論 文

Analysis of Rheology of Fiber Suspensions by the
Particle Simulation Method

Satoru YAMAMOTO and Takaaki MATSUOKA

*Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.
41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho,
Aichi-gun, Aichi 480-11, Japan*

A numerical simulation method has been developed to predict the rheological behavior of fiber suspensions in shear flow by using the particle simulation method (PSM), in which a fiber is modeled by arrays of spheres. The hydrodynamic interaction among fibers is considered by decomposing into intra- and inter-fiber ones. In the former, the many-body problem is solved by calculating the mobility matrix for each fiber to obtain the hydrodynamic force and torque exerted on each sphere. In the latter, only the near-field lubrication force is considered between spheres belonging to different fibers. The methodology was applied to predict the microstructure and the rheological properties of suspensions of rigid fibers with aspect ratios 5 and 10 at several concentrations. The overshoot of suspension viscosity due to the transient change from random to planar orientation in the microstructure was observed in semi-dilute to concentrated regimes.

Key Words : Fiber suspension/Particle simulation/Rheological property/Micro-structure/Shear flow

粒子シミュレーション法による繊維分散系のレオロジー解析

山本 智*・松岡孝明*

(原稿受理:1995年1月10日)

1. 緒 言

繊維あるいは棒状粒子のサスペンションは複雑なレオロジー挙動を示すことが知られている^{1)~4)}。レオペキシーやチキソトロピーがしばしば観察されることから、分散粒子によって何らかの構造が形成されているであろうことは想像できるが、果たしてその構造が如何なるものであるかを知ることは容易ではない。サスペンションがかなり希薄でない限り、内部の構造を直接観察することは困難であるからである^{5), 6)}。

繊維強化樹脂の射出成形の分野においても、成形中の流動状態が成形品の品質に大きく影響するため、熔融状態にある繊維強化樹脂のレオロジー特性を知ることが重要である。樹脂に充填した繊維が成形中に破断して所望の機械強度が得られなかったり、繊維配向によって機械的性質に異方性が生じてしまうことはよく経

験することである。

これら繊維分散系のレオロジーには、繊維のアスペクト比、繊維長分布、繊維の剛性、分散状態、繊維間および繊維と流体との間の相互作用など多くの因子が複雑に関与している。分散媒がニュートン流体であってもサスペンションに弾性的性質が発現することもあるため流動特性は複雑であり、レオロジー測定にも困難を伴う場合が多い。

近年、粒子分散系を対象とした計算機シミュレーションが行われるようになってきており、構造粘性の現象解明⁷⁾や、電気粘性流体のレオロジー解析⁸⁾などに応用されている。実験では容易に知ることのできないサスペンション内部の構造を考察する上で、計算機シミュレーションは有効な方法である。しかし、これらの計算機シミュレーションは球形粒子を分散させたサスペンションを対象としたものである。最近、繊維あるいは棒状粒子分散系の計算機シミュレーションの一つの方法として、粒子に回転楕円体

* (株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

を用いる方法を山根ら⁹⁾が提案した。ただし、この方法では剛体として粒子を表すため、粒子の変形を扱うことはできない。

一般に、繊維サスペンションでは粒子の変形や破断が起これやすく、変形や破断に伴う繊維長の変化によってレオロジー特性が変化する。このことを考慮して、筆者らは変形と破断を伴う繊維の運動挙動を解析する方法として粒子シミュレーション法を提案した^{10)~13)}。この方法では繊維を球の集合体としてモデル化し、流動場において各球の運動方程式を解くことにより繊維全体の運動を解析する。隣り合う球をバネで結合することによって繊維の変形と破断を解析できることが特徴である。これまで、流動場における1本の繊維の配向・変形・破断^{10), 11), 13)}、希薄系における繊維分散系の粘度¹²⁾について解析してきた。さらに、繊維強化樹脂の射出成形における繊維配向問題へ適用する方法を提案し、ゲート近傍の拡大流れにおける繊維の運動解析を行った¹⁴⁾。

最近、繊維内および繊維間に流体力学的相互作用を考慮することにより、多数の繊維が分散した濃厚系の解析を行う方法を提案した^{15), 16)}。本研究では、剛直な繊維が分散した系に本方法を適用し、レオロジー解析を行った。

2. 方 法

2・1 繊維モデル

粒子シミュレーション法では、アスペクト比 N の繊維を半径 a の球 N 個を結合してFig. 1に示すようにモデル化する。隣り合う球どうしは、引張り・曲げ・ねじりの3種類のバネで結合されており、Fig. 2 (a) ~ (c)に示すように各変形が可能である。繊維の引張り・曲げ・ねじりの各変形に対して、変形量に比例した復元力 F^s あるいは復元トルク T^b 、 T^t が式(1)~(3)によって各球に働く。このとき、各変形に対する繊維の剛性を表す定数 k_s 、 k_b および k_t は繊維の縦弾性係数(ヤング率) E あるいは横弾性係数(剛性率) G を用いて表すことができる。ただし、 r は結合長、 θ_b は結合角、 θ_t はねじり角の変位を各々表す。

$$F^s = -k_s r \quad \text{ただし、} k_s = \frac{\pi a}{2} E \quad (1)$$

$$T^b = -k_b \theta_b \quad \text{ただし、} k_b = \frac{\pi a^3}{8} E \quad (2)$$

$$T^t = -k_t \theta_t \quad \text{ただし、} k_t = \frac{\pi a^3}{4} G \quad (3)$$

2・2 支配方程式

せん断流動場における繊維サスペンションのレオロジー挙動を計算する方法について述べる。多数の繊維が分散した系を表すためにFig. 3に示すように、一辺の長さ L の基本セル(体積 $V =$

Fig. 1 Schematic illustration of a fiber constructed from N spheres of radius a .

Fig. 2 Sketch of the fiber deformations for (a) stretching, (b) bending, and (c) twisting.

L^3) を考えて、粘度 η の分散媒中にアスペクト比 N の繊維 N_D 本をランダムに分散する。このとき、体積分率は次式で定義される。

$$\phi_v = \frac{4}{3} \pi a^3 N N_D / L^3 \quad (4)$$

そこへ、せん断速度場を次式で与えて、周期境界条件を考慮して繊維の運動を計算する。

$$v_x = -\dot{\gamma} y, v_y = 0, v_z = 0 \quad (5)$$

繊維を構成する各球の位置を $\mathbf{r}_i$ 、配向角を θ_i 、速度を $\mathbf{V}_i$ 、角速度を $\boldsymbol{\omega}_i$ で表すと、各球の並進運動と回転運動の方程式および結合した球との間で滑りが無い条件は式(6)~(8)のようになる。

Flow direction

Fig. 3 Schematic illustration of fiber suspension in shear flow. Fibers constructed from N spheres of radius a are dispersed into a unit cell with periodic boundaries.

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \Sigma \mathbf{F}_i^s + \Sigma \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{F}_i^h + \Sigma \mathbf{F}_{ij}^p \quad (6)$$

$$\frac{2}{5} m a^2 \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \Sigma \mathbf{T}_i^b + \Sigma \mathbf{T}_i^t + \Sigma \mathbf{f}_{ij} \times a \mathbf{n}_{ij} + \mathbf{T}_i^h \quad (7)$$

$$\mathbf{v}_i + a \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{n}_{ij} = \mathbf{v}_j + a \boldsymbol{\omega}_j \times \mathbf{n}_{ji} \quad (8)$$

ただし、 $\mathbf{n}_{ij}$ は隣り合う球の中心を結ぶ方向の単位ベクトル

$$\mathbf{n}_{ij} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) / |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| \quad (9)$$

であり、 m は球の質量、 $\mathbf{F}_i^h$ と $\mathbf{T}_i^h$ は各球が流体から受ける粘性力と粘性トルクである。また、 $\mathbf{F}_i^s$ は引張り変形に対する復元力、 $\mathbf{T}_i^b$ は曲げ変形に対する復元トルク、 $\mathbf{T}_i^t$ はねじり変形に対する復元トルク、 $\mathbf{f}_{ij}$ は結合した球の間に働く摩擦力であり、総和記号は両側の球との間の力およびトルクを考えることを意味する。 $\mathbf{F}_{ij}^p$ は繊維間の流体力学的相互作用を表す項であり、球 i と他の繊維を構成する球との間の力を考慮する。式(6)~(8)を連立させて各球の運動すなわち繊維全体の運動を計算する。

繊維分散流体の応力の各成分は、球と流体との摩擦による散逸エネルギーに基づいて求めることができ、例えばせん断応力 σ_{xy} と法線応力 σ_{xx} は次のように表される。

$$\sigma_{xy} = \left(1 + \frac{5}{2} \phi\right) \eta (\kappa_{xy} + \kappa_{yx}) + \Delta \sigma_{xy} \quad (10)$$

$$\sigma_{xx} = P + \Delta \sigma_{xx} \quad (11)$$

ただし、 κ は速度勾配テンソル、 P は圧力である。式(10)の第1項は粒子を分散したことによる寄与であり、式(10)と(11)における第2項が繊維間の相互作用による寄与である。これらは次のように表すことができる。

$$\Delta \sigma_{xy} = \frac{1}{V} \left(\Sigma F_{ix}^h r_{ix} - \frac{1}{2} \Sigma T_{iz}^h \right) \quad (12)$$

$$\Delta \sigma_{xx} = \frac{1}{V} \Sigma F_{ix}^h r_{ix} \quad (13)$$

2・3 流体力学的相互作用

一般に、粒子分散系の流体力学的相互作用は多体問題として扱われるが、本方法においてそれを用いることは計算量から考えて現実的ではない。そこで、流体力学的相互作用を繊維内と繊維間に分けて扱うこととし、繊維間については潤滑近似を用いて近距離の相互作用のみを考慮し、遠距離のものについては無視した。

はじめに繊維内の流体力学的相互作用について述べる。繊維を構成する各球が流体から受ける粘性力 $\mathbf{F}_i^h$ と粘性トルク $\mathbf{T}_i^h$ については、繊維内の流体力学的相互作用を考慮して、次のように N 個の球の間の多体問題として取り扱う。すなわち、各球が流体から受ける力 $\mathbf{F}_i^h$ とトルク $\mathbf{T}_i^h$ は次のように表される。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{T} \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{V} - \mathbf{V}_0 \\ \boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega}_0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

ここで、 $\mathbf{F}$ 、 $\mathbf{T}$ は各球に働く力とトルクを表すベクトル ($3N$) であり、 $\mathbf{V}$ 、 $\mathbf{V}_0$ 、 $\boldsymbol{\Omega}$ 、 $\boldsymbol{\Omega}_0$ は各球と流体の速度と角速度を表すベクトル ($3N$) である。また、 $\mathbf{M}$ は流動性マトリックスと呼ばれる $6N \times 6N$ の行列である。各時刻における繊維を構成する各球の配置から行列 $\mathbf{M}$ を計算し、その逆行列を求めた後、式(14)から各球に働く粘性力と粘性トルクを計算する。この操作を全ての繊維について行う。

次に、繊維間の流体力学的相互作用については、ここでは潤滑近似を用いて球と球との間の2体問題として取り扱うこととす

Fig. 4 Diagram of the interaction between fibers. The lubrication force exerts on spheres when the separation between spheres belonging to different fiber-models is close.

る。すなわち、Fig. 4 に示すように球 i が他の繊維を構成する球 j に接近したときに、次の力 $\mathbf{F}_{ij}^p$ が球 i に働くものとした。

$$\mathbf{F}_{ij}^p = \frac{3}{2} a^2 \pi \eta \frac{(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_{ij}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| - 2a} \mathbf{n}_{ij}, \quad \text{ただし,} \quad |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| < 3a \quad \text{のとき} \quad (15)$$

式(15)から分かるように、2つの球が接近するときには斥力が働き離れようとするときには引力が働く。また、2球が接触すると力は無限大になることから、この力を考慮するだけで球どうしの重なり合いを防ぐことができることになる。しかし、実際の計算では誤差によってわずかな重なりが生じてしまう。そこで、重なったときには剛体反発力を作用させて球どうしの重なりを防ぐこととした。

2・4 計算条件

アスペクト比5および10の剛直な繊維が分散した濃度0.1~25vol%のサスペンションについて、本方法を適用してせん断流動場において繊維が形成するマイクロ構造とレオロジー挙動について計算を行った。

Flow direction

Fig. 5 Initial microstructure of 5 vol% fiber suspension in shear flow. There are randomly-dispersed 100 fibers of aspect ratio 10 in the unit cell.

繊維の剛性は、流動場のせん断応力 $\eta \dot{\gamma}$ と繊維のヤング率 E との比で定義することができる。ここでは、繊維が十分に剛直であるように $\eta \dot{\gamma} / E = 0.0002$ と設定した。

基本セル内に 100 本の繊維をランダムに分散した状態を初期条件とした。繊維の濃度は基本セルのサイズを変えることによって調整した。例として、アスペクト比 10 の繊維が分散した 5vol% の系について初期条件を Fig. 5 に示す。実際の計算では繊維は球を結合したモデルを用いているが、円柱を用いて表示している。時間、長さ、力をそれぞれ $1/\dot{\gamma}$, a , $a^2 \eta \dot{\gamma}$ で無次元化し、ストークス近似が成り立つように粒子のレイノルズ数 $Re (= a^2 \rho \dot{\gamma} / \eta)$ を 0.1 として、各条件でひずみ 1000 までの計算を行った。

3. 結果と考察

繊維の形成するマイクロ構造の一例として、アスペクト比 10 の繊維が分散した 5vol% の場合を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。それぞれ、ひずみ 10 のときのマイクロ構造とひずみ 1000 のときのものである。何れの場合にも視点を変えた 2 つの図を示した。Fig. 6 のせん断流動場を与えた直後のマイクロ構造では、繊維が全体にせん断方向 (x 方向) に強く配向している。この状態から繊維は z 軸に垂直な面内もしくはそれに近い軌道で回転運動をしようとするが、繊維どうしが互いに相互作用するため、繊維どうしの衝突を避けるように次第に z 軸に近い軌道で運動するようになる。その結果、Fig. 7 に見られるように繊維は y 軸に垂直な面内で運動する構造へと変化する。

Fig. 6 Snapshots of the microstructure of the rigid fiber suspension at the early stage of a strain of 10. Fibers strongly align in the shear direction.

Fig. 7 Snapshots of the microstructure of the rigid fiber suspension at an equilibrium state of a strain of 1000. The planar orientation of fibers parallel to the x - z plane is observed.

このようなマイクロ構造の変化は、繊維の配向状態を調べると理解することができる。初期の状態では繊維の長軸方向と一致するように各球に単位ベクトル $\mathbf{u}$ を固定しておき、その変化の様子を調べた。アスペクト比 10 の繊維が分散した系について、濃度 (a) 1vol%, (b) 5vol%, (c) 15vol% の結果を Fig. 8 に示した。繊維分散系は繊維の濃度によって、希薄系、準希薄系 (準濃厚系)、濃厚系に分類される¹⁷⁾。アスペクト比 10 の繊維では約 1~5vol% が準希薄系である。したがって、(a) ~ (c) はほぼこれらの分類に対応する濃度である。

まず、マイクロ構造を先に示した (b) の 5vol% の場合から見ると、せん断速度場を与えた直後には x 成分が大きくなり、繊維が x 方向に強く配向することが分かる。繊維間の相互作用によって次第に x 方向の成分が小さくなり、 z 方向の成分が大きくなる。このことから、繊維は y 軸に垂直な面内で運動していることになり、繊維が面内配向することが分かる。さらに注意して見ると、ひずみが約 60 までの初期の段階で大きな減衰振動が現れている。振動は繊維の周期的な回転運動によるものである。せん断流動場を与えた直後は初期条件の影響で全ての繊維が同じ位相で運動するために振動がはっきりと現れる。しかし、繊維間の相互作用によって次第に各繊維が異なる運動をするようになるため振動が減衰し、やがて消滅する。このような減衰振動は繊維が熱運動のようにランダムな運動をする場合に現れることが報告されており¹⁸⁾、今回の計算の場合には繊維間の流体力学的相互作用がその

Fig. 8 Mean square unit vectors' as a function of strain for the rigid fiber suspensions of aspect ratio 10; (a) 1 vol%, (b) 5 vol%, and (c) 15 vol%. Unit vectors are fixed at each sphere of fiber-models aligned to their major axis at the initial condition.

ようなランダムな運動を起こすものと考えられる。

次に、(a) の 1vol% の場合には繊維どうしがほとんど相互作用しないために、繊維の配向状態は変化していない。繊維の回転運動に基づく周期的な振動はわずかに減衰しているが、ひずみ 1000 においてもはっきり確認できる。この振動の周期が 25 であり、繊維 1 本が単独で運動する場合の回転周期¹¹⁾の 1/2 にほぼ一致することからも繊維どうしの相互作用がほとんどないことが明らかである。

これとは対照的に (c) の場合には、(a) の場合と同じく繊維の配向状態に大きな変化は見られないが、周期的な振動は完全に消滅している。これは濃厚系では繊維どうしの相互作用が非常に強く、各繊維が自由に運動できないためである。

アスペクト比 5 の繊維が分散した系についても同様に、各球に固定した単位ベクトルの変化の様子を Fig. 9 に示した。ただし、繊維のアスペクト比が 5 の場合には約 2~10vol% が準希薄系に

Fig. 9 Mean square unit vectors as a function of strain for the rigid fiber suspensions of aspect ratio 5; (a) 1 vol%, (b) 15 vol%, and (c) 25 vol%.

分類される。アスペクト比 10 の場合と全く同じように、(a) の場合には周期的な振動が続いている。その周期は約 12 と短いがこれは繊維のアスペクト比が小さいからである。(b) の場合にはミクロ構造の変化が起こっており、やはり y 軸に垂直な面内で繊維が運動している。ただし、アスペクト比 10 の系に比べると z 成分が大きく、繊維がより z 軸方向に向いていることが分かる。初期の段階には、減衰振動が見られる。しかし、(c) のさらに濃厚な場合には、繊維が自由に運動できないために繊維配向の状態が変化していない。

アスペクト比 10 の繊維サスペンションについて、粘度を計算した結果を Fig. 10 に示す。粘度の振動が激しく、長時間スケールでの粘度変化の様子を読みとりにくいので、平滑化した曲線も図中に示してある。5vol% と 10vol% の場合には緩やかに粘度が減少しており、粘度のオーバーシュートが観察される。これは、繊維の配向状態が変化したためである。すなわち、繊維が z 軸に垂直な面内で運動するよりも y 軸に垂直な面内で運動の方が流体に対する抵抗が小さく、サスペンションの粘度を小さくするから

Fig. 10 Transient changes of relative viscosity for rigid fiber suspensions of aspect ratio 10. Smoothed data are indicated by dotted lines.

である¹²⁾。また、1vol%の場合には繊維が周期的な回転運動をするために、粘度もそれと同じ周期で振動している。15vol%の濃厚な場合には、繊維どうしの相互作用が強くマイクロ構造が変化できないために粘度のオーバーシュートは見られない。

同様にアスペクト比5の系について粘度を計算した結果をFig. 11に示す。10~20vol%の場合に粘度のオーバーシュートが観察される。以上の結果から考えると、準希薄系から濃厚系にかけての濃度領域において、繊維どうしが適度に相互作用する場合にマイクロ構造の変化とそれに伴う粘度のオーバーシュートが現れるものと考えられる。

今回行った繊維サスペンションについて、マイクロ構造が定常に達した後の粘度をひずみ900~1000の平均値として求めて、濃度に対してプロットするとFig. 12のようになる。アスペクト比5および10の場合にも、マイクロ構造の変化が顕著な準希薄系から濃厚系にかけての濃度領域では平坦部が見られ、さらに濃厚になると粘度が急激に大きくなっていることが分かる。

今回計算した系に相当する実験データがないので厳密に比較することはできないが、例えばKitanoら⁴⁾の実験ではガラス繊維(アスペクト比20~30を充填したポリエチレン樹脂の相対粘度が、濃度8.4vol%で1.8, 13.5vol%で2.1, 19.6vol%で3.7と、ア

Fig. 11 Transient changes of relative viscosity for rigid fiber suspensions of aspect ratio 5. Smoothed data are indicated by dotted lines.

Fig. 12 Relation between relative viscosity and concentration for rigid fiber suspensions of aspect ratios 5 and 10. Data are average for last 100 strains.

スペクト比10の計算結果よりも少し大きめではあるが同程度の値であることから計算された粘度は妥当な大きさであると考えられる。

なお、第一法線応力差についても計算を行ったが、今回計算した濃度領域においては現れなかった。繊維が剛直である場合には弾性的性質は発現しにくいものと考えられる¹⁵⁾。

4. まとめ

球を結合したモデルで繊維を表し、流動場において各球の運動を計算するという粒子シミュレーション法を用いて繊維サスペンションのレオロジー挙動を解析する方法を提案した。流体力学的相互作用を繊維内と繊維間に分けて考慮することにより、多数の繊維が分散した流体の粒子シミュレーションが可能になった。

この方法をアスペクト比5および10の剛直な繊維が分散したサスペンションに適用し、マイクロ構造とレオロジー特性を調べた。その結果、準希薄系から濃厚系にかけての濃度領域で繊維が面内配向するようにマイクロ構造が変化し、それに伴って粘度のオーバーシュートが見られた。

文 献

- 1) Mutel AT, Kamal MR, "Two-Phase Polymer Systems", Utracki LA ed (1991), Oxford University Press, NY, Chap 12, p321.
- 2) 三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **4**, 86 (1976).
- 3) Kitano T, Kataoka T, *Rheol Acta*, **20**, 390 (1981).
- 4) Kitano T, Kataoka T, Nagatsuka Y, *Rheol Acta*, **23**, 20 (1984).
- 5) Anczurowski E, Cox RG, Mason SG, *J Colloid Interface Sci*, **23**, 533 (1967).
- 6) Stover CA, Kock DL, Cohen C, *J Fluid Mech*, **238**, 277 (1992).
- 7) Doi M, Chen D, *J Chem Phys*, **90**, 5271 (1989).
- 8) 山本智, 松岡孝明, 高橋秀郎, 倉内紀雄, 日本レオロジー学会誌, **20**, 56 (1992).

-
- 9) Yamane Y, Kaneda Y, Doi M, *J Non-newtonian Fluid Mech*, **54**, 405 (1994).
 - 10) 山本智, 松岡孝明, 日本レオロジー学会第 19 年会講演予稿集, 35 (1992).
 - 11) Yamamoto S, Matsuoka T, *J Chem Phys*, **98**, 644 (1993).
 - 12) Yamamoto S, Matsuoka T, *J Chem Phys*, **100**, 3317 (1994).
 - 13) Yamamoto S, Matsuoka T, *Polym Eng Sci*, (in press).
 - 14) 松岡孝明, 山本智, 日本レオロジー学会誌 (投稿中).
 - 15) 山本智, 松岡孝明, 日本レオロジー学会第 21 年会講演予稿集, 53 (1994).
 - 16) 山本智, 松岡孝明, 第 43 回高分子討論会予稿集, 3405 (1994).
 - 17) Doi M, Edward SF, "The Theory of Polymer Dynamics" (1989), Oxford University Press, NY, Chap 9, p324.
 - 18) Zuzovsky M, Priel Z, Mason SG, *J Colloid Interface Sci*, **75**, 230 (1980).