円体粒子の回転を数値シミュレーションで表現する際には, 角速度やトルクを粒子の軸に平行な方向と垂直な方向に関して分解して計算する [24]. ここでは, 角速度を粒子の軸に平行な方向と垂直な方向に分解することで, ブラウン運動が及ぼす粒子の角速度への影響の異方性を表現する.

式(2-9)を粒子の回転軸に平行な方向の成分と垂直な成分に分解すると

$$\boldsymbol{\omega}^\parallel = \boldsymbol{\Omega}^\parallel + \frac{1}{8\pi\eta_s a^3 X^C} \mathbf{T}^{b\parallel} \quad (2-10)$$

$$\boldsymbol{\omega}^\perp = \boldsymbol{\Omega}^\perp + \frac{1}{8\pi\eta_s a^3 Y^C} \mathbf{T}^{b\perp} - \frac{Y^H}{Y^C} (\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{e}\mathbf{e}) : \mathbf{D} \quad (2-11)$$

となる. 添字の $\parallel$ および $\perp$ は, それぞれ粒子軸に平行な成分, 垂直な成分を表している.

また, 式(2-10), (2-11)に関して次の関係式が成り立つ.

$$\mathbf{T}^{b\parallel} = (\mathbf{T}^b \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \quad (2-12)$$

$$\mathbf{T}^{b\perp} = \mathbf{T}^b - (\mathbf{T}^b \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \quad (2-13)$$

$$\boldsymbol{\Omega}^\parallel = (\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \quad (2-14)$$

$$\boldsymbol{\Omega}^\perp = \boldsymbol{\Omega} - (\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{e})\mathbf{e} \quad (2-15)$$

式(2-2)を式(2-10)と式(2-11)に代入すると,

$$\boldsymbol{\omega}^\parallel = \boldsymbol{\Omega}^\parallel \quad (2-16)$$

$$\boldsymbol{\omega}^\perp = \boldsymbol{\Omega}^\perp - \frac{1}{8\pi\eta_s a^3 Y^C} \left[\mathbf{e} \times \frac{\partial(k_B T \log \psi)}{\partial \mathbf{e}} \right] - \frac{Y^H}{Y^C} (\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{e}\mathbf{e}) : \mathbf{D} \quad (2-17)$$

となり, さらに $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}^\parallel + \boldsymbol{\omega}^\perp$ より, 粒子の角速度は次のようになる.

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\Omega} - \frac{Y^H}{Y^C} (\boldsymbol{\varepsilon} : \mathbf{e}\mathbf{e}) : \mathbf{D} + \frac{k_B T}{8\pi\eta_s a^3 Y^C} \left[\mathbf{e} \times \frac{\partial(\log \psi)}{\partial \mathbf{e}} \right] \quad (2-18)$$

次に $\mathbf{e}$ の回転運動について考える. 粒子の配向ベクトルの回転を表す式は,

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e} \quad (2-19)$$

となるので, 式(2-18), (2-19)から, 粒子の回転運動は次式で記述できる [24].

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{Y^H}{Y^C} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} - D_r \frac{\partial \log \psi}{\partial \mathbf{e}} \quad (2-20)$$

第1項は流れ場から受けるトルクに起因する項であり, 第2項はブラウン運動に関するトルクに起因する項である. D_r は回転拡散係数であり, $D_r = k_B T / 8\pi\eta_s a^3 Y^C$ と定義される.

また, ブラウン運動に関してはポリマーのダンベルモデルなどではブラウン運動による回転をウィーナープロセスで表現することが行われており [22], 回転楕円体粒子に関しても, 軸に平行な方向と垂直な方向に関して, 異なる分散を用いた乱数を使ってブラウン運動を表現することが行われている [20, 21]. そこで, 回転拡散係数を分散としてウィーナープロセスでブラウン運動による回転を表すと, $\mathbf{e}$ の微小時間 dt における変化量は次のようになる.

$$d\mathbf{e} = \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{Y^H}{Y^C} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt + \sqrt{D_r} d\mathbf{W}(t) \quad (2-21)$$

ここで、式(2-21)を $\mathbf{r}^*=\mathbf{r}/L$, $\mathbf{u}^*=\mathbf{u}/V$, $t^*=(V/L)t$ で無次元化する． $\mathbf{r}$ は位置ベクトル, $\mathbf{u}$ は流体の速度ベクトル, t は時間, V は代表速度で, L は代表長さである．*は無次元量を表す記号である．無次元化された式(2-21)は式(2-22)のようになる．

$$d\mathbf{e} = \left\{ \boldsymbol{\Omega}^* \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \left[\mathbf{D}^* \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D}^* : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e} \right] \right\} dt + \sqrt{\frac{1}{Pe}} d\mathbf{W}(t^*) \quad (2-22)$$

ここで、 Pe はペクレ数で、 $Pe = (V/L)/D_r$ で定義され、平均せん断速度と回転拡散係数の比を表している． $d\mathbf{W}(t^*) = \sqrt{dt^*} \mathbf{W}(t^*)$ は確率変数の項であり、 $\mathbf{W}$ は共分散が 1, 平均が 0 となるウィーナープロセスである．また、 $(\lambda^2 - 1)/(\lambda^2 + 1) = Y^H/Y^C$ であり、 λ は粒子のアスペクト比で、(単軸長さ／長軸長さ) で表される．以降、無次元量を表す*は省略する．

また、本研究では、時間に関しては前進差分を用いている．さらに、粒子が剛体と仮定しているので、次のような近似を導入する [26].

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e} \approx \frac{\mathbf{e}^n + \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}\Delta t}{|\mathbf{e}^n + \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}\Delta t|} - \mathbf{e}^n \quad (2-23)$$

式(2-17)は $\mathbf{e}$ の長さが変化しないということを表している．添字の n は時間ステップ数を表している．式(2-22), (2-23)より、次の時間ステップにおける $\mathbf{e}$ は次のように表される．

$$\mathbf{e}^{n+1} \approx \mathbf{e}^n + (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e}^n)\Delta t + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \left(\frac{\mathbf{e}^n + \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}\Delta t}{|\mathbf{e}^n + \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}\Delta t|} - \mathbf{e}^n \right) \Delta t + \sqrt{\frac{1}{Pe}} d\mathbf{W}(t) \quad (2-24)$$

ここでは、単純せん断流れを仮定しているので、式(2-24)を成分表示すると、

$$e_x^{n+1} = e_x^n + \frac{1}{2} e_y^n \Delta t + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \left(\frac{e_x^n + \frac{1}{2} e_y^n \Delta t}{\left| e_x^n + \frac{1}{2} e_y^n \Delta t \right|} - e_x^n \right) \Delta t + \sqrt{\frac{1}{Pe}} dW_x(t) \quad (2-25)$$

$$e_y^{n+1} = e_y^n - \frac{1}{2}e_x^n \Delta t + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \left(\frac{e_y^n + \frac{1}{2}e_x^n \Delta t}{\left| e_y^n + \frac{1}{2}e_x^n \Delta t \right|} - e_y^n \right) \Delta t + \sqrt{\frac{1}{Pe}} dW_y(t) \quad (2-26)$$

$$e_z^{n+1} = e_z^n + \sqrt{\frac{1}{Pe}} dW_z(t) \quad (2-27)$$

となり, Pe をパラメーターとして計算すれば, セン断速度を変えた場合の計算を行っていることに相当する. e_x, e_y, e_z はそれぞれ $\mathbf{e}$ の直交座標における x, y, z 成分を表している.

偏平回転楕円体に対して, 応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ は粘性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^v$ と弾性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^b$ を用いて, $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^v + \boldsymbol{\tau}^b$ で表され, $\eta_s(V/L)$ によって無次元化された応力は次のように計算される [17, 27, 28].

$$\boldsymbol{\tau}^{v*} = 2\phi \left\{ A \langle \mathbf{e} \mathbf{e} \mathbf{e} \mathbf{e} \rangle : \mathbf{D} + B [\langle \mathbf{e} \mathbf{e} \rangle \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \langle \mathbf{e} \mathbf{e} \rangle] + C \mathbf{D} \right\} \quad (2-28)$$

$$\boldsymbol{\tau}^{b*} = 3\alpha \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \langle \mathbf{e} \mathbf{e} \rangle \quad (2-29)$$

$$A = \frac{5}{3\pi\lambda} + \left(\frac{104}{9\pi^2} - 1 \right), \quad B = -\frac{4}{3\pi\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{64}{9\pi^2} \right), \quad C = \frac{8}{3\pi\lambda} \quad (2-30)$$

式(2-28)は溶媒が楕円体まわりを流れているときの粒子が溶媒から受ける抵抗を表し, 粒子の配向と形状を考慮している. 式(2-28)では, 粒子の長さが一定になる拘束条件を考慮している. 式(2-29)はブラウン運動に起因する弾性的な応力を表しており, 分子に働くトルクに起因している. 系が非平衡状態になれば, ブラウン運動によって平衡状態に戻そうと粒子にトルクが働く. 式(2-30)で定義される A, B, C は粒子に形状に依存する係数である [27, 28]. ここで, ϕ は粒子の体積分率, α は $\nu k_B T / (\eta_s V/L)$ で表される粘性力に対する弾性力の比を表している, η_s は溶媒の粘度, ν は粒子の数密度, k_B はボルツマン定数, T は絶対温度である.

本研究においては、粒子の秩序構造形成の程度を示す配向度の評価には、式(2-31)で定義される配向秩序パラメーター S を用いる。

$$S = \sqrt{\frac{3}{2}(\mathbf{S} : \mathbf{S})} \quad (2-31)$$

配向秩序パラメーターは、 $S = 0$ でランダム配向状態、 $S = 1$ で完全配向状態を表わす。本研究の計算手法では、ブラウン動力学シミュレーションで得られるような詳細な粒子配置を捉えることはできないが、各粒子の配向方向がそろい、配向度が高くなっている状態では、配向に関して秩序性が形成されていると考えられ、本研究ではこれを秩序構造と呼ぶ。単純せん断流れにおいては、 Pe をパラメーターとして与えて $\mathbf{e}$ の配向を計算する。初期条件として、 $\mathbf{e}$ の配向はランダム配向とし、また、レオロジー特性と配向度、平均配向角は粒子数のアンサンブル平均として計算しており、粒子数は 5000 と設定している。

2.2.2 平行平板間流れ

本研究では、非定常非圧縮等温流れを考える。 $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}/L$, $\mathbf{u}^* = \mathbf{u}/V$, $t^* = (V/L)t$, $p^* = p/(\eta_s V/L)$, $\boldsymbol{\tau}^* = \boldsymbol{\tau}/(\eta_s V/L)$ を用いて運動方程式と連続の式に無次元化を施すと、次のようになる。

$$\frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla \mathbf{u}^* = -\frac{1}{Re} \nabla p^* + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u}^* + \frac{1}{Re} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^* \quad (2-32)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (2-33)$$

ここで $\mathbf{u}^*$ は無次元速度ベクトル、 t^* は無次元時間、 p^* は無次元等方圧力、 $\boldsymbol{\tau}^*$ は粒子に起因する無次元偏差応力テンソルであり、 $\boldsymbol{\tau}^* = \boldsymbol{\tau}^{v*} + \boldsymbol{\tau}^{b*}$ で表される。 V には平均流速を、 L には流路幅をとった。また、 $Re = \eta_s VL/\rho$ はレイノルズ数である。粒子の回転の式に関しては、式(2-22)を用いる。無次元量を表す $*$ は以降省略する。

平行平板間流れの計算に用いた座標系および流路形状を図 2-1 に示す。境界条件とし

て、流路壁面で粘着条件を与え、流路入口に一樣流 ($u = \text{const}, v = 0$) を与え、流路出口では流れは十分に発達しているとした。粒子に関しては、平板間の中心の配向をランダム、壁面で完全配向の境界条件を設定している。Re は 0.5 と設定している。流れの対称性を考慮し、計算は 1/2 領域で行う。平行平板間流れの計算には有限要素法を用いた。

次に、マクロ流動の基礎方程式と粒子の運動方程式を有限要素法に基づいて離散化する。本計算では、流速および圧力に対して三角形一次要素を適用した。流動の計算には安定化有限要素法のひとつである SUPG/PSPG 法 [29, 30] を用いた。SUPG/PSPG 法を運動方程式と連続の式に適用すると、それぞれ以下の弱形式が導かれる。

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \omega_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) d\Omega - \int_{\Omega} \frac{1}{Re} \frac{\partial \omega_i}{\partial x_i} p d\Omega + \int_{\Omega} \frac{1}{Re} \frac{\partial \omega_i}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} d\Omega + \int_{\Omega} \frac{1}{Re} \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} \tau_{ij}^p d\Omega \\ & + \sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} \left(\tau_s \bar{u}_k \frac{\partial \omega_i}{\partial x_k} \right) \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{1}{Re} \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{1}{Re} \frac{\partial \tau_{ij}^p}{\partial x_j} \right) d\Omega \\ & = \int_{\Gamma} \frac{1}{Re} \omega_i \tau_{ij}^p n_j d\Gamma \end{aligned} \quad (2-34)$$

$$\int_{\Omega} q \frac{\partial u_i}{\partial x_i} d\Omega + \sum_{ele=1}^{n_{el}} \int_{\Omega_e} \left(\tau_p \frac{\partial q}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{1}{Re} \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{1}{Re} \frac{\partial \tau_{ij}^p}{\partial x_j} \right) d\Omega = 0 \quad (2-35)$$

ここで、 ω_i 、 q は Galerkin 項の重み関数、 $\bar{u}_i$ は移流速度である。添字 i, j は $x_i (x_1=x, x_2=y)$

方向を表す。 $\int_{\Omega} d\Omega$ は要素での積分、 $\int_{\Gamma} d\Gamma$ は境界上での積分、 $\sum_{e=1}^{n_e} \int_{\Omega_e} d\Omega$ は各要素での積分を全計算領域で足し合わせたものである。

τ_s 、 τ_p は安定化パラメーターで、以下のよう

に定義される。

$$\tau_s = \left\{ \left(\frac{2}{\Delta t} \right)^2 + \left(\frac{2 \|\bar{u}_i^e\|}{h_e} \right)^2 + \left(\frac{4}{Re h_e^2} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-36)$$

$$\tau_p = \tau_s \quad (2-37)$$

ここで、 Δt は微小時間増分量であり、 $\bar{u}_i^e$ は要素移流速度、 h_e は代表要素長である。なお、 $\|\bar{u}_i^e\|$ は要素移流速度のノルムを表し、以下のように定義される。

$$\|\bar{u}_i^e\| = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_d} (\bar{u}_i^{e^2})} \quad (2-38)$$

ここで、 n_d は次元数を表す。

次に、粒子の運動方程式 (2-22) の離散化について述べる。粒子の運動方程式は、通常、各粒子に対してラグランジュ的に解くが、本計算では、BCF 法 [22, 23] を用いてオイラー的に解く。BCF 法では、粒子の配向 $\mathbf{e}$ を連続な場として考え、運動方程式をオイラー的に扱う。したがって、式(2-22)の代わりに、次式を解く。

$$d\mathbf{e} = -\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{e} + \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt + \sqrt{\frac{1}{Pe}} d\mathbf{W}(t) \quad (2-39)$$

BCF 法では、各粒子に対するアンサンブル平均は、多数の配向場のアンサンブル平均により計算される。粒子の配向を連続的な場として考えることにより、粒子数を増やすことなく、ブラウン運動を表す乱数によるノイズの影響を低減できる。また、ひとつの場の計算に対して、すべての節点上で同じ乱数の値を使用することができるため、計算量を低減することができる。本計算では、配向場に対して三角形一次要素を適用し、安定化有限要素法の SUPG 法 [29, 30] を用いて計算している。平行平板間流れの計算に使用した要素数は 946、節点数は 1700、配向場の数は 500 である。

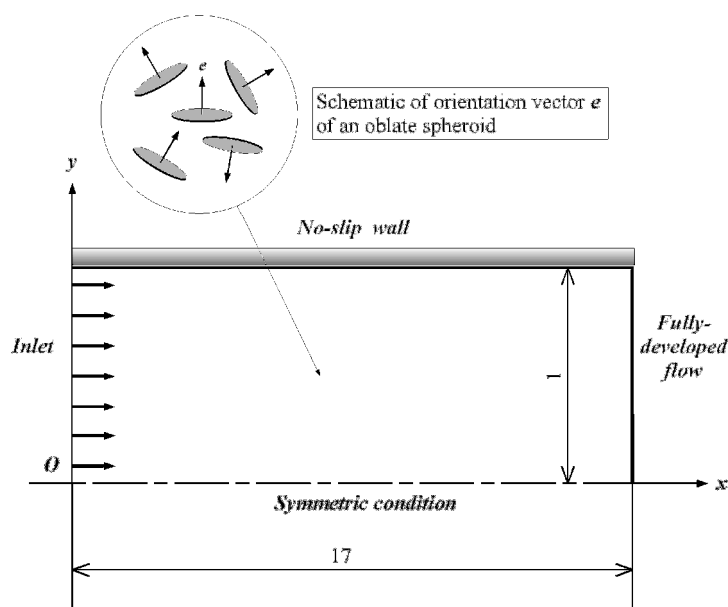


Fig. 2-1 Channel geometry, coordinate system, and boundary conditions for flows between parallel plates.

A schematic of orientation vector $\mathbf{e}$ of an oblate spheroid is indicated in an inset.

2.3 結果と考察

2.3.1 単純せん断流れ

ディスク状粒子分散系の単純せん断流れの計算結果を示す. 図 2-2～2-5 に $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$ のときの分散系の配向度 S , 配向角 ϕ , せん断粘度 η , および第 1 法線応力差 N_1 を λ をパラメーターとしたものを示した. 一般に, ϕ が 0.01 より小さい粒子分散系は, 希薄分散系と考えられる [27].

図 2-2 に配向度 S の計算結果を示す. S は Pe が大きくなるにつれて大きくなっていく. Pe が大きいほど, せん断の影響が相対的に大きくなり, 粒子が流動配向しやすくなって, 結果的に粒子の秩序が生じることになる. アスペクト比が小さいと $Pe=10000$ において配向度が若干低くなっているが, これはアスペクト比が小さい粒子の方が流体から

受けるトルクが大きくなり、より流動配向しやすいことを示している。図 2-3 示す配向角 φ は渦度面内の $\mathbf{e}$ の配向角であり、流れ方向に対して反時計回りが正である。配向角 φ は、 Pe が大きくなるにつれ、小さくなる。これは、粒子の配向ベクトルが平均的にみると、流れの方向に対して垂直になりやすくなることを示している。配向ベクトルが流れに垂直な方向に完全に配向した場合、配向角は、 -90° になるが、 Pe によって流動配向角が変化するために -90° からずれることになる。図 2-4 にせん断粘度 η を示す。系の粘度は shear-thinning 性を示し、ディスク状粒子分散系で見られる現象が再現できている [8]。Shear-thinning 現象は粒子が配向を変化させることによって起こる現象である。 λ が小さくなると流体から受ける流体抵抗が大きくなるために粘度が上昇する。図 2-5 に第 1 法線応力差 N_1 を示す。 Pe が増加するとともに N_1 は増加する。粒子が流動配向することによって流れに平行な方向と垂直な方向の異方性が生じ、法線応力差が生じる。

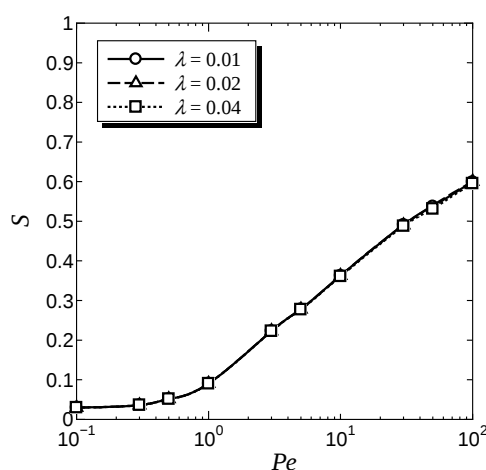


Fig. 2-2 Orientational order parameter S of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$

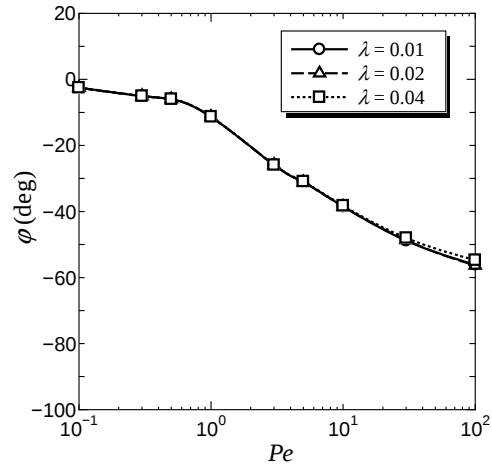


Fig. 2-3 Orientation angle ϕ of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$.

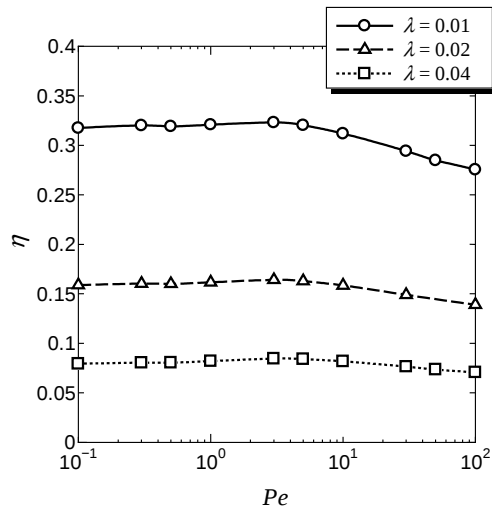


Fig. 2-4 Shear viscosity η of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$.

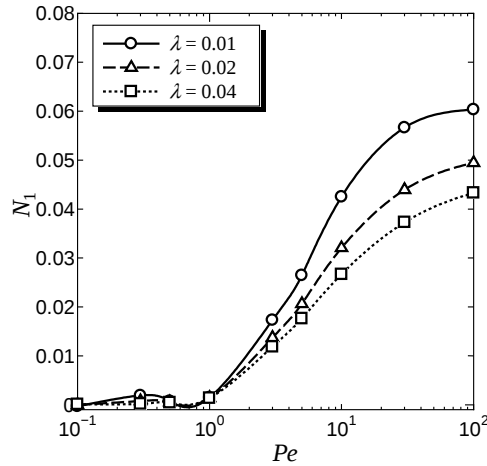


Fig. 2-5 The first normal stress difference N_1 of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$.

図 2-6～2-7 に $\lambda = 0.02$ のときの分散系のせん断粘度 η および第 1 法線応力差 N_1 を粒子体積分率 ϕ をパラメーターとして示した。なお、 ϕ を変化させることによって、粒子の数密度も変化し、 α は数密度に依存するので、 ϕ と α を変化させる。配向度、配向角については、 ϕ を変化させても変化はほとんどなく、図 2-2, 2-3 における $\lambda = 0.02$ のときと同様の結果なのでここでは示していない。 $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$ において、せん断粘度が shear-thinning 性を示したので、それを基準にして ϕ と α の値を変化させた。せん断粘度および第 1 法線応力差は、 ϕ が大きくなると全体的に値が大きくなる。Shear-thinning の始まりと第 1 法線応力差の値の立ち上がりは、 Pe が 1 を超えたあたりから起こっている。配向度や配向角においても $Pe=1$ 付近から値が大きく変化する始めるので、 Pe が 1 を超えたあたりから配向による異方性が現れると考えられる。

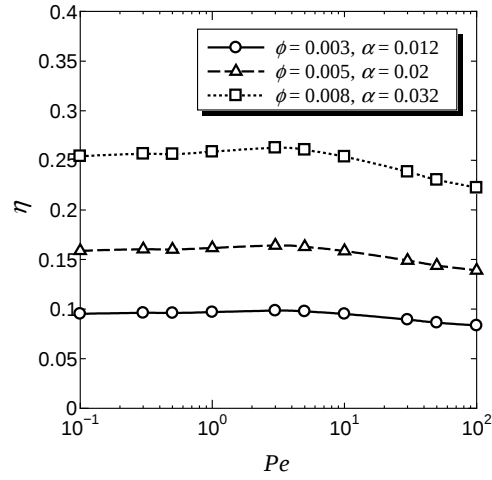


Fig. 2-6 Shear viscosity η of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

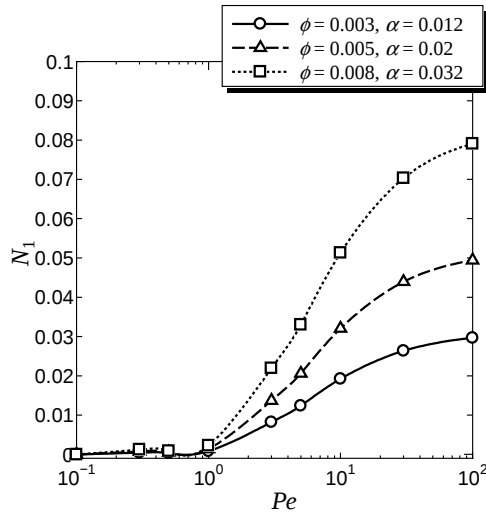


Fig. 2-7 The first normal stress difference N_1 of dilute dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

2.3.2 平行平板間流れ

ディスク状粒子分散系の平行平板間流れの計算結果を示す．ここからの計算結果は，無次元時間 3 の間の平均値として速度分布，配向度，配向角を評価している．図 2-8～

2-10 に粒子のアスペクト比 λ をパラメーターとした, $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$ のときの $x=13$ における, 流速分布, 分散系の配向度 S , 配向角 φ を示した. 図 2-8 において, λ が小さくなると粘度の shear-thinning 性が強くなり, 流路中央付近でみかけのせん断粘度が大きくなり, 壁面付近ではみかけのせん断粘度小さくなるために, ニュートン流体と異なる平板間の中央付近で平らな形状に近い分布になる.

図 2-9 の配向度, 図 2-10 の配向角に関しては, 中心付近では配向度が小さく, 配向角は 0° に近いのでランダム配向になっており, 壁面付近では, 流れ場の速度勾配が大きくなるので, 配向度が大きくなり, 配向も流れに垂直な方向に近付いていく. 配向度は $x=0.15$ あたりから違いがみられるが, アスペクト比が小さいほど, 中心付近で平らな速度分布になるために, 局所的なせん断速度が小さくなることで $\lambda = 0.02$ の配向度よりも $\lambda = 0.001$ の配向度の方が小さくなり, 秩序構造が弱くなる.

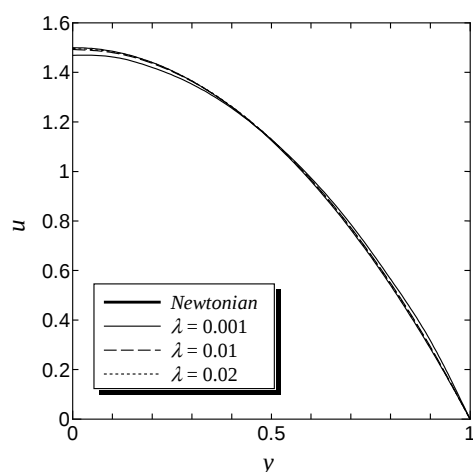


Fig. 2-8 Distributions of velocity u in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\phi = 0.005$ and $\alpha = 0.02$.

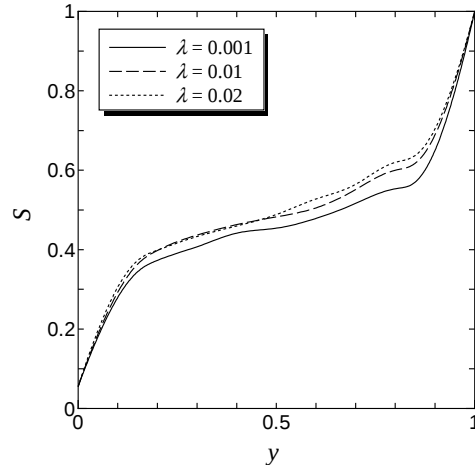


Fig. 2-9 Distributions of orientational order parameter S in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\phi = 0.005$ and $\alpha = 0.02$.

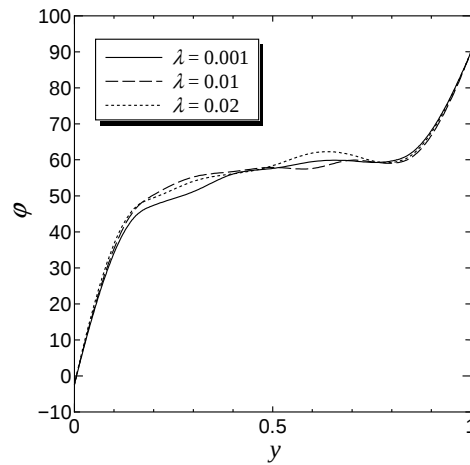


Fig. 2-10 orientation angle ϕ in flows in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\phi = 0.005$ and $\alpha = 0.02$.

次に Pe をパラメーターとしたときの結果について述べる．図 2-11, 2-12 は $\lambda = 0.02$, $\phi = 0.005$, $\alpha = 0.02$ のときの $x=13$ における配向度と配向角の分布のグラフである．壁面に近づくにつれて速度勾配が上昇するために配向度は増大していき，配向ベクトルは流れに垂直な方向に近付いていく． $Pe=100$ の場合は $Pe=10$ の場合に比べてブラウン運動の

影響が小さくなるために配向度が高くなり、ディスク面が流れ方向に垂直になるようにより強く配向する。

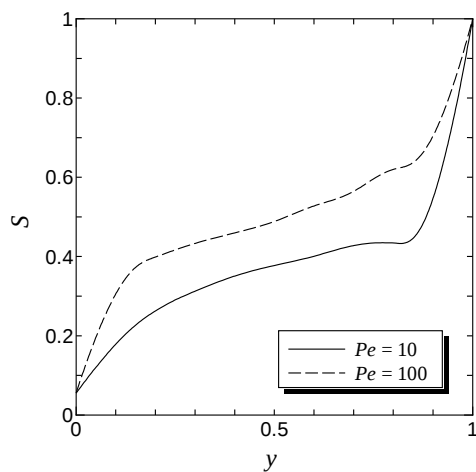


Fig. 2-11 Orientational order parameter S in flows in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\lambda=0.02$, $\phi=0.005$ and $\alpha=0.02$.

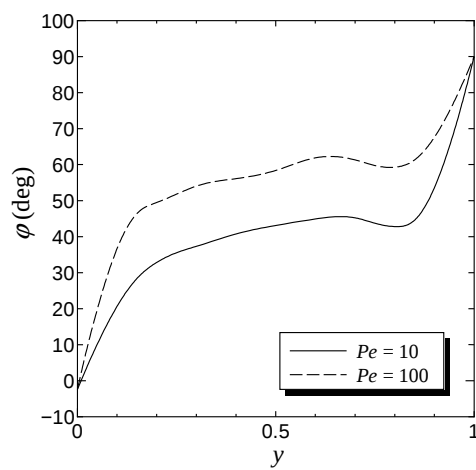
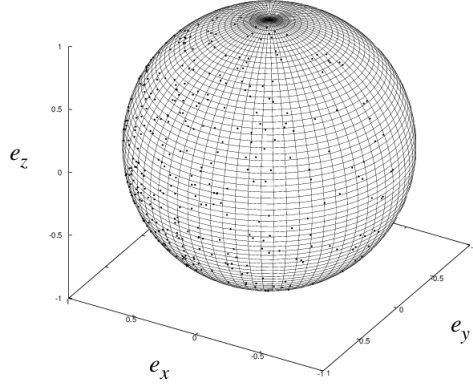
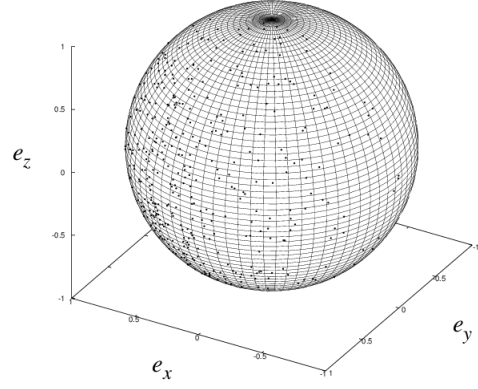


Fig. 2-12 orientation angle ϕ in flows in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\lambda=0.02$, $\phi=0.005$ and $\alpha=0.02$.

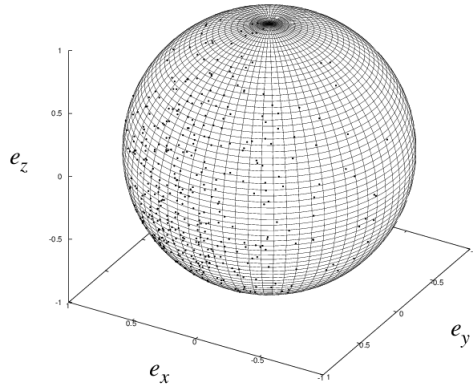
次に各粒子の配向について考える．本計算手法では，個々の粒子の運動を計算しているので，各粒子の配向に関する情報を得ることができる．図 2-13 に $Pe = 10$ のときの， $x=13$ における $y=0.1, 0.2, 0.5, 0.9$ における粒子の配向ベクトル $\mathbf{e}$ の分布を示す．これらの図は， $\mathbf{e}$ の始点を球の中心に置いて， $\mathbf{e}$ の向きを単位球面上にプロットしたものである． $\mathbf{e}$ と $-\mathbf{e}$ には物理的な違いがないため，紙面手前側の半球面上の交点のみを示している． $y = 0.1$ では速度勾配が小さいので，特定の方向に配向が集中せずに，交点が広く分布している様子がみられ，粒子の配向はランダム状態に近い状態になっている．一方， $y = 0.2, 0.5, 0.9$ のように壁面に近づくにつれて速度勾配が大きくなり，配向は配向角付近に集まっていくことになる． z 軸方向には速度勾配がないので，ブラウン運動によって z 軸方向の配向のばらつきが大きくなる．図 2-14 は $Pe=100$ における粒子の配向分布である． $Pe=10$ の場合に比べると， Pe が大きくなったためにせん断の影響が強くなり，ブラウン運動の影響が相対的に小さくなることで配向のばらつきは小さく，また配向は配向角付近により集まることになる．



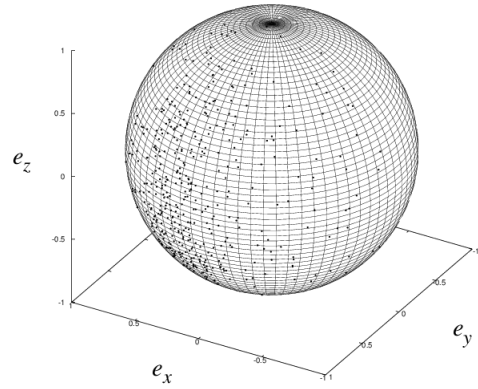
(a)



(b)

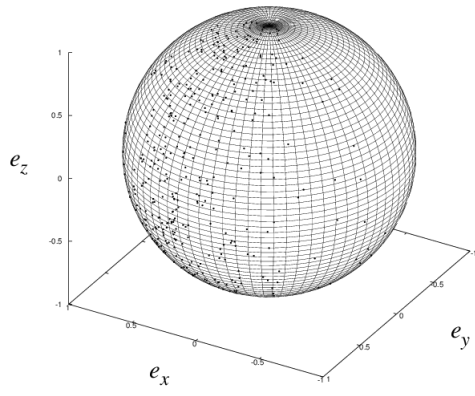


(c)

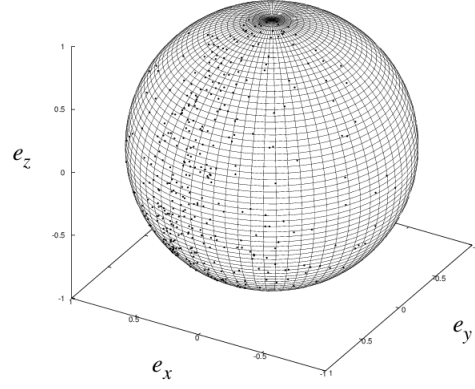


(d)

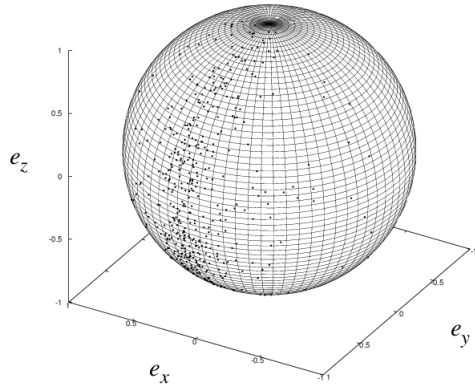
Fig. 2-13 Orientation distribution of particles at $x=13$ and (a) $y = 0.1$, (b) $y = 0.2$, (c) $y = 0.5$, and (d) $y = 0.9$ in flows between parallel plates for $Pe=10$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.005$ and $\alpha=0.02$.



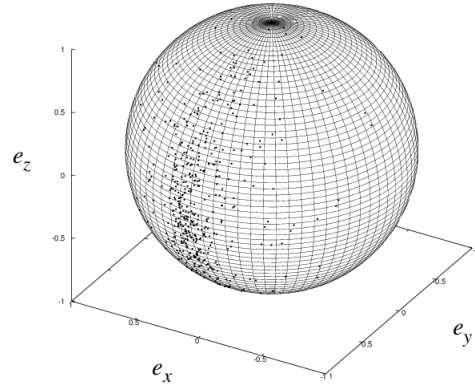
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2-14 Orientation distribution of particles at $x=13$ and (a) $y = 0.1$, (b) $y = 0.2$, (c) $y = 0.5$, and (c) $y = 0.9$ in flows between parallel plates for $Pe=100$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.005$ and $\alpha=0.02$.

2.4 結言

本研究では、ディスク状粒子を偏平回転楕円体でモデル化し、希薄分散系の単純な流れと平行平板間流れを対象に解析を行った。単純せん断流れにおいては、 Pe が大きくなると配向度が大きく、粒子の回転軸が流れと垂直な方向に向きやすくなるということを確認することができた。また、それによって、粘度の *shear-thinning* 性や第 1 法線応力差の発生を再現することができた。したがって、偏平回転楕円体によってディスク状粒子をモデル化することにより、ディスク状粒子の基本的なレオロジー特性を表現することが可能であると言える。

平行平板間流れについては、BCF 法を用いることによって、分散系の流速分布と粒子の配向分布を計算した。粒子のアスペクト比を小さくすることで、粘度の *shear-thinning* 性が強く現れるために、中央付近で平らな形状の流速分布をとる。ペクレ数を大きくすると速度勾配の影響が大きくなるために秩序構造ができやすくなり、粒子は流動配向しやすくなる。壁面付近では、せん断速度が大きくなるため、さらにその傾向が強くなる。ディスク状粒子分散系の実験 [7] では、粒子の体積分率が低い場合においてニュートン流体的な振る舞いをすることが示されており、本研究でも同様の結果が得られた。濃厚分散系に関しては非ニュートン性が現れる [6-9]。第 3 章において本手法をベースに濃厚分散系を扱う手法を提案する。また、第 4 章では、本手法を希薄分散系の複雑な流れ問題に対して適用している。

第3章 ディスク状粒子濃厚分散系のせん断流れの 数値シミュレーション

3.1 緒言

種々の粒子の添加による機能性材料の開発が行われており、その中でもディスク状粒子は複合材料のフィラーや化粧品、塗料への添加剤として使われている [3-5]。それらの材料の成形過程においては粒子分散系の流動が現れる。そして、粒子分散系の流動挙動や流れ中の粒子の挙動は、成形プロセスの効率や製品の機能性に影響を及ぼす。したがって、成形条件の最適化や機能性の向上のために、粒子分散系のマクロ流動挙動と粒子の挙動の解析が重要となり、これまでにさまざまな研究が行われている [6-15]。例えば、Brown と Rennie [10] は単分散のディスク状コロイド粒子分散系のせん断流れ下の構造について、中性子回折測定と中性子小角散乱測定を行い、比較的高せん断速度では、ディスク面が速度勾配方向に垂直な面内にあるように配向している層状構造をとることを見出した。また、Yasuda ら [11] はスリット流路におけるディスク状粒子の配向について実験と数値解析を行い、スリット流の側面からの観察において見られた透明・不透明領域の境界の筋状パターンが、粒子の回転運動と関連することを示した。Meng と Higdon [14, 15] はディスク状粒子を球の集合体としてモデル化し、濃厚分散系におけるせん断流れ下の粘度と配向相関関数、過渡的な凝集構造について数値解析を行い、体積分率が高くなると、粒子は層状の配向構造をとり、粒子の積み重なりが生じることを見出した。また、ブラウン動力学法を用いたミクロシミュレーションでは、Yamamoto ら

[20, 21] はディスク状粒子を偏平回転楕円体で近似し、粒子間相互作用をポテンシャル関数で表現して、せん断流れの数値シミュレーションを行った。そして、せん断流れ中の粒子挙動や流動誘起構造の解析を行っている。しかし、実験に関しては可視化の問題から測定が難しく濃厚系の実験は困難であり、マイクロシミュレーションに基づく数値解析に関しては、計算コストの問題から単純せん断流れのような簡単な流れ場を扱ったものが多い。

従来の粒子分散系の流動の数値解析では、速度場や応力場のようなマクロ情報に基づいて解析を行う方法が一般的であったが、近年、マイクロ情報として粒子の運動情報も重要になり、流動中の粒子の挙動に対するマイクロシミュレーションによる解析 [14, 15, 20, 21] も行なわれている。しかし、計算負荷が高く、現在のところ複雑な流れ場への適用は困難である。本研究では、マイクロシミュレーションとマクロ流動計算とのカップリングを行うために、Brownian Configuration Field (BCF) 法 [22, 23] と呼ばれる個々の粒子に対する計算結果の統計処理の際のノイズを低減する手法を用いて、粒子の配向ベクトルの回転運動に関する確率微分方程式を解くことにより、安定して計算を行うために必要な粒子数を低減することで、計算負荷を抑えることを試みた。流れ中の粒子分散系の挙動を調べた。本手法は比較的少ない計算コストで流体内部構造のシミュレーションが可能であるためマクロ流動計算とのカップリングの実現が可能な手法である。

また、工業的に用いられる系の多くが濃厚系であるため、本章ではディスク状粒子の濃厚分散系を研究対象とする。ここでは、ディスク状粒子を偏平回転楕円体で表現し、粒子をニュートン流体の溶媒に濃厚に分散させた系の単純せん断流れおよび平行平板間流れについて数値計算を行なった。単純せん断流れの計算から、系のレオロジー特性と配向挙動を解析した。希薄分散系では、粒子間の相互作用を考慮する必要はないが、濃厚分散系ではその必要がある。個々の粒子間相互作用を考慮し、粒子の運動を計算す

ることが可能であるが計算コストが非常に高くなる．そこで，本研究では，希薄系分散系に対する粒子の回転運動の式に粒子間相互作用に対して平均場ポテンシャルを取り入れて，低計算コストでディスク状粒子濃厚分散系の流れを計算する手法を提案する．流れとしては単純せん断流れと平行平板間流れについて，粒子の挙動を調べた．

3.2 基礎方程式と離散化

3.2.1 単純せん断流れ

ディスク状粒子濃厚分散系における粒子の運動を記述する確率微分方程式について説明する．ディスク状粒子は扁平回転楕円体でモデル化され，粒子はニュートン流体の溶媒に分散される．さらに，分散系は濃厚系であるが，平衡状態では等方相となる濃度を想定している．粒子に関する回転運動の運動方程式を，希薄系と同様にトルクのつり合いから導く．濃厚系であるので，粒子の挙動には粒子間相互作用を考慮する必要がある．各粒子間に働く力を計算すると，計算コストが非常に大きくなるため，平均場ポテンシャルによって，低計算コストの計算を行う．本研究では液晶モデルでよく使われる平均場ポテンシャルを用いる．このポテンシャルは，系の自由エネルギーを配向分布関数に関して最小にするように働き，排除体積効果から，各粒子の配向ベクトルを平均配向方向にそろえようとする効果がある．ディスコチック液晶の研究では，このポテンシャルが使われており [18, 19]，せん断流れにおける粒子の配向挙動やレオロジー特性を表現できているため，濃厚系における粒子の配向変化を計算することができると考えられる．

平均場ポテンシャルに起因するトルク $\mathbf{T}^p$ は次のようになる [17]．

$$\mathbf{T}^p = -\mathbf{e} \times \frac{\partial U_{scf}}{\partial \mathbf{e}} \quad (3-1)$$

$$U_{scf} = \text{Const} - \frac{3}{2} U k_B T (\mathbf{ee} : \mathbf{S}) \quad (3-2)$$

$$\mathbf{S} = \left\langle \mathbf{ee} - \frac{1}{3} \boldsymbol{\delta} \right\rangle \quad (3-3)$$

U_{scf} はマイヤー・ザウペの平均場ポテンシャル [17], U はポテンシャル強度を示すパラメーターである. $\mathbf{S}$ は配向テンソル, $\boldsymbol{\delta}$ は単位テンソル, $\langle \cdot \rangle$ は配向分布関数についての平均を示す.

トルクのつり合いは次式のようになる.

$$\mathbf{T}^v + \mathbf{T}^b + \mathbf{T}^p = \mathbf{0} \quad (3-4)$$

$\mathbf{T}^v$ は粒子が流体から受けるトルク, $\mathbf{T}^b$ はブラウン運動に起因するトルクで, それぞれ式(2-1), (2-2)で示したものである.

また, 粒子の配向ベクトル $\mathbf{e}$ の回転運動については,

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{e} \quad (3-5)$$

となるので, 式(3-4)から粒子の角速度 $\boldsymbol{\omega}$ を求め, 式(3-5)に代入すると,

$$\begin{aligned} d\mathbf{e} = & -\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{e} + \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{ee}) \mathbf{e}] \right\} dt \\ & + \sqrt{D_r} d\mathbf{W}(t) + \frac{3}{2} D_r U (\mathbf{ee} : \mathbf{S}) dt \end{aligned} \quad (3-6)$$

となる [24]. ここで, $\mathbf{u}$ は流体の速度ベクトル, $\boldsymbol{\Omega}$ は流体の回転角速度ベクトル, $\mathbf{D}$ は変形速度テンソル, λ は粒子のアスペクト比 (単軸長さ/長軸長さ), $d\mathbf{W}(t) = \sqrt{dt} \mathbf{W}(t)$, $\mathbf{W}(t)$ は確率変数の項のウィーナープロセスである.

ここで, 拡散係数について考える. 希薄系とは異なり, 濃厚系の場合は他の粒子の存在によって, 粒子は拡散しにくくなる. Doi [17] は拡散係数 D_r を粒子の配向の関数としての拡散係数を $\bar{D}_r$ とし, $\bar{D}_r$ を次のように定義した.

$$\bar{D}_r = D_r \left[1 - \frac{3}{2} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \right]^{-2} \quad (3-7)$$

濃厚系における，配向の秩序が高くなっていくほど，拡散係数が大きくなることを示している．この拡散係数を用いて，ディスク状粒子を回転楕円体モデルで近似した，ディスコチック液晶において，単純せん断流れにおける配向特性やレオロジー特性が解析されている [18, 19]．式(3-5)，(3-6)より粒子の回転の方程式は次のようになる．

$$\begin{aligned} d\mathbf{e} = & \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt \\ & + \sqrt{\bar{D}_r} d\mathbf{W}(t) + \frac{3}{2} \bar{D}_r U (\mathbf{e}\mathbf{e} : \mathbf{S}) dt \end{aligned} \quad (3-8)$$

式(3-8)に対して，式(2-16)と同様の無次元化を用いると，式(3-9)になる．

$$\begin{aligned} d\mathbf{e} = & \left\{ \boldsymbol{\Omega}^* \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D}^* \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D}^* : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt \\ & + \sqrt{\frac{1}{Pe}} d\mathbf{W}(t) + \frac{3}{2} \frac{U}{Pe} (\mathbf{e}\mathbf{e} : \mathbf{S}) dt \end{aligned} \quad (3-9)$$

$\boldsymbol{\Omega}^*$ は流体の無次元回転角速度ベクトル， $\mathbf{D}^*$ は無次元変形速度テンソル， Pe はペクレ数で， $Pe = (VL)/D_r$ で定義される．

濃厚系の場合でも希薄系と同じように，時間に関しては前進差分を用いている．さらに，粒子を剛体と仮定した式(2-17)の近似も同様に用いる．

応力に関しては，希薄系の場合に考慮した粘性的寄与と弾性的寄与に加えて，ポテンシャルの寄与も考える必要がある．偏平回転楕円体に対して，応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ は粘性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^v$ と弾性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^b$ ，さらにポテンシャルの寄与分 $\boldsymbol{\tau}^p$ を加えて， $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^v + \boldsymbol{\tau}^b + \boldsymbol{\tau}^p$ で表される． $\boldsymbol{\tau}^v$ と $\boldsymbol{\tau}^b$ については希薄系と同様に式(2-22)～(2-24)により求められ， $\boldsymbol{\tau}^v$ ， $\boldsymbol{\tau}^b$ は粒子の体積分率 ϕ の関数となる． $\boldsymbol{\tau}^p$ に関して， $\eta_s(VL)$ によって無次元化された応力は次のように計算される [17, 27]．

$$\boldsymbol{\tau}^{p*} = -3\alpha \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \left\{ U \left[\frac{1}{3} \mathbf{S} + \left[\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{3} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \boldsymbol{\delta} - \mathbf{S} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \right] \right] \right\} \quad (3-10)$$

式(3-10)はポテンシャルから受けるトルクに起因する応力である． α は $\nu k_B T / (\eta_s V/L)$ で表される粘性力に対する弾性力の比である． λ は粒子のアスペクト比である．また，配向パラメーター $\mathbf{S}$ は式(2-31)を用いる．

希薄系と同様に，単純せん断流れについて，全粒子のアンサンブル平均からレオロジー特性と配向度，配向角を計算した．初期条件として $\mathbf{e}$ の配向はランダム配向とし，系が定常状態になるまで計算を行った．また，粒子数は 5000 と設定している．

3.2.2 平行平板間流れ

非定常非圧縮等温流れを考え，運動方程式 (3-11)と連続の式 (3-12)を用いる．

$$\frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla \mathbf{u}^* = -\frac{1}{Re} \nabla p^* + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u}^* + \frac{1}{Re} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^* \quad (3-11)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (3-12)$$

ここで $\mathbf{u}^*$ は無次元速度ベクトル， t^* は無次元時間， p^* は無次元等方圧力， $\boldsymbol{\tau}^*$ は粒子に起因する無次元偏差応力テンソルであり， $\boldsymbol{\tau}^* = \boldsymbol{\tau}^{v*} + \boldsymbol{\tau}^{l*} + \boldsymbol{\tau}^{r*}$ で表される． V には平均流速を， L には流路幅をとった．また， $Re = \eta_s V L / \rho$ はレイノルズ数である．粒子の回転の式に関しては，式(3-9)を用いる．以降，無次元量を表す*は以降省略する．

離散化については，第2章の希薄系の場合と同様に流れの基礎方程式を有限要素法に基づいて離散化する．流れの計算については安定化有限要素法のひとつである SUPG/PSPG 法 [29, 30] を運動方程式と連続の式に適用した．本計算では，直接法で流れの基礎方程式を解き，流速および圧力に対しては三角形一次要素を適用している．平行平板間流れの計算に用いた座標系および流路形状は図 2-1 と同じであり，境界条件も同じである．また， Re の値は 0.5 と設定している．

粒子の運動方程式 (3-8) の離散化については希薄系とほぼ同じであるが、濃厚系を対象としているので濃厚系における粒子間相互作用を表すポテンシャル項が現れる。そして、BCF 法を用いて、式(3-9)の代わりに次式を解く。

$$d\mathbf{e} = -\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{e} + \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt + \sqrt{\frac{A_d}{Pe}} d\mathbf{W}(t) + \frac{3}{2} A_d \frac{U}{Pe} (\mathbf{e}\mathbf{e} : \mathbf{S}) dt \quad (3-13)$$

$$A_d = \left[1 - \frac{3}{2} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \right]^{-2} \quad (3-14)$$

配向場に対して三角形一次要素を適用し、安定化有限要素法の SUPG 法 [29, 30] を用いて計算している。平行平板間流れの計算に使用した要素数は 946, 節点数は 1700, 配向場の数は 500 である。

3.3 結果と考察

3.3.1 単純せん断流れ

ディスク状粒子分散系の単純せん断流れの計算結果を示す。図 3-1～3-4 に $U=1$, $\phi=0.1$, $\alpha=0.4$ のときの分散系の配向度 S , 配向角 ϕ , せん断粘度 η , および第 1 法線応力差 N_1 の Pe 依存性を, λ をパラメーターとして示した。 $U=1$ では, 系は平衡状態で等方相の状態を表すことになる [17]。 ϕ , α の値は希薄系で粘度の shear-thinning 性が見られた $\phi=0.005$, $\alpha=0.02$ を基準に定めている。

図 3-1 に配向度 S を, 図 3-2 には配向角 ϕ を示す。希薄系と比べて定性的に同じであるが, 希薄系 (図 2-2) と比較すると, 高い配向度になっている。これは, 各粒子が平均配向方向に配向しようとする効果を平均場ポテンシャルにより取り入れた結果であり, ディスク状粒子濃厚分散系の特徴 [27] に対応している。

図 3-3 はせん断粘度と Pe の関係を示している．粘度は希薄系に比べて大きくなり，希薄系と同じような shear-thinning 性をみせている．図 3-4 に示した第 1 法線応力差 N_1 については， Pe が大きくなるにつれて値が上昇する． Pe が 1 を超えたあたりから，急激に値が増大しているが，これは $Pe=1$ 付近から配向度が急激に上昇し，異方性出現のために第 1 法線応力差も大きくなっているものと考えられる． N_1 の値は，希薄系に比べて大きな値になっており，粒子配向による異方性の効果が強く現れていることが分かる．これらの結果は，ディスク状粒子分散系に関する実験結果 [6, 7, 9] と定性的に一致している．希薄系の計算結果と比較すると，粒子間相互作用の影響が現れた結果となっており，平均場ポテンシャルによって粒子間相互作用を表現することにより，ディスク状粒子の濃厚分散系のせん断特性を表せることが確認できた．

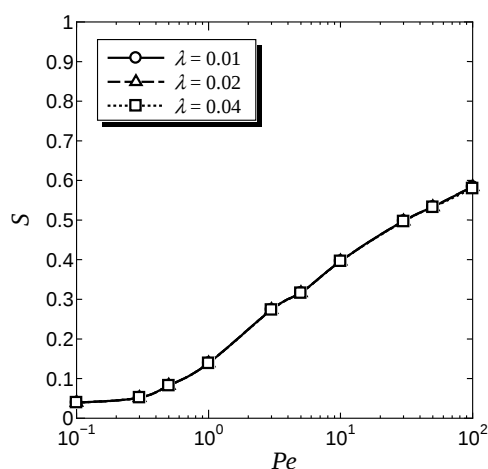


Fig. 3-1 Orientational order parameter S of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $U = 1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$.

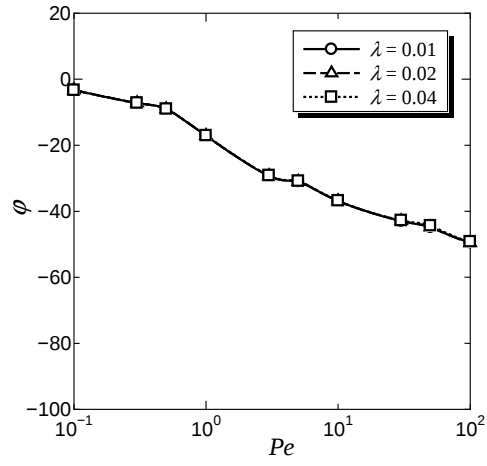


Fig. 3-2 orientation angle φ of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $U = 1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$.

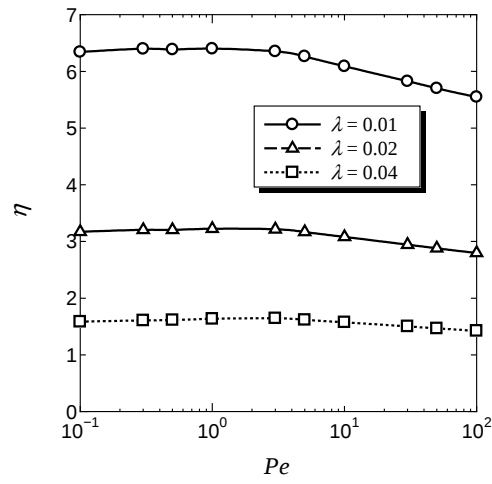


Fig. 3-3 Shear viscosity η of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $U = 1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$.

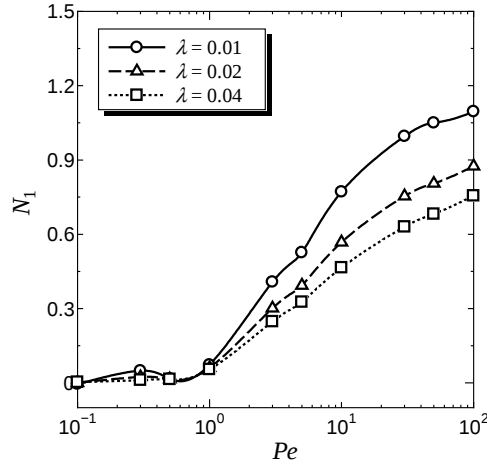


Fig. 3-4 First normal stress difference N_1 of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $U = 1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$.

図 3-5～3-8 に $\lambda = 0.02$ のときの分散系における配向度 S , 配向角 ϕ , セン断粘度 η , および第 1 法線応力差 N_1 の Pe 依存性を体積分率 ϕ をパラメーターとして示した. ただし, ϕ の条件としては, $\phi = 0.1, 0.15, 0.2$ を用いるが, このとき, U と α について $U = 1$, $\alpha = 0.4$ ($\phi = 0.1$); $U = 1.5$, $\alpha = 0.6$ ($\phi = 0.15$); $U = 2$, $\alpha = 0.8$ ($\phi = 0.2$) と設定している. これは U が数密度に依存し, 粒子の体積分率が上昇すると, 数密度も上がるということを考慮している. 図 3-5 に配向度 S を図 3-6 に配向角 ϕ を示す. $\phi = 0.2$ の場合は Pe が低い場合でも S の値が大きくなり, ϕ も小さくなっている. これは, 相互作用が大きくなると, 分散系に秩序構造ができ, 低 Pe でも粒子は流動配向しやすくなるためである. 図 3-7 のせん断粘度, および図 3-8 の第 1 法線応力差に関して, $\phi = 0.2$ においては $Pe = 0.3$, $\phi = 0.1$ においては $Pe = 1$ 付近から, shear-thinning の始まりと第 1 法線応力差の値の立ち上がりが生じている. ϕ が大きくなるほど, 粒子間相互作用が強くなるため, 系に秩序構造が形成され, より低い Pe において粒子の異方性が現れる.

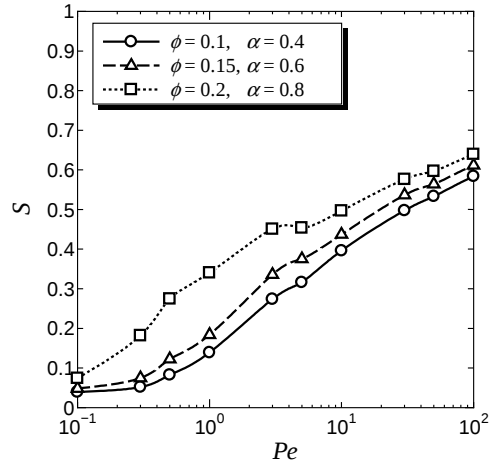


Fig. 3-5 Orientational order parameter S of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

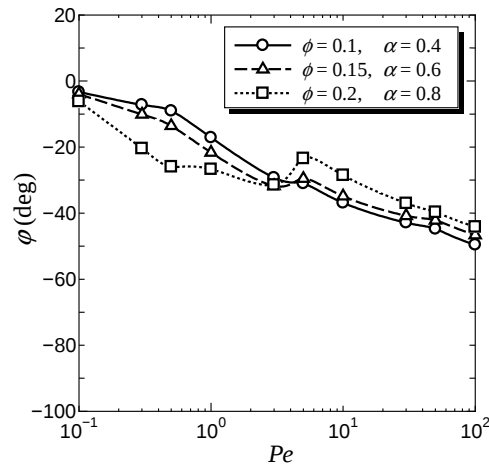


Fig. 3-6 Orientation angle φ of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

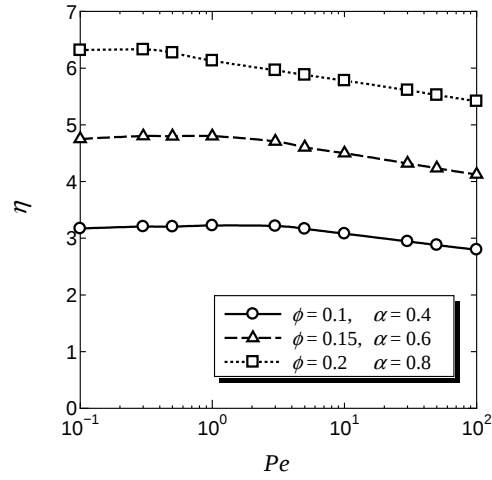


Fig. 3-7 Shear viscosity η of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

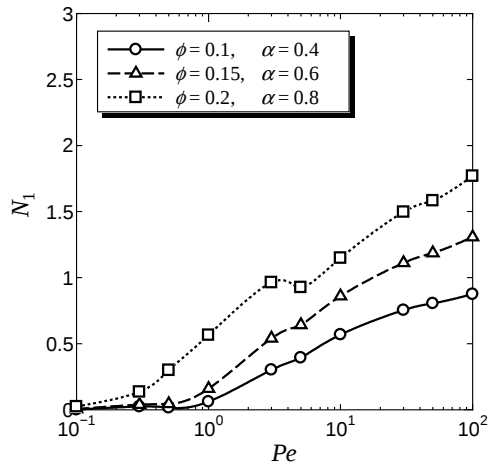


Fig. 3-8 The first normal stress difference N_1 of concentrate dispersion system of disc particles as a function of the Peclet number Pe at $\lambda = 0.02$.

3.3.2 平行平板間流れ

次に平行平板間流れの計算結果を示す．なお，無次元量を表す*は省略している．ここからの計算結果は，無次元時間 3 の間の平均値として速度分布，配向度，配向角を評

価している．図 3-9～3-11 に $x=13$ での $Pe=100$, $U=1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$ における粒子アスペクト比 λ をパラメーターとした y 方向の速度分布 u , 配向度 S , 配向角 ϕ を示す． $y=0$ が平行平板間の中心であり， $y=1$ が壁面を表している．この位置では中心速度の x 方向分布が流れは x 方向に変化していないので，流れは十分に発達している．速度分布は局所的に粘度が異なるので，**shear-thinning** 流体で確認されるような中心付近で流速分布が平らになるような速度分布になる．希薄系の場合， $\lambda=0.01, 0.02$ ではニュートン流体とほとんど同じ流速分布であったが，濃厚系では粒子の体積分率増大に伴って粘度の **shear-thinning** 性がより顕著に現れるために流速に変化が見られるようになる．図 3-10 の配向度は速度勾配が大きくなることによって $y=0.15$ 付近で急激に値が上昇し，その後ゆるやかに増大するといった傾向になるが，流速分布が希薄系と異なることによって，局所的にはせん断速度が小さい領域が存在するために，希薄系よりも配向度が全体的に小さくなる．図 3-11 に示す配向角分布から，中心付近では配向度が低くランダム配向に近いために配向角は 0° に近い値を取り，壁面付近ではせん断速度が大きくなるために粒子の回転軸は流れと垂直な方向を向きやすくなることが分かる．また，中間領域ではせん断速度の変化が小さいために配向角の変化が小さい領域が広く存在している．

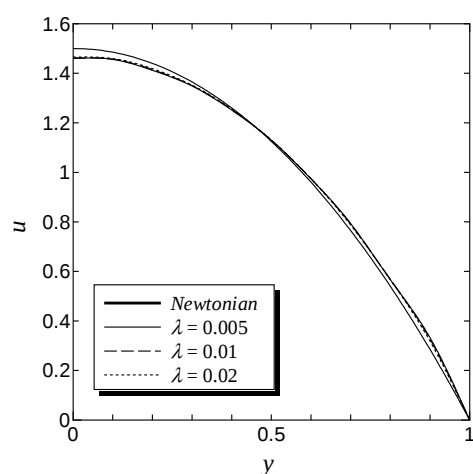


Fig. 3-9 Distributions of velocity u in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $Pe=100$, $U=1$, $\phi = 0.1$, and $\alpha = 0.4$.

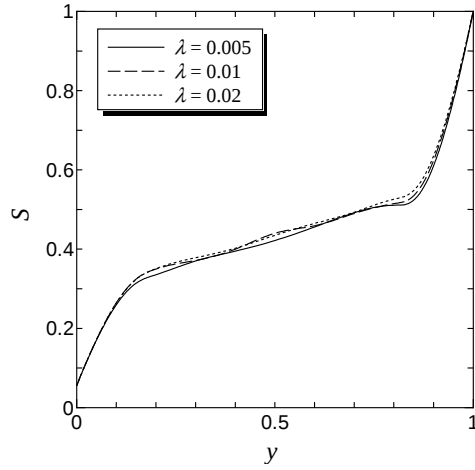


Fig. 3-10 Orientational order parameter S between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $Pe=100$, $U=1$, $\phi = 0.1$, and $\alpha = 0.4$.

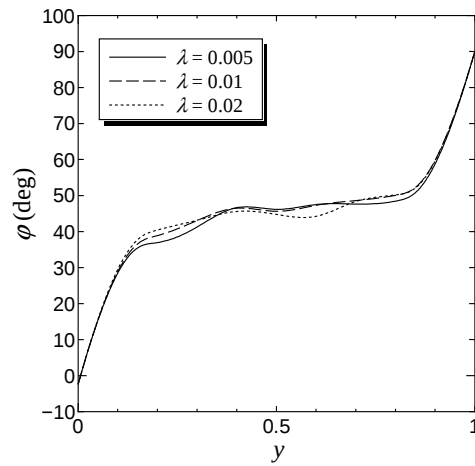


Fig. 3-11 orientation angle ϕ in flows in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $Pe=100$, $U=1$, $\phi = 0.1$, and $\alpha = 0.4$.

図 3-12, 3-13 に $x=13$ での $\lambda=0.02$, $U=1$, $\phi=0.1$, $\alpha=0.4$ における Pe をパラメーターとした配向度 S , 配向角 ϕ を示す。配向度に関しては, $y=0.15$ 付近までは急激に上昇し, そこからはゆるやかに上昇するという傾向は, 定性的には希薄系と同じであるが, 速度勾配が希薄系に比べて小さいために, 希薄系では $x=0.15$ において $S=0.4$ 程度なのに対し, 濃厚系では $y=0.15$ において $S=0.35$ 程度と希薄系よりも全体的に減少することになる。

配向角についても、同様の傾向を示し、希薄系においては $y=0.15$ において $\phi=50^\circ$ 程度なのに対し、濃厚系では $y=0.15$ において $\phi=40^\circ$ 程度になっている。平衡状態で等方相となる系を考えているので、速度勾配の小さい $y=0\sim 0.15$ 付近において粒子間相互作用で液晶相に転移することなく、配向度が低くなり、粒子の回転軸も流れに垂直な方向には向きにくくなる。また、壁面に向かうにつれて速度勾配が大きくなるので、希薄系と同様に、配向度は上昇し、粒子の回転軸も流れに垂直に向きやすくなる。本計算結果から、濃厚分散系であっても、速度勾配が小さい領域の広い速度分布をとることによって、希薄系の場合よりも配向度の低い状態となることが分かる。

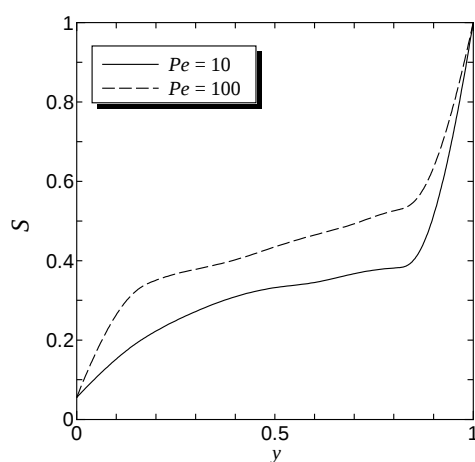


Fig. 3-12 Orientational order parameter S in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $U=1$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, and $\alpha=0.4$.

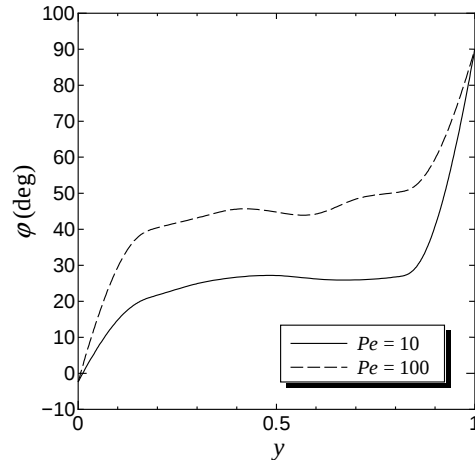


Fig. 3-13 Orientation angle ϕ in flows in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $U=1$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, and $\alpha=0.4$.

次に $Pe=100$ における平行平板間流れの過渡応答について述べる．図 3-14, 3-15 は希薄系 ($\lambda=0.02$, $\phi=0.005$, $\alpha=0.02$) における平行平板間流れの各時刻の配向度と配向角，図 3-16, 3-17 は濃厚系 ($\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, $\alpha=0.4$) における各時刻の配向度と配向角である．定常状態の分布は流れ場が一定となった後の無次元時間 3 の平均を示している．濃厚系では，粒子間相互作用の存在によってひとつの粒子の回転とそのまわりの粒子の回転が同期しやすくなる [20]．そのために，周囲粒子による拘束がない希薄系と比べて定常状態への収束が早くなっている．

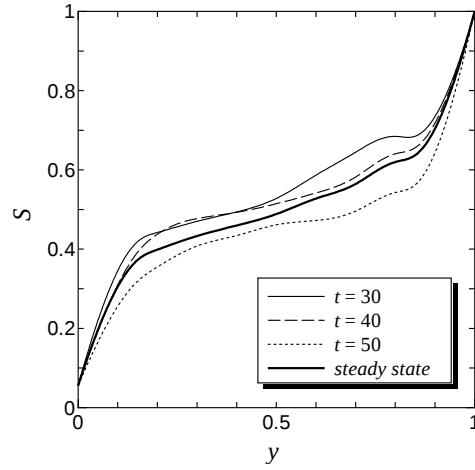


Fig. 3-14 Transient response of orientational order parameter S in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\lambda=0.02$, $\phi=0.005$ and $\alpha=0.02$.

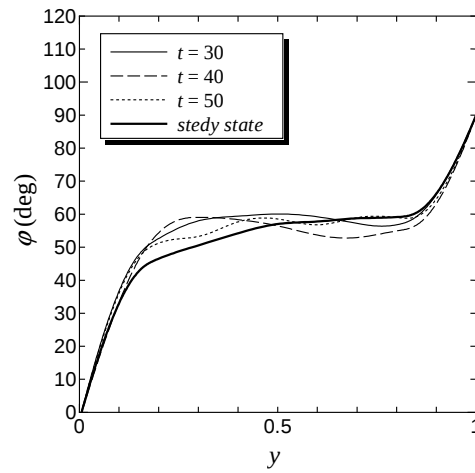


Fig. 3-15 Transient response of orientation angle ϕ in flows between parallel plates for dilute dispersion system of disc particles at $x=13$ for $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, and $\alpha=0.4$.

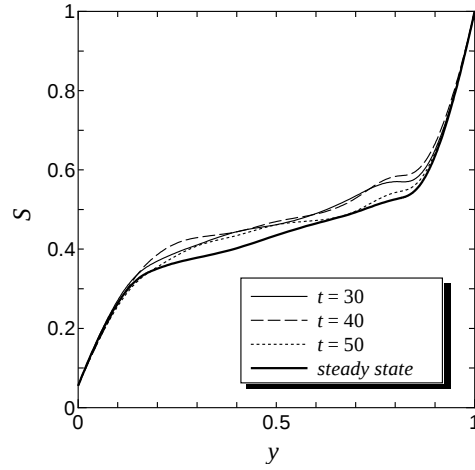


Fig. 3-16 Transient response of orientational order parameter S in flows in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $U=1$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, and $\alpha=0.4$.

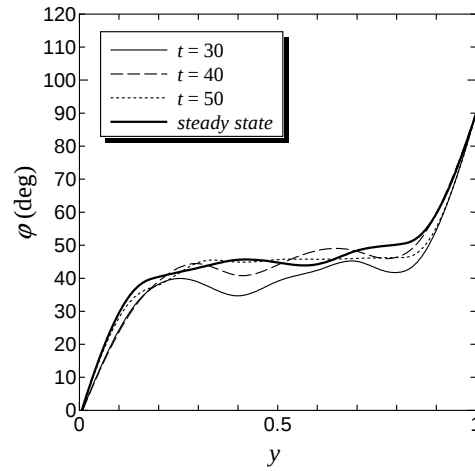


Fig. 3-17 Transient response of orientation angle ϕ in flows in flows between parallel plates for concentrate dispersion system of disc particles at $x=13$ for $U=1$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$, and $\alpha=0.4$.

最後に各粒子の配向について考える．図 3-18 に $Pe = 100$ のときの， $x=13$ における $y=0.1, 0.2, 0.5, 0.9$ における粒子の配向ベクトル $\mathbf{e}$ の分布を示す．定性的に希薄系の配向分布と同じであるが， $y=0.1, 0.2$ においては速度勾配が希薄系に比べて小さくなるため

に分散が大きくなっている。 $y = 0.5, 0.9$ に関しては、せん断速度が大きいので希薄系と同様の秩序構造を作っていることが分かる。

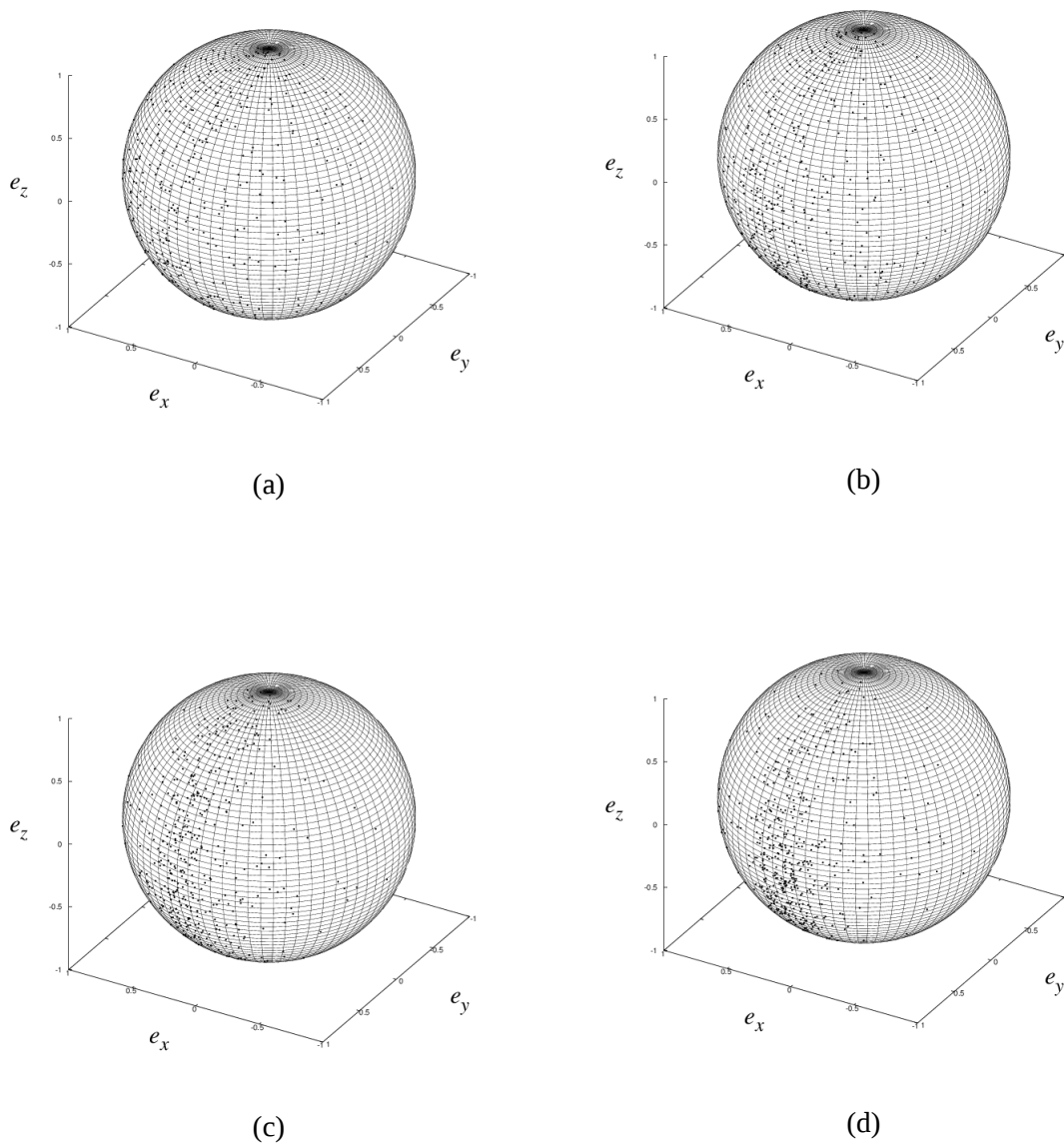


Fig. 3-18 Orientation distribution of particles at $x=13$ and (a) $y = 0.1$, (b) $y = 0.2$, (c) $y = 0.5$, and (d) $y = 0.9$ in flows between parallel plates for $Pe=100$, $\lambda=0.02$, $\phi=0.1$ and $\alpha=0.4$.

3.4 結言

本研究ではディスク状粒子濃厚分散系に対して、マイヤー・ザウペの平均場ポテンシャルを通じて相互作用する偏平回転楕円体粒子を用いたモデル化を適用し、せん断流れについてレオロジー特性と粒子の配向情報を、平行平板間流れにおいては流速分布と粒子の配向挙動を計算した。単純せん断流れでは、粒子間相互作用により系に秩序構造ができるために、配向度は希薄系よりも高くなることになる。レオロジー特性に関して、希薄系に比べてより **shear-thinning** 性の強い粘度特性がみられ、第一法線応力差も大きくなることが確認された。ディスコチック液晶 [6] やディスク状濃厚粒子分散系 [7, 9] では、せん断速度の上昇によって流体の非ニュートン特性が発現することが報告されており、本研究のシミュレーションの結果はこれらと定性的に一致している。平行平板間流れでは、流路中央付近では平らな速度分布形状になり、速度勾配が小さい領域が広がるために、希薄系に比べて配向度が小さくなることが分かった。希薄系との過渡応答の比較については、濃厚系では粒子の回転がまわりの粒子の回転と同期しやすくなるために、配向度や配向角が早く定常状態に近づく様子がみられた。

このように平均場ポテンシャルを用いて粒子間相互作用の影響を表現することを確認できた。また、本研究における平均場ポテンシャルを用いた粒子間相互作用の表現では、通常のブラウン動力学シミュレーションで得られるような、系内の各粒子の配置のような詳細な内部構造を得ることはできないが、濃厚粒子分散系を原料とする製品の成形過程や製品の機能性の予測に重要な役割を示す粒子配向に関する秩序構造の評価は可能である。したがって、平均場ポテンシャルの粒子濃厚分散系のミクロ-マクロシミュレーションへの適用は有効である。さらに、BCF法を用いることで、計算負荷をあまり増やさずに、粒子配向挙動を考慮したマクロ流動計算を行うことができることが分かった。したがって、本手法を濃厚分散系の複雑な流れ場に適用することも可能であると

考えられる.

第 4 章 ディスク状粒子分散系の押出機内流れの 数値シミュレーション

4.1 緒言

流動によって誘起される複雑流体の構造の変化（流動誘起構造）は、複雑流体の特徴的な流れやレオロジー特性の原因となる。したがって、流動誘起構造の解析は、複雑流体の流動解析において重要な問題である。数値シミュレーションは、流動誘起構造を調べるために有用な手法である。Configuration tensor に基づく構成方程式を用いた流動解析は、分子や粒子の平均的な配向方向や配向度のような、構造のマクロ情報を与える。さらに、確率的シミュレーションとマクロ流動計算のカップリングにより、ミクロスケール構造の動力学を解析することもできる。有名なミクロ-マクロアプローチのひとつに、Öttinger ら [23, 26] の提案した CONNFFESSIT がある。一般に、確率的シミュレーションは、高い計算コストを必要とする費用のかかる手法である。そのため、ミクロ・マクロアプローチを、工学的応用で現れるような複雑な流れに適用することは容易ではない。しかし、分散低減法や Brownian Configuration Field 法のような、計算コストを抑えた数値計算スキームも提案されている [31]。

本研究では、高分子成形加工における流れをモデル化した比較的簡単な流れ場に対して、流動誘起構造の計算に確率的シミュレーションを適用し、複雑流体に対するミクロ-マクロシミュレーションの有用性を検討した。本計算では、高分子融液とディスク状粒子希薄分散系の流れを扱う。そして、高分子成形加工においてよく用いられる単軸ス

スクリー押出機内の流れ [32, 33] を考える．押出し成形では，高分子材料はダイを通過し最終製品に成形される．さらに，スクリー押出機は，射出成形やブロー成形といった他の高分子成形加工の前工程においても使用される．また，単軸スクリー押出機は，シリアル，発泡菓子，パスタなどの食品の調理加工においても利用されている [34, 35]．

一般的な単軸スクリー押出機は，供給部，圧縮部，計量部 [32, 33] からなり，計量部では必要な供給圧力を生み出し，上流部で準備された高分子融液を混合する．これまでに，押出し流れに対する多くの数値計算による研究が行われてきた [32, 33, 36-38]．近年では，ポリマーブレンドの押出し流れの数値解析 [39] や格子ボルツマン法によるスクリー押出機内流れの数値解析 [40] が行われている．

そこで本研究では，押出し流れに対する単純なモデル [32, 33, 39]を用いて，単軸スクリー押出機の計量部における複雑流体の流動解析に確率的シミュレーションを適用した．比較的単純な流れ場における計算となるため，マイクロシミュレーションとのカップリングが可能な範囲の問題である．高分子融液の解析については，これまでに構成方程式を用いた計算が行われており，本研究のマイクロシミュレーションの結果との比較を行うことができる．このモデルでは，スクリー押出機を浅溝流路として扱っている．高分子成形加工におけるスクリー押出機内流れは非等温であるが，ここでは確率的シミュレーションの有用性を調べることを目的としているため，等温流れを考えることにする．さらに，工業的に有用な濃厚分散系には **shear-thickening** 性 [41] など豊富な流れ現象が見られる [27, 42, 43] が同様の理由により，粒子分散系としては，希薄分散系のみを扱う．また，本研究では，高分子融液の流れに加えて，ディスク状粒子をニュートン流体に分散した系の流れも考えた．種々のフィラーが，複合材料の機械的・熱的特性の改質のために利用されており，スクリー押出機内の粒子配向は，後段の射出成

型やブロー成形などのプロセスに影響するため、押出機内の粒子配向挙動は重要な問題である。工業的に有用な濃厚分散系には shear-thickening 性 [41] など豊富な流れ現象が見られる [27, 42, 43] が上述の理由と同様の理由により、希薄分散系のみを扱う。さらに、従来の連続体力学的手法では得られない配向角分布が得られれば、より詳細な流動条件の設定によるプロセス設計が可能となる。本研究では、実用的な計算負荷の範囲内で、ミクロマクロシミュレーションにより配向分布を予測することができる計算手法を提案する。

4.2 押出し流れ

図 4-1 に、一般的な単軸スクリー押出機の計量部の概略図を示す。計量部は、単軸スクリーと内径が一定の円筒型バレルからなり、スクリーが一定角速度で回転し、押出機流路に沿って流体が輸送される。図には、押出スクリーの幾何形状が定義されている。ここで、 D はバレル内側の直径、 H はスクリー流路の高さ、 W と e はそれぞれ、流路とフライトの幅である。 δ はフライトとバレル間の半径方向の隙間で、 θ はらせん角である。

図 4-2 に、スクリー上部で動くバレルを有する押出機流路の概略図と座標系を示す。体積力と慣性力が無視できるとき、バレルは固定されたスクリーに対して回転する。したがって、図のように、スクリー表面に固定され、下流方向に向く x_1 軸、スクリーに垂直な x_2 軸、フライトに垂直な x_3 軸をもつデカルト座標系をとるのが適当である。スクリーに対するバレル表面速度 V の流れ方向および横方向成分はそれぞれ、 $V_2 = (\omega D/2)\cos\theta$ と $V_3 = (\omega D/2)\sin\theta$ となる。ここで、 ω はスクリーの角速度である。また、一般的な計量部流路では、幅に対する高さの比は小さく、 $H/W \ll 1$ である。

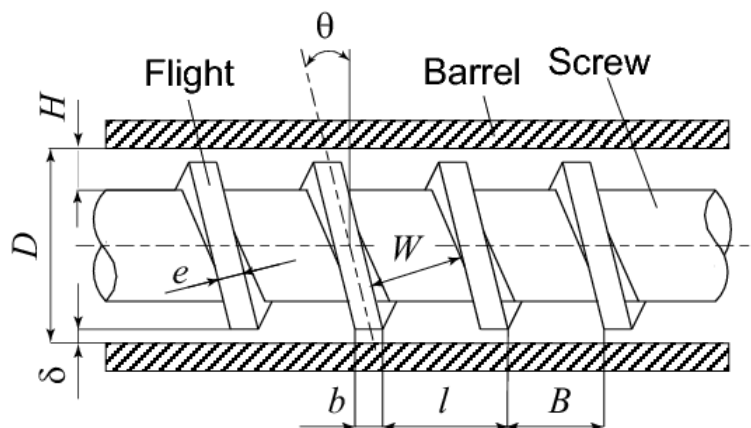


Fig. 4-1 Schematic diagram of a part of screw and barrel of a typical single-screw extruder.

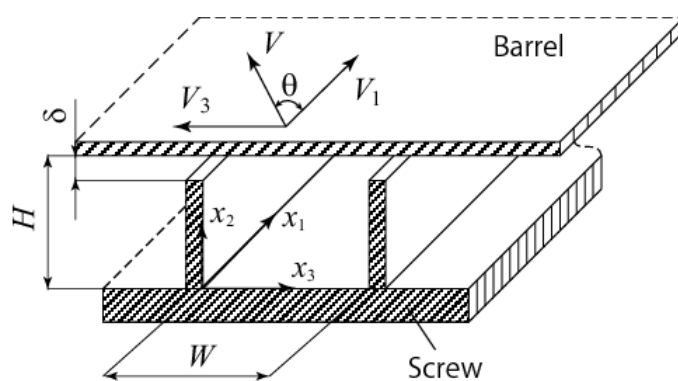


Fig. 4-2 Schematic diagram of an extruder channel with a barrel moving on top of the screw and the coordinate system. In the metering section, $H/W \ll 1$.

4.3 支配方程式

一般的な単軸スクリーウ押出機では、 d は非常に小さく、フライトの先端からの流体の漏れは無視できると仮定できる。したがって、次の関係を得る。

$$\int_0^H v_3 dx_2 = 0 \quad (4-1)$$

さらに、通常、 $H/D \ll 1$ であるので、 $H/W \ll 1$ と仮定できる。したがって、 x_1 軸お

よび x_3 軸方向流速に潤滑近似を適用することができる．それで，流れは x_1 軸方向に十分に発達していると仮定できる．また，連続の式から，速度ベクトルは， x_1 および x_3 に依存しない．すなわち， $v_1 = v_1(x_2)$ ， $v_2 = 0$ ， $v_3 = v_3(x_2)$ となることが示される．そして，非圧縮等温流れの運動方程式は次式のように簡単化できる．

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = \eta_N \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial \tau_{21}}{\partial x_2} \quad (4-2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x_3} = \eta_N \frac{\partial^2 v_3}{\partial x_2^2} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial x_2} \quad (4-3)$$

ここで， p は圧力， τ_{ij} は，複雑流体の内部構造の寄与を表す応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ の ij 成分で， η_N は粘度へのニュートン流体的寄与分である．応力テンソルは， $2\eta_N \mathbf{D}$ と $\boldsymbol{\tau}$ の和である．ここで， $\mathbf{D}$ は変形速度テンソルである．流路境界上で粘着条件を考え，速度の境界条件として， $x_2 = 0$ で， $v_1 = v_2 = v_3 = 0$ ， $x_2 = H$ で $v_1 = V_1$ を $x_2 = H$ で $v_3 = V_3$ を適用する．実際の押出機では， x_2 軸方向の流れが，フライト壁付近の混練に影響するであろう．しかし，特に計量部では， H/D と H/W が非常に小さく，それで，潤滑近似に基づく本定式化は，計量部の流れに対する適切な簡単化であると言える [33]．

支配方程式を，次式に基づいて無次元化する： $x_i = Hx_i^*$ ， $t = (H/V) t^*$ ， $v_i = Vv_i^*$ ， $p = (\eta_N H/V) p^*$ ， $\tau_{ij} = (\eta_N H/V) \tau_{ij}^*$ ．ここで，アスタリスクの付いた変数は無次元変数を意味する．そして，支配方程式は次のように表される．

$$\frac{\partial p^*}{\partial x_1^*} = \frac{\partial^2 v_1^*}{\partial x_2^{*2}} + \frac{\partial \tau_{21}^*}{\partial x_2^*} \quad (4-4)$$

$$\frac{\partial p^*}{\partial x_3^*} = \frac{\partial^2 v_3^*}{\partial x_2^{*2}} + \frac{\partial \tau_{23}^*}{\partial x_2^*} \quad (4-5)$$

$$\int_0^H v_3^* dx_2^* = 0 \quad (4-6)$$

式(4-4)を x_2^* に関して積分し，次式を得る．

$$\frac{\partial v_1^*}{\partial x_2^*} = \frac{\partial p^*}{\partial x_1^*} x_2^* - \tau_{21}^* + C_1 \quad (4-7)$$

ここで、 C_1 は積分定数である。さらに、式(4-7)を x_2 に関して積分し、境界条件： $x_2^* = 0$ で $v_1^* = 0$ を用いると、次式を得る。

$$\int_0^{x_2^*} \frac{\partial v_1^*}{\partial x_2^*} dx_2^* = v_1^*(x_2^*) = \frac{1}{2} \frac{\partial p^*}{\partial x_1^*} x_2^{*2} - \int_0^{x_2^*} \tau_{21}^* dx_2^* + C_1 x_2^* \quad (4-8)$$

さらに、境界条件： $x_2^* = 1$ で $v_1^* = V_1^*$ を考慮すると、 $C_1 = V_1^* - (\partial p^* / \partial x_1^*) / 2 + \int_0^1 \tau_{21}^* dx_2^*$ となる。

したがって、速度勾配 $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ と速度 v_1^* は次のように表される。

$$\frac{\partial v_1^*}{\partial x_2^*} = \frac{\partial p^*}{\partial x_1^*} \left(x_2^* - \frac{1}{2} \right) - \tau_{21}^* + \int_0^1 \tau_{21}^* dx_2^* + V_1^* \quad (4-9)$$

$$v_1^* = \frac{1}{2} \frac{\partial p^*}{\partial x_1^*} x_2^* (x_2^* - 1) - \int_0^{x_2^*} \tau_{21}^* dx_2^* + x_2^* \int_0^1 \tau_{21}^* dx_2^* + V_1^* x_2^* \quad (4-10)$$

これらの式から、押出し流れは圧力駆動流れとせん断流れの重ね合わせとなることが分かる。同様にして、 x_3 軸方向の速度勾配と速度が得られる。

$$\frac{\partial v_3^*}{\partial x_2^*} = \frac{\partial p^*}{\partial x_3^*} \left(x_2^* - \frac{1}{2} \right) - \tau_{23}^* + \int_0^1 \tau_{23}^* dx_2^* + V_3^* \quad (4-11)$$

$$v_3^* = \frac{1}{2} \frac{\partial p^*}{\partial x_3^*} x_2^* (x_2^* - 1) - \int_0^{x_2^*} \tau_{23}^* dx_2^* + x_2^* \int_0^1 \tau_{23}^* dx_2^* + V_3^* x_2^* \quad (4-12)$$

式(4-6)と式(4-12)より、 x_3 軸方向の圧力勾配は、

$$\frac{\partial p^*}{\partial x_3^*} = -12 \int_0^1 \left(\int_0^{x_2^*} \tau_{23}^* (\chi_2^*) d\chi_2^* \right) dx_2^* + 6 \int_0^1 \tau_{23}^* dx_2^* + 6V_3^* \quad (4-13)$$

で表される。

複雑流体の押出し流れは、ここで求めた方程式と、後で示す複雑流体のミクロスケール構造の動力学を表す確率微分方程式から計算される。次に、数値計算スキームについて説明する。まず、圧力勾配 $\partial p^* / \partial x_1^*$ を決定する。これは押出し成形の操作条件に相当

する．無次元速度 V_1^* は 1 である．そして，速度および応力場の初期条件を設定する．次に，速度勾配 $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ と速度 v_1^* を，それぞれ式(4-9)と式(4-10)から計算する．圧力勾配 $\partial p^* / \partial x_3^*$ は，式(4-13)から計算される．そして，得られた $\partial p^* / \partial x_3^*$ の値を用いて，式(4-11)と式(4-12)を解くことにより， $\partial v_3^* / \partial x_2^*$ と v_3^* が求められる．応力場は確率微分方程式を解くことにより求められる．その計算には，せん断速度が必要であるが，その値は式(4-9)と式(4-11)から評価できる．計算は流れ場が定常状態に至るまで繰り返される．

4.4 確率的シミュレーション手法

ここでは，高分子融液とディスク状粒子分散系の流れを考える．高分子融液のモデルとして，分子運動論に基づくモデルである Curtiss-Bird モデルを適用する．このモデルは，bead-rod モデルにより高分子ネットワーク中の高分子の挙動を表現したものである．Curtiss-Bird モデルに対する確率微分方程式は，無次元形式で，次のように表される [26, 31].

$$d\mathbf{u} = (\mathbf{L}^* \cdot \mathbf{u} - \mathbf{L}^* : \mathbf{uuu}) dt^* \quad (4-14)$$

$$ds = \sqrt{2\Delta t^* / We} dW \quad (4-15)$$

ここで， $\mathbf{u}$ は高分子中の位置 $s \in [0, 1]$ における高分子鎖の方向を示す単位ベクトルである．境界 $s = 0$ および $s = 1$ は高分子の両端に相当する． We はワイゼンベルグ数で， $We = \lambda_R V / H$ で定義される．ここで， λ_R は緩和時間である． W はウィーナープロセスである． $\mathbf{L}^*$ は速度勾配テンソル $\mathbf{L}$ の無次元形で， $\mathbf{L}^* = (H / V) \mathbf{L}$ で定義される． $\mathbf{u}$ と s の方程式は次のように表される [26, 31].

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i + (\mathbf{L}^* \cdot \mathbf{u} - \mathbf{L}^* : \mathbf{uuu})_i \Delta t^* \approx \frac{\mathbf{u}_i + \mathbf{L}^* \cdot \mathbf{u}_i \Delta t^*}{|\mathbf{u}_i + \mathbf{L}^* \cdot \mathbf{u}_i \Delta t^*|} \quad (4-16)$$

$$s_{i+1} = s_i + \sqrt{2\Delta t^* / We} W_i \quad (4-17)$$

ここで、添え字 i は第 i 時間ステップにおける値を表す． Δt^* は無次元時間刻み， W^* は分散 1，平均 0 のガウス分布から作られる乱数である．ここで，これらの方程式を解くために，naive algorithm [23, 26] を用いた．応力テンソル $\boldsymbol{\tau}^*$ は，

$$\boldsymbol{\tau}^* = \alpha \left[\langle \mathbf{uu} \rangle + \varepsilon We L^* : \langle s(1-s) \mathbf{uuuu} \rangle - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right] \quad (4-18)$$

により評価した．ここで， $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す． ε はリンク張力係数 ($0 < \varepsilon < 1$) である． $\mathbf{I}$ は単位テンソルである． α は $\alpha = nN k_B T H / (\eta_N V)$ で定義され，粘性効果に対する弾性効果の相対強さを表す． n は高分子の数密度， N は Kramers 鎖のビーズの数， k_B はボルツマン定数， T は絶対温度である．

次に，ディスク状粒子分散系の確率微分方程式について説明する．本研究では，ディスク状粒子は扁平回転楕円体でモデル化され，粒子はニュートン流体の溶媒に分散される．さらに，分散系は希薄とし，粒子間相互作用は無視できる．このとき，粒子の運動は次式で記述できる．

$$d\mathbf{e} = \left\{ \boldsymbol{\Omega}^* \cdot \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \left[\mathbf{D}^* \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D}^* : \mathbf{ee}) \mathbf{e} \right] \right\} dt^* + \sqrt{\frac{dt^*}{Pe}} \mathbf{W}(t^*) \quad (4-19)$$

ここで， $\mathbf{e}$ は回転楕円体の回転軸の方向を示す単位ベクトル， $\mathbf{v}^*$ は速度ベクトル， $\boldsymbol{\Omega}^*$ は回転速度テンソル， Pe はペクレ数で， $Pe = (V/H)/D_R$ で定義される．ここで， D_R は回転拡散係数である． $\mathbf{W}$ は分散 1，平均 0 のガウス分布にしたがう乱数である． λ は粒子のアスペクト比で，(単軸長さ／長軸長さ) で表される．扁平回転楕円体に対して，応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ は $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_v + \boldsymbol{\tau}_e$ で表され，粒子の配向から計算される応力は次のように計算される．

$$\boldsymbol{\tau}^v = 2\eta_N \phi \left\{ A \langle \mathbf{eeee} \rangle : \mathbf{D} + B [\langle \mathbf{ee} \rangle \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \langle \mathbf{ee} \rangle] + C \mathbf{D} \right\} \quad (4-20)$$

$$\tau_e = 3\nu k_B T \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \langle ee \rangle \quad (4-21)$$

である． η_N は溶媒粘度， ϕ は粒子の体積分率， ν は粒子の数密度である． A, B, C は λ の関数で，以下の式で定義される．

$$A = \frac{5}{3\pi\lambda} + \left(\frac{104}{9\pi^2} - 1 \right), \quad B = -\frac{4}{3\pi\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{64}{9\pi^2} \right), \quad C = \frac{8}{3\pi\lambda} \quad (4-22)$$

応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ を，高分子融液の場合と同様に， $\eta_N V / H$ で正規化すると，次式を得る．

$$\tau_v^* = 2\phi \{ A \langle eeee \rangle : D^* + B [\langle ee \rangle \cdot D^* + D^* \cdot \langle ee \rangle] + C D^* \} \quad (4-23)$$

$$\tau_e^* = 3\alpha' \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \langle ee \rangle \quad (4-24)$$

ここで， $\alpha' = \nu k_B T H / (\eta_N V)$ は，粘性力に対する弾性力の相対強さを表す．

4.5 結果と考察

4.5.1 高分子融液

はじめに，高分子融液に対する押出し流れの計算結果を示す．本計算では，スクリーンのらせん角 θ を $\pi/9$ (20°)に固定し，圧力勾配 $\partial p^* / \partial x_1^*$ を変化させた．さらに，ワイゼンベルグ数 We の分子配向に対する影響を調べた．パラメーター α と ε は， $\alpha = 50$ ， $\varepsilon = 0.5$ に設定した．Curtiss-Birdモデルのレオロジー特性に関して，粘度と第1法線応力差係数がshear-thinning性を示すことが分かっている [44]．

計算領域は， x_2 軸方向に100個の格子に等分割した．時間刻み $dt^* = 1.0 \times 10^{-4}$ とした．各位置 x_2^* における確率的シミュレーションで追跡する高分子の数 N_T は，確率的シミュレーションの結果から計算される平均値の精度に影響を及ぼす．

図4-3に，3つの N_T の値に対する $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ の計算結果を比較する．数値計算ノイズは，

$N_T = 5.0 \times 10^3$ のときに非常に大きい、 N_T を大きくするとともに低減する。 N_T が 1.0×10^4 のときと 5.0×10^4 のときの計算結果の違いは大きくはない。したがって、ここでは主として $N_T = 5.0 \times 10^4$ で計算を行った。

図 4-4 に、 $We = 10$ 、 $\partial p^* / \partial x_1^* = 0.1, 0.5$ における速度分布を示す。単軸スクリーュー押出機の計量部では、しばしば下流領域の圧力が高くなり、圧力勾配が正になることが観測されている [45]。この図には、 v_1^* 、 $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ 、 v_3^* 、 $\partial v_3^* / \partial x_2^*$ の分布が示されている。図 4-4(a) から、輸送速度の分布は、圧力駆動流れの付加によって、単純せん断流れの線形分布から外れていることが分かる [32, 33]。速度勾配はバレル壁面上で最大となり、スクリーューの近くで小さくなる。本計算では、アンサンブル平均に、比較的多数の高分子の軌跡の結果を使用しているが、 $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ の計算結果に数値計算ノイズが見られる。したがって、これらのノイズを低減するためには、分散低減法 [23] などのノイズ低減手法の適用が必要と考えられる。

図 4-4(c) に示すように、混合速度 v_3^* は、約 0.7 以上の x_2^* で負になり、 $\partial p^* / \partial x_1^*$ にはあまり影響されない。スクリーュー上と $x_2^* \approx 0.7$ で速度が 0 となる。 $x_2^* \approx 0.7$ はニュートン流体の理論値 ($x_2^* = 2/3$) より大きい。速度 v_3^* が 0 となる位置の移動は、粘弾性の影響によるものと考えられる [39]。速度勾配 $\partial v_3^* / \partial x_2^*$ は x_2^* の減少とともに、負から正に変化する。本計算は粘弾性流体の典型的な速度挙動を表している。

図 4-5 に、先の結果に対応する混合せん断応力 σ_{23}^* と混合法線応力 σ_{33}^* の結果を示す。ここで、 $\sigma_{ij}^* = 2D_{ij}^* + \tau_{ij}^*$ である。本計算は粘弾性流体に対する特徴的な応力分布 [39] を捉えている。したがって、本計算は高分子融液の流動挙動をよく表現していると言える。次に高分子の配向挙動について考える。

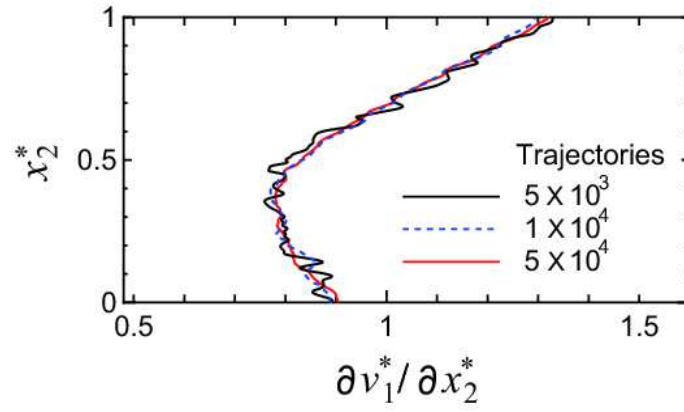


Fig. 4-3 Comparison of results of $\partial v_1^*/\partial x_2^*$ for $N_T = 5 \times 10^3, 10^4, 5 \times 10^4$: $\theta = \pi/9$, $We = 10$,

$$\partial p^*/\partial x_1^* = 0.1.$$

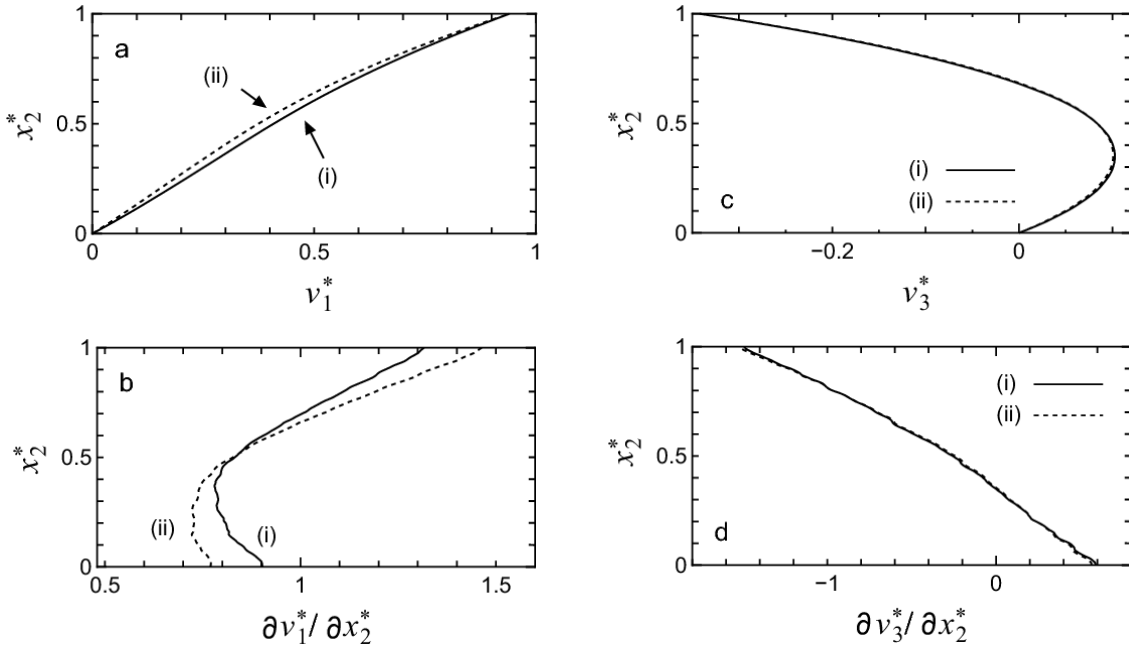


Fig. 4-4 Velocity profiles for polymer melts: $\theta = \pi/9$, $We = 10$, $\partial p^*/\partial x_1^* = (i) 0.1$ and $(ii) 0.5$,

(a) velocity in conveying direction v_1^* , (b) velocity gradient $\partial v_1^*/\partial x_2^*$, (c) velocity in mixing direction v_3^* , (d) velocity gradient $\partial v_3^*/\partial x_2^*$.

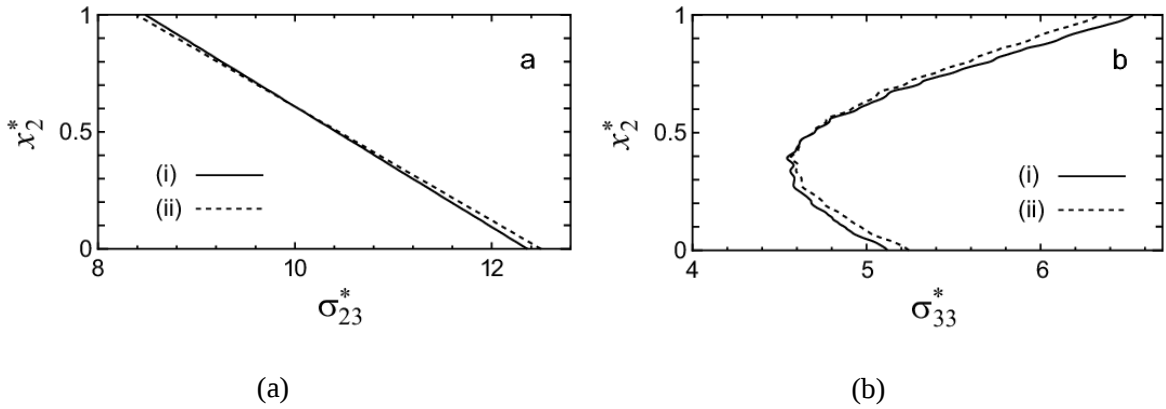


Fig. 4-5 Stress profiles for polymer melts: $\theta=\pi/9$, $We=10$, $\partial p^*/\partial x_1^*=(i) 0.1$ and (ii) 0.5, (a) mixing shear stress σ_{23}^* , (b) mixing normal stress σ_{33}^* .

図 4-6 にダイレクター分布を示す．ダイレクターは，高分子の平均的な配向方向を示す単位ベクトルである．分子が流れ方向に沿って配向する傾向が見られる．

図 4-7 は配向度を表す配向秩序パラメーター S の分布を示している． S はランダム配向状態で 0，完全配向状態で 1 の値をとる．配向度は，せん断速度が最大となるバレル壁面上で最大となる．さらに，せん断速度の小さい領域では S は小さくなる．これらの結果は，せん断流れが分子配向を促進することを示している．

ここで，配向挙動のワイセンベルグ数 We 依存性を調べる．図 4-8 に $We=1, 5, 10, 20$ のときの， $\partial v_1^*/\partial x_2^*$ と配向秩序パラメーターの分布を示す．その他の流動条件は， $\partial p^*/\partial x_1^*=0.1$ に対する先の計算のものと同じである．速度勾配は $x_2^*=0.25$ 付近で最小値となり，バレル壁面付近で大きくなる．分布はワイセンベルグ数が大きいくほど，広がっている．配向秩序パラメーターについては， We が大きくなるほど，大きくなり，その分布は広くなる．したがって，この結果から， We が大きいほど混合が促進されることが分かる．さらに，配向角分布を描画することを試みる．本計算で用いた計算軌跡数は，比較的多い．しかし，ダイレクターの方向を記述する方位角 ϑ ，天頂角 φ ($\vartheta, \varphi \in [0, \pi]$ ，図 4-10(d))

でつくる (θ, ϕ) 空間の全領域をカバーするために十分な数のデータが必要となるので、配向分布をプロットするためには、より多くの軌跡が必要である。そこで、我々は配向角のサンプリング点のみに追加の確率的シミュレーションを実施する低コストな方法を試みた。ここでは、サンプリング点以外では 10^4 個の軌跡についてシミュレーションを行い、サンプリング点では、 10^5 個の軌跡についてシミュレーションを行った。

図 4-9 に、通常の方法とサンプリング点 $x_2^* = 0.3$ において追加の軌跡を用いる方法による v_3^* の速度分布の計算結果を比較した結果を示す。両方法の結果の相対誤差は約 1.5% であった。したがって、他の計算点における軌跡の数が、アンサンブル平均を取るために十分な数であれば、追加の確率的シミュレーションはマクロ特性の計算結果に大きく影響を与えないことが分かる。図 4-9 に計算結果を示した流れの場合、非並列計算において、CPU 時間の増加は約 8% であった。

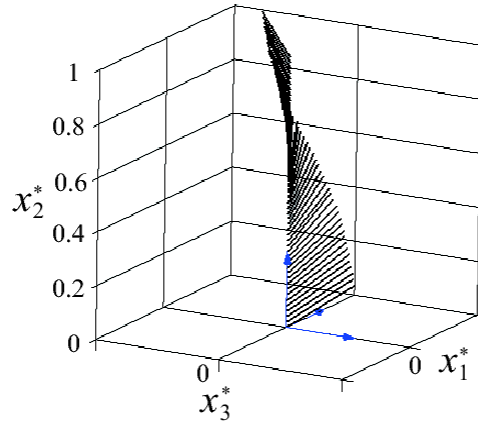


Fig. 4-6 Distribution of directors along x_2^* . Thick segments indicate directors: $\theta = \pi/9$, $We = 10$,

$$\partial p^* / \partial x_1^* = 0.1.$$

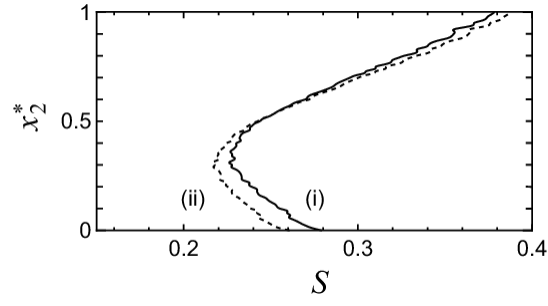


Fig. 4-7 Distribution of scalar order parameter S for polymer melts: $\theta = \pi/9$, $We = 10$,

$\partial p^* / \partial x_1^* =$ (i) 0.1 and (ii) 0.5.

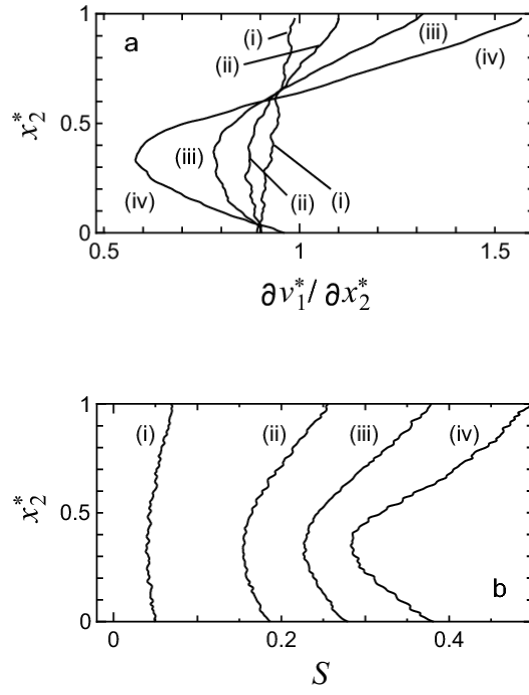


Fig. 4-8 Dependence of distributions of (a) velocity gradient $\partial v_1^* / \partial x_2^*$ and (b) scalar order parameter S on Weissenberg number We for polymer melts: $\theta = \pi/9$, $\partial p^* / \partial x_1^* = 0.1$; $We =$ (i) 1, (ii) 5, (iii) 10, (iv) 20.

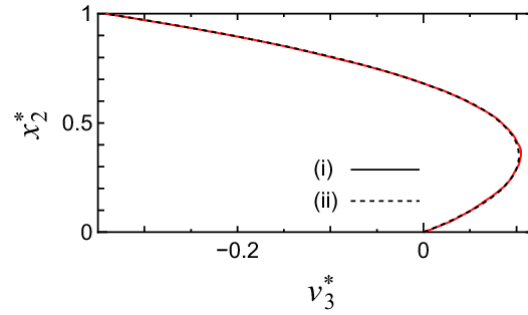


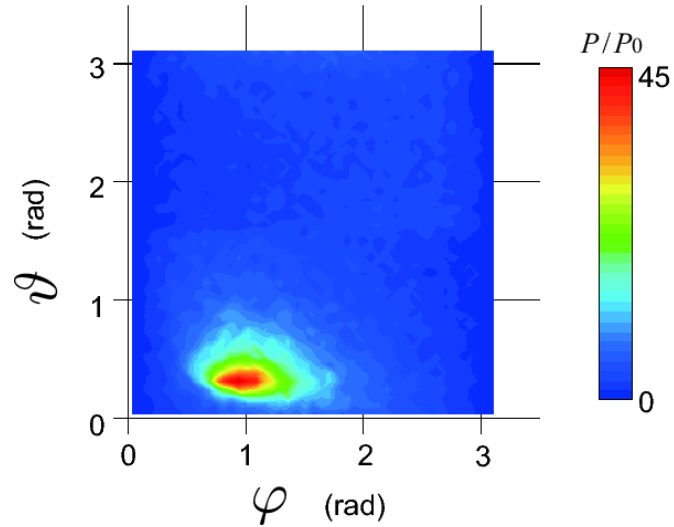
Fig. 4-9 Profiles of mixing velocity v_3^* for polymer melts for $\theta = \pi/9$, $We = 10$, and

$\partial p^* / \partial x_1^* = 0.5$: results obtained by (i) normal method and (ii) method using additional trajectories at a sampling point ($x_2^* = 0.3$).

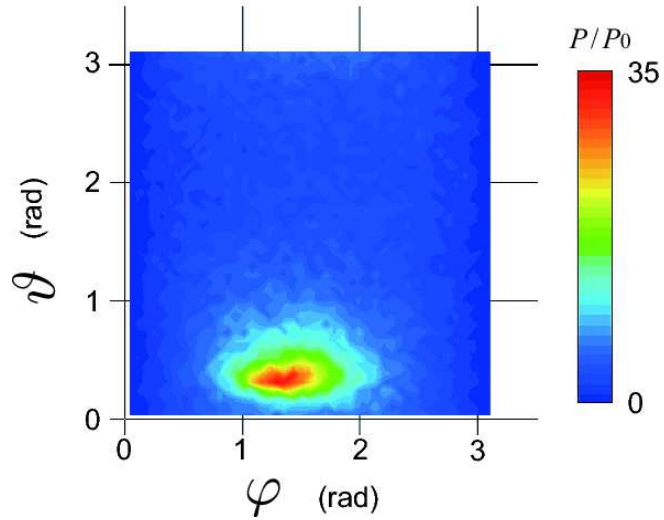
図 4-10 に配向角分布を示す. $(\mathcal{G}, \varphi)$ 空間を 90×90 の小領域に等分し, 各小領域に対応する配向をもつ高分子が存在する相対度数 P を, サンプルング点 x_2^* におけるデータを用いて計算した. 相対度数は, 対象の小領域における配向が $(\mathcal{G}, \varphi)$ 空間で一様に分布している場合の P の期待値 P_0 で正規化している. そして, P / P_0 の分布を図 4-10 に示した. サンプルング点は, $x_2^* = 0, 0.3, 1$ である. P / P_0 が小さい場合に, いくつかの数値計算ノイズが見られるが, 高分子の配向特性を解析するために十分な情報を得ることができた.

図 4-10(a)において, $\varphi = 1$ 付近に配向分布のピークが見られる. そして, その位置は, $x_2^* = 0.3$ (図 4-10(b)) では, φ の大きい方へと移動している. このことはダイレクターがバレルの移動方向 ($\varphi = 8\pi/9$) に向かって回転することを意味している. $x_2^* = 0.3$ では, P / P_0 のピーク値は $x_2^* = 0, 1$ における値よりも小さく, P / P_0 の分布は比較的広くなる. この結果は, 図 4-7 に示す S の結果と整合する. バレルの近く ($x_2^* = 1$) では, 高分子はバレルの運動方向に配向しようとする. さらに, 大きなピーク値と狭い分布の予測は, この領域で S が大きくなるという結果と整合する. 図 4-6 に示すように, ダイレクター

は x_2^* 座標がスクリーからバレルの方へと近づくにつれて、その方向を x_3 軸方向からバレルの運動方向に変化させる．図 4-10 に見られるピーク位置の移動は、配向方向の変化に相当する．ここで示したように、本手法は、比較的低計算コストで、分子配向に関する付加的な情報を与える．



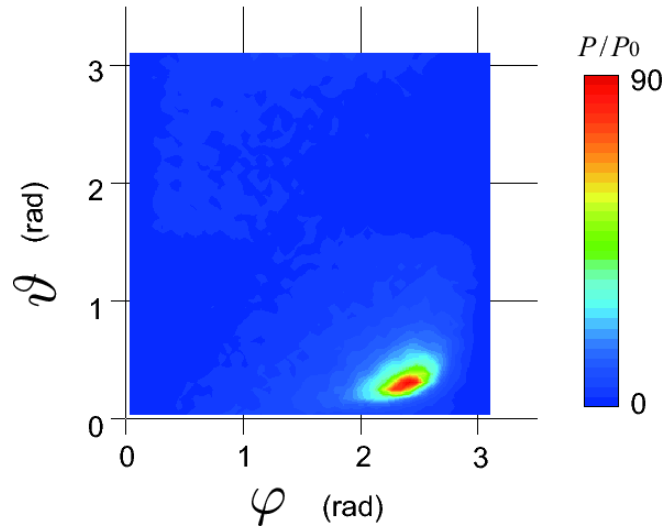
(a)



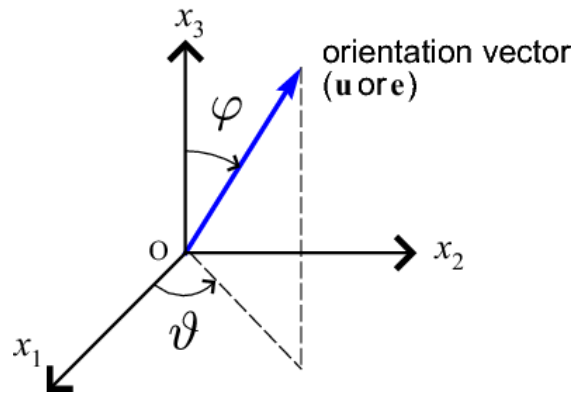
(b)

Fig. 4-10 Distribution of orientation angle of polymers for $\theta = \pi/9$, $We = 10$, and

$\partial p^* / \partial x_1^* = 0.5$: $x_2^* =$ (a) 0, (b) 0.3, (c) 1. (d) definition of azimuthal angle θ and zenithal angle ϕ .



(c)



(d)

Fig. 4-10 (Continued)

4.5.2 ディスク状粒子分散系

次に、ディスク状粒子分散系の計算結果を示す． $\theta = \pi/9$, $\partial p^*/\partial x_1^* = 0.1$, $\lambda = 0.05$, $\phi = 0.01$, $\alpha' = 10$, $Pe = 10$ の条件に対して数値計算を行った． λ はアスペクト比， ϕ は粒子の体積分率で，一般に， ϕ が 0.01 より小さい粒子分散系は，希薄分散系と考えられる [27]．

粒子は初期状態でランダム配置にあり、先の計算と同様に、計算領域は 100 個の格子に等分割した。空間に関する離散化には中心差分法を適用し、式(4-9)～(4-13)の積分には台形則を用いた。式(4-19)の時間積分には、 $dt^*=1.0\times 10^{-4}$ のオイラー前進差分法を適用した。速度および速度勾配の形状は、高分子流体の場合と同様の傾向を示す。したがって、ここでは速度場の解析は繰り返さず、以下では粒子の配向挙動について解析する。

図 4-11 に x_2^* 軸に沿った S の分布を示す。配向度は小さく、バレル壁付近で急激に変化するが、 S は小さいままである。系が希薄であるため、粒子は他の粒子の運動に独立して回転することができる。それで、ブラウン運動の影響がなければ、同じせん断速度では、各粒子は同じ周期で回転する [46]。したがって、各粒子の位相の違いは、時間とともにあまり変化せず、配向度は小さいままである。

図 4-12 に、 $x_2^* = 0.3$ における配向角の確率分布関数を示す。これらは、図 4-10 に示す高分子融液の場合と同じ方法で算出したものである。高分子融液に対する計算と同様に、相対度数は P_0 で正規化した。ピークが $(\vartheta, \varphi) = (\pi/2, \pi/2)$ 付近に見られるが、そのピーク値は低く、分布は広い。配向角は回転楕円体の回転軸の方向を示す。したがって、ディスク状粒子は、 $(\vartheta, \varphi) = (\pi/2, \pi/2)$ のとき、そのディスク面を x_1x_3 平面に垂直になるように向ける。

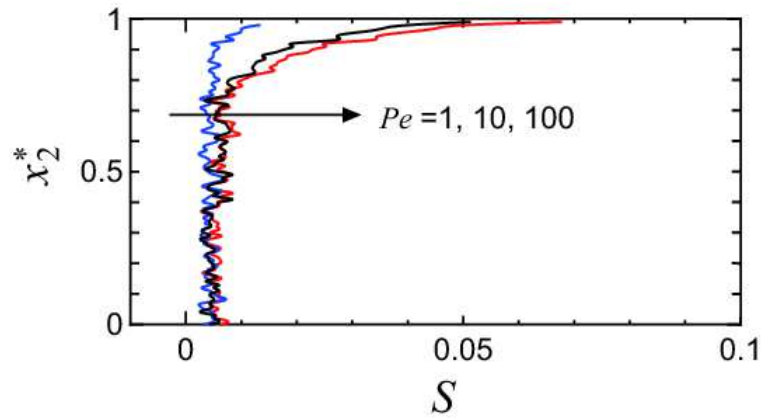


Fig. 4-11 Dependence of distributions of scalar order parameter S on Peclet number Pe for suspensions of disclike particles: $\theta = \pi/9$, $\partial p^*/\partial x_1^* = 0.1$, $\lambda = 0.05$, $\phi = 0.01$, $\alpha' = 10$, $Pe = 1, 10, 100$.

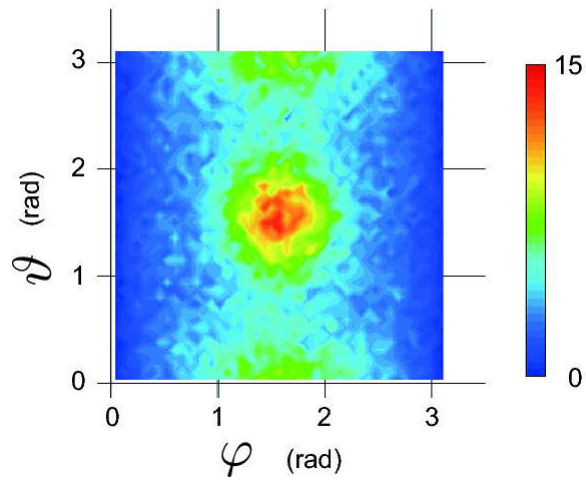


Fig. 4-12 Distribution of orientation angle of suspension of disclike particles at $x_2^* = 0.3$: $\theta = \pi/9$, $\partial p^*/\partial x_1^* = 0.1$, $\lambda = 0.05$, $\phi = 0.01$, $\alpha' = 10$, $Pe = 10$.

4.6 結言

本研究では、高分子融液およびディスク状粒子分散系について、マクロ流動に対する連続体力学ベースの計算と流体のミクروسケール構造の確率的シミュレーションをカップリングする計算手法により、単軸スクリュウ押出機内のモデル流れの数値計算を行い、ミクロマクロシミュレーションの有用性を検討した。本研究では、押出機内の流れを浅溝流路内流れでモデル化した。さらに、高分子の配向角分布を描画するために、流れ場のサンプリング点で追加の確率的シミュレーションを行う低コストの計算手法を提案した。

本計算では、高分子融液に対するミクロマクロシミュレーションにおいて、従来の解析で得られている現象を再現できることが示された。そして、マクロ計算から得られる速度場や応力場の情報に加えて、ミクロシミュレーションから得られるダイレクターや配向度の分布のデータを示し、流れ場との関連に関する解析を行った。さらに、本研究で提案した手法により、サンプリング点の配向角の確率分布を計算することができた。これは、従来の構成方程式を用いた計算では得られない情報であり、成形条件を検討する上で重要な情報となる。実験によりこのような情報を得ることは困難であるため、数値計算によりこのような予測ができることは工業的に有用である。ディスク状粒子分散系の数値計算では、粒子の配向挙動を解析し、本計算手法が粒子分散系に対しても適用可能であり、詳細な解析に役立つことを確認した。特に、粒子分散系では、粒子配向が製品の機能性に大きな影響を及ぼすため、粒子配向の確率分布の予測により、適切な範囲内に粒子配向分布を抑えて成形を行うための流動条件の予測を数値シミュレーションにより行うことができることは有用であり、本計算のようなミクロマクロシミュレーションが工学的に有用な解析ツールとなることを示した。

第 5 章 ディスク状粒子濃厚分散系の

コーティング流れの

ミクロ-マクロ数値流動シミュレーション

5.1 緒言

ディスク状粒子は、機能性フィルムやナノコンポジットなどの複合材料のフィラー、化粧品、塗料などへの機能性付加に利用されている [3-5]。機能性材料を原料とする製品は様々な成形加工により作られているが、本研究では、ディスク状粒子分散系のコーティング流れの数値シミュレーションを考える。ディスク状粒子分散系のコーティング流れは、工学的には機能性フィルムの成形過程や化粧品、医薬品の塗布過程と関連している。これらの製品の機能性発現には粒子の配向挙動が大きく影響するために、流動時の粒子配向挙動の予測は工学的に重要な問題である。例えば、ディスク状粒子が添加された光学フィルムは、発色性があり、ディスプレイの色調整に用いられている。ここでは、スロットコーティングと呼ばれる、押出し金型を用いた塗布工程を対象とする。スロットコーティングは、種々の工業製品の製造に広く使用されているコーティング手法であり、多くの研究が行われている（例えば、Romero ら [47] とその引用文献参照）。非ニュートン流体のスロットコーティングの数値計算による研究では、例えば、津田ら [48] は、非ニュートン粘性モデルに Ellis モデルを用いて、押出し金型内の非ニュートン粘性流体の流れについて、スリットから吐出する吐液の流量配分を簡便に解析することが可能な 1 次元解析モデルを提案した。Romero ら [49] は構成方程式に Oldroyd-B モ

デルと FENE-CR モデルを用いて、有限要素法により、希薄高分子溶液のスロットコーティングの数値計算を行った。そして、最小塗布量限界の発生が、粘弾性応力が小さいときにはニュートン流体の場合よりも低流量になり、粘弾性がプロセスを安定化するが、ある臨界値以上では、粘弾性応力はプロセスを不安定化することを示した。また、Bajaj ら [50] は、自由表面の変化を扱うために ALE 有限要素法を適用し、構成方程式に Oldroyd-B モデルと FENE-P モデルを用いて、高分子流体のスロットコーティング流れの数値計算を行った。また、高分子の配向場を、Brownian Configuration Field (BCF) 法を用いて計算し、そこから応力場を評価し、マクロ流動計算とカップリングする、ミクロマクロ計算手法を用いた計算もあわせて行い、構成方程式を用いた計算結果との比較を行った。そして、BCF 法を用いることにより、高ワイゼンベルグ数、もしくは粗いメッシュを用いた場合でも安定した計算を行えることを確かめた。

粒子分散系のコーティング流れについては、これまでの研究ではあまり扱われていない。また、一般的な粒子分散系の流動の数値解析では、粒子の配向をテンソルで表現して数値解析する方法が主流である [17-19]。一方、材料の機能向上や新しい機能性材料の創成の観点から、個々の粒子の配向のようなミクロ情報も重要になり、配向状態を解析するために流動中の個々の粒子の挙動に対するミクロシミュレーション [14, 15, 20, 21] も行なわれている。しかし、ミクロシミュレーションは計算コストが高く、現在の計算機性能では、マクロ流動とカップリングした解析は難しい。計算コストの上昇を抑えて複雑流体のミクロマクロシミュレーションを実現する計算手法として、BCF 法 [22, 23] が提案されている。本研究では第 3 章で示したように、有限要素法によるマクロ流動計算と BCF 法による粒子挙動の計算のカップリングによりディスク状粒子の濃厚分散系の数値流動計算を行う手法を提案し、単純せん断流れにおける流動解析を行った [51]。工業的には、コーティング材料が粒子濃厚分散系であることが多く、それら

の流動を解析することが重要となる。粒子希薄分散系では、粒子間の相互作用を考慮する必要はないが、粒子濃厚分散系ではその必要がある。しかし、粒子間相互作用の考慮は計算負荷を著しく増大させるため、マクロ流動計算とのカップリングが困難になる。そこで、本研究では、平均場ポテンシャルを用いて粒子間相互作用を表現することにより、計算負荷の増大を抑えて、粒子濃厚分散系に対する計算を行った。ディスク状粒子は偏平回転楕円体により近似した。

また、高分子溶液において、フィルムの乾燥 [52] や光ファイバーの成形 [53] など、濃度変化をともなう数値計算が行われているが、粒子分散系について、分散系の濃度変化を扱ったものはほとんどない。そこで、本研究では、蒸発における分散系の濃度変化を考慮した数値計算手法を導入し、濃度変化の影響についても解析する。

5.2 数値計算スキーム

5.2.1 基礎方程式

非定常非圧縮等温流れを考え、運動方程式 (5-1) と連続の式 (5-2) を用いる。

$$\frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla \mathbf{u}^* = -\frac{1}{Re} \nabla p^* + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u}^* + \frac{1}{Re} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^* \quad (5-1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (5-2)$$

ここで $\mathbf{u}^*$ は無次元速度ベクトル、 t^* は無次元時間、 p^* は無次元等方圧力である。無次元化の際に代表速度 V には基材の速度を、代表長さ L には流路幅をとった。また、 $Re = \rho V L / \eta_s$ はレイノルズ数である。離散化については、第3章の濃厚系の場合と同様の手法を用いる。

次に自由表面形状の計算手法について述べる。本研究では、自由表面の位置は ALE (Arbitrary Lagrangian-Eulerian) 法 [54] を用いて計算する。ALE 法は界面追跡法の代表

的な手法であり，移動メッシュを用いて自由表面位置を追跡する．ALE 法は自由表面を直接的に表現しているため，少ない自由度で高精度な計算結果を得ることができる．ALE 法では，運動方程式 (5-1)の移流項 $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$ は，相対速度ベクトル $\bar{\mathbf{u}} = \mathbf{u} - \hat{\mathbf{u}}$ ($\hat{\mathbf{u}}$ はメッシュ速度ベクトル) を用いて， $\bar{\mathbf{u}} \cdot \nabla \mathbf{u}$ で置き換えられる．ALE 法において，自由表面の挙動に関して満たすべき条件は，自由表面上での運動力学的条件 (5-3)である．これは，自由表面を横切って質量輸送が行われないことを意味する．

$$(\mathbf{u} - \hat{\mathbf{u}}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (5-3)$$

ここで， $\mathbf{n}$ は自由表面の外向き単位法線ベクトルである．本研究では，メッシュ速度は自由表面の法線方向を向くように定義し，次式で表される．

$$\hat{\mathbf{u}} = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (5-4)$$

式(5-4)を時間積分することにより自由表面位置の変位量を求めることができる．ここで，自由表面に対する法線ベクトルは以下の加重平均の式から求めることができる [46] (図 5-1)．

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{n}_a l_b + \mathbf{n}_b l_a}{l_a + l_b} / \left\| \frac{\mathbf{n}_a l_b + \mathbf{n}_b l_a}{l_a + l_b} \right\| \quad (5-5)$$

ALE 法においては，メッシュ速度の導入により，解析領域内の節点移動を任意に設定することができるが，高精度な解析を行うためには，解析領域全体において要素のひずみが少なくなるような処理を取り入れることが必要である．本研究では Laplace 方程式を用いた方法 [55] を適用した．

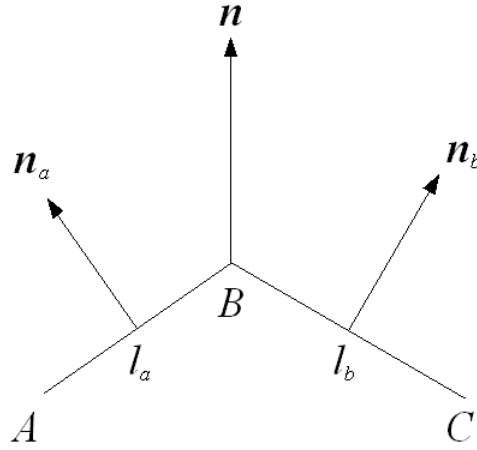


Fig.5-1 Weighted average of a normal vector on free surface.

この方法では，自由表面上の節点鉛直変位量を境界値として与え，時間ステップごとに領域内の各節点変位量 v を式(5-6)の Laplace 方程式を解くことによって求める．

$$\frac{\partial^2 v^*}{\partial y^{*2}} = 0 \quad (5-6)$$

v^* は無次元化された節点変位量である．境界条件としては，自由表面上では式(5-4)を時間積分することによって求めることができる自由表面位置の変位量を用い，それ以外では変位量を 0 として設定する．

次に粒子の運動方程式を示す．ディスク状粒子は偏平回転楕円体でモデル化し，偏平回転楕円体粒子分散系の流れを考える．粒子の回転の式に関しては，濃厚分散系に対する式(3-12)と同じ式を用い，離散化についても同様の方法を用いる．

$$d\mathbf{e} = -\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{e} + \left\{ \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{e} + \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} [\mathbf{D} \cdot \mathbf{e} - (\mathbf{D} : \mathbf{e}\mathbf{e})\mathbf{e}] \right\} dt \\ + \sqrt{\frac{A_d}{Pe}} d\mathbf{W}(t) + \frac{3}{2} A_d \frac{U}{Pe} (\mathbf{e}\mathbf{e} : \mathbf{S}) dt \quad (5-7)$$

$$A_d = \left[1 - \frac{3}{2} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \right]^{-2} \quad (5-8)$$

偏平回転楕円体に対して、応力テンソル $\boldsymbol{\tau}$ は粘性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^v$ と弾性的寄与分 $\boldsymbol{\tau}^b$ ，さらにポテンシャルの寄与分 $\boldsymbol{\tau}^p$ を加えて， $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^v + \boldsymbol{\tau}^b + \boldsymbol{\tau}^p$ で表される．無次元偏差応力テンソルは $\boldsymbol{\tau}^* = \boldsymbol{\tau}^{v*} + \boldsymbol{\tau}^{b*} + \boldsymbol{\tau}^{p*}$ で表される．ただし， $\boldsymbol{\tau}^{v*}$ ， $\boldsymbol{\tau}^{b*}$ ， $\boldsymbol{\tau}^{p*}$ は式(5-9)～(5-12)で表される．

$$\boldsymbol{\tau}^{v*} = 2\phi \{ A \langle \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \rangle : \boldsymbol{D} + B [\langle \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \rangle \cdot \boldsymbol{D} + \boldsymbol{D} \cdot \langle \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \rangle] + C \boldsymbol{D} \} \quad (5-9)$$

$$\boldsymbol{\tau}^{b*} = 3\alpha \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \langle \boldsymbol{e} \boldsymbol{e} \rangle \quad (5-10)$$

$$A = \frac{5}{3\pi\lambda} + \left(\frac{104}{9\pi^2} - 1 \right), \quad B = -\frac{4}{3\pi\lambda} + \left(\frac{1}{2} - \frac{64}{9\pi^2} \right), \quad C = \frac{8}{3\pi\lambda} \quad (5-11)$$

$$\boldsymbol{\tau}^{p*} = -3\alpha \left(\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right) \left\{ U \left[\frac{1}{3} \boldsymbol{S} + \left[\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{S} - \frac{1}{3} (\boldsymbol{S} : \boldsymbol{S}) \boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{S} (\boldsymbol{S} : \boldsymbol{S}) \right] \right] \right\} \quad (5-12)$$

本章でも，粒子の配向挙動を評価するために式(5-13)で定義される配向秩序パラメータ S を用いる． S はランダム配向状態で 0，完全配向状態で 1 の値をとる．なお，無次元量を表す * は以後省略する．

$$S = \sqrt{\frac{3}{2} (\boldsymbol{S} : \boldsymbol{S})} \quad (5-13)$$

蒸発の影響を考慮するためには，溶媒濃度の変化を計算する必要がある．ここからは自由表面上における粒子の速度と溶媒濃度について述べる．

まずは，自由表面上における粒子の速度を考える．粒子の速度 $\boldsymbol{u}_p$ については，剛体粒子モデルが使われている液晶高分子のモデルを使い，Fick の法則と溶媒，および粒子の質量分率の式より，

$$\boldsymbol{u}_p = \boldsymbol{u} + \frac{1}{Pe_w (1 - w)} \nabla w \quad (5-14)$$

となる [52]．ここで， Pe_w は $Pe_w = LV/D$ で定義される拡散に関するペクレ数， w は分散系に対する溶媒の質量分率であり， D は拡散係数である．

次に溶媒濃度の計算手法について述べる．偏平粒子についての連続の式を考えると，

$$\frac{\partial u_p}{\partial x} + \frac{\partial v_p}{\partial y} = 0 \quad (5-15)$$

となる．ここで， u_p, v_p は自由表面上の粒子速度の x 成分と y 成分である．

式(5-15)に式(5-14)を代入することによって，溶媒の濃度に関する方程式を得ることができる．

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{Pe_w(1-w)} \frac{\partial w}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{Pe_w(1-w)} \frac{\partial w}{\partial y} \right] = 0 \quad (5-16)$$

式(5-16)を Galerkin 法を用いて離散化すると，以下の弱形式が導かれる．

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \frac{\partial \omega}{\partial x} \frac{1}{(1-w)} \frac{\partial w}{\partial x} d\Omega + \int_{\Omega} \frac{\partial \omega}{\partial y} \frac{1}{(1-w)} \frac{\partial w}{\partial y} d\Omega \\ &= \int_{\Gamma} \omega n_x \frac{1}{(1-w)} \frac{\partial w}{\partial x} d\Gamma + \int_{\Gamma} \omega n_y \frac{1}{(1-w)} \frac{\partial w}{\partial y} d\Gamma \end{aligned} \quad (5-17)$$

ここで， ω は重み関数， $\int_{\Omega} d\Omega$ は要素での積分， $\int_{\Gamma} d\Gamma$ は境界要素での積分である．境界条件として，流路入口と流路壁面，基材上では蒸発が発生しないので，質量分率に固定値を設定した．流出においては流れ方向の変化はないとしている．

自由表面上では，分散系が蒸発する場合には，分散系全体の速度 $\mathbf{u}$ は次の式を満たす．

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = Sn(w - w_{\infty}) \quad (5-18)$$

$\mathbf{n}$ は自由表面の向きを表す単位法線ベクトルであり， Sn は $k_m H/V$ で表されるスタントン数， w_{∞} は空気中の溶媒の質量分率である．ここで， k_m は質量伝達係数， H はヘンリー定数である．また，粒子は自由表面上において空気中に移動することはないので，その速度は自由表面の接線方向を向いていなければならないので，

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_p = 0 \quad (5-19)$$

となる． v_p は粒子の速度である．

式(5-14), (5-18), および(5-19)より, 自由表面上の濃度に関する境界条件は次のようになる.

$$-n \cdot \frac{1}{(1-w)} \nabla w = E(w - w_\infty) \quad (5-20)$$

ここで, $E = Pe_w Sn$ であり, 蒸発の強さを表すパラメーターである. 式(5-20)の右辺は蒸発速度を表している.

次に粒子間相互作用を表すポテンシャル関数について考える. 溶媒の濃度が変わると粒子間相互作用も変化する. そこで, 本研究では, マイヤー・ザウペのポテンシャルパラメーターが数密度に比例することより, ポテンシャルパラメーター U は粒子質量分率 $(1-w)$ に比例すると仮定し, U を式(5-21)のように置いた.

$$U(w) = U_0(1-w) \quad (5-21)$$

U_0 はポテンシャルパラメーターの強さを支配する係数である. 本研究においては, $U=2.5$ で系が等方相を示すことから, 流路入口, 流路壁面, および基材上においては, 式(5-21)より, $U_0=10$ の場合において $w=0.75$ と設定している. 本研究においては, 自由表面上で溶媒が蒸発したとしても, 固化することはない, 粒子まわりには十分に溶媒が存在している場合を想定している.

5.2.2 解析領域と境界条件

本計算では, コーティング流れを考える. コーティング流れの計算に用いた座標系および流路形状を図 5-2 に示す. 上部に固定されたダイと下側の基材とのギャップ間に流体が充填されており, 基材が一定速度で移動することにより, 基材上に流体がコーティングされる. 本計算では, 基材の速度とギャップ厚さを, それぞれ代表速度と代表長さにとった. 図 5-2 に示すように流れ方向に x 軸をとり, それに垂直に y 軸をとる. ダイ

出口を $x = 15$ に置いた．流れ場は xy 平面内の 2 次元流れとし，粒子の配向は 3 次元的に扱う．境界条件として，流路壁面で粘着条件を与え，流路下壁面は移動壁 ($u = 1, v = 0$) とする．流路入口に単純せん断流れ ($u = 1-y, v = 0$) を与えた．流路出口では流れは十分に発達しているものとする．粒子の配向に関しては，壁面で $\mathbf{e}$ の各軸方向成分 e_x, e_y, e_z について， $e_x = 0, e_y = 1, e_z = 0$ という壁面に沿った完全配向とした．また，自由表面上では，法線方向への全応力成分を 0 とする． Re は 0.5 と設定している．

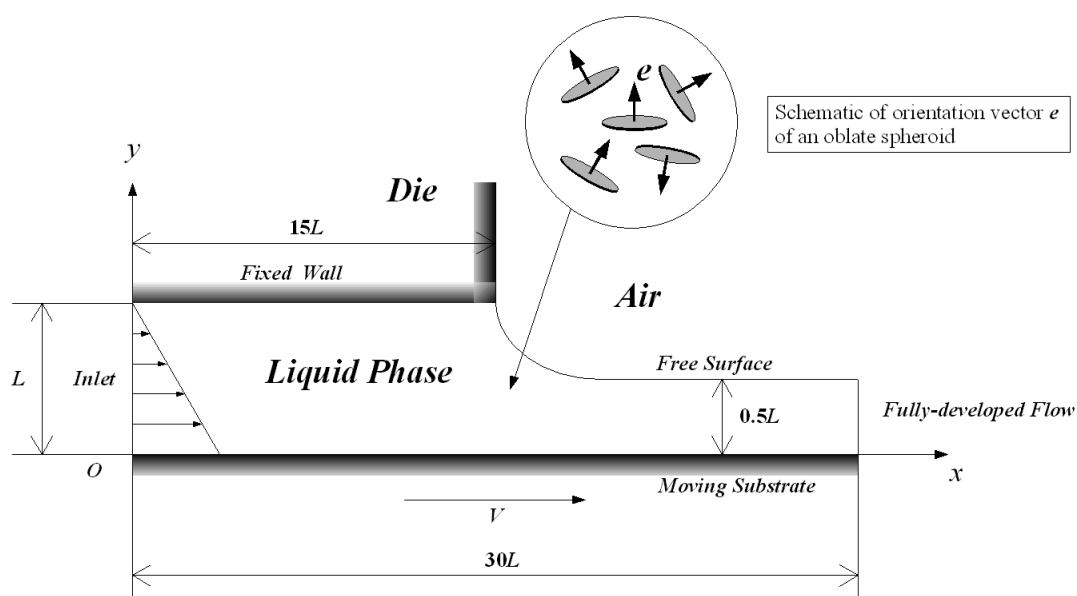


Fig.5-2 Channel geometry, coordinate system, and boundary conditions for coating flows. A schematic of orientation vector $\mathbf{e}$ of an oblate spheroid is indicated in the inset.

5.2.3 離散化

第3章と同じように，流れの基礎方程式を有限要素法に基づいて離散化する．流動の計算では安定化有限要素法のひとつである SUPG/PSPG 法 [29, 30] を運動方程式と連続の式に適用した．本計算では，直接法で流れの基礎方程式を解き，流速および圧力に対しては三角形一次要素を適用した．

粒子の回転の運動方程式は BCF 法を用いて式(5-7)で表現できる．BCF 法は，粒子の配向を連続な場として考え，運動方程式をオイラー的に扱う．BCF 法では各粒子に対する配向場 ($\mathbf{e}$) のアンサンブル平均をとることで全体の配向場が形成され，粒子の配向を連続的な場として考えることにより，乱数による平均値へのノイズの影響を低減できる．また，ひとつの場の計算に対して，すべての節点上で同じ乱数の値を使用することができるため，計算量を低減することができる．本計算では，粒子の配向場に対して SUPG 法を適用して計算し，計算要素としては三角形一次要素を適用した．粒子濃度の計算に関しては，Galerkin 法で離散化し，三角形一次要素を用いた．コーティング流れの計算に使用した要素数は 1111，節点数は 2000，配向場の数（節点あたりの粒子数）は 500 である．

5.3 結果と考察

コーティング流れの計算結果についての結果と考察を述べる．図 5-3～5-5 に $Pe=10$, $\lambda=0.2$, $U=1$, $\phi=0.1$, $\alpha=0.4$ における流速，粒子の配向方向と配向度を示す．ここでは，流れ場が変化しなくなった後の無次元時間 3 の間の平均値を用いて評価している．

図 5-3 は流体の流速と自由表面形状を表している．ダイ出口以前では単純せん断流れであり，ダイ出口直後からは自由表面に沿うように流速が変化していき，下流では一様流れとなる．

図 5-4, 5-5 に粒子の配向方向と配向度を示す．図 5-4 の線分は，粒子の平均配向方向を示す粒子のダイレクターを示していて，大きさは配向度を表し，線分が長いほど配向度が高いことを意味している．ダイ出口直後では速度勾配の上昇から配向度は高くなり，粒子の配向方向は自由表面の法線方向に近い方向に向く．下流側で流れが一様に近づくので，配向度は減少し，配向が緩和していく．

図 5-6～5-8 に $Pe=100$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$ の場合の流速，粒子の配向方向と配向度を示す．流速分布の傾向は， $Pe=10$ の場合とほとんど変わっていないが，配向分布に関しては，ペクレ数が大きくなると相対的にブラウン運動の影響が小さくなり，速度勾配の影響が強くなるために配向度が高くなり，自由表面の法線方向により粒子が配向しやすくなる様子がみられる．

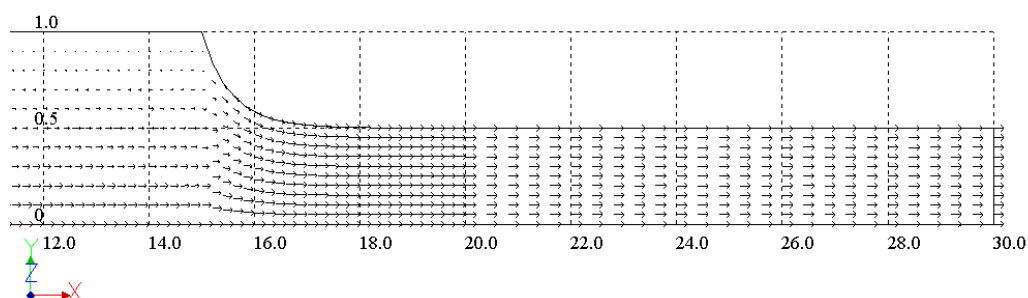


Fig.5-3 Distribution of velocity vectors for $Pe=10$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

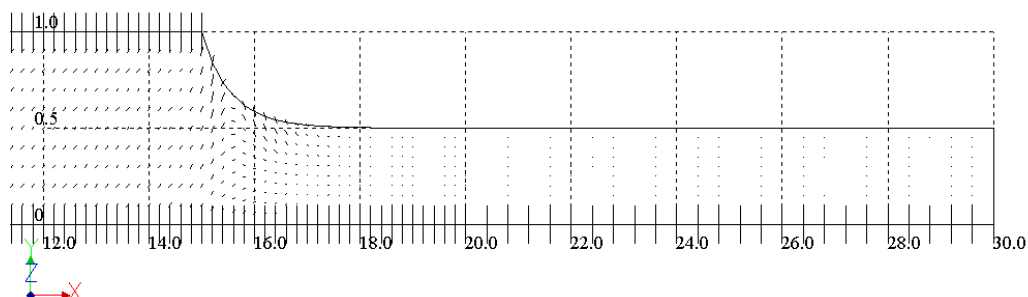


Fig. 5-4 Distribution of directors for $Pe=10$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

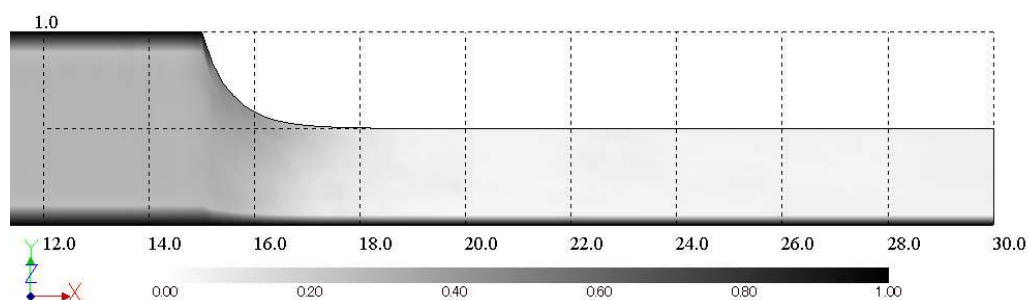


Fig. 5-5 Distribution of orientation order parameter S for $Pe=10$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

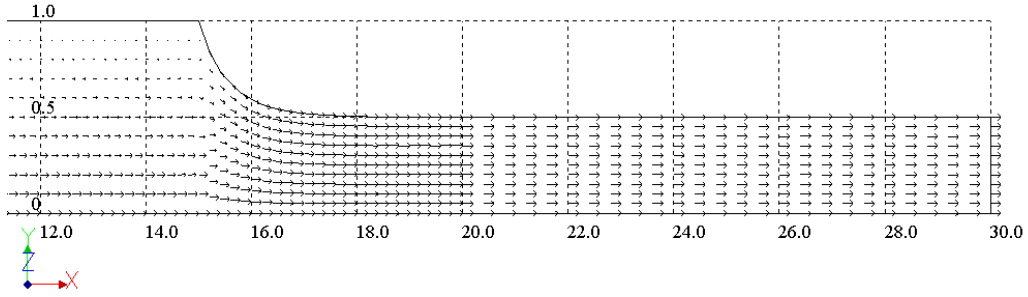


Fig.5-6 Distribution of velocity vectors for $Pe=100$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

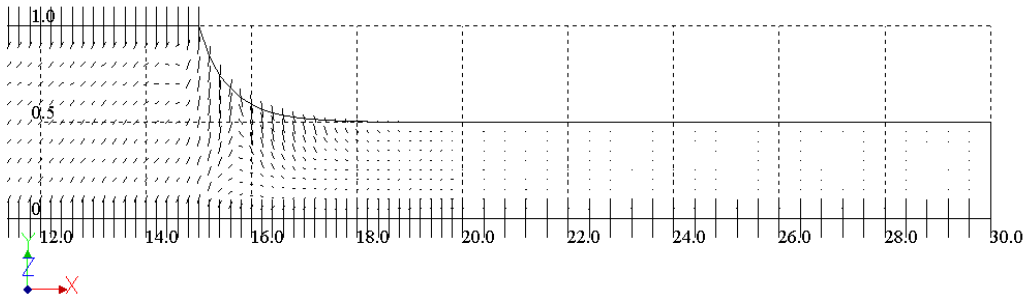


Fig. 5-7 Distribution of directors for $Pe=100$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

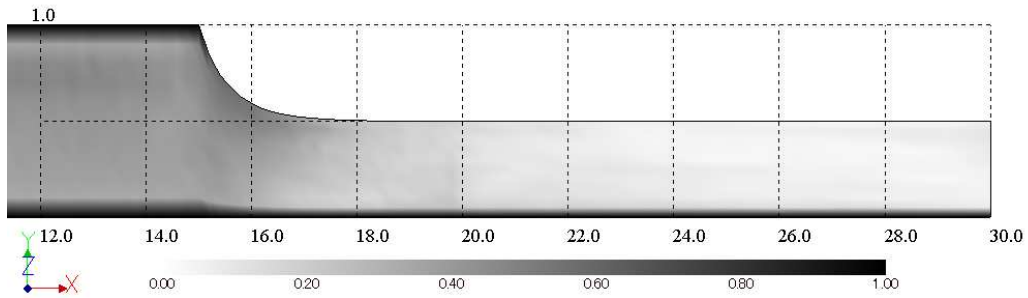


Fig. 5-8 Distribution of orientation order parameter S for $Pe=100$, $\lambda = 0.2$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

次に粒子形状の影響について調べるために粒子のアスペクト比 λ を変えた計算を行った。図 5-9 に自由表面形状を、図 5-10 に自由表面上の流れ方向の速度勾配 $d|\mathbf{u}|/ds$ を示す。アスペクト比 λ が小さいと自由表面の膨らみが大きくなる。これは後に示す配向

度 S と配向角 ϕ の解析から分かることであるが，自由表面上の粒子の配向状態と関係している．図 5-10 に示すように，ダイ出口直後では伸長流れの影響が支配的になっており，速度勾配は大きな値をとるが，下流においては一様流れになっているために速度勾配も減少してほぼ 0 になる．

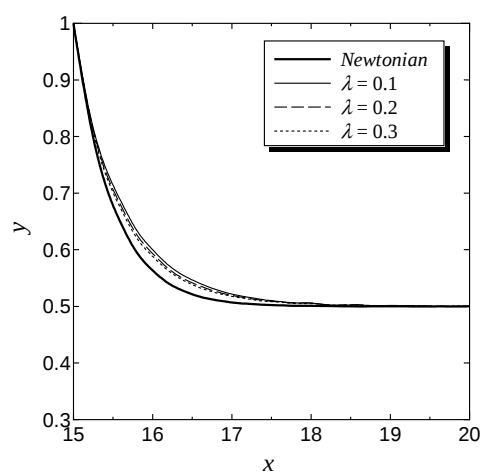


Fig. 5-9 Profiles of free surface for $Pe=100$, $\lambda=0.1, 0.2, 0.3$, $U=1$, $\phi=0.1$ and $\alpha=0.4$.

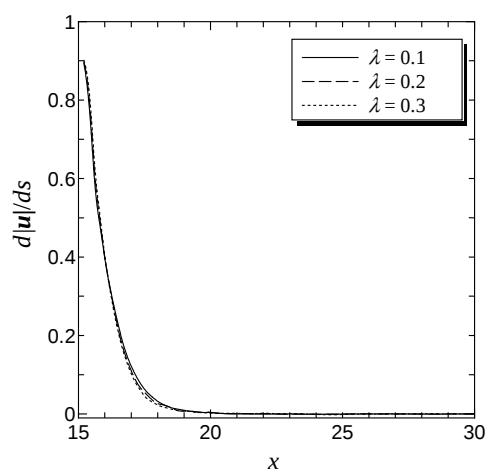


Fig. 5-10 Velocity gradient along free surface for $Pe=100$, $\lambda=0.1, 0.2, 0.3$, $U=1$, $\phi=0.1$ and $\alpha=0.4$.

図 5-11 はアスペクト比 λ をパラメーターとした自由表面上の配向度 S のグラフである。ダイ出口付近の速度勾配が大きい領域では、粒子が流体から受けるトルクが大きくなるために、粒子は配向角の方向に配向しやすくなるので、配向度が高くなり、下流においては流れが一様になることで粒子の配向が緩和するので、配向度も低くなる。 λ が小さい、つまり扁平度が高い粒子の場合では粒子が配向角に向きをそろえやすくなるために、ダイ出口付近の配向度が上昇する。

図 5-12 は自由表面上の配向角 φ の分布を示している。配向角は xy 面内の e の配向角であり、流れ方向に対して反時計回りが正である。ダイ出口付近では、伸長流れの影響が強いので粒子が流動配向しやすくなることから配向角は 70° 付近まで上昇する。また、 $x=16$ 付近では配向角が急激に変化し、大きな速度勾配によって自由表面上でダイレクターの回転が起こっている。その後、下流にいくにしたがって、配向角は上昇し、 $x=20$ 付近からはランダム配向に近づくために 0° に収束していく。 λ が大きくなるほど、流動配向の影響に対して、ブラウン運動と粒子間相互作用の影響が相対的に大きくなるために配向が緩和しやすくなる。

以上のように、ダイ出口付近から粒子が流動配向しやすくなることによって異方性が強まり、弾性効果が強く現れると自由表面形状が膨らむ。したがって、 λ が小さくなるにつれて、自由表面形状の膨らみが大きくなる。このように弾性効果が強く現れると自由表面形状が膨らむ現象は、高分子流体のコーティング流れにおいても報告されている [56]。

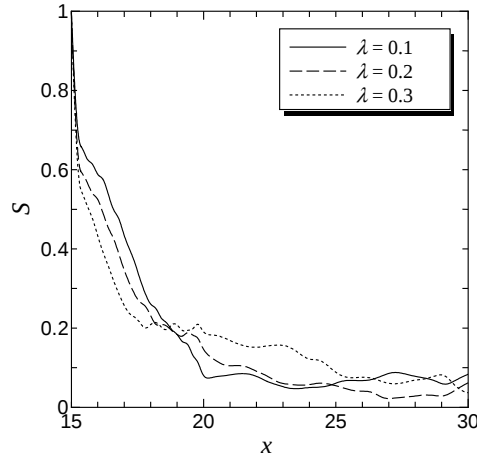


Fig. 5-11 Distribution of orientation order parameter S along free surface for $Pe=100$, $\lambda=0.1, 0.2, 0.3$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

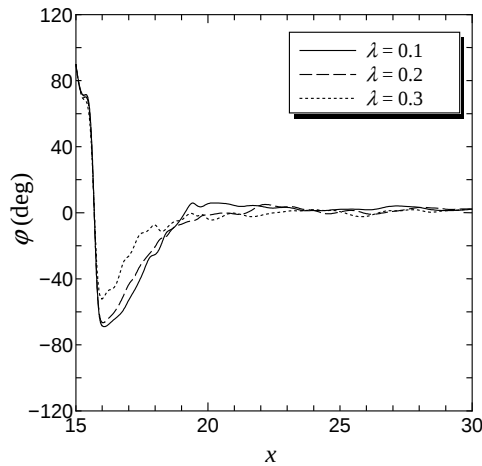


Fig. 5-12 Orientation angle ϕ along free surface for $Pe=100$, $\lambda=0.1, 0.2, 0.3$, $U=1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

次にペクレ数 Pe の影響について調べる．図 5-13 に示すように，自由表面形状は， Pe が大きいほど膨らみが大きくなる．これは次に示すように粒子配向の異方性が強くなるためであると考えられる．図 5-14 は Pe をパラメーターとした自由表面上の配向度 S のグラフである． Pe が大きくなると，ブラウン運動の影響が相対的に弱まり，速度勾配の影響が大きくなり，配向角付近に配向が集まるために配向度が高くなる．図 5-15 は

配向角 ϕ のグラフである．いずれの Pe においても，伸長流れの影響からダイ出口付近での配向角は大きくなるが，その後に $x=16$ 付近まで急激に減少していき，下流においては配向が緩和していく様子が見られる．しかし， $Pe=10$ の場合においてはブラウン運動の影響が比較的大きくなるので，粒子の配向は自由表面の法線方向からずれることになり，下流における配向の緩和も早くなる．このように， Pe が大きいほど，ダイ出口付近で粒子が回転軸を流れに垂直な方向に向けて配向し，配向度も高くなることから，異方性による弾性効果が強く現れ，先に図 5-13 に示したように，自由表面形状の膨らみが大きく現れるものと考えられる．

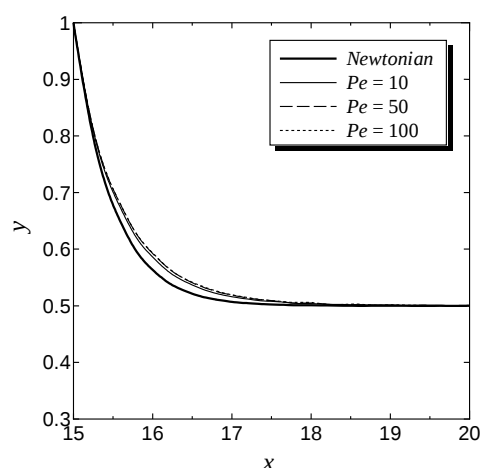


Fig. 5-13 Profiles of free surface for $Pe = 10, 50, 100$, $\lambda = 0.2$, $U = 1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$.

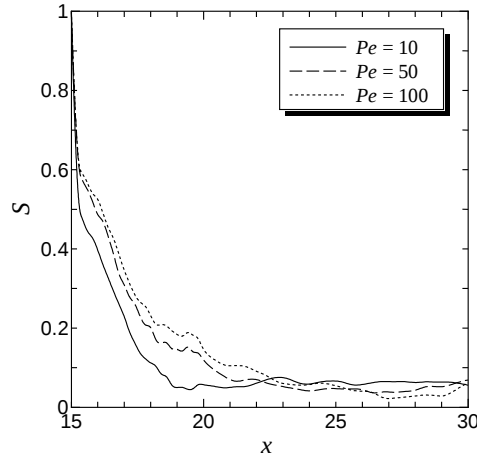


Fig. 5-14 Distribution of orientation order parameter S along free surface for $Pe = 10, 50, 100$,

$$\lambda = 0.2, U = 1, \phi = 0.1 \text{ and } \alpha = 0.4.$$

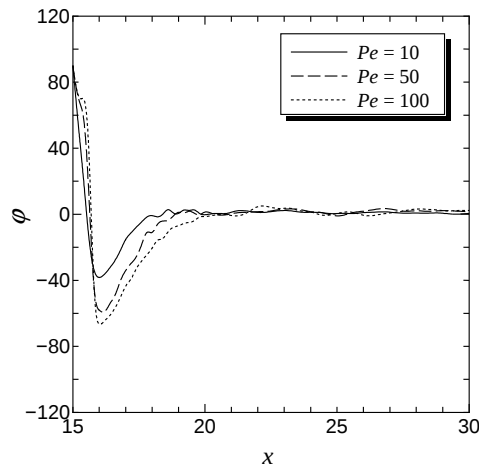


Fig. 5-15 Orientation angle ϕ along free surface for $Pe = 10, 50, 100, \lambda = 0.2, U = 1, \phi = 0.1$ and

$$\alpha = 0.4.$$

次に、体積分率 ϕ の影響について調べる．図 5-16 は ϕ をパラメーターとした自由表面形状を示しており、 ϕ を大きくすると自由表面形状の膨らみが大きくなっている．これは、粒子アスペクト比やペクレ数の影響に関する解析と同様に、 ϕ が大きいほど粒子配向度が高くなり、異方性が強く現れることに起因している．以下で粒子配向について解

析する. 図 5-17 は ϕ をパラメーターとした配向度 S , 図 5-18 は配向角 ϕ のグラフである. ダイ出口から下流まで, 配向度の傾向においては各体積分率で定性的に同じ傾向がみられるが, $x=16.5$ 付近から $x=20$ 付近までの速度勾配が 0 でない領域では, 粒子は流れによって回転し, 体積分率が高いと粒子間相互作用によって粒子が同期して回転しやすくなるために配向度が高くなり, 配向角は自由表面の法線方向に近い角度に向きやすくなる. 下流においては, 速度勾配がほぼ 0 でランダム状態であるが, 体積分率が高いと粒子間相互作用の影響を受けるために, ブラウン運動による自由な回転が妨げられ, ランダム状態に遷移しにくくなるために $\phi=0.25$ の配向度が高くなり, 配向角の緩和は遅くなる.

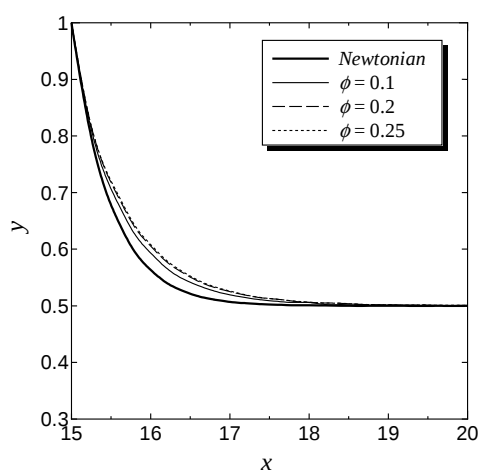


Fig. 5-16 Profiles of free surface for $Pe = 100$, $\lambda = 0.2$ (solid line : $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$, $U=1$, dash line : $\phi = 0.15$, $\alpha = 0.6$, $U=1.5$, dot line : $\phi = 0.2$, $\alpha = 0.8$, $U=2$).

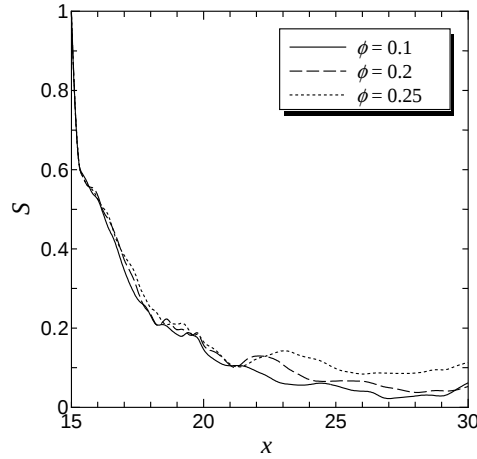


Fig. 5-17 Distribution of orientation order parameter S along free surface for $Pe = 100$, $\lambda = 0.2$

(solid line : $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$, $U=1$, dash line : $\phi = 0.15$, $\alpha = 0.6$, $U=1.5$, dot line : $\phi = 0.2$, $\alpha = 0.8$, $U=2$).

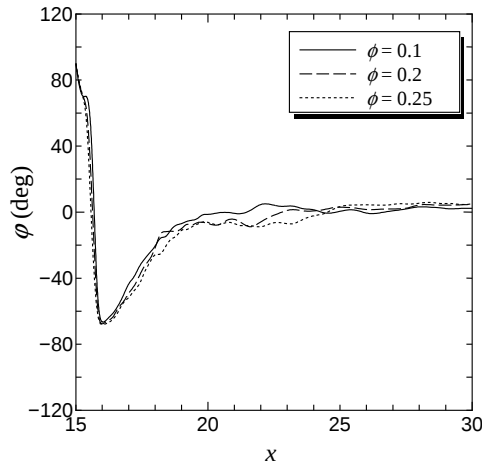


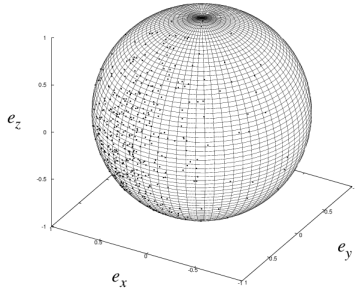
Fig. 5-18 Orientation angle ϕ along free surface for $Pe = 100$, $\lambda = 0.2$ (solid line : $\phi = 0.1$, $\alpha = 0.4$, $U=1$, dash line : $\phi = 0.15$, $\alpha = 0.6$, $U=1.5$, dot line : $\phi = 0.2$, $\alpha = 0.8$, $U=2$).

次に、各粒子の配向について考える。本計算手法では、各粒子の配向挙動を計算するため粒子の配向分布状態を評価することが可能であり、粒子配向や粒子の運動に関するより詳細な情報を得ることができるので、工学的により有用なシミュレーションを行え

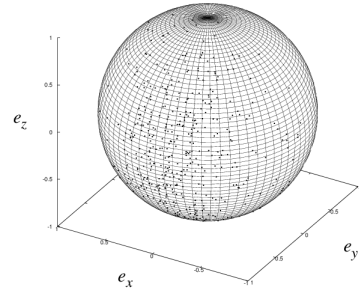
ることになる.

図 5-19 に $Pe = 10$ のときの, $x = 15.2, 16, 17, 18, 20, 25.2$ における粒子の配向ベクトル $\mathbf{e}$ の分布を示す. これらの図は, 第 3 章と同様に $\mathbf{e}$ の始点を球の中心に置いて, $\mathbf{e}$ の向きを単位球面上にプロットしたものである. $\mathbf{e}$ と $-\mathbf{e}$ 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. 1 ステップあたりに計算する粒子数は 500 であり, 流れが定常になった状態の粒子の配向をプロットした.

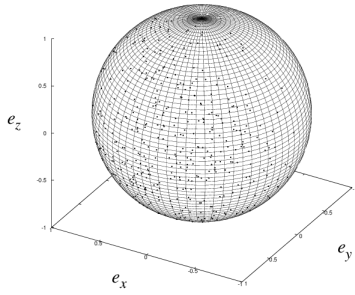
$x = 15.2$ ではダイ出口直後であるので伸長流れの影響が支配的になっており, ダイレクターの配向角付近に粒子が集中している様子が分かる. その後, 下流に行くにつれて速度勾配が小さくなっていくので, 徐々に配向は緩和していき, さらに速度場は一様流れであるので, 下流では粒子配向はランダム状態になる. 図 5-20 に $Pe = 100$ における粒子の配向分布を示す. 定性的には, $Pe = 10$ と同じ傾向が見られるが, $x=17$ においても粒子配向に秩序が見られる. しかし, 粒子分布は z 軸方向にランダムに分布していることが分かる. 伸長流れによる速度勾配によって粒子の配向は限定されるが, 伸長方向を回転軸とする回転には流れによる拘束がないために, ブラウン運動と粒子間相互作用によって広く分布することになる. これは平均値として得られる配向度や配向角からは得られない情報であるので, 粒子の運動を知る上で重要なデータになる.



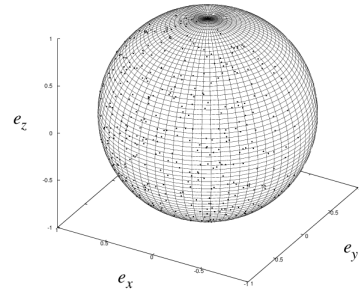
(a) $x=15.2$



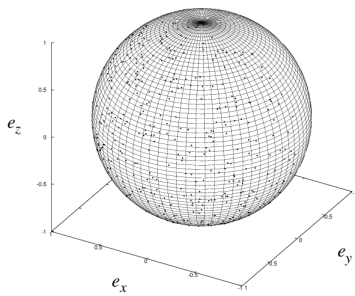
(b) $x=16$



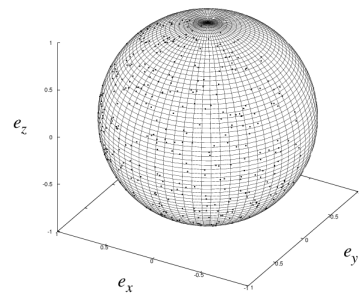
(c) $x=17$



(d) $x=18$

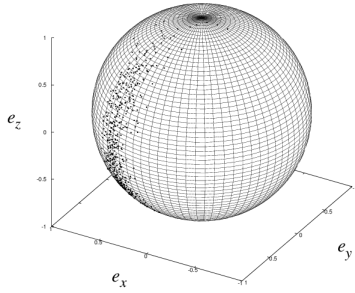


(e) $x=20$

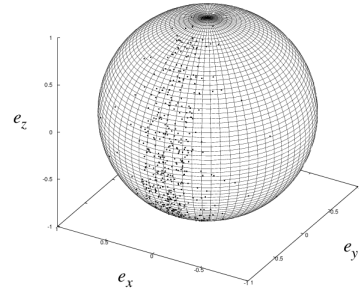


(f) $x=25.2$

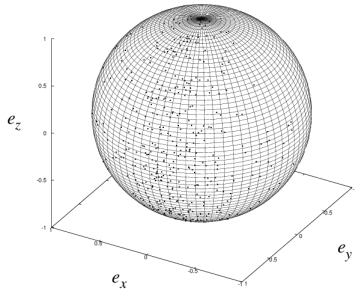
Fig. 5-19 Orientation distribution of particles on free surface for $Pe = 10$, $\lambda = 0.2$, $U = 1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$: (a) $x = 15.2$, (b) $x = 16$, (c) $x = 17$, (d) $x = 18$, (e) $x = 20$, (f) $x = 25.2$.



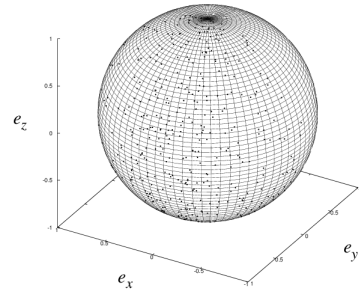
(a) $x=15.2$



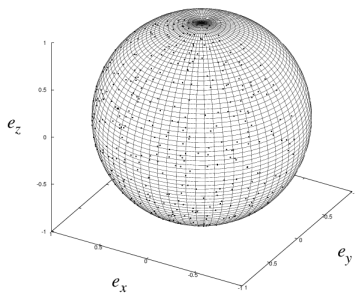
(b) $x=16$



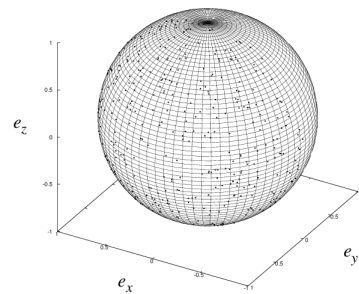
(c) $x=17$



(d) $x=18$



(e) $x=20$



(f) $x=25.2$

Fig. 5-20 Orientation distribution of particles on free surface for $Pe = 100$, $\lambda = 0.2$, $U = 1$, $\phi = 0.1$ and $\alpha = 0.4$: (a) $x = 15.2$, (b) $x = 16$, (c) $x = 17$, (d) $x = 18$, (e) $x = 20$, (f) $x = 25.2$.

ここからは蒸発を考慮したコーティング流れの数値解析について考える．本研究では、 Pe と $E (=Pe_w Sn)$ をパラメーターとしてコーティング流れを解析した．図 5-21～5-24 に $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$) における流速，粒子の配向方向，配向度と溶媒の質量分率の分布を示す．ここでは，流れ場が変化しなくなった後の無次元時間 3 の間の平均値を用いて評価している．図 5-21 は流体の速度ベクトル分布と自由表面形状を表しており，自由表面はダイ出口直後から $x=20$ 付近まで曲線的に変化していき，その後，蒸発の影響で下流にいくにいたがって自由表面高さが減少していく．速度分布は自由表面形状の変化に対応して，ダイ出口直後で大きく変化している．

図 5-22 に溶媒の質量分率の分布を表す．溶媒の質量分率は，溶媒が蒸発するために自由表面付近で値が小さくなっていく．

図 5-23, 5-24 に粒子の配向方向と配向度を示す．図 5-23 の線分は，粒子のダイレクターを示し，その向きが配向方向を，線分の長さが配向度を表している．ダイ出口直後で配向度が高く，粒子が流れに垂直に近い配向をする領域が存在するが，流れとともに，フィルムの中央付近で配向が緩和する様子が見られる．しかし，より下流では，蒸発によって自由表面付近の粒子の質量分率が上がることで粒子間相互作用が増大し，再び秩序構造が出現するために粒子の配向度は高くなり，粒子は自由表面の法線方向に近い方向に配向することになる．

図 5-25, 5-26 は $Pe=100$, $E=1$ ($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$) における粒子の配向方向と配向度である． $Pe = 10$, $E=1$ の場合と比較すると，流れ場の影響が蒸発の影響よりも大きいために，伸長速度が高い領域では高い配向度になるが，下流にいくにしたがって配向度は下がっていく． $Pe = 10$ の場合に見られた配向度の再上昇は顕著には現れることはなく，下流側のフィルムの厚さの変化は小さい．

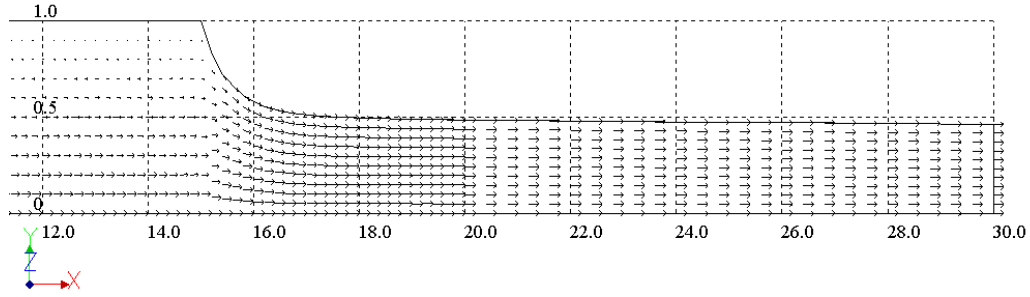


Fig.5-21 Distribution of velocity vectors for $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$), $U_0 = 10$, $\lambda=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

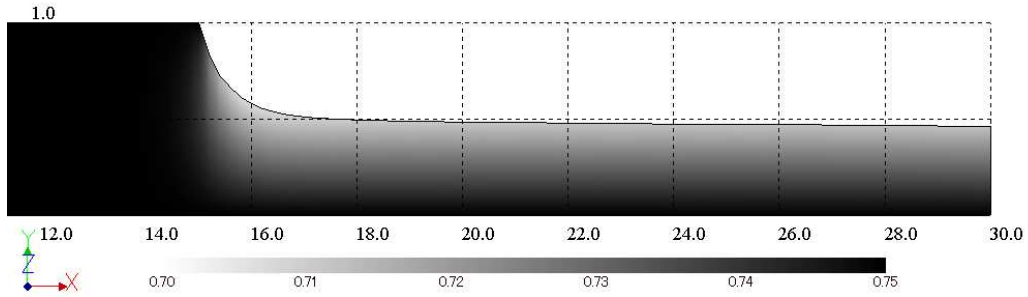


Fig. 5-22 Distribution of mass fraction of solvent for $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$), $U_0 = 10$, $\lambda=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

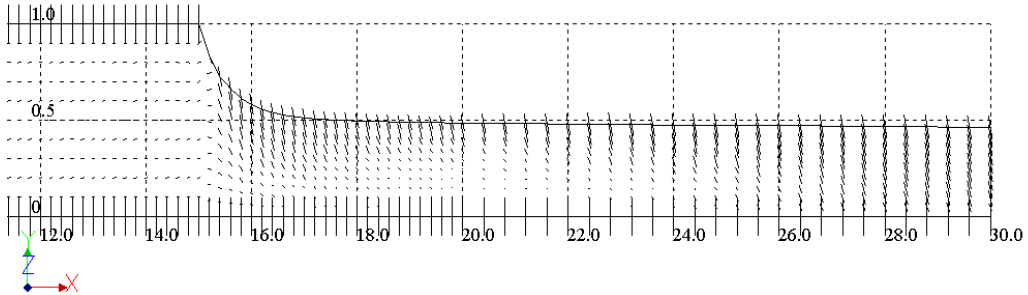


Fig.5-23 Distribution of directors for $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$), $U_0 = 10$, $\lambda=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

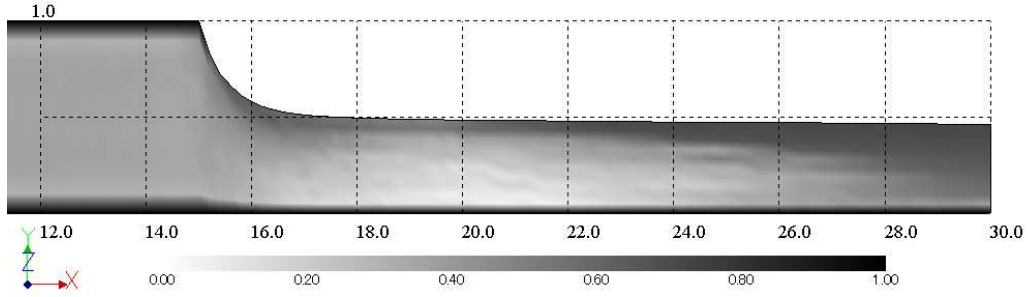


Fig. 5-24 Distribution of orientation order parameter S for $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$),

$$U_0 = 10, \lambda = 0.2, \phi = 0.25, \alpha=1, \text{ and } w_\infty=0.3.$$

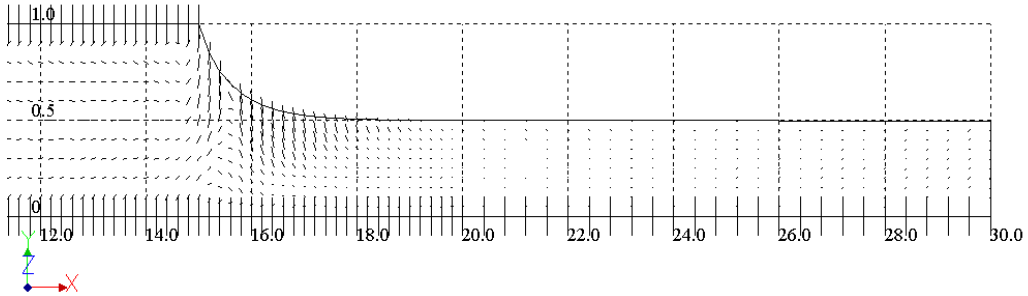


Fig.5-25 Distribution of directors for $Pe=100$, $E=1$ ($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$), $U_0 = 10$, $\lambda = 0.2$,

$$\phi=0.25, \alpha=1, \text{ and } w_\infty=0.3.$$

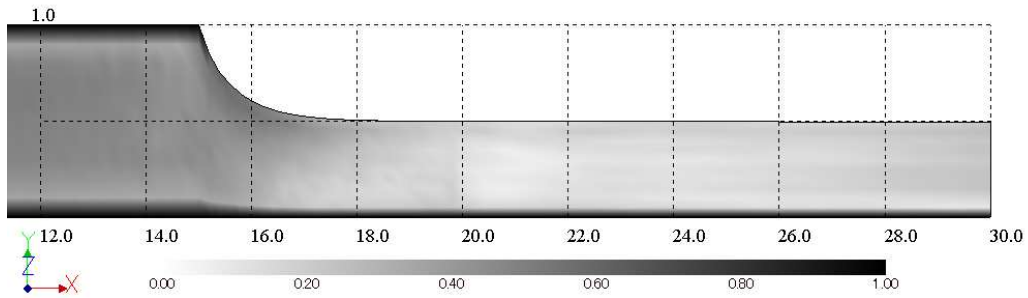


Fig. 5-26 Distribution of orientation order parameter S for $Pe=100$, $E=1$ ($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$),

$$U_0 = 10, \lambda = 0.2, \phi=0.25, \alpha=1, \text{ and } w_\infty=0.3.$$

蒸発の強さを表すパラメーター E の影響について考える．図 5-27 に示す自由表面に沿った溶媒の質量分率 w の分布から， E が大きいほど，溶媒の質量分率が小さく，蒸発が活発になっている．したがって，図 5-28 に示すように，自由表面形状は E が大きい

ほど下流側のフィルムの厚さが薄い形状となる．このような溶媒蒸発量の違いが，粒子配向挙動に及ぼす影響を以下で解析する．

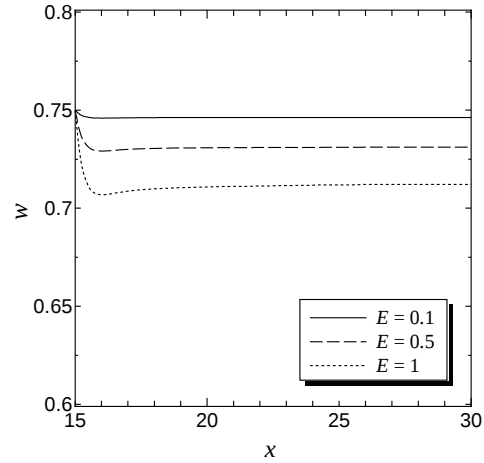


Fig.5-27 Distribution of mass fraction of solvent w along free surface for $E=0.1, 0.5, 1$, $U_0 = 10$, $Pe_w=100$, $Pe=10$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

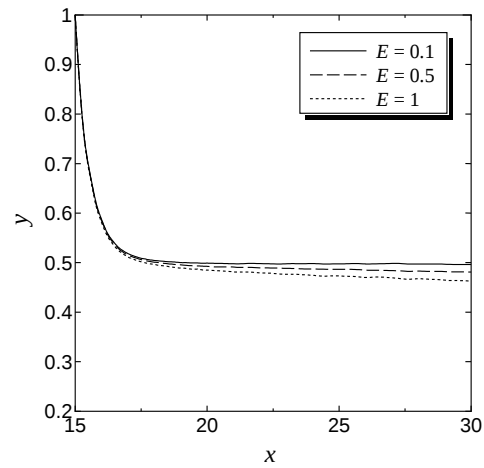


Fig.5-28 Profiles of free surface for $E=0.1, 0.5, 1$, $U_0 = 10$, $Pe_w=100$, $Pe=10$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

図 5-29 は E をパラメーターとした自由表面に沿った配向度のグラフである．いずれの条件においてもダイ出口付近では値が上昇しており， $x=20$ 付近までは速度勾配の低下とともに配向度が減少していく．下流においては，溶媒の蒸発によって配向度が高くなっていき，系が液晶相に転移していく．配向角は，図 5-30 に示すように，ダイ出口付近では伸長流れによって自由表面の法線方向に配向しやすくなるが，配向緩和にしたがって一旦 0° に近づいていく．しかし，下流では蒸発によって分散系が液晶相へ転移することによって，再び流れに沿った配向に近づき，特定の角度付近に固定化される．

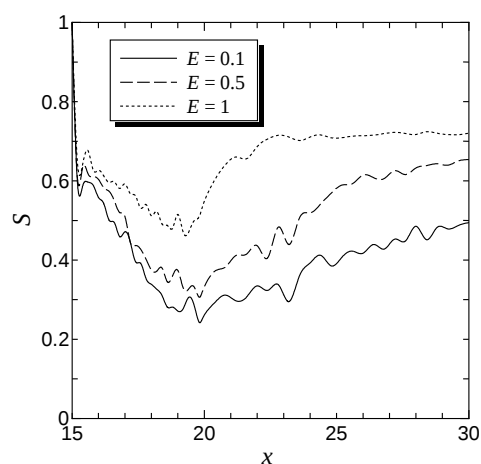


Fig.5-29 Distribution of orientation order parameter S along free surface for $E=0.1, 0.5, 1$, $U_0 = 10$, $Pe_w=100$, $Pe=10$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

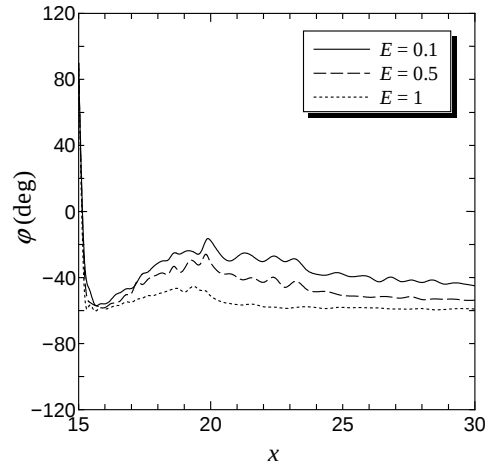


Fig.5-30 Distribution of orientation angle φ along free surface for $E=0.1, 0.5, 1, U_0 = 10$,

$Pe_w=100, Pe=10, \alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

次に Pe の影響を考える．図 5-31 は自由表面上の粒子分散系の配向度を示している． $Pe=10$ の配向度はダイ出口付近の伸長流れと蒸発による粒子間相互作用の増大によって高い値を保ったまま $x=20$ 付近まで減少していく．下流においては，速度勾配が 0 になるので蒸発による影響だけが残ることになり，粒子の相互作用によって液晶相が作られることになるになるので配向度の再上昇が起こることになる． Pe が大きくなると蒸発の影響が相対的に小さくなっていくので，下流における配向度はそれほど大きくなりません．

図 5-32 は自由表面に沿った配向角 φ のグラフである． $Pe=10$ の配向角は蒸発による粒子間相互作用による秩序構造の形成によって -60° 付近まで減少し，そのままの値を維持する． Pe が大きくなるにつれて流れの影響が強くなっていくので，ダイ出口付近では，より大きな配向角をとるが，下流に行くにしたがって図 5-31 に見られるように，配向角 0° に近づいていく傾向が現れ，配向度が小さな値になっていることから系がランダム状態に近くなっていることが分かる．

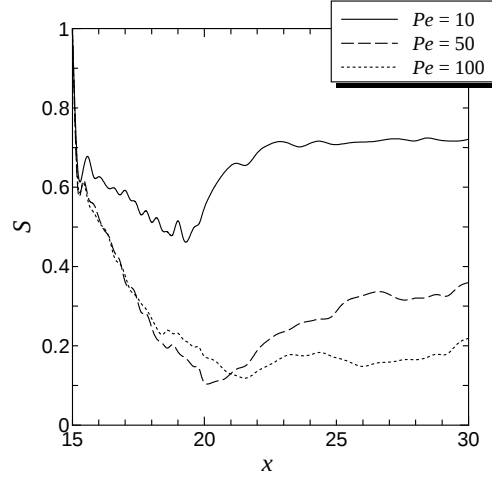


Fig.5-31 Distribution of orientation order parameter S along free surface for $Pe=10, E=1$ ($Pe_w=100, Sn=0.01$), $Pe=50, E=1$ ($Pe_w=500, Sn=0.002$), $Pe=100, E=1$ ($Pe_w=1000, Sn=0.001$), $U_0 = 10, r_p=0.2, \phi=0.25, \alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

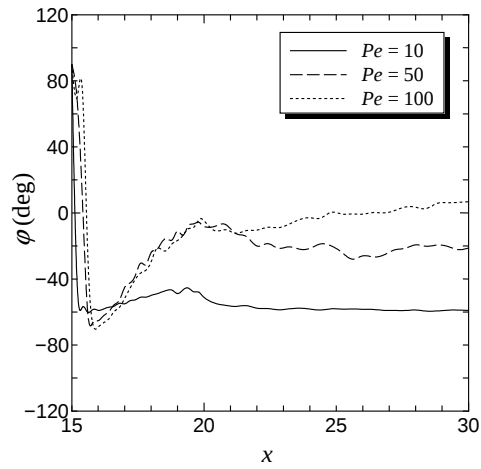


Fig.5-32 Distribution of orientation angle ϕ along free surface for $Pe=10, E=1$ ($Pe_w=100, Sn=0.01$), $Pe=50, E=1$ ($Pe_w=500, Sn=0.002$), $Pe=100, E=1$ ($Pe_w=1000, Sn=0.001$), $U_0 = 10, r_p=0.2, \phi=0.25, \alpha=1$, and $w_\infty=0.3$.

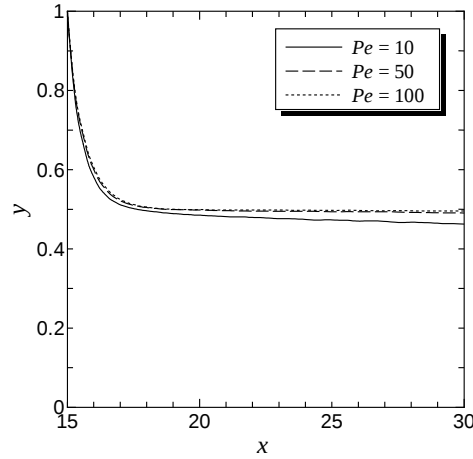
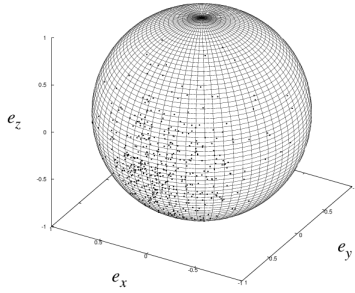


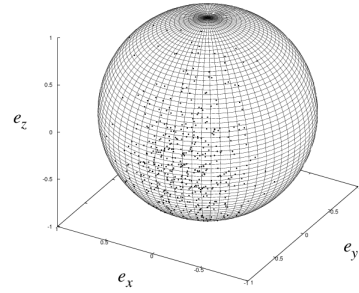
Fig.5-33 Profiles of free surface for $E=1$, $U_0 = 10$, $r_p=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$

$Pe=10$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$), 50 ($Pe_w=500$, $Sn=0.002$), 100 ($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$).

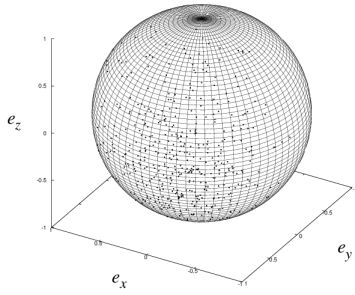
次に各粒子の配向分布について考える．図 5-34 は $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$) における粒子の配向の分布を特定の x 座標ごとに示している． $x = 15.2$ ではダイ出口直後であるので，伸長流れの影響強く受け，配向角が -40° 付近に粒子の配向が集まっている．その後， $x = 15.2, 16, 19.2$ では流れによる速度勾配の影響を受けるが， $x = 19.2$ では配向度の低下がみられ，配向分布のばらつきが大きくなるが，蒸発がない場合とは異なり，ランダム配向にはなっていない．ブラウン運動の影響を受けるためにダイレクター周辺で z 軸方向にも配向の分布が見られる． $x = 25.2, 29.2$ においては一様流れになっているが，蒸発による粒子間相互作用の増大により秩序構造ができているので，粒子の配向はダイレクター周辺に集まることになる．図 5-34 は $Pe=100$, $E=1$ ($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$) における粒子の配向分布である．ダイ出口付近では $Pe=10$ の場合よりも配向のばらつきが小さいが， Pe が大きくなると蒸発の影響が少なくなるために，蒸発がない場合のコーティング流れにおける配向分布と同様に下流においてランダム配向を示す．



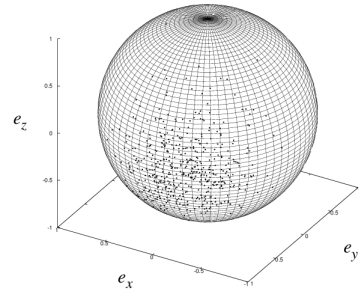
(a) $x = 15.2$



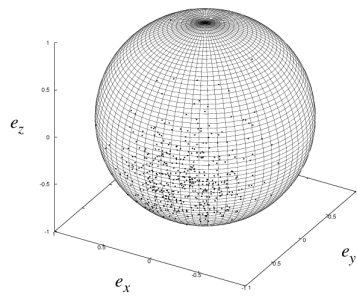
(b) $x = 16$



(c) $x = 19.2$

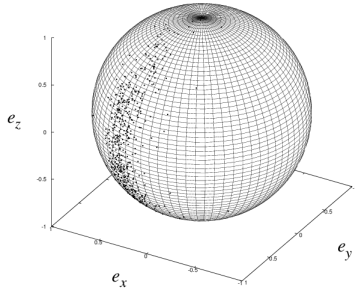


(d) $x = 25.2$

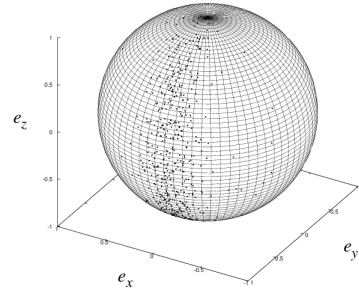


(e) $x = 29.2$

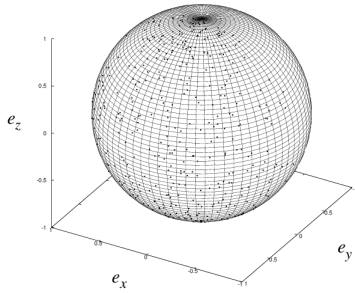
Fig. 5-34 Orientation distribution of particles on free surface for $Pe=10$, $E=1$ ($Pe_w=100$, $Sn=0.01$), $U_0 = 10$, $r_p=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$: (a) $x = 15.2$, (b) $x = 16$, (c) $x = 19.2$, (d) $x = 25.2$, (e) $x = 29.2$.



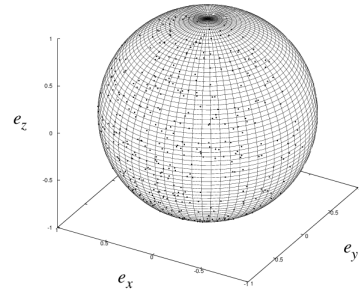
(a) $x=15.2$



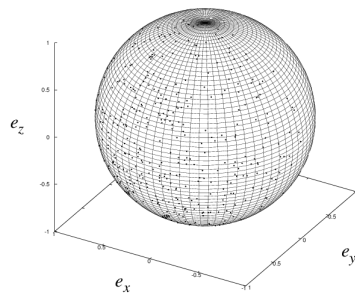
(b) $x=16$



(c) $x=19.2$



(d) $x=25.2$



(e) $x=29.2$

Fig. 5-35 Orientation distribution of particles on free surface for $Pe=100$, $E=1$

($Pe_w=1000$, $Sn=0.001$), $U_0=10$, $r_p=0.2$, $\phi=0.25$, $\alpha=1$, and $w_\infty=0.3$: (a) $x=15.2$,

(b) $x=16$, (c) $x=19.2$, (d) $x=25.2$, (e) $x=29.2$.

5.4 結言

本研究では、ディスク状粒子分散系のスロットコーティング流れを、有限要素法と Brownian Configuration Field 法をカップリングした、ミクロマクロシミュレーション手法により数値計算した。

溶媒の蒸発を考慮しないコーティング流れについて、ダイ出口付近の粒子の配向方向は自由表面の法線方向に近い方向となり、伸長流れの影響から粒子はダイレクターの配向角付近に配向しやすくなる。下流においては、一様流れになっていくので、粒子の配向はランダム状態になることが分かった。

粒子アスペクト比が小さくなると、粒子は回転しにくく、配向角の方向に配向しやすくなる。それで、ダイ出口付近の配向度が上がり、下流における配向角の緩和が遅くなる。ペクレ数を大きくすると、粒子の回転に関してブラウン運動の影響よりも速度勾配の影響が大きくなるために、ダイ出口付近における配向度が高くなり、配向角も大きくなる。体積分率を大きくすると、自由表面上の速度勾配が 0 でない領域では、速度勾配と粒子間相互作用によって粒子がまわりの粒子と同期して回転しやすくなるために配向度が高くなり、下流においては粒子の数密度が上昇するために配向度が高くなる。

自由表面形状はダイ出口付近の粒子配向による異方性に起因する弾性効果が強くなる条件、すなわち粒子アスペクト比が小さい、ペクレ数が大きい、粒子体積分率が大きいときに膨らみが大きくなる。配向分布に関しては、粒子の配向はダイ出口付近では伸長流れの影響によって、ダイレクターの配向角付近に粒子が集中するが、下流に行くにつれて配向分布が分散しランダム状態になる。ペクレ数を上昇させると配向角付近に粒子がより多く集まるが、速度勾配のない z 軸方向にもブラウン運動と粒子間相互作用によって拡散していく。

溶媒の蒸発を考慮したコーティング流れについては、蒸発により下流側のフィルムの

厚さが薄くなっていき、粒子の質量分率が上昇することによって粒子間相互作用が大きくなるために、下流側で液晶相への転移が起こるので配向度の上昇が起こる。

ダイ出口付近では速度勾配が大きいので、配向度が高く、蒸発の強さの違いによる配向度の差は少ないが、下流においては、蒸発の影響が強くなるほど系が液晶相に転移して秩序構造を形成しやすくなるために、配向度に大きな差ができる。そして、配向角は下流側で固定化される。液膜中央付近では、流れに沿った配向の緩和と下流の蒸発の影響による再配向が顕著に現れる。配向角の固定化は配向膜の機能性に大きく影響するために、どのように固定化が起こるかの予測は実際の成形プロセスにおいて重要な情報となる。ペクレ数を大きくすると、蒸発の影響が少なくなるために粒子間相互作用が相対的に弱まるので、下流に向かって配向度は低くなる。配向角も相互作用の減少によって、下流においてランダム状態を示す 0° 付近に収束する。また、自由表面形状は、自由表面上の粒子の蒸発による拡散が小さくなるために、自由表面の位置は蒸発を考慮していない薄膜とほぼ同じになる。この結果は基材の速度を変化させることによって配向膜形成を制御することができることを示す。

本計算では、蒸発を考慮したコーティング流れの計算を行うことで、流れとともに一旦粒子配向の緩和が進んだ後、溶媒蒸発の影響による再配向が生じる現象を捉えることができた。また、配向分布の解析により、再配向の様子を従来の計算手法よりも詳細に解析することが可能となった。これらのデータは、粒子配向挙動を考慮した機能性フィルム of 成形プロセス設計に有用なデータであり、実験によって得ることは難しく、本数値シミュレーションの有用性が示された。

第 6 章 結論

本研究では、複雑流体の一種である粒子分散系の流動と流動誘起構造について数値解析を行った。ここでは、粒子配向挙動の計算に **Brownian Configuration Field (BCF)** 法を用いて、マクロ流動計算と連立して粒子の配向に関する運動方程式を解くことで、粒子分散系の流動挙動などのマクロ情報と流動中の粒子挙動に関するミクロ情報を得た。具体的には、ディスク状粒子希薄分散系および濃厚分散系について、簡単な流れ場における粒子挙動の解析から計算モデルの妥当性の検討を行い、さらに実際の工業分野で現れる流れの問題について、複雑な流れにおけるマクロな流動挙動とミクロな粒子の挙動を調べた。特に工業的に重要となる濃厚分散系については、粒子間相互作用を平均場ポテンシャルによって表現することで、計算負荷を抑えた計算手法を提案した。この結果は、実験や他の数値計算の結果 [6-9] と定性的に合致し、本計算モデルでディスク状粒子分散系の挙動を表現できることを確認できた。

第 2 章では、ディスク状粒子を偏平回転楕円体でモデル化し、希薄分散系の単純な流れと平行平板間流れを対象に解析を行った。せん断流れにおいては、ペクレ数が大きくなると粒子が流動配向しやすくなり、それによって、粘度の **shear-thinning** 性や第 1 法線応力差が発現することを確認できた。また、平行平板間流れにおいては、BCF 法を用いて、流速分布と粒子の配向分布を計算することができた。粒子アスペクト比を小さくすると、流速分布は **shear-thinning** 性流体でみられるような中央付近で平らな形状になり、ペクレ数が大きくなると速度勾配の影響が大きくなるので、粒子がより配向しやすくなる。ここでは、本計算結果が偏平粒子希薄分散系に対する実験や他の数値計算の結果と定性的に一致することを確認し、ディスク状粒子を偏平粒子回転楕円体でモデル化

したマイクロ・マクロシミュレーションの有効性を確認した。

第3章では、単純せん断流れと平行平板間流れにおいて、工業的に重要であるディスク状粒子濃厚分散系のレオロジー特性や流速分布、配向情報を示した。本研究では、平均場ポテンシャルを用いた粒子間相互作用の表現を適用した。単純せん断流れでは、配向度は粒子間相互作用による秩序構造形成のために、希薄系よりも大きくなる。また、レオロジー特性に関しては実験や他の数値計算で見られる非ニュートン性が確認され、**shear-thinning** 性の強い粘度特性や希薄系よりも大きな値の第1法線応力差が現れた。平行平板間流れでは、粒子アスペクト比が小さい、ペクレ数が大きい、体積分率が大きい場合に、分散系に異方性が強く生じ、流路中央付近で平らな形状の流速分布になる。そして、速度勾配が小さい領域が広くなるために、希薄系に比べて配向度が小さくなる。過渡応答に関しては、濃厚系における粒子は、まわりの粒子と同期して回転しやすくなるために、配向度や配向角が希薄系よりも早い時間で定常状態になる。このように、粒子配向挙動の数値計算法に **BCF** 法を適用し、さらに粒子間相互作用を平均場ポテンシャルで表現することにより、濃厚系であっても、低コストでディスク状粒子分散系の挙動を表現することができることが分かった。

第4章では、高分子融液およびディスク状粒子分散系について、マクロ流動に対する計算と流体のミクロスケール構造に対する確率的シミュレーションをカップリングする計算手法を用い、単軸スクリー押出機内の流れの数値計算の結果を示した。押出機内の流れは浅溝流路内流れでモデル化し、高分子の配向角分布を描画するために、流れ場のサンプリング点で追加の確率的シミュレーションを行う低コストの計算手法を提案した。高分子融液の計算においては、マクロ情報である速度場や応力場と、ミクロ情報であるダイレクターや配向度の分布のデータを得た。また、サンプリング点では配向角の確率分布を計算することができ、より詳細な流体内部構造情報が得られた。本手法を用いれば、押出機内の流れのような、高分子成形加工における流れ中の高分子配向の

影響を解析できる．ディスク状粒子分散系の数値計算では，粒子の配向挙動を解析し，本計算手法が粒子分散系に対しても適用可能であることを確認した．

第 5 章では，有限要素法と BCF 法をカップリングしたマイクロマクロシミュレーション手法によりディスク状粒子分散系のスロットコーティング流れの数値計算を行った．

蒸発を考慮しないコーティング流れについて，粒子は伸長流れの影響が大きいダイ出口付近で自由表面の法線方向に強く配向し，下流においては，速度勾配が 0 になるので粒子の配向はランダムになって配向度も小さくなっていく様子が確認できた．自由表面形状は異方性が強くなる条件，つまり，粒子アスペクト比を小さくする，ペクレ数を大きくする，粒子体積分率を大きくすることで，弾性効果による形状の膨らみが生じる．

蒸発を考慮したコーティング流れでは，蒸発の影響を強くすることで，下流側の自由表面の厚さが減少し，粒子間相互作用によって液晶相への転移が生じることで配向度が上がり，液晶転移によって配向角が固定化されることが分かった．ペクレ数を大きくすると，蒸発の影響が相対的に小さくなるので，粒子が液晶構造を作りにくくなり，下流において配向度は低くなる．粒子の配向状態は分散系が等方系に向かうために，粒子の再配向は見られない．

上述のように，本研究では，ディスク状粒子希薄分散系と濃厚分散系において，単純せん断流れのような簡単な流れ場からコーティングのような複雑な流れまでの種々の流れ場に対して，マクロ流動挙動と統計力学的手法を用いた粒子挙動のマイクロ計算をカップリングしたシミュレーションを行った．ここでは，ディスク状粒子を偏平回転楕円体でモデル化し，粒子間相互作用は平均場ポテンシャルで表現し，さらに，BCF 法を用いて計算負荷を抑えた数値計算手法を提案することで，コーティング流れのような実際の成形加工を模擬した複雑な流れ問題への適用を行った．特に蒸発を考慮した濃厚系のコーティング流れの計算では，実験では解析が困難な現象を捉え，また本シミュレーション

ョン手法の特色を活かした解析が行えることが示された。ダイ出口付近の伸長流れによる粒子配向と下流側の蒸発による粒子濃度上昇に起因する粒子の再配向が予測され、流動条件により再配向領域の出現の様子が異なることが分かった。一方、粒子分散系の配向挙動に関する実験では、流動複屈折測定を用いて流れ場における粒子配向を測定することが可能であるが、その測定原理上、測定される流動複屈折は流路高さ方向（コーティング流れでは膜厚方向）の積分値になる [16]。そのために、コーティングの薄膜方向の粒子配向分布を測定することはできない。したがって、本計算で捉えられた膜厚方向の配向角と配向度の分布や、蒸発の影響による粒子の再配向が生じる領域の分布の評価については、数値計算による予測が必要となる。また、これらの特性は最終製品のフィルムの機能性にも大きく影響するため、成形加工プロセスの設計上、重要な情報となる。さらに、BCF 法による個々の粒子挙動の計算結果により、各時刻、各位置における粒子配向分布を解析することができるために、流体内部構造に関するより詳細な情報を考慮したプロセス設計を可能とする。

このように、本研究で提案した計算手法は、実際の成形加工における流れ問題へも適用可能な比較的計算コストの低いミクロマクロシミュレーション手法であり、配向膜成形時において、光学フィルムの発色性などのフィルムの機能性を決定する配向特性や粒子の配向分布を得ることができる。コーティング流れに関して、流動中における粒子の配向挙動や膜厚方向の具体的な配向分布のデータを得ることが可能になるので、本シミュレーションから得られる情報はプロセス設計上、非常に有用である。したがって、本研究は工学的に有用な新規の解析ツールを提供し、その成果は工学的に有用なものであると考えられる。

参考文献

- [1] 土井正男, "ソフトマター物理学入門", (2010), 岩波書店.
- [2] Mewis J, Wagner NJ, "*Colloidal Suspension Rheology*", (2012), Cambridge University Press.
- [3] 中條澄 "ナノコンポジットの世界", (2000), 工業調査会.
- [4] 相馬勲, 永田員也, 野村学, "初歩から学ぶフィラー活用技術", (2003), 工業調査会.
- [5] 中江利昭, "レオロジー工学とその応用技術", (2001), フジ・テクノシステム.
- [6] Rey AD, Grecov D, *Carbon*, **42**, 1257 (2004).
- [7] Zukoski CF, Jogun S, *Journal of Rheology*, **40**, 1211 (1996).
- [8] Brown ABD, Clarke SM, Convert P, Rennie AR, *Journal of Rheology*, **44**, 221 (2000).
- [9] Lele A, Mackley M, Galgali G, Ramesh C, *Journal of Rheology*, **46**, 1091 (2002).
- [10] Brown ABD, Rennie AR, *Physical Review E*, **62**, 851 (2000).
- [11] Yasuda K, Ohara N, Mori N, Chiba K, *Journal of Textile Textile Machinery Society of Japan*, **58**, T29 (2005).
- [12] Yasuda K, Nishimura M, Chiba K, *Journal of Textile Engineering*, **52**, 165 (2006).
- [13] Chiba K, Komatsu T, *Journal of Textile Engineering*, **53**, 31 (2007).
- [14] Meng Q, Hingdon JLL, *Journal of Rheology*, **52**, 1 (2008).
- [15] Meng Q, Hingdon JLL, *Journal of Rheology*, **52**, 37 (2008).
- [16] Fuller GG, "*Optical Rheometry of Complex Fluids*", (1995), Oxford University Press.
- [17] Doi M, Edwards SF, "*The Theory of Polymer Dynamics*", (1986), Clarendon Press.
- [18] Singh AP, Rey AD, *Rheologica Acta*, **37**, 30 (1998).
- [19] Singh AP, Rey AD, *Rheologica Acta*, **37**, 374 (1998).
- [20] Yamamoto T, Suga T, Mori N, *Physical Review E*, **72**, 021509 (2005).
- [21] Yamamoto T, Kasama H, *Rheologica Acta*, **49**, 573 (2010).
- [22] Hulsen MA, van Heel APG, van den Brule BHAA, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mech*, **70**, 79 (1997).

- [23] Öttinger HC, van den Brule BHAA, Hulsen MA, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mech*, **70**, 255 (1997).
- [24] 神山新一, 佐藤明, "流体ミクロ・シミュレーション", (1997), 朝倉書店.
- [25] 今井正幸, "ソフトマターの秩序形成", (2007), シュプリンガー・ジャパン.
- [26] Öttinger H.C., "*Stochastic Processes in Polymeric Fluids*" (1996), Springer-Verlag.
- [27] Larson RG, "*The Structure and Rheology of Complex Fluids*", Chap 6, (1999), Oxford University Press.
- [28] Hinch EJ, Leal LG, *Journal of Fluid Mechanics*, **52**, 683 (1972).
- [29] Tezduyar TE, *Advances in Applied Mechanics*, **28**, 1 (1991).
- [30] Tezduyar TE, Mittal S, Ray SE, Shih R, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **95**, 221 (1992).
- [31] Borgbjerg U, de Pablo JJ, Öttinger HC, *Journal of Chemical Physics*, **101**, 7144 (1994).
- [32] Fenner RT, Extrusion, "*Computational Analysis of Polymer Processing*", Ed. Pearson JRA and Richardson SM, (1983), Applied Science Publishers.
- [33] Pearson JRA, "*Mechanics of Polymer Processing*", (1985), Elsevier.
- [34] Harper JM, "*Extrusion of Food*", Vols.1&2, (1981), CRC Press.
- [35] Mercier C, Linko P, Harper JM, "*Extrusion Cooking*", (1989), American Association of Cereal Chemists.
- [36] Chiruvella RV, Jaluria Y, Karwe MV, *Journal of Food Engineering*, **30**, 449 (1996).
- [37] Yao WG, Takahashi K, Koyama K, Dai GC, *Chemical Engineering Science*, **52**, 13 (1997).
- [38] Béreaux Y, Moguedet M, Raoul X, Charneau JY, Balcaen J, Graebbling D, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **123**, 237 (2004).
- [39] Braun A, Dressler M, Windhab EJ, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **149**, 93 (2008).
- [40] Buick JM, Cosgrove JA, *Chemical Engineering Science*, **61**, 3323 (2006).
- [41] Wagner N.J. and Brady J.F., *Physics Today*, **62**, 27 (2009).

- [42] Stickel J.J. and Powell R.L., *Annual Review of Fluid Mechanics*, **37**, 129 (2005).
- [43] Mehta A., Barker G.C., and Luck J.-M., *Physics Today*, **62**, 40 (2009).
- [44] Yamamoto T, Mori N, *JSME International Journal, Series B*, **47**, 1 (2004).
- [45] プラスチック成形加工学会編, "成形加工における移動現象", 第 5 章, (1997), シグマ出版.
- [46] Jeffery GB, *Proceeding of the Royal Society London A*, **102**, 161 (1922).
- [47] Romero OJ, Suszynski WJ, Scriven LE, Carvalho MS, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **118**, 137 (2004).
- [48] 津田 武明, 長谷川 富市, 鳴海 敬倫, 日本レオロジー学会誌, **30**, 133 (2002).
- [49] Romero OJ, Scriven LE, Carvalho MS, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **138**, 63 (2006).
- [50] Bajaj M, Bhat PP, Prakash JR, Pasquali M, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **140**, 87 (2006).
- [51] Shimizu T, Yamamoto T, *Journal of Textile Engineering*, **57**, 145 (2011).
- [52] Christodoulou KN, Lightfoot EJ, Powell RW, *AIChE Journal*, **44**, 1484 (1998).
- [53] Tsai CC, Liu TJ, Chang YH, Tseng WTW, *Chemical Engineering Science*, **52**, 221 (1997).
- [54] Nomura T, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **112**, 291 (1994).
- [55] 田中聖三, 樫山和男, 応用力学論文集, **8**, 295 (2005).
- [56] Lee AG, Shaqfeh ESG, Khomami B, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **108**, 327 (2002).

関連発表論文

ここで、本論文の各章に関連する発表論文を示す．原著論文(1)は第4章に関連する．論文(2)は第2章，第3章に関連する．論文(3)は第5章に関連する．

原著論文

- (1) Numerical Simulation of Extrusion Flows of Polymer Melts and Dislike Particle Suspensions Based on Stochastic Calculation of Their Mesoscale Structures

Tomohiro Shimizu, Takehiro Yamamoto

Journal of Fluid Science and Technology, 5, 403 (2010).

- (2) 扁平粒子濃厚分散系のミクロマクロ数値流動シミュレーション

清水智大, 山本剛宏

Journal of Textile Engineering, 57, 145 (2011).

- (3) ディスク状粒子濃厚分散系のコーティング流れのミクロマクロ数値流動シミュレーション

清水智大, 山本剛宏

日本レオロジー学会誌, 40, 111 (2012).

国際会議発表論文（査読有）

- (i) Numerical Simulation of Various Flows of Oblate Particle Dispersion Systems

Tomohiro Shimizu, Takehiro Yamamoto

The 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Sapporo, Aug 1-6, 2010

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，貴重なご指導とご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 山本剛宏 准教授に深く感謝致します．また，本論文の作成にあたり，貴重なご教示と丁寧な御校閲を頂きました大阪大学大学院工学研究科 梶島岳夫 教授ならびに田中敏嗣 教授に心より感謝致します．

さらに，本研究を行うに際し，快適な研究環境を提供してくださいました大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 複雑流体工学領域の諸氏に感謝致します．