わずかな曲率をもつ棒状分子溶液の固有粘度*

西 村 二 郎** 岡 小 天***

Intrinsic Viscosity of a Solution Containing Slightly Curved Rod-Like Molecules

by

Jiro NISHIMURA

(Central Research Laboratory, Showa Denko K.K., Tokyo)

and Syoten OKA

(Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

As a preparative step to treat the intrinsic viscosity of a stiff chain macromolecule in a solution, we have investigated the hydrodynamic behavior of a slightly curved rigid rod in a shear field.

Regarding the longitudinal axis of the rod as a differentiable space curve, we can represent the curve as follows using the Bouquet's formula: $\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}^{(0)}(s) + \kappa_1 \mathbf{r}^{(1)}(s) + \kappa_1^2 \mathbf{r}^{(2)}(s) + \kappa_1^3 \mathbf{r}^{(3)}(s) + \kappa_1 \kappa_2 \mathbf{r}^{(4)}(s) + \dots$, where κ_1 and κ_2 are the curvature and the torsion of the curve at the middle point of it and the prime stands for the differentiation with respect to s , the contour length of the curve. The force distribution $\mathbf{F}$ on the longitudinal axis when the rod is in the shear field can be estimated by the Oseen's method: $\frac{1}{8\pi\mu} \int_{-a}^a T(s, s_0) \cdot \mathbf{F}(s) ds = -\mathbf{V}_r(s_0)$, where a is the half length of the rod, μ the viscosity of the fluid, T the interaction tensor and $\mathbf{V}_r$ is the relative velocity to the rod. The Brownian motion is not taken into account here. Expanding T , $\mathbf{F}$ and $\mathbf{V}_r$ into power series of $(\kappa_1, \kappa_1', \dots; \kappa_2, \kappa_2', \dots)$, we can obtain a set of equations instead of the above equation. The first equation of the set is identical with that for the straight rod derived by Burgers. The motion of the rod is to be determined upon the conditions of the balance of the force and of the moment of force.

Concrete calculation is made of a rod curved like a circular arc, and the intrinsic viscosity for the case is estimated as follows:

$$[\mu] = \frac{2}{3\pi\rho} \frac{a}{b} \frac{1}{\sigma - 1.80} \sqrt{1 + \left(\frac{a}{b}\right)^2 (\kappa_1 a)^2 \frac{\sigma - 2.13}{10(\sigma - 1.80)}},$$

where ρ and b are the density and the radius of the cross-section, of the rod and $\sigma = \log 2a/b$.

(Received Feb. 28, 1967)

1 ま え が き

高分子の中には近似的にわずかな屈曲性をもつ棒状粒子と考えられるものがある。このような型の高分子の諸性質の理論的取り扱いに関しては、¹⁾ 齊藤らや ²⁾ Hearst らの研究が有用であろう。しかし、このような分子の溶液の固有粘度については、十分に論議が尽くされているとは思えないようである。ここではそのような議論の第一段階として、わずかに曲がった棒状粒子が剛体としてずり速度場中に存在するときの挙動と流れの場の乱れを計算し、合わせてこの場合の固有粘度を評価することを試みた。

真直な棒状粒子の場合については ³⁾ Burgers の計算がよく知られている。粒子が曲がっている場合粒子の中心軸 (= 空間曲線) は、Bouquet の公式によって曲線上の定点からの長さのべき級数で表わされる。この表現と ³⁾ Oseen の方法とを組み合わせると、Burgers の“真直な棒”の場合に準ずる積分方程式が一連得られる。これを逐次解いていけば“曲がり”の影響が付加された項を次々と得ることができる。

初めに計算方法について一般的に考え、後で円弧状粒子について実際に計算を行なった。なお、簡単のため非常に細長い粒子を取り上げた。また粒子の慣性を無視し、さらに Brown 運動も考慮に入れていない。

2 粒子の形状の規定

いま、一つの静止座標系を O -XYZ とし、粒子が存

* 原稿受理 昭和42年2月28日

** 正 会 員 昭和電工(株)中央研究所 東京都大田区原町

*** 正 会 員 東京都立大学理学部 東京都世田谷区深沢町1丁目

在しないとき $U=(qY, 0, 0)$ なる流れの場合があるものとする。次に、その流れの中の中に存在する任意の粒子に着目し、その重心 G を原点とし静止系と平行移動の関係にある座標系 $o-xyz$ を導入する。さらにこの重心座標と原点を同じくし、粒子の中心軸を表わす曲線の中点 M における切線、法線および従法線方向を三軸とする曲線座標系（と名づける） $o-\xi\eta\zeta$ と考える。点 G の静止系における位置を (X_G, Y_G, Z_G) とし、また、重心系→曲線系の Euler の角を (ϕ, θ, ψ) とすると各座標系間の変換は次の式で与えられる。

$$(x, y, z) = (X, Y, Z) - (X_G, Y_G, Z_G) \quad (1)$$

$$(\xi, \eta, \zeta) = A \cdot (x, y, z)^T \quad (2)$$

ただし

$$A=[\alpha_{ij}]$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\psi & \sin\psi \\ 0 & -\sin\psi & \cos\psi \end{pmatrix} \quad (3)$$

なお指標 T は転置行列を表わす。

点 M から曲線に沿って測った長さを s とすると、曲線は Bouguet の公式を用いて次のように表わされる。

$$\mathbf{r}(s) = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s - \frac{1}{6}\kappa_1^2 s^3 - \frac{1}{8}\kappa_1\kappa_1' \left(s^4 - \frac{1}{5}s^5\right) + \dots \\ \frac{1}{2}\kappa_1 \left(s^2 - \frac{1}{3}s^3\right) + \frac{1}{6}\kappa_1' s^3 + \dots \\ \frac{1}{6}\kappa_1\kappa_2 s^3 + \dots \end{pmatrix} \\ = \mathbf{r}^{(0)} + \kappa_1 \mathbf{r}^{(1)} + \kappa_1^2 \mathbf{r}^{(2)} + \kappa_1' \mathbf{r}^{(3)} + \kappa_1\kappa_2 \mathbf{r}^{(4)} + \dots \quad (4)$$

ただし κ_1, κ_2 は点 M における曲線の曲率、捩率を表わし、プライムはそれらの s に関する微分を意味する。また、 $2a$ は粒子の長さであり、 $-a \leq s \leq b$ である。

3 流れの場の乱れ

曲線上の線素 $(s, s+ds)$ に働く力 $\mathbf{F}(s)ds$ による流れの乱れは Oseen の方法によって評価することができる。曲線上の点 $s=s_0$ における粒子の表面での乱れが、粒子表面に相対的な流れを、断面の円周上で“平均的”に打消すことを要求すれば次のような式がなりたつ。

$$\frac{1}{8\pi\mu} \int_{-a}^a [T^{(0)}(s, s_0) + \kappa_1 T^{(1)} + \kappa_1^2 T^{(2)} + \kappa_1' T^{(3)} + \dots] \cdot \mathbf{F}(s) ds = -\mathbf{V}_r(s_0) \quad (5)$$

ただし、 $\mathbf{r}_0 = \sqrt{(s-s_0)^2 + b^2}$ として、

$$T^{(0)} = \begin{pmatrix} \frac{2}{r_0} - \frac{b^2}{r_0^3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r_0} + \frac{1}{2} \frac{b^2}{r_0^3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r_0} + \frac{1}{2} \frac{b^2}{r_0^3} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$T^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \frac{1}{r_0^3} \{(s-s_0)^2(s+s_0) - b^2 s_0\} & 0 \\ * & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \dots, \quad (7)$$

μ は流体の粘度、 b は粒子の断面の半径である。また、 $\mathbf{V}_r$ は粒子の表面に対する相対速度である。

$\mathbf{F}(s), \mathbf{V}_1(s)$ を $(\kappa_1, \kappa_1' \dots; \kappa_2, \kappa_2' \dots)$ で展開する。

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{(0)} + \kappa_1 \mathbf{F}^{(1)} + \kappa_1^2 \mathbf{F}^{(2)} + \kappa_1' \mathbf{F}^{(3)} + \dots \quad (8)$$

$$\mathbf{V}_r = \mathbf{V}_r^{(0)} + \kappa_1 \mathbf{V}_r^{(1)} + \kappa_1^2 \mathbf{V}_r^{(2)} + \kappa_1' \mathbf{V}_r^{(3)} + \dots \quad (9)$$

(8), (9) を (5) 式に代入して両辺を比較すれば、

$$\frac{1}{8\pi\mu} \int_{-a}^a T^{(0)}(s, s_0) \cdot \mathbf{F}^{(k)}(s) ds = -\mathbf{G}^{(k)}(s_0) \\ (k=1, 2, \dots; \mathbf{G}^{(0)} = \mathbf{V}_r^{(0)}) \quad (10)$$

が得られる。ただし、

$$\mathbf{G}^{(k)} = \mathbf{V}_r^{(k)} + \frac{1}{8\pi\mu} \int_{-a}^a \sum_{i,j=0}^{i+j=k} T^{(i)} \cdot \mathbf{F}^{(j)} ds. \quad (11)$$

積分方程式(10)の核となっている関数をデルタ関数を用いて次のように大胆に近似する。

$$\frac{a}{r_0} = 2(\sigma - 1.30)\delta(s-s_0); \quad \frac{ab^2}{r_0^3} = 2\delta(s-s_0) \quad (12)$$

ただし、 $\sigma = \log 2a/b$ とおいた。上式中の定数値は、曲率がない場合のエネルギー損失の値が Burgers の計算と一致することおよび基準化の条件から定めた。このとき(10)式は容易に解ける。

$$F_\xi^{(k)} = -\frac{2\pi\mu}{\sigma - 1.80} \left(G_\xi^{(k)} - \frac{1.30}{\sigma - 1.80} \cdot \bar{G}_\xi^{(k)} \right) \\ F_\nu^{(k)} = -\frac{4\pi\mu}{\sigma - 0.80} \left(G_\nu^{(k)} - \frac{1.30}{\sigma + 0.50} \cdot \bar{G}_\nu^{(k)} \right) \quad \nu \in (\eta, \zeta) \quad (13)$$

ただし、 $\mathbf{F}^{(k)} = (F_\xi^{(k)}, F_\eta^{(k)}, F_\zeta^{(k)})^T$, $\mathbf{G}^{(k)} = (G_\xi^{(k)}, G_\eta^{(k)}, G_\zeta^{(k)})^T$ であり、また $\bar{G}_\xi^{(k)} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 G_\xi^{(k)}(u) du$ ($u = \frac{s}{a}$) である。

4 粒子の挙動

相対速度 $\mathbf{V}_r$ は次の式で与えられる。

$$\mathbf{V}_r = (qB - \Omega) \cdot \mathbf{r} - A \cdot (\mathbf{U}_G - \mathbf{U}^{(0)}) \quad (14)$$

ただし、

$$B = [\beta_{ij}] = [\alpha_{i1}\alpha_{j2}]; \quad \Omega = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_\zeta & \omega_\eta \\ \omega_\zeta & 0 & -\omega_\xi \\ -\omega_\eta & \omega_\xi & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

また、 $\mathbf{U}^{(0)} = (qY_G, 0, 0)^T$ と $\mathbf{U}_G = (U_G, V_G, W_G)^T$ は静止系に関する、点 G における元の流れの速度と点の移動速度を、 $\boldsymbol{\omega} = (\omega_\xi, \omega_\eta, \omega_\zeta)$ は粒子の重心の周りの角速度を表わす。 $\mathbf{U}_G$ と $\boldsymbol{\omega}$ はそれぞれ力のつりあいと力のモーメントのつりあいから定めることができる。すなわち、

$$\int_{-1}^1 \mathbf{F}(u) du = 0; \quad \int_{-1}^1 \mathbf{r}(u) \times \mathbf{F}(u) du = 0 \quad (16)$$

$\boldsymbol{\omega}, \mathbf{U}_G, A, B$ を (8) または (9) 式のような形で表わすと (14)

式は, $\mathbf{U}^{(j)}=0$ ($j \neq 0$) として次のようになる.

$$\mathbf{V}_r^{(k)} = \sum_{i,j=0}^{i+j=k} \{ (q\mathbf{B}^{(i)} - \mathbf{Q}^{(i)}) \cdot \mathbf{r}^{(j)} - A^{(i)} \cdot (\mathbf{U}_a^{(j)} - \mathbf{U}^{(j)}) \} \quad (17)$$

ここで一般的には, $\mathbf{U}_a \neq \mathbf{U}^{(0)}$ なることに注意しておく. $\boldsymbol{\omega}$ が得られたとき, Euler の角は一般的には次の式から定めることができる.

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \phi \\ \theta \\ \psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \text{cosec } \theta \sin \phi & \text{cosec } \theta \cos \phi \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 1 & -\cot \theta \sin \phi & -\cot \theta \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (18)$$

中心軸が平面曲線の場合には粒子の太さの効果を別に加味してやる必要がある.

5 固有粘度

粒子の存在による, 単位時間, 単位体積あたりのエネルギー損失の増加は, 粒子密度を n として次式で与えられる.

$$\frac{d\omega}{dt} = -an \int_{-1}^1 \{ \mathbf{V}_r^{(0)} \cdot \mathbf{F}^{(0)} + \kappa_1 \sum_{i,j=0}^{i+j=1} \mathbf{V}_r^{(i)} \cdot \mathbf{F}^{(j)} + \kappa_1^2 \sum_{i,j=0}^{i+j=2} \mathbf{V}_r^{(i)} \cdot \mathbf{F}^{(j)} + \dots \} du \quad (19)$$

固有粘度は次のとおりである.

$$[\mu] = \frac{1}{q^2 \mu n} \cdot \frac{1}{2\pi \rho a b^2} \cdot \frac{d\omega}{dt} \quad (20)$$

ただし, ρ は粒子の密度である.

6 円弧状粒子の場合

粒子が円弧のごく一部であるような場合について上述の方法を適用してみる. 結果は下記のとおりである.

$$\boldsymbol{\omega}^{(0)} = q \{ (\alpha_{31} \alpha_{22})^{(0)}, -(\alpha_{31} \alpha_{12})^{(0)}, (\alpha_{21} \alpha_{12})^{(0)} \}^T \quad (21)$$

$$\mathbf{U}_a^{(0)} = (qY_a, 0, 0)^T \quad (22)$$

$$\mathbf{F}^{(0)} = \left(-\frac{2\pi\mu}{\sigma-1.80} qa(\alpha_{11}\alpha_{12})^{(0)}, 0, 0 \right)^T \quad (23)$$

$$\boldsymbol{\omega}^{(1)} = q \{ (\alpha_{31}\alpha_{22})^{(1)}, -(\alpha_{31}\alpha_{12})^{(1)}, (\alpha_{21}\alpha_{12})^{(1)} \}^T \quad (24)$$

$$\mathbf{U}_a^{(1)} = -\frac{1}{6} \frac{\sigma-2.15}{\sigma-1.80} qa^2 \{ (\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{21})^{(0)}, (\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{22})^{(0)}, (\alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{22})^{(0)} \}^T \quad (25)$$

$$\mathbf{F}^{(1)} = \left(-\frac{2\pi\mu}{\sigma-1.80} qa \left[(\alpha_{11}\alpha_{12})^{(1)}u + \frac{1}{2}a(\alpha_{11}\alpha_{22} + \alpha_{21}\alpha_{12})^{(0)} \left(u^2 - \frac{1}{3} \right) \right], -\frac{2\pi\mu}{\sigma-0.80} qa^2 \left[\alpha_{21}\alpha_{22} - \frac{\sigma-2.80}{\sigma-1.80} \alpha_{11}\alpha_{12} \right]^{(0)} \left(u^2 - \frac{1}{3} \right), 0 \right)^T \quad (26)$$

$$\boldsymbol{\omega}^{(2)} = q \{ (\alpha_{31}\alpha_{22})^{(2)}, -(\alpha_{31}\alpha_{12})^{(2)}, (\alpha_{21}\alpha_{12})^{(2)} \} - \frac{1}{10} a^2 \frac{\sigma-2.13}{\sigma-1.80} (\alpha_{11}\alpha_{22} + \alpha_{21}\alpha_{12})^{(0)} \}^T \quad (27)$$

さて, 上式で $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}^{(0)} + \kappa_1 \boldsymbol{\omega}^{(1)} + \kappa_1^2 \boldsymbol{\omega}^{(2)}$ など作ってみると, $(\alpha_{ij} \dots)$ の右肩の記号が整理される. たとえば,

$$\omega_{\xi} \doteq q \{ (\alpha_{31}\alpha_{22})^{(0)} + \kappa_1 (\alpha_{31}\alpha_{22})^{(1)} + \kappa_1^2 (\alpha_{31}\alpha_{22})^{(2)} \} \doteq qa\alpha_{31}\alpha_{22}$$

のとおりである. このことに注意しながらエネルギー損失の増加を計算すると次のような式が得られる.

$$\frac{d\omega}{dt} = q^2 a^3 \left[\frac{4\pi\mu}{3(\sigma-1.80)} (\alpha_{11}\alpha_{12})^2 + (\kappa_1 a)^2 \left\{ \frac{4\pi\mu}{45(\sigma-1.80)} (\alpha_{11}\alpha_{22} + \alpha_{21}\alpha_{12})^2 + \dots \right\} + \dots \right] \quad (28)$$

$(\alpha_{11}\alpha_{12})^2$ などの時間平均を求めるには次の微分方程式を解かなければならない.

$$\dot{\phi} = -q\varepsilon^2 \cos \phi \cot \theta + (\kappa_1 a)^2 q\lambda \text{cosec } \theta \cos \phi \quad (29)$$

$$\dot{\theta} = -q \{ (1-\varepsilon^2) \sin^2 \theta + \varepsilon^2 \} \sin \phi - (\kappa_1 a)^2 q\lambda \sin \phi \quad (30)$$

$$\dot{\psi} = q \sin \theta \cos \phi (\cos \phi \cos \phi - \sin \phi \cos \theta \sin \phi) - (\kappa_1 a)^2 q\lambda \cot \theta \cos \phi \quad (31)$$

ただし, $\varepsilon = \frac{b}{a}$; $\lambda = \frac{1}{10} \frac{\sigma-2.13}{\sigma-1.80} (\cos \phi \cos \theta \cos \phi - \sin \phi \cos 2\theta \sin \phi)$.

上式で初めの2式は(28)式に太さの効果を加味したものである. すなわち $\kappa_1=0$ といったものは, Jeffery³⁾ の偏長回転た円体の場合と等価な式になっている. 上記3式においてまず $\kappa_1=0$ の場合の解を求め, その値を各式の右辺の第2項に代入してふたたび ϕ, θ を定める. その結果から, $(\alpha_{11}\alpha_{12})^2$ の時間平均を計算すると次のようになる.

$$\langle (\alpha_{11}\alpha_{12})^2 \rangle = \frac{1}{\pi} \sqrt{\varepsilon^2 + (\kappa_1 a)^2} \frac{\sigma-2.13}{10(\sigma-1.80)} \quad (32)$$

この式から明らかなように, 根号の中の第2項が ε^2 に比べて著しく小さくない限り, (32)式の大カッコの中の第2項以下は第1項に比べて無視することができる. 結局固有粘度は次のようになる.

$$[\mu] = \frac{2}{3\pi\rho} \frac{a}{b} \frac{1}{\sigma-1.80} \sqrt{1 + (\kappa_1 a)^2 \left(\frac{a}{b} \right)^2} \frac{\sigma-2.13}{10(\sigma-1.80)} \quad (33)$$

7 あとがき

以上かなりわずらわしい計算を行なったのも, 粒子と流体の相互作用を, “Friction coefficient” という概念で置き換えることに対し抵抗を感じたからにはかならない. この結果によれば, わずかな“曲がり”の影響が意外に大きくきいている. また粒子の重心が, 粒子の“非対称性”によって, 一般に周囲の流れと異なる移動速度(特に流れの方向に上な成分)をもつという結果もなかなか興味深い. しかし, ここで得られた固有粘度を, 実際の高分子溶液のものと対応させるには, 粒子に屈曲性を持たせること, Brown運動の効果を考えることなどが必要になってくるものと思われる.

(昭和41年11月26日 第15回レオノーネ討論会にて講演)

参考文献

- 1) 齊藤信彦, 高橋邦彦, 第21回日本物理学会年会講演予稿集 2, p. 37 (1966).
- 2) Harris, R.M., and J.E. Hearst, J. Chem. Phys., **44**, 2 595 (1966).
- 3) Burgers, J.M., “Second Report on Viscosity and Plasticity”, Chap. 3 (1938) Amsterdam.