

令和3年度

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

博士学位論文

ひも状ミセル水溶液の構造変化を伴う

流動現象に関する研究

指導教員：高橋 勉 教授

専攻：エネルギー・環境工学専攻

氏名：斎藤 啓太

学籍番号：15304681

目次

目次	i
使用記号一覧	ii
第 1 章 序論	
1.1. ひも状ミセル水溶液について	1
1.2. ひも状ミセルの流動特性について	3
1.3. せん断誘起構造(Shear Induced Structure : SIS)	4
1.4. ひも状ミセル水溶液におけるシアバンド	6
1.5. 粘度の回転方向依存性について	7
1.6. 本研究の目的および構成	8
第 2 章 測定原理および使用装置・試料	
2.1. せん断流れ	
2.1.1. 定常単純せん断流動	11
2.1.2. 過渡的せん断流動	15
2.1.3. 動的粘弾性	17
2.2. 非線形な波形の解析手法	
2.2.1. 3次元リサージュ図の位置情報	22
2.2.2. 時間依存非線形関数の一般的な定義	23
2.2.3. Cole-Cole プロットとその解釈	24
2.3. オプティカル・レオメトリー	
2.3.1. 光の基本的性質	26
2.3.2. 複屈折について	27
2.3.3. 複屈折と応力テンソル	28
2.3.4. 偏光イメージング法	29

2.4. 実験装置および試料	
2.4.1. 実験装置	31
2.4.2. 実験試料	32
第3章 SIS の形成条件について	
3.1. 試料, SIS の評価方法および基本的レオロジー特性	34
3.2. せん断誘起構造変化に及ぼす界面活性剤濃度の影響	39
3.3. せん断誘起構造変化に及ぼす溶液温度の影響	42
3.4. 溶液内の空間的余裕の定量的評価と SIS の発生条件の考察	46
3.5. 小括	48
第4章 SIS の解消に対する定量的評価	
4.1. SIS の解消時間の定量化方法	49
4.2. λ_{SIS} の導出および λ の比較	50
4.3. 加速せん断試験を用いた SIS 発生条件の検討	54
4.4. SIS とシアバンドが同時に形成される場合の解消時間	58
4.5. 小括	62
第5章 大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性	
5.1. Small Amplitude Oscillatory Shear(SAOS)と Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS)	63
5.2. 粘度の回転方向依存性の発生条件について	64
5.2.1. 予備せん断での条件が粘度異方性に与える影響	67
5.2.2. 流路形状が粘度異方性に与える影響	72
5.2.2. 振動せん断条件が粘度異方性に与える影響	74
5.3. 粘度の回転方向依存性が発生した状況での非線形解析	77
5.3.1. 特徴的な Cole-Cole プロットの例	77

5.3.2. Cole-Cole プロットの詳細な解析	80
5.4. 小括	88
第 6 章 偏光高速度カメラを用いた SIS・シアバンドの可視化	
6.1. 定常せん断流動時の SIS およびシアバンド	89
6.2. 粘度の回転方向依存性発生時の複屈折	96
6.3. 小括	99
第 7 章 結論	100
参考文献 - Reference -	I
謝辞	II
研究業績	III

論文内容の要旨 Abstract of Dissertation

氏名Name 齋藤 啓太

本研究はひも状ミセル水溶液におけるせん断誘起構造(Shear Induced Structure : SIS), シアバンド, 粘度の回転方向依存性と呼ばれる特異現象の発生因子を実験的に明らかにするものである。それぞれの現象に対して流れ場の工夫, 偏光イメージングとレオメトリーを組み合わせることでより諸現象のメカニズム解明を試みた。本論文は全7章で構成されており各章において得られた結果を以下にまとめる。

第1章ではひも状ミセルに発生するSIS, シアバンド, 粘度の回転方向依存性について先行研究で明らかになっている点をまとめ, 本論文で議論すべき点を明確にし, 本研究の目的を述べた。

第2章では本論文の全ての章で用いる実験装置であるレオメータの粘度測定原理, 第5章で用いた非線形波形解析の原理, 第6章で用いる偏光イメージングの原理について説明し, それぞれが本研究においてどのように活用されるかを示した。

第3章および第4章ではSIS形成における支配的因子を明らかにすることを目的とした。第3章では, SISに関する物質的側面から予想した発生要因について議論した。ミセルの空間的移動を抑制することができればSISも抑制されるという仮説を立て, 溶液内のミセル濃度を増加させた。そして高濃度のミセル溶液においてSISの抑制が確認されたことから, ミセルの空間的な余裕がSIS発生に影響を及ぼすパラメータであることを示した。

第4章ではSISに関する流動場の側面から予想した発生要因について議論した。SISの解消に要する時間を実験的に求め, その時間が, SIS形成時の支配的因子であると予想した。これを実証するためにSISの形成と解消のバランスによりせん断粘ちょう化現象と流動不安定性が発生する加速せん断流動試験におけるせん断速度増加率とSIS解消時間の関係を検討した。せん断速度増加率を一定とした実験により得られたせん断応力の極大値を求めゼロせん断粘度で正規化した無次元極大粘度とせん断速度増加率にSIS解消時間の二乗をかけた無次元せん断速度増加率により異なるモル濃度比を有する試料の結果を整理することができることを示した。またSISとシアバンドが同時に形成されている応力振動現象発生時において, 特性時間を求め, 2種類の緩和モードが存在していることを明らかにした。

第5章ではシアバンド構造に大きく関係すると予想される粘度の回転方向依存性現象について議論した。粘度の回転方向依存性とは, ひも状ミセル水溶液において予備せん断を与えたあと, 大振幅せん断振動(Large Amplitude Oscillatory Shear : LAOS)に移行した場合に粘度が回転方向によって異なる, という現象である。本章では予備せん断およびLAOSの流動条件を様々に検討し, 粘度の回転方向依存性現象の発生条件を「予備せん断で安定したシアバンドが形成」され, 「LAOSでシアバンド構造を保持する」と結論づけた。また非線形波形解析により回転方向依存性が発生している状態の瞬間弾性率, 瞬間粘性率を導出した。その結果, 予備せん断のシアバンド構造が1周期内の局所的な位置ではなく全体に

影響を与え、LAOSによって発現する瞬間弾性率、瞬間粘性率の時間的な変化を定性的に変化させることで回転方向依存性が発生していることを示した。

第6章では、第4章、第5章で議論した、応力振動現象、粘度の回転方向依存性現象について偏光イメージング法を用いて、流路内における複屈折分布を解析し、SISおよびシアバンドの空間的・時間的変化を明らかにした。応力振動現象におけるSISについて、流路内で複屈折分布が移動していくような挙動が確認でき、それらの挙動が流路隙間 h に依存して変化していたことから、第3章で議論したSISの支配的因子である、ミセルの空間的な移動と大きく関係するものと予想された。また粘度の回転方向依存性について、正回転側と負回転側の複屈折の値に大きな差は見られたが、特異構造が形成されている様子はなかった。したがって粘度の回転方向依存性は予備せん断によってミセルの異方性が強められることによって発生する現象であることが明らかになり非線形波形解析で得られた結論を後押しする結果となった。

第7章では本論文の各章で得られた知見をまとめた。

以上からひも状ミセル水溶液に発生するSIS、シアバンド、粘度の回転方向依存性について議論をし、それぞれの現象の発生に対し、支配的因子を明らかにした。

目次

目次	i
使用記号一覧	ii
第 1 章 序論	
1.1. ひも状ミセル水溶液について	1
1.2. ひも状ミセルの流動特性について	3
1.3. せん断誘起構造(Shear Induced Structure : SIS)	4
1.4. ひも状ミセル水溶液におけるシアバンド	6
1.5. 粘度の回転方向依存性について	7
1.6. 本研究の目的および構成	8
第 2 章 測定原理および使用装置・試料	
2.1. せん断流れ	
2.1.1. 定常単純せん断流動	11
2.1.2. 過渡的せん断流動	15
2.1.3. 動的粘弾性	17
2.2. 非線形な波形の解析手法	
2.2.1. 3次元リサージュ図の位置情報	22
2.2.2. 時間依存非線形関数の一般的な定義	23
2.2.3. Cole-Cole プロットとその解釈	24
2.3. オプティカル・レオメトリー	
2.3.1. 光の基本的性質	26
2.3.2. 複屈折について	27
2.3.3. 複屈折と応力テンソル	28
2.3.4. 偏光イメージング法	29

2.4. 実験装置および試料	
2.4.1. 実験装置	31
2.4.2. 実験試料	32
第3章 SISの形成条件について	
3.1. 試料, SISの評価方法および基本的レオロジー特性	34
3.2. せん断誘起構造変化に及ぼす界面活性剤濃度の影響	39
3.3. せん断誘起構造変化に及ぼす溶液温度の影響	42
3.4. 溶液内の空間的余裕の定量的評価とSISの発生条件の考察	46
3.5. 小括	48
第4章 SISの解消に対する定量的評価	
4.1. SISの解消時間の定量化方法	49
4.2. λ_{SIS} の導出および λ の比較	50
4.3. 加速せん断試験を用いたSIS発生条件の検討	54
4.4. SISとシアバンドが同時に形成される場合の解消時間	58
4.5. 小括	62
第5章 大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性	
5.1. Small Amplitude Oscillatory Shear(SAOS)とLarge Amplitude Oscillatory Shear (LAOS)	63
5.2. 粘度の回転方向依存性の発生条件について	64
5.2.1. 予備せん断での条件が粘度異方性に与える影響	67
5.2.2. 流路形状が粘度異方性に与える影響	72
5.2.2. 振動せん断条件が粘度異方性に与える影響	74
5.3. 粘度の回転方向依存性が発生した状況での非線形解析	77
5.3.1. 特徴的なCole-Coleプロットの例	77

5.3.2. Cole-Cole プロットの詳細な解析	80
5.4. 小括	88
第 6 章 偏光高速度カメラを用いた SIS・シアバンドの可視化	
6.1. 定常せん断流動時の SIS およびシアバンド	89
6.2. 粘度の回転方向依存性発生時の複屈折	96
6.3. 小括	99
第 7 章 結論	100
参考文献 - Reference -	I
謝辞	II
研究業績	III

使用記号一覧

記号 : 概要 [単位]

A	: 力作用面の面積	[m ²]	n	: 屈折率	[-]
A_0	: 透過光の振幅	[V]	n'	: 屈折率 (絶対屈折率)	[-]
a	: せん断加速度	[s ⁻²]	n^*	: 複素屈折率	[-]
a_0	: 親水基の最適面積	[m ²]	\mathbf{N}	: 法線ベクトル	[-]
\mathbf{B}	: 従法線ベクトル	[-]	N_1	: 第一法線応力差	[Pa]
b	: ミセルのクーン長	[nm]	N_2	: 第二法線応力差	[Pa]
β	: 最大輝度値を示した偏光板の回転角	[°]	P	: 臨界充填パラメータ	[-]
C	: 光弾性係数	[Pa ⁻¹]	p	: 静水圧	[Pa]
C_D	: 界面活性剤のモル濃度	[mol/L]	R	: 遅延 (レタデーション)	[nm]
C_S	: 対イオンのモル濃度	[mol/L]	r_{cs}	: ミセル断面半径	[nm]
\mathbf{D}	: 変形速度テンソル	[s ⁻¹]	R_g	: 電荷をもったミセルの回転半径	[nm]
d	: 光路長(本論文では流路間隙と同義)	[mm]	$R_{g,u}$: 電荷をもたないミセルの回転半径	[nm]
d_r	: レオメータ治具直径	[mm]	T	: 溶液温度	[°C]
\mathbf{E}	: 電界ベクトル	[V/m]	\mathbf{T}	: 接線ベクトル	[-]
E_0	: 電界ベクトルの振幅	[V]	t	: 経過時間	[s]
F	: 変形時に作用する力	[N]	v	: 炭化水素基が占める体積	[m ³]
f	: 振動周波数	[Hz]	Δ	: ひずみと応力の位相差	[-]
G	: 剛性率, 弾性率	[Pa]	$\Delta n'$: 複屈折 (流動複屈折)	[-]
G_0	: 平衡弾性率	[Pa]	δ'	: 位相差 (遅延特性)	[rad]
G'	: 貯蔵弾性率	[Pa]	γ	: せん断ひずみ	[-]
G''	: 損失弾性率	[Pa]	γ_0	: 最大振動ひずみ振幅	[-]
G'_t	: 瞬間貯蔵弾性率	[Pa]	$\dot{\gamma}$: せん断速度	[s ⁻¹]
G''_t	: 瞬間損失弾性率	[Pa]	$\dot{\gamma}_A$: せん断速度振幅	[s ⁻¹]
G^*	: 複素弾性率	[Pa]	θ	: 応力振動の位相	[rad]
h	: 流路間隙	[mm]	θ_P	: 偏光板の回転角	[°]
I	: 輝度値	[V]	η	: 定常せん断粘度	[Pa·s]
$I_{\theta P}$: 回転角 $\theta_{\theta P}$ に設置した偏光板を通る光の輝度値	[V]	η_0	: ゼロずり粘度	[Pa s]
I_{max}	: 回転角 $\theta_{\theta P}$ に対する最大輝度値	[V]	η^*	: 複素粘度率	[Pa s]
k_B	: ボルツマン定数	[-]	η'	: 動的粘性率	[Pa s]
ℓ	: 円筒流路内の液面高さ	[mm]	η_{max}	: 最大せん断粘度	[Pa s]
L_C	: ミセル経路長	[nm]	Λ	: 光の波長	[nm]
l_c	: 炭化水素鎖の有効長さ	[m]	λ	: 溶液の緩和時間	[s]
M	: 透過光の平均値	[V]	λ_{SIS}	: SIS 解消時間	[s]
ζ	: メッシュサイズ	[m ²]	λ_D	: デバイ長	[nm]
			σ	: せん断応力	[Pa]
			τ	: 静水圧を引いたせん断応力	[Pa]

τ_{max1}	: 1stStep におけるせん断応力の最大値 [Pa]
τ_{max2}	: 2ndStep におけるせん断応力の最大値 [Pa]
$ \tau_{max} $: 振動 1 周期内の正のせん断応力の最大値 [Pa]
$ \tau_{min} $: 振動 1 周期内の負のせん断応力の最小値 [Pa]
Ψ	: 試料のモル濃度比 [-]
φ	: 界面活性剤の体積分率 [-]
φ_{eff}	: 有効体積分率 [-]
χ	: 配向角 [rad]
ω	: 角周波数 [rad/s]

第1章

序論

1.1. ひも状ミセル水溶液について

界面活性剤が水に溶解され、臨界ミセル濃度(Critical Micelle Concentration : CMC)を超える濃度になるとミセルと呼ばれる会合体が形成される。このミセルの内部に油性物質を取り込むこと作用を利用し、洗浄剤などに広く利用されている。ミセルという言葉はこの会合体の総称であり、その形状は様々である。ミセルの形状は界面活性剤分子の形状、添加塩濃度と関連付けた臨界充填パラメータ (Critical Packing Parameter) P で表され次のように定義される。

$$P = v/a_0l_c \quad (1.1)$$

ここで v は界面活性剤の炭化水素部が占める体積、 a_0 は親水基の最適面積、 l_c は炭化水素鎖の有効長さである。それぞれのパラメータの詳細は Fig.1.1 に示す¹⁾。 P の値は界面活性剤濃度と対イオン濃度のバランスにより制御され、値に応じて Fig.1.2 のようなミセル形態が形成される²⁾。 $P < \frac{1}{3}$ では球状ミセル(Spherical micelle)を形成する。球状ミセルの断面半径は 1.5 ~ 50 nm 程度といわれている。非常に小さく、また形状も等方性であることから基本的にはニュートン流動挙動を示す。界面活性剤濃度がある濃度を超えて $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$ になる

と、ミセル同士が会合を始め、ミセル断面半径は保ったまま長手方向に伸びていき、屈曲したひも状(棒状)ミセル(Wormlike micelle)へと成長する。会合体の長さは最大でミリオーダーまで増加する。比較的大きなひも状ミセルを形成した界面活性剤水溶液はミセル同士がかみあうことにより顕著な粘弾性を示すようになる。また、 $\frac{1}{2} < P$ を満たすまで P が上昇すると、ミセルはベシクル(vesicle) や 2 分子膜(Planar bilayers)の形態へと変化する。本研究では前述のミセル形態の中でもひも状ミセルを内包する界面活性剤水溶液に注目し議論を進める。

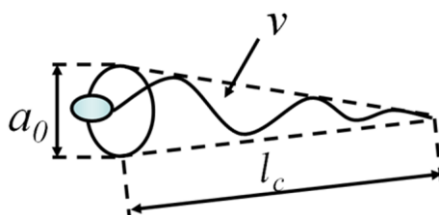


Fig.1.1 Definition of the volume of the hydrocarbon part v , the optimal area of the hydrophilic group a_0 and the effective length of the hydrocarbon part l_c in the surfactant molecule¹⁾.

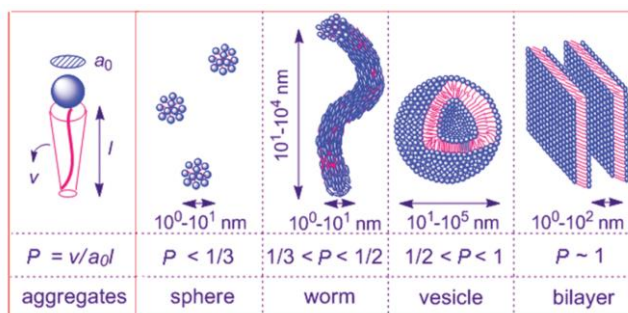


Fig.1.2 Micellar morphology for critical packing parameters²⁾.

ひも状ミセル水溶液は高分子溶液あるいはコロイド溶液に類似した粘弾性挙動を示す。僅かな塩の添加によってレオロジー特性を劇的に変化させることが容易である。また増粘効果だけでなく、ミセルの内側に固体粒子を内包することで材料が安定するといった特徴を利用し、海中へのセメント溶解を抑える、保水性や均一塗布に優れるなど高機能性を付加することも可能であることから水中コンクリートへの添加材としての応用もなされている³⁾。その他、エネルギー分野においてはひも状ミセル水溶液を ppm オーダーで付加することにより、流路内流れにおいて乱流抑制効果や抵抗低減効果を示すことが知られている⁴⁻⁶⁾。

近年では土木分野で注目されており、トンネルの掘削による抵抗を軽減する注入材や、人工湖の斜面に対する補修・補強材料などに使用されている⁷⁾。

1.2. ひも状ミセル水溶液の流動特性について

ひも状ミセル水溶液は界面活性剤として頻繁に用いられるため、化学分野の報告が大半であったが、Hoffmann らによって注目されたひも状ミセル水溶液におけるレオロジー特性の研究は1980年代より盛んに行われている⁷⁾。

Rehage らは代表的なひも状ミセルを形成する界面活性剤である塩化セチルピリジニウム (Cetylpyridinium chloride: 以降 CPyCl) に対イオンとしてサリチル酸ナトリウム (Sodium salicylate: 以降 NaSal) を添加した CPyCl/NaSal 系水溶液に対して、レオメータを用いたレオロジー測定を行い、ゼロせん断粘度や緩和時間などのレオロジー物性値を求め、その値が、界面活性剤濃度と対イオン濃度の関数で表されることを見出した。また線形粘弾性領域内の場合、粘弾性流体に用いられる代表的な理論モデルであるマクスウェルモデルと結果がよく一致することを見出した⁸⁾。また非線形粘弾性領域において光学的測定の観点から、流動複屈折、配向角のせん断速度依存性を検討している⁹⁾。Shikata らは臭化セチルトリメチルアンモニウム (Cetyltrimethylammonium bromide: 以降 CTAB) に対イオンとして NaSal を添加した。ひも状ミセルを形成する水溶液における粘弾性特性が界面活性剤濃度 C_D に対する塩濃度 C_S に強く依存し、 C_S によって3つのタイプに分類できるとしている。

① タイプ I : $C_S \ll C_D$

C_S が C_D よりも十分低い場合、高分子希薄溶液と類似の緩和時間分布を持つ粘弾性挙動が観測され、ひも状ミセルはからみあいを持たない比較的低分子量の高分子と同様のダイナミクスに従うものと考えられている。

② タイプ II : $C_S < C_D$

塩濃度が中間的な濃度領域にある場合、ひも状ミセル同士がからみあい、複素剛性率は高分子準濃厚溶液のものと類似するようになる。この領域はからみあい系との類似が指摘されているが、未解明な部分も多い。

③ タイプⅢ : $C_S > C_D$

$C_S > C_D$ では、高分子のからみあい系で観られるようなブロードな緩和時間持たず、単一指数型の緩和が観測され、マクスウェル挙動を示す。この緩和挙動は二本のミセルが融合して、通り抜ける過程が考えられている。

また Shikata らは Rehage らの CPyCl/NaSal 系の研究と同様の検討を CTAB/NaSal 水溶液に対して行い、力学的に測定したせん断応力と第一法線応力差との比較から光弾性則の成立を報告している¹⁰⁻¹²⁾。このタイプⅢにあたるひも状ミセル水溶液では、流動時に特異な挙動を示す。以降では本論文で対象とした特異挙動について先行研究を報告する。

1.3. せん断誘起構造(Shear Induced Structure : SIS)

ひも状ミセル水溶液は、せん断流動によりミセル構造が変化する現象が確認されている。このせん断によって誘起された構造はせん断誘起構造(SIS)と呼ばれる。SIS の形成によって、透明だった溶液が白濁化する¹³⁾、粘度が急増する¹⁴⁻¹⁶⁾、などの特異現象が確認されている。その特異性から盛んに研究がなされており、これまで SIS の発生メカニズム解明に向けて様々な報告がなされている。

Rehage らはせん断流動による数百 nm 程度の巨大ミセル形成が SIS 発生の起源であると報告した⁹⁾。Decruppe らや Cappelaere らは SIS 発生の起源が、せん断流動による等方相からネマチック相への相転移にあると報告した¹⁷⁻¹⁸⁾。このようなひも状ミセル長の変化と、それに伴う等方相/液晶相転移に加え、可視光程度の構造形成が生じることも複数の研究により報告されている。Hu らは tris (2-hydroxyethyl) tallowalkyl ammonium acetate[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{Ac}$]、以下 TTAA に NaSal を加えた水溶液について同心二重円筒流路における可視化実験を行い、過渡的なせん断流動場において SIS が発生した場合には、局所的に高粘度の相と低粘度の相とが共存している状態になることを報告している¹⁹⁾。高橋らは CTAB に NaSal を加えた水溶液に対してレオメータによる粘度測定とレーザーを用いた複屈折測定を同時に行い、SIS が発生する場合は応力光学則が成立せず²⁰⁾、溶液が白濁化することを報告した¹³⁾。この白濁化は SIS が可視光の波長程度まで成長するためと発生すると考えられている。メソスケールの構造形成は、SIS 発生時にミセル濃度の空間的不均

一性が発生することを示唆しており, Wheeler らは界面活性剤 CTAB のモル濃度 C_D と対イオン NaSal のモル濃度 C_S をモル濃度比 $\Psi (= C_S/C_D) = 7.67$ に固定したひも状ミセル水溶液の流動小角光散乱試験により, SIS 発生時にはミセル濃度の不均一分布に起因した散乱パターンになることを観察している²¹⁾, Liu らはモル濃度比 $\Psi = 1$ の CTAB/NaSal 系水溶液に対して形成される SIS を可視化し, SIS 発生時にミセル濃度が流路内で不均一になると報告している²²⁾. Carla らはモル濃度比 $\Psi = 9$ の CTAB/NaSal 系水溶液の細管内流動において壁面近傍と流路中央部の溶液をそれぞれ抽出し, レオメータによる粘度測定の結果, 高せん断を受けて SIS 化した壁面近傍の溶液の定常粘度が低せん断速度領域である流路中央部の溶液の定常粘度よりも高いことを報告した. さらに, これらの溶液を乾燥させて残存した化学物質の質量を測定したところ, 壁面近傍の溶液から抽出した化学物質の質量が流路中央部の質量より多いことを見だし, SIS の発生によってマクロ的な濃度不均一性が発生することを明らかにしている²³⁾. 本論文では SIS 発生の支配的因子について検討しており, 第 3 章, 第 4 章で報告する.

1.4. ひも状ミセル水溶液におけるシアバンド

ひも状ミセル水溶液におけるシアバンドは Fig.1.3 に示すように、せん断流動によって、流路内で速度分布が不連続になる現象を指す²⁴⁾。流路内で流れ方向に層状の構造を形成することからシアバンドまたはシアバンディングとも呼ばれる。シアバンドは構成方程式を作成するうえで予測ができない非常に複雑な現象であるため、メカニズム解明にむけて今日まで盛んに研究がなされている。シアバンドに関する理論的な研究は数多く存在するが、未だシアバンド形成時の流動挙動を正確に再現できるようなモデルは開発されていないため、今節では省略し、実験的手法によるシアバンドの研究について報告する。

シアバンドの観察は様々な手法で行われており、せん断応力の挙動から確認する手法²⁵⁾、PTV から速度分布を実際に取得する手法²⁶⁾、光散乱²⁷⁾や複屈折²⁸⁾などの光学的手法から観察する手法などがある。Lopez らは小角光散乱とレオロジーを組み合わせた Rheo-SALS によりシアバンド形成時にミセルがどのような状態であるかを報告している²⁹⁾。彼らは CPyCl/NaSal 系でのシアバンドの模式図と流路内壁面側(動壁面側)での SALS パターンを Fig.1.4 に示す。散乱パターンから、シアバンド形成時は等方的なミセル層と配向したミセル層が共存した状態であると報告した。ひも状ミセル水溶液の中には前節の SIS とシアバンドが同時に形成されるものもあり、そういった系では定常せん断流動場にもかかわらず、せん断応力が周期的に振動する応力振動現象が確認されている。Ito らは、同心二重円筒流路を用いたレオメータによるレオロジー挙動解析とクロスニコル観察を用いた流動複屈折解析より、応力振動現象が発生した状態において流動特性と応力振動現象との関係について報告している³⁰⁾。シアバンドが形成したときに内円筒側と外円筒側で流動複屈折の値に差が生じ、内円筒側に高いミセル配向を有するシアバンドが形成されていることを示した。また、応力振動現象の発生時、シアバンドによる複屈折値の差を保ったまま、応力変動と同期した流動複屈折の変動が観察されることを示し、応力振動現象がシアバンド内の SIS の

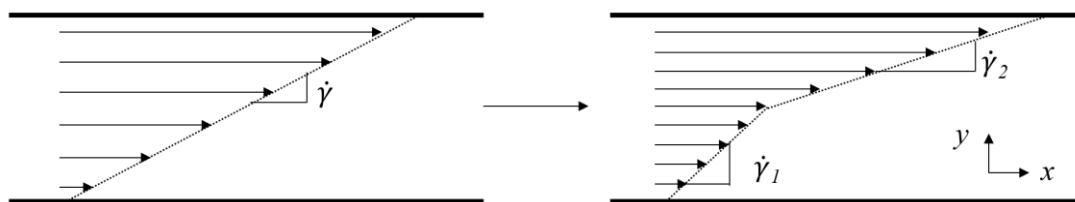


Fig.1.3 Schematic diagram of shear banding. left: homogeneous flow. right: shear-banded flow²⁴⁾.

形成と消滅により引き起こされる現象であること明らかにした³⁰⁾。本論文ではシアバンドのメカニズムについては言及せず、シアバンドと SIS が同時発生しているとされる応力振動現象状態について偏光イメージング解析を行い空間的・時間的变化について第 6 章で詳細に検討している。

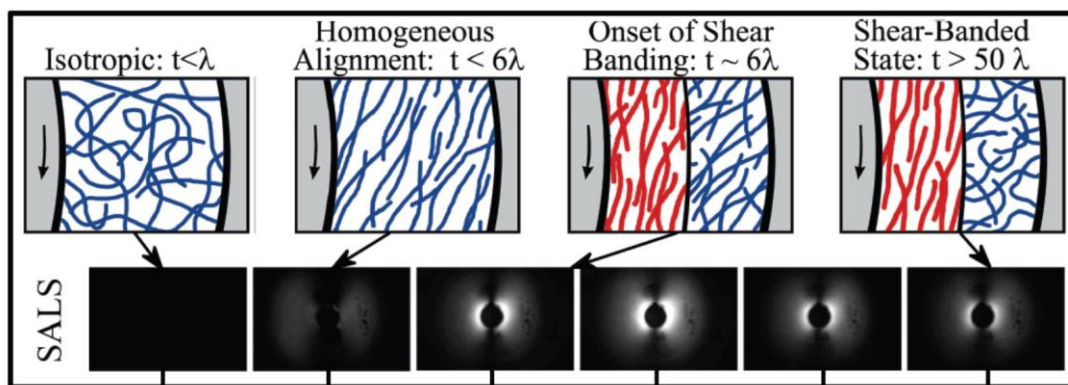


Fig.1.4 Schematic of the micelle orientation during shear band generation as predicted by the SALS pattern, reported by Lopez et al¹⁾. The scattering measurements are reported for two locations in the gap outer and inner²⁹⁾.

1.5. 粘度の回転方向依存性について

ひも状ミセル水溶液に予備せん断として定常せん断流動を十分に与え、その後直ちに大振幅振動せん断(Large Amplitude Oscillatory Shear: 以下 LAOS と表記)に移行した場合、粘度が流動回転方向によって異なる、という現象が確認された。本現象は、本研究で初めて確認された現象であり、他の報告例は存在しない。予備せん断を与えなければ粘度の異方性が確認されないことから、予備せん断で形成される SIS やシアバンドが本現象に大きく影響を及ぼすと考えられる。したがって粘度の回転方向依存性について詳細に解析することによ

って前述の SIS・シアバンドのメカニズム解明に寄与できると考えられる。詳細は第 5 章で示す。

1.6. 本研究の目的および構成

本研究では CTAB/NaSal 系のひも状ミセル水溶液の流動時に発生する SIS・シアバンド・粘度の回転方向依存性という特異挙動について、支配的要因を明らかにすることを主な目的とする。レオメータを用いた単純な粘度測定でも、SIS やシアバンドの有無を推定することはできるが、明確な支配要因を明らかにすることは困難である。本研究では試料および流れ場を工夫し、現象解明を試みる。

本論文は、「ひも状ミセル水溶液の構造変化を伴う流動現象に関する研究」と題し、全 7 章で構成されるものである。

第 1 章 「序論」では研究背景と本研究が対象としている現象に対して説明をし、次に本研究の目的を示す。

第 2 章 「測定原理および使用装置・試料」では、本研究で用いたレオメータ、非線形波形解析、偏光イメージングについて原理を説明する。次に本研究で対象とする試料について概要を示す。

第 3 章 「SIS の形成条件について」では、ひも状ミセル水溶液の SIS の形成に影響を及ぼす要素について報告する。SIS は白濁形成のようなサブミクロン・オーダーの構造形成に加えてマクロなミセル濃度不均一性などが随伴して発生する。これらは均等に分散していたミセルが SIS 化に伴い空間的な濃度分布の不均一性を呈することを示すものであり、シアバンド形成メカニズムとも密接に関係すると考えられる。そこで本研究では「ミセルの空間的不均一性の発生を阻害する状況を創り出せば SIS の発生も阻害される」という仮説を立てた。これまでの SIS に関する報告のほとんどは発生臨界条件の検討や発生後の観察であり、SIS が発生しないひも状ミセル溶液の条件についての報告はない。そこで本章の仮説に従いミセルの不均一性を阻害することが SIS 抑制につながることを示すために、ミクロスケールのミセルの自由な運動が制限される程度まで溶液中のミセルの体積分率を増加させ溶液内で発生するマクロ的な不均一性の阻害を試みる。CTAB/NaSal 系水溶液におけるミセル形態は CTAB と NaSal のモル濃度比によって決まる¹⁶⁾。そこで本章ではモル濃度比を所定の値で一定としたまま CTAB および NaSal の濃度を増加させた試料を作製する。これ

によりミセル形態を保ちつつ溶液中のミクロスケールのミセルの体積分率を増加させることにより、ひも状ミセル水溶液のマクロな運動に対して空間的な自由度を低下させる。また空間的な自由度を評価するパラメータとしてミセルの体積分率を用いる。Narayan ら³²⁾の小角中性子散乱実験をもとに評価したひも状ミセルの経路長 L_c を参考にして溶液中のミセルの体積分率を推定し、SIS の発生条件との関係を明らかにする。さらに、温度上昇によりミセルのランダムな運動を活発化することによる不均一性の抑制が SIS 発生に及ぼす影響についても検討する。このように界面活性剤濃度、溶液温度を変化させたときの緩和時間、ミセル経路長、ミセル体積分率を因子として SIS の発生しない条件を検討することで、逆説的に SIS の発生に及ぼす支配的因子を明らかにする。

第 4 章 「SIS の解消に対する定量的評価」では SIS の解消に注目する。本章ではマクロスケールな SIS が形成されている状態において緩和時間に相当するレオロジー特性を表す特性時間を見いだすことを目的とする。Suzuki らの報告³³⁾で用いられた流動急停止させ、応力緩和を複数の Maxwell モデルで近似する手法では、マクロスケールな構造の緩和を示す、長時間の緩和挙動が流動停止時の応力に与える寄与度が 20%以下と小さかったことから、本章が対象とするマクロスケールの SIS の構造緩和の評価には適さないと考えた。したがって新たな手法として所定の静置時間を挟んで同じせん断速度のステップせん断流動を与える連続ステップせん断試験を使用する。SIS が完全に解消し第 2 ステップでの応力挙動が第 1 ステップと同一になる静置時間を構造が解消するまでに要する時間として定義し、界面活性剤と対イオンのモル濃度比の異なるひも状ミセル溶液に対してこの構造解消時間を測定する。さらに、SIS の形成と消失のバランスによりせん断粘ちょう化現象や流動不安定性が誘起されると考えられる加速せん断流動場に対してこれらの現象の発生臨界条件を求め、構造解消時間との関係を考察する。そして、SIS の解消に関する時間が SIS 状態の溶液のレオロジー特性を代表する物性値であることを検証する。さらに応力振動現象が起こっている状態、つまり SIS とシアバンドが同時形成されている複雑な状態に対しても構造解消に対して検討を行う。

第 5 章「大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性」では 1.5 節で解説した粘度の回転方向依存性現象について流動条件に対する発生条件を検討する。予備せん断の条件および LAOS 条件を変更し、回転方向依存性に及ぼす影響を明らかにする。また、2.2 節で説明する非線形解析(SPP 解析)を用いて、応力波形に対して瞬間的な粘弾性を定量化する。粘度の回転方向依存性が発生している状態に対して瞬間的な粘弾性の変化から、メカニズム

解明を試みる。

第6章「偏光高速カメラを用いた SIS・シアバンドの可視化」では偏光イメージングを用いて複屈折の空間的分布を観察する。主に第4章、第5章で議論した、応力振動現象と粘度の回転方向依存性について解析を行う。過渡的に変化するこれらの現象におけるミセル構造の光学的特性を明らかにすることで、現象のメカニズム解明を試みる。

第7章「結論」では本研究で得られた知見を簡潔にまとめ、結論を述べる。

第2章

測定原理および使用装置・試料

本章では、実験および解析に用いた手法の原理について報告する。はじめに、本論文の主となるレオメータによる粘度測定原理を説明する。次に大振幅せん断振動試験における非線形な応力波形に対する解析手法を説明する。次に流動複屈折の空間的分布を得ることができる偏光イメージング手法について説明する。最後に本論文で用いた試料および装置の概要を記す。

2.1. せん断流れ

2.1.1. 定常単純せん断流動³⁵⁾

本論文で対象とするひも状ミセル水溶液は液体と固体の間のような性質を持つ、ソフトマターに分類される。レオロジーはそのソフトマターの変形と力の関係を理解しようとする学問である。回転型レオメータで主に用いられるせん断流動場における変形量はせん断ひずみ γ で定義され、その変形の速さはせん断ひずみ γ の時間微分 $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ で定義され、せん断速度と呼ぶ。変形時に作用した力 F と作用面の面積 A で除したものをせん断応力 σ で定義している。レオロジーはせん断応力 σ を γ や $\dot{\gamma}$ の関数として調べるのが一般的な手法である。流体要素に作用する応力は Fig.2.1.1 のように表され、 3×3 のテンソルとして式(2.1)のように表現することができる。

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

特に静止している流体の場合 x,y,z 面に一様な法線応力のみ作用して、この法線応力は静水圧 p と呼ばれており、その場合の応力テンソル σ は式(2.2)のように表される。

$$\sigma = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} = -p \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

ここで負の符号となっているのは圧縮方向を負としているためである。流動する流体を考える場合は、全応力テンソルを2項の和で表し、

$$\sigma = -p \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \tau \quad (2.3)$$

ここで τ は粘性応力テンソルとして知られている。この場合の σ は全応力テンソル、 τ は応力テンソルとして考える。レオロジーでは一般に物質は非圧縮性であると仮定している。通常、変形または変形履歴に対する非線形性により、単純なフックの法則やニュートン流体からの乖離は、圧縮による影響よりはるかに大きいからである。例をあげると室内の気圧が変化してもレオメータが示す値は変わらない、などからも理解が容易いことである。式(2.3)から静水圧 p を差し引くと変形に寄与する τ のみが残るため、静水圧 p を差し引くことは意義がある。 σ には p と τ が含まれるため、 τ から圧力項を取り除く必要があるが、これはせん断応力成分、 σ_{xy} に対しては、問題はないが法線応力成分のみ p だけ異なる。 p を決定するには個々の問題に対して境界条件が必要となるため、

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \tau_{xx} - \tau_{yy} = N_1 \quad (2.4)$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \tau_{yy} - \tau_{zz} = N_2 \quad (2.5)$$

とし、法線方向に作用する応力を用いて p を消去している。ここで N_1 を第一法線応力差、 N_2 を第二法線応力差と呼ばれている。

本論文で用いる CTAB/NaSal 系のひも状ミセル水溶液における通常時の流動挙動は、代表的な3次元線形粘弾性モデルである上対流 Maxwell モデルで非常によく近似できる。上対流 Maxwell モデルの構成方程式は式(2.6)で表される。

$$\sigma + \lambda \overset{\nabla}{\sigma} = 2\eta \mathbf{D} \quad (2.6)$$

λ は系の緩和時間(Relaxation time)、 $\overset{\nabla}{\sigma}$ は応力テンソルの上対流微分、 \mathbf{D} は変形速度テンソル、 η はせん断粘度である。(Maxwell モデルでは η は定数)

ここで, Fig.2.1.2 に示すような単純なせん断流動における応力状態について考える. 定常単純せん断流動における Couette 流れの速度分布は式(2.7)で与えられる.

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_x(y) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

式(2.7)から, 応力テンソルおよび上対流微分項, 変形速度テンソルはそれぞれ次式として求まる.

$$\boldsymbol{\sigma} = \eta \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

$$\frac{\overset{\vee}{\boldsymbol{\sigma}}}{\delta t} = \frac{\delta \sigma_{ij}}{\delta t} = \begin{bmatrix} -2\dot{\gamma}\sigma_{xy} & -\dot{\gamma}\sigma_{yy} & -\dot{\gamma}\sigma_{yz} \\ -\dot{\gamma}\sigma_{yy} & 0 & 0 \\ -\dot{\gamma}\sigma_{yz} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

式(2.8)~(2.10)を式(2.6)に代入すると以下の式が得られる.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} - \lambda \dot{\gamma} \begin{bmatrix} 2\sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{yy} & 0 & 0 \\ \sigma_{yz} & 0 & 0 \end{bmatrix} = \eta \dot{\gamma} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

よって, 以下の結果が得られる.

$$\sigma_{xy} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = 2\lambda\eta\dot{\gamma}^2 \quad (2.13)$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = 0 \quad (2.14)$$

実際にレオメータが出力する値は σ_{xy} である. 以降 $\sigma_{xy} = \tau$ として表記し, せん断応力として用いる.

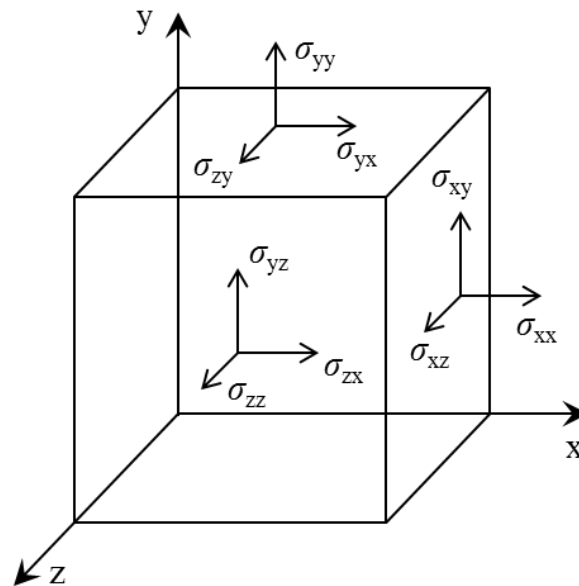


Fig.2.1.1 Schematic diagram of stresses acting on the control volume.

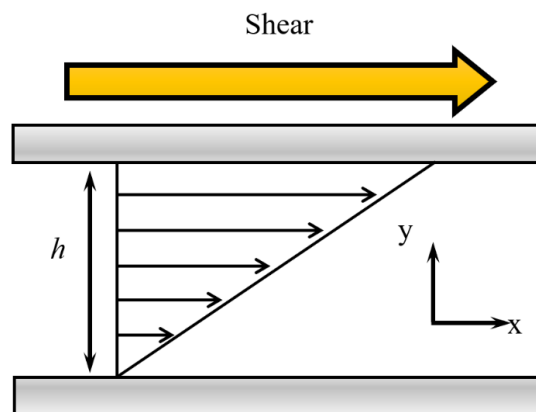


Fig.2.1.2 Velocity distribution of simple shear flow.

2.1.2. 過渡的せん断流動

流れ場がある状態から別の状態に移行する際の時間的変化, すなわち過渡的变化について考える. Fig.2.1.3 に示すように無限に広い 2 枚の板が互いに平行に h だけ隔てて置かれていて, その間には流体が満たされ静止した状態で保持されている. そしてある瞬間に片側の板が一定の速度で移動し, 所定のせん断速度でステップ状に流動が与えられたとする. 平板間隔が十分に狭ければ平板の移動とはほぼ同時に速度分布が発達するものと考えることができる. 流動開始直後に速度場は十分に発達すると仮定するため運動方程式を解く必要はなく, 構成方程式を調べるだけで応力の発達過程を求めることができる. 変形速度テンソルは定常単純せん断流れと同じ結果となる. 一方, 定常単純せん断流れで無視できる時間項が重要となり, 応力テンソルの上対流微分項は以下のようになる.

$$\overset{\nabla}{\sigma} = \frac{\delta\sigma_{ij}}{\delta t} = \begin{bmatrix} \frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial t} - 2\dot{\gamma}\sigma_{xy} & \frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial t} - \dot{\gamma}\sigma_{yy} & \frac{\partial\sigma_{xz}}{\partial t} - \dot{\gamma}\sigma_{yz} \\ \frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial t} - \dot{\gamma}\sigma_{yy} & \frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial t} & \frac{\partial\sigma_{yz}}{\partial t} \\ \frac{\partial\sigma_{xz}}{\partial t} - \dot{\gamma}\sigma_{yz} & \frac{\partial\sigma_{yz}}{\partial t} & \frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial t} \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

これを上対流 Maxwell モデルに代入し, せん断流れ場の条件を適応すると以下の式を得ることができる.

$$\sigma_{xx} + \lambda \left(\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial t} - 2\dot{\gamma}\sigma_{xy} \right) = 0 \quad (2.16)$$

$$\sigma_{xy} + \lambda \left(\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial t} \right) = \eta\dot{\gamma} \quad (2.17)$$

これらは時間に関する連立 1 階微分方程式であり解析解が得られる. また, オイラー法などの数値的手法を用いれば容易に解が得られる. 例えば, オイラー法を使用すれば時刻 $n + 1$ における応力 σ_{xx}^{n+1} と σ_{xy}^{n+1} は時刻 n における応力を用いて以下の式が与えられる.

$$\sigma_{xx}^{n+1} = \sigma_{xx}^n + \left(2\dot{\gamma}\sigma_{xy}^n - \frac{\sigma_{xx}^n}{\lambda} \right) dt \quad (2.18)$$

$$\sigma_{xy}^{n+1} = \sigma_{xy}^n + \frac{\eta\dot{\gamma} - \sigma_{xy}^n}{\lambda} dt \quad (2.19)$$

これらの式は特別なプログラムを作成しなくても表計算ソフトなどを用いると簡単に計算することができる.

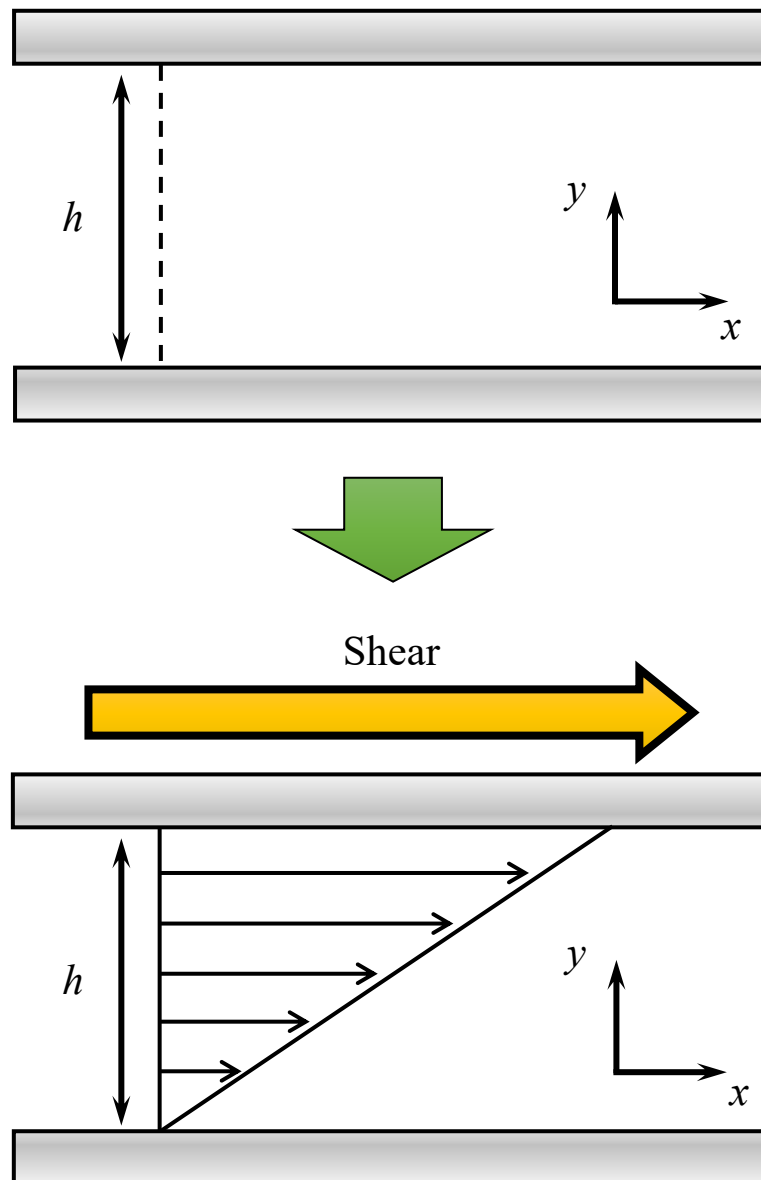


Fig.2.1.3 Velocity distribution of step shear flow.

2.1.3. 動的粘弾性

動的粘弾性試験はある振動数でひずみ(応力)を与える測定法である。動的粘弾性試験の利点は、サンプルの構造を破壊しないような微小な変形下で粘度・粘弾性測定ができることである。サンプルに動的粘弾性試験を適用することで、分散系では粒子の凝集構造からくる応答を、高分子系では分子の絡み合いからくる応答をそのまま取り出すことができる³⁴⁾。また、与える振動の速さを変えることで任意のタイムスケールでの物性評価が可能である。動的粘弾性試験の振動運動は Fig.2.1.4 に示したように変形量が最大のときに変形速度が最小で、最小のときに最大になる。これらの位相差は $\pi/2$ である。

ここで、理想物体に正弦的に振動するひずみを与えた場合の応力の挙動を Fig.2.1.5 に示す。Fig.2.1.5 の(a)は弾性体、(b)は粘弾性体、(c)は粘性体である。Fig.2.1.5 中の破線はひずみ γ 、実線は応力 σ をそれぞれ表し、横軸は経過時間 t で、ひずみ γ と応力 σ の位相差を Δ とする。弾性体では応力は与えたひずみ量に比例することから $\Delta = 0$ であり、粘性体では応力は与えた変形速度に比例するので $\Delta = \pi/2$ となる。粘弾性体は弾性と粘性を併せ持つことから位相差 δ は $0 < \Delta < \pi/2$ となる。このことから、 Δ はサンプルの弾粘性的性質を表す指標となる。

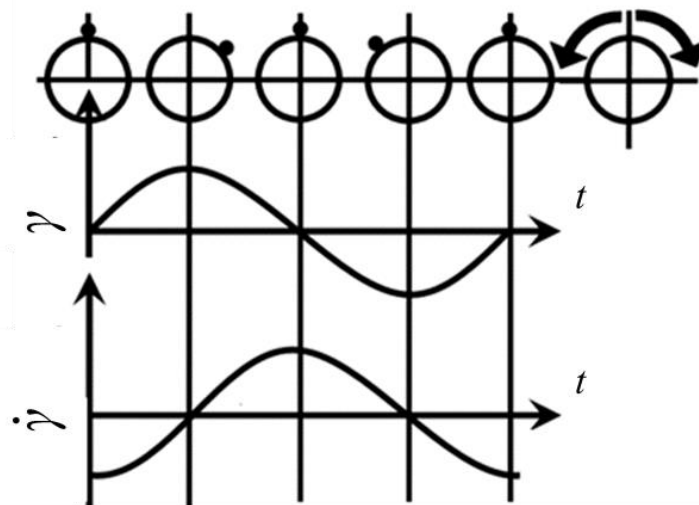


Fig.2.1.4 Schematic diagram of dynamic viscoelasticity test³⁴⁾.

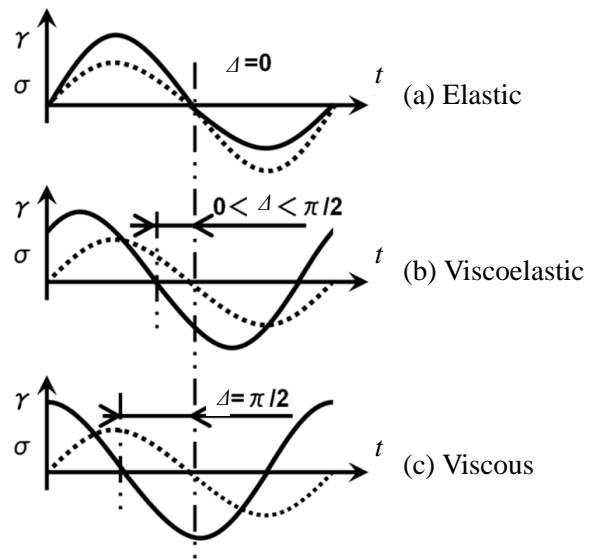


Fig.2.1.5 Relationship between stress and strain when an ideal object is subjected to sinusoidal oscillation³⁴.

次に、試料に対して以下のような正弦波ひずみを適用した場合を考える。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.20)$$

ここで γ_0 が最大振動ひずみ振幅、 ω が角周波数である。

試料として Fig.2.1.6 にばねとダッシュポッドで表される 1 次元の Maxwell モデルを考える。構成方程式は次式で定義される。

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \frac{\gamma}{t} \quad (2.21)$$

ここで、 $\lambda = \eta/G$ は緩和時間であり、 η はせん断粘度、 G は剛性率である。式(2.16)に式(2.17)を代入し、 σ について解くと

$$\frac{\sigma}{\lambda} + \frac{d\sigma}{dt} = i\omega G \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.22)$$

$y' + P(x)y = Q(x) \Rightarrow y' = \exp(-\int P(x)dx) \int \exp(\int P(x))Q(x)dx$ より、
 $P(x) = \frac{1}{\lambda}$, $Q(x) = i\omega G \gamma_0 \exp(i\omega t)$ とおくと、式(2.22)は、

$$\sigma = \exp\left(-\int \frac{1}{\lambda} dt\right) \int \exp\left(\frac{1}{\lambda} dt\right) i\omega G \gamma_0 \exp(i\omega t) dt \quad (2.23)$$

となり、 $\exp\left(-\int \frac{1}{\lambda} dt\right) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)$, $\exp\left(\int \frac{1}{\lambda} dt\right) = \exp\left(\frac{t}{\lambda}\right)$ であるから、 σ は、

$$\sigma = \frac{i\omega G \gamma_0}{i\omega + \frac{1}{\lambda}} \exp(i\omega t) \quad (2.24)$$

ここで、 $-\frac{i}{\omega}$ を分子、分母にかけると以下のようになる。

$$\sigma = \left(\frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} + i \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) G \gamma_0 \exp(i \omega t) \quad (2.25)$$

応力とひずみの比として定義される弾性率 G^* は複素数となり, その実数部 G' と虚数部 G'' は角周波数 ω の関数となる. 式(2.25)より, 次のようになる.

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.26)$$

$$G' = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2.27)$$

$$G'' = G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2.28)$$

ここで G^* を複素弾性率, G' および G'' をそれぞれ貯蔵弾性率, 損失弾性率とよぶ. また, 粘度は $\eta = \sigma / \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)$ であるから, 式(2.21)と式(2.24)より,

$$\eta^* = \frac{\gamma_0 \exp(i \omega t)}{i \omega \gamma_0 \exp(i \omega t)} \left(\frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} + i \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) G = \left(\frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} - i \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) \frac{G}{\omega} \quad (2.29)$$

つまり, $\eta^* = \eta' - i\eta''$ とすれば, 以下の結果が得られる.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.30)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.31)$$

ここで, η^* を複素粘度率, η' を動的粘性率といい, η'' には邦名が決められていない.

さらに緩和時間 λ を求める. まず, $G' = G''$ と置くと,

$$G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2.32)$$

$$\lambda = \frac{1}{\omega} \quad (2.33)$$

このことから、動的粘弾性試験で得られた G' と G'' の結果の交点における角周波数 ω の逆数が緩和時間 λ となる。本節の冒頭でも述べたが、この動的粘弾性試験の理論は内部構造を破壊しない線形領域のみに適用できる理論である。したがって、本論文における緩和時間 λ の物理的な意味は、ひも状ミセル水溶液のからみあいの解消であると考えられ、SIS やシアバンドなどの解消を意味するわけではないことに注意されたい。



Fig.2.1.6 Schematic of 1D Maxwell model.

2.2. 非線形な波形の解析手法

2.2.1. 3次元リサーチ図の位置情報

Rogers らは応力が非線形応答の場合においても対応可能な非線形関数を定義した³⁶⁻³⁷。以下にその導出方法と、どのように解釈するのかを示す。

振動試験によって得られる応力波形の1波長の結果は、Fig.2.2.1のように $[\gamma \ \dot{\gamma}/\omega \ \tau]$ 成分を持った3次元リサーチ図に示され、接線ベクトル、主法線ベクトル、従法線ベクトルと呼ばれる3つの直交ベクトルで構成されている。接線ベクトル \mathbf{T} は運動方向を指す単位ベクトル、法線ベクトル \mathbf{N} は接線ベクトルの導関数の方向を指す単位ベクトルであり、2つのベクトルは描かれる楕円平面上に存在する。また接線ベクトルと法線ベクトルの外積は従法線ベクトル $\mathbf{B} = [B_\gamma(t) \ B\dot{\gamma}/\omega(t) \ B_\tau(t)]$ と呼ばれ、これは楕円平面の方向を示す。ここで楕円軌道を点 $A(t) = [A_\gamma(t) \ A\dot{\gamma}/\omega(t) \ A_\tau(t)]$ によって構成されるとすると、

$$\mathbf{T} = \frac{\dot{A}}{|\dot{A}|} \quad (2.34)$$

$$\mathbf{N} = \frac{\ddot{A}}{|\ddot{A}|} \quad (2.35)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{T} \times \mathbf{N} \quad (2.36)$$

応力が線形応答の場合、Fig.2.2.1に示されるような楕円平面が描かれ、軌道全体で同じ従法線ベクトル \mathbf{B} が得られる。対して応力が非線形応答の場合、歪んだ平面が描かれ、従法線ベクトル \mathbf{B} は平面の位置によって変化する。したがって従法線ベクトル \mathbf{B} は、応答に固有の非線形パラメータを提供することが示唆される。

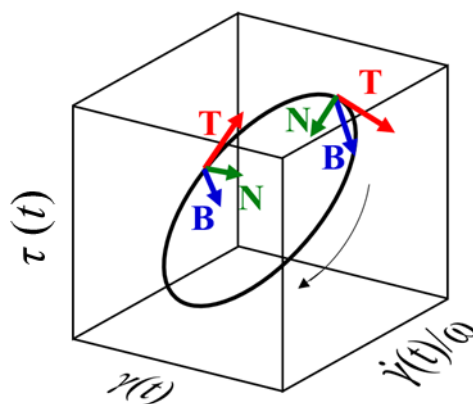


Fig.2.2.1 Schematic of 3D Lissajous of linear response.

2.2.2. 時間依存非線形関数の一般的な定義

線形応答の場合, Fig.2.2.1 の楕円軌道上の点 A から任意の楕円軌道上の点 $[\gamma \ \dot{\gamma}/\omega \ \tau]$ へのベクトルは楕円平面上に存在し, 従法線ベクトル \mathbf{B} との内積は 0 になるため,

$$B_\gamma [\gamma - A_\gamma] + B_{\dot{\gamma}/\omega} [\dot{\gamma}/\omega - A_{\dot{\gamma}/\omega}] + B_\tau [\tau - A_\tau] = 0 \quad (2.37)$$

が得られる. これを展開すると,

$$B_\gamma \gamma + B_{\dot{\gamma}/\omega} \dot{\gamma}/\omega + B_\tau \tau = B_\gamma A_\gamma + B_{\dot{\gamma}/\omega} A_{\dot{\gamma}/\omega} + B_\tau A_\tau \quad (2.38)$$

となり, ここで楕円平面の γ 成分と $\dot{\gamma}/\omega$ 成分を 0 とすると,

$$B_\tau \tau = B_\gamma A_\gamma + B_{\dot{\gamma}/\omega} A_{\dot{\gamma}/\omega} + B_\tau A_\tau \quad (2.39)$$

従って, 楕円平面と τ 軸との交点は

$$\tau = A_\gamma (B_\gamma/B_\tau) + A_{\dot{\gamma}/\omega} (B_{\dot{\gamma}/\omega}/B_\tau) + A_\tau = \tau^d \quad (2.40)$$

ここで τ^d 変位応力と呼ばれ, τ 軸と楕円平面が交わる位置である. 従法線ベクトル \mathbf{B} は楕円の向きを示すため, 最初の 2 項は面の向きに関係し, 3 番目の項は平面の位置に関する.

得られた関係を今回対象とする正弦せん断振動流におけるせん断応力に対応する形に変形すると, 式(2.26), (2.27)により式(2.28)は以下ようになる.

$$\tau = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (2.41)$$

時間に依存して変化する任意のせん断応力応答を説明するために式(2.38)を拡張する場合, 応力の変位係数 τ^d を含めることで, 式(2.42)が得られる.

$$\tau = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) + \tau^d \quad (2.42)$$

ここで $G'(t)$ は瞬間弾性率, $G''(t)$ は瞬間損失弾性率と呼ばれ, それぞれ時間に依存する弾性率と定義する. 式(2.39)を代入すると

$$\tau(t) = G'(t) \gamma + G''(t) \dot{\gamma}/\omega + A_\gamma (B_\gamma/B_\tau) + A_{\dot{\gamma}/\omega} (B_{\dot{\gamma}/\omega}/B_\tau) + A_\tau \quad (2.43)$$

となる. ここで楕円軌道 A は

$$A(t) = [A_\gamma(t) \ A_{\dot{\gamma}/\omega}(t) \ A_\tau(t)] = [\gamma(t) \ \dot{\gamma}/\omega(t) \ \tau(t)] \quad (2.44)$$

である. これを式(2.42)に代入し, 以下の式を得る.

$$\begin{aligned} \tau(t) &= G'_i(t)\gamma + G''_i(t)\dot{\gamma}/\omega + (B_\gamma/B_\tau)\gamma + (B_{\dot{\gamma}/\omega}/B_\tau)\dot{\gamma}/\omega + \tau \\ [G'_i(t) + (B_\gamma/B_\tau)]\gamma + [G''_i(t) + (B_{\dot{\gamma}/\omega}/B_\tau)]\dot{\gamma}/\omega &= 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

よって,

$$G'_i(t) = -(B_\gamma(t) / B_\tau(t)) \quad (2.46)$$

$$G''_i(t) = -(B_{\dot{\gamma}/\omega}(t) / B_\tau(t)) \quad (2.47)$$

が得られる. 上述したように従法線ベクトル \mathbf{B} は面の向きから非線形性を提供できるパラメーターである. 応力が線形応答の場合, 従法線ベクトル \mathbf{B} はどの位置でも変化せず, $G'_i(t)$, $G''_i(t)$ は一定であり, Maxwell モデルから得られる G' 及び G'' と等しくなり, $G'_i(t) = G'$, $G''_i(t) = G''$ となる.

応力が非線形応答の場合, 従法線ベクトル \mathbf{B} は時間に依存して変化し, $G'_i(t)$, $G''_i(t)$ は楕円軌道の位置によって異なる値を示す.

2.2.3. Cole-Cole プロットとその解釈

動的 Cole-Cole プロットは, 式(2.46), (2.47)によって算出される非線形関数 $G'_i(t)$, $G''_i(t)$ を用いた $[G'_i(t) \ G''_i(t)]$ 空間で表される. 空間内での位置と動き, 及びそれらに関連付けられた解釈を Fig.2.2.2 に示す. $G'_i(t)$ は固体的な成分に関係し, その増加/減少は硬化/軟化, $G''_i(t)$ は液体的な成分に関係し, その増加/減少はせん断粘ちよう化/せん断減粘化を示す³⁵⁾. 非線形応答係数の値は式(2.46)と式(2.47)を使用して計算でき, 硬化, 軟化, せん断粘ちよう化, せん断減粘化の量及びそのような遷移が発生するタイミングを定量化することが可能である. $[G'_i(t) \ G''_i(t)]$ 空間の位置も参考になる. $G'_i(t) = 0$ の場合, 応答は純粋に弾性であり, $G''_i(t) = 0$ の場合, 応答はその瞬間に純粋に粘性となる. $G'_i(t) > G''_i(t)$ の場合, 応答は主に弾性であり, $G'_i(t) < G''_i(t)$ は主に粘性の応答として理解できる. 弾性の応答から粘性の応答への変化は流動化を示すものとして解釈され, 反対の動きは再形成または凝固を示す. また $G'_i(t) < 0$ の場合は反動(Recoil), $G''_i(t) < 0$ の場合は逆流(Back flow)とされる.

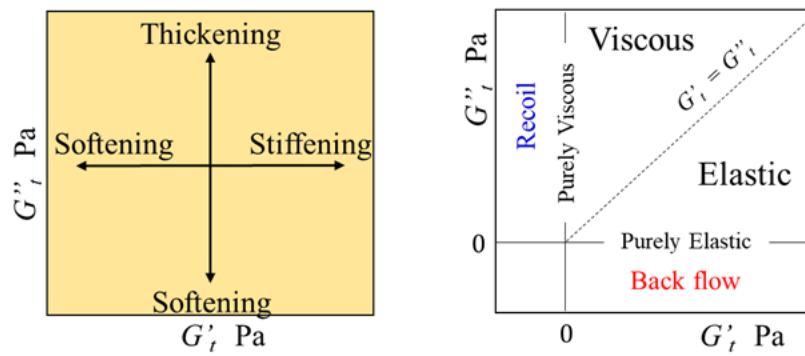


Fig.2.2.2 Physical behavior as understood from the values of G'_t and G''_t in the Cole-Cole plot³⁵.

2.3. オプティカル・レオメトリー

物質における変形とそれに対応した応力の関係を知ることは重要である。この応力と変形の構成関係を求めることをレオメトリー(Rheometry)という。レオメトリーに、物質の光学的特性から得られる情報を組み合わせて解析する手法を特にオプティカル・レオメトリー(Optical rheometry)と呼ぶ³⁸⁾。光学的物性は、機械的手法にあるタイムラグが存在しないため高速な応答にも対応し、分子構造のようなミクロ的变化から、分子の集合によって形成される巨視的な構造の変化まで観察することが可能となる。しかし、光を透過しない物質への適用は不可能である。本節では、はじめに光の基本的性質を説明し、次に基本的性質を用いて得られる複屈折を紹介する。その後複屈折とレオメトリーとの関係を示し、最後に本研究で使用した手法である偏光イメージングについて解説する。

2.3.1. 光の基本的性質

光を考えるにあたり、光線、波動、粒子といったモデルが用いられているが、ここでは波動モデルを採用し光は電磁波であるとする。つまり、Fig.2.3.1 に示すように電界 E と磁界 H が伝播方向に対して垂直な面内で振動するモデルを考える。太陽の光や蛍光灯の光は白色光と呼ばれ、振動面、振幅、位相、周波数が全てランダムな光である。これに対し光の偏光面が揃っている光を偏光といい、偏光のなかでもレーザー光のように周波数、位相、振幅が揃えられた光をコヒーレント光という。コヒーレント光では電界 E と磁界 H の振動は、それぞれ直交し安定して継続する。また、位相がそろっているため電界 E と磁界 H の変化は必ず同時に発生することから、これより先では電界 E の変化のみを扱うものとする。Z 方向へ電波するコヒーレント光の電界ベクトル $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ は次式で定義される。

$$\mathbf{E} = E_0 \exp(i(2\pi n/\lambda - \omega t) z) \quad (2.48)$$

ここで、 E_0 は電界ベクトルの振幅、 n は屈折率、 λ は光の波長、 ω は角周波数、 t は時間を示す。屈折率 n は真空中の光速を物質中における光の速度で除した値で定義される。

式(2.48)で表される光が誘電体の中を伝播する場合、光の速度は真空中を伝播する場合に比べ減速し、光強度は透過距離に比例して減少する。この両方を記述するために以降は複素屈折率として n^* を用いる。複素屈折率は次のように定義する。

$$n^* = n' + in'' \quad (2.49)$$

ここで、 n' は真空に対する屈折率(絶対屈折率)であり n'' は消衰係数と呼ばれ光の強度の変化を示すものである。従って式(2.49)を用いると式(2.48)は以下のようなになる。

$$\mathbf{E} = E_0 \exp(i((2\pi n''/A)z)) \exp((i(2\pi n'/A) - \omega t)) \quad (2.50)$$

ここでの z は物体に入射してからの距離を表す.

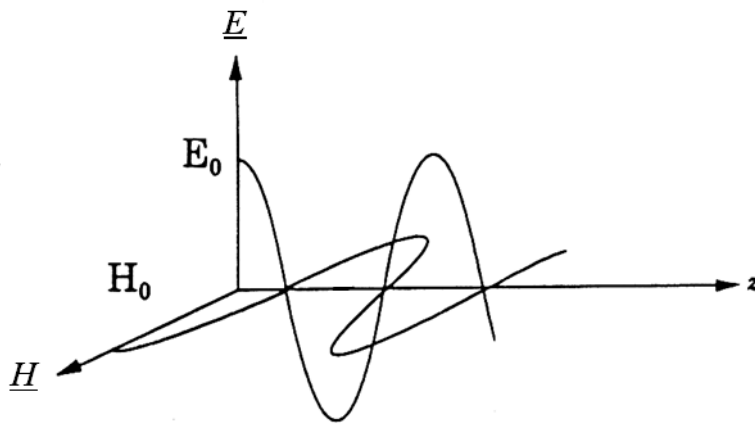


Fig.2.3.1 Schematic diagram of light propagation to z-direction.

2.3.2. 複屈折について

光学的に等方性である物体の光学的特性は、光の進行方向、振動面によらず一定である。一方、結晶などの媒質では光の進む方向や偏光面によって光学的特性が異なるものがある。これを光学的異方性という。光学的異方性には直線複屈折、直線二色性、円複屈折、円二色性があるが本論文では主として直線複屈折を考慮する。

直線複屈折を示す物体に光を通過させた場合、その中を伝播する光の速度が偏光方向によって異なる。あらゆる偏光面をもつ自然光が媒質に斜めに入射する場合、光は Fig.2.3.2 に示すように物質の光学軸に平行な偏波と、光学軸に垂直な偏波の二つにわかれ、それぞれ異なる速度で物質内を通過する。2つの偏波のうち、スネルの法則に従うものを常光線と呼ぶ。もう一方は異常光線と呼ばれ、入射方向によって屈折率が変化する。ただし、物質内ではある方向で常光線と異常光線の屈折率が等しくなる。この場所を光学軸という。光学的等方性の物質では屈折率は一つの複素数で表されるが、上述の光学的異方性を持つ物質では偏光面と光学軸の角度により光の伝播速度と減衰率が異なることから屈折率はテンソル量となる。従って式(2.49)に示した複素屈折率 $n^* = n' + in''$ は次のように表される。

$$n^* = \begin{bmatrix} n_{xx}' & 0 & 0 \\ 0 & n_{yy}' & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz}' \end{bmatrix} + i \begin{bmatrix} n_{xx}'' & 0 & 0 \\ 0 & n_{yy}'' & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz}'' \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

高分子溶液や界面活性剤などの粘弾性流体は、静止状態では溶液中の分子はブラウン運動をしているため配向状態は不規則である。そのため、全体としては光学的に等方性を示している。しかし、何らかの外力が加わることにより溶液中の分子が一定の方向に配向するため、光学的等方性を失う。

2.3.3. 複屈折と応力テンソル

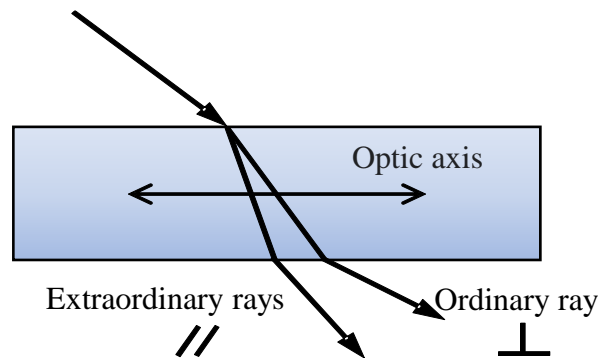


Fig.2.3.2 Schematic diagram of Snell's law.

応力は 3 次元的に作用するため、作用面と作用方向の概念を考えなければならない。したがって応力状態は式(2.15)で表す。

この応力の主応力を求めるためには、 z 軸まわりに回転軸 χ_M で主軸変換すればよい。したがって、この主軸変換により応力テンソルは次のようになる。

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

ここで、 χ_M は x 軸と主軸とのなす角であり次式で表される。

$$\tan(2\chi_M) = 2\sigma_{xy}(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) = 2\sigma_{xy}/N_I \quad (2.53)$$

一般的に機械的に測定される配向角 χ_M と光学的に測定される配向角は χ_0 等しいため、以降、配向角は機械的、光学的測定結果ともに χ とする。

応力テンソルの光学的な測定は式 2.54, 式 2.55 に示す, 光弾性則に基づいている.

$$\begin{bmatrix} n_{xx}' & 0 & 0 \\ 0 & n_{yy}' & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz}' \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.54)$$

$$\chi_M = \chi_0 = \chi \quad (2.55)$$

ここで, C (Stress-optic coefficient) は光弾性係数と呼ばれ, 物質構造に依存する定数である. 光弾性則は, 応力テンソルの偏差成分と屈折率テンソルが単純な比例関係にあるという経験則である. 高分子物質においては応力と変形による分子の配向とが結びついている場合に光弾性則が成立する. 屈折率テンソルと応力テンソルの主軸が一致すれば, 主軸と x 軸のなす角が配向角 χ となる. 配向角は流れの方向と高分子物質分子の平均的な配向方向のなす角を指し, ニュートン流体のように法線応力差を生じない流体の場合は常に 45° となる. 高分子溶液の場合, せん断によって分子が配向すると徐々に χ は 0° に近づいていく.

(x,y)面における複屈折は, 次のように記述される.

$$\Delta n' = n'_{xx} - n'_{yy} \quad (2.56)$$

しかし光学異方性を測定する際は, 複屈折を直接得ることはできない. したがって実際には偏光にどの程度の遅延が生じているかを測定してから複屈折を算出する.

$$\delta' = 2\pi \Delta n' d / \lambda \quad (2.57)$$

ここで, δ' は位相差もしくは遅延特性(Retardation)と呼ばれる. d は光路長であり, 本論文においては流路隙間 h に該当する. 特に位相差 δ' に含まれる複屈折と光路長の積は遅延(Retardation, R nm)と呼ばれており,

$$R = \Delta n' d \quad (2.58)$$

本論文で用いる偏光イメージング法はこの遅延 R の空間的分布を取得する手法である.

2.3.4. 偏光イメージング法³⁹⁾

Fig.2.3.3 に示すように偏光カメラには搭載されている全ての CCD1つ1つの前面に偏光板の役割を持つフォトニック結晶が配置されている. 偏光カメラにおけるフォトニック結晶は 0° , 45° , 90° , 135° となるように設置されている. それぞれの素子から得られる偏光成分を検出し,

1 pixel とすることで画像として光学異方性の空間的分布を得ることができる。

偏光板を θ_P 方向に回転させて得られる輝度値 I の分布は回転角 θ_P に対して正弦波上に変化する。複屈折 Δn と配向角 χ を導出するために正弦波の輝度値の最大値 I_{max} と I_{min} およびそれぞれの値をとる偏光板の回転角 θ_P が必要である。しかし、正弦波状に変化する前提では全ての角度で輝度値 I を求める必要はなく、前述の 4 点の角度があれば十分である。

ある θ_P における輝度値 I_θ は次のように表される。

$$I_{\theta P}/I_{max} = 1/2 (1 + (A_O/M) \cos(2\theta_P - 2\beta)) \quad (2.59)$$

$$2A_O = \sqrt{(I_{0^\circ} - I_{90^\circ})^2 + (I_{45^\circ} - I_{135^\circ})^2} \quad (2.60)$$

$$4M = I_{0^\circ} + I_{45^\circ} + I_{90^\circ} + I_{135^\circ} \quad (2.61)$$

式(2.59)における β は I_{max} を示した偏光板の回転角、式(2.60)における A_O は透過光の振幅、式(2.61)における M はそれぞれ透過光の平均値である。 $I_{\theta P}$ と Δn の関係は、

$$I_{\theta P}/I_{max} = 1/2 (1 - \sin(\delta) \cos(2\theta_P - 2\chi)) \quad (2.62)$$

$$\chi = \beta \pm (\pi/4) \quad (2.63)$$

となる。 χ は接戦方向に近い値になるように規定される。遅延 R は式(2.59)と式(2.62)の比較から、

$$\delta' = \pm \sin^{-1}(A_O/M) \quad (2.64)$$

となる。 δ' の符号は χ と β の関係で決まり、式(2.64)の符号が正の場合 δ' の符号も正であり、負の場合、 δ' の符号も負になる。本論文で使用する偏光イメージング法では入射光に右回り円偏光を用いており、その場合 δ の値は χ の値とは無関係に規定できる。 β は式(2.65)で与えられ、

$$\beta = 1/2 \tan^{-1}((I_{45^\circ} - I_{135^\circ}) / (I_{0^\circ} - I_{90^\circ})) + m\pi \quad (2.65)$$

ここで、 m は 3 パターンの値をとり、 $I_0 > I_{90}$ のとき $m = 0$ 、 $I_0 < I_{90}$ かつ $\beta > 0$ のとき $m = -1/2$ 、 $I_0 < I_{90}$ かつ $\beta < 0$ のとき $m = 1/2$ をとる。 $\Delta n'$ と χ は 4 つの画素を 1 セットとして求められる。したがって $\Delta n'$ と χ の分布画像を得ることができる。本論文で偏光イメージング法を用いた実験は、平行円板流路を軸方向から撮影している。平行円板流路は流路厚み方向と、流路半径方向の両方に速度分布を持つため、3 次元の流れ場となる。しかし本論文における偏光イメージングで得られる情報は 2 次元平面より得られるため、正確な配向角 χ は測定できない。対して位相差は流路間隙 h にわたる積分値であるため議論が可能である。したがって本論文では位相差 δ および複屈折 $\Delta n'$ の挙動から考察を行う。

2.4. 実験装置および試料

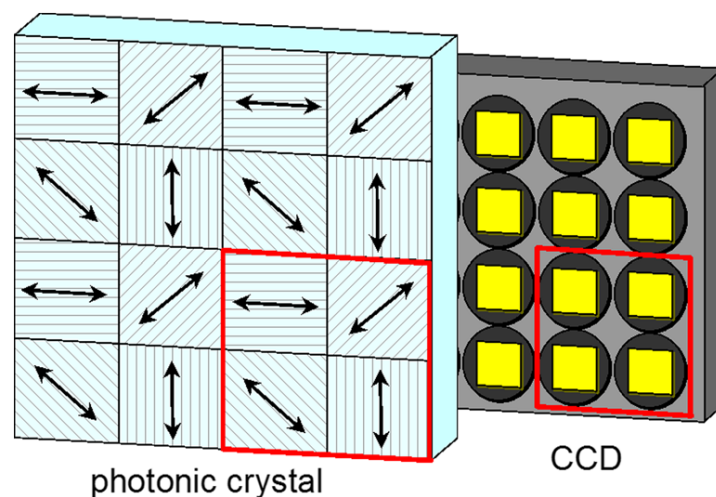


Fig.2.3.3 Schematic view of a detail of the polarization imaging camera. Photonic crystal is well-ordered polarizing plates. The red squares represent a part of photonic crystal and CCD image sensor overlapping³⁹).

2.4.1 実験装置

本研究における粘度測定は市販の回転型レオメータを用いて行った。実験の目的に合わせてレオメータを使い分け、第 3 章、第 4 章、第 5 章ではひずみ制御型レオメータ、ARES-LS および ARES-G2(TA Instruments)を用い、偏光イメージングを行う第 6 章では応力制御型レオメータ、MCR301(Anton Paar)を用いた。使用流路も実験の目的に合わせて変更しており第 3 章では同心二重円筒流路および円錐円板流路、第 4 章および第 5 章では同心二重円筒流路、第 6 章では偏

光イメージング法を用いるため、可視化可能なガラス製の平行円板流路を用いた。偏光イメージングには CRYSTA PI-5WP(フォトロン)を使用し、30 fps で流路垂直方向から撮影を行った。流動前(静止時)と流動後に観察される複屈折の挙動を比較するため、本論文では、流路に挟んだ静止時の溶液の状態を初期値(リファレンス)と設定した。その状態から流動により誘起される複屈折を観察する。

2.4.2 実験試料

本研究で対象とするひも状ミセル水溶液は、界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム(cetyltrimethylammonium bromide:CTAB 東京化成工業)、対イオンとしてサリチル酸ナトリウム(sodium salicylate:NaSal SIGMA)を加えた水溶液である。CTAB/NaSal 系水溶液では界面活性剤CTABのモル濃度 C_D と対イオン NaSal のモル濃度 C_S の比 $\Psi(C_S/C_D)$ によりレオロジー特性が大きく変化することが報告されている。レオロジー特性の変化は SIS およびシアバンドの形成にも影響を与えるため、観察したい現象に合わせて CTAB/NaSal のモル濃度比 Ψ を変化させた。モル濃度およびモル濃度比の詳細は各章に記載する。Fig.2.4.1 に本論文で用いた代表的な CTAB/NaSal 系水溶液である、モル濃度比 $\Psi = 2.0$ ($C_S/C_D = 0.06 / 0.03 \text{ mol/L}$) の試料における定常せん断応力測定試験の結果を示す。低せん断速度側ではせん断応力はせん断速度に対して直線的に増加していくが、せん断速度せん断速度 $1.58 \leq \dot{\gamma} \leq 20.0 \text{ s}^{-1}$ の範囲で応力平坦域が現れることがわかる。ひも状ミセル水溶液における応力平坦域の発現は、シアバンド形成を示しており、数多く報告されている⁴⁰⁻⁴²。このせん断速度域における SIS およびシアバンドについては伊藤らが詳細に検討している。せん断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ の定常せん断流動場でシアバンドと SIS の同時形成を観察しており、SIS の形成と消滅を繰り返すことで応力の周期的な振動が発生することを報告している³⁰。

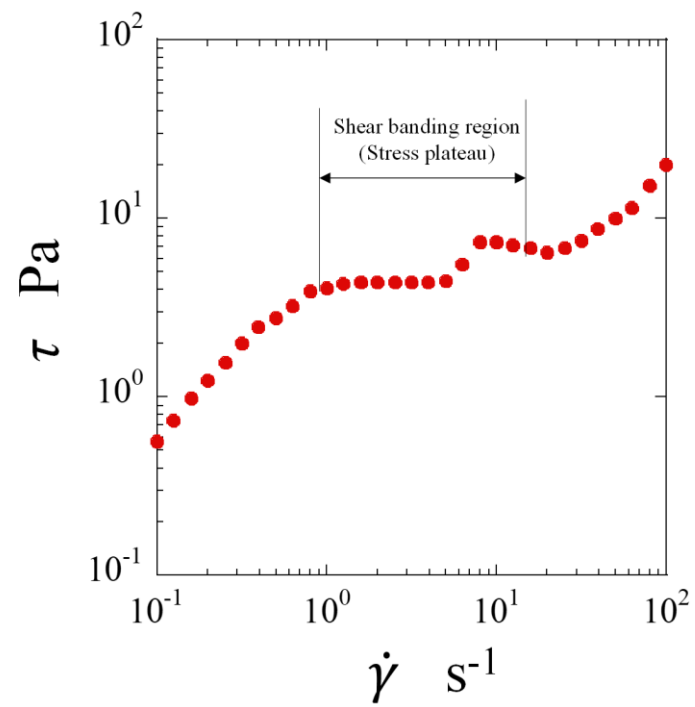


Fig.2.4.1 Steady shear stress versus shear rate for a molar concentration ratio of $\Psi = 2.0$ ($C_S/C_D = 0.06/0.03 \text{ mol/L}$). $1.58 \geq \dot{\gamma} \geq 20.0 \text{ s}^{-1}$ shows a stress plateau region, which is due to shear band formation.

第3章

SIS の形成条件について

本章では、ひも状ミセル水溶液の SIS の形成に影響を及ぼす要素について報告する。第1節に用いた試料, SIS の評価方法および試料のレオロジー特性について説明する。第2節では溶液内のミセルの空間的な自由度を減少させるため, モル濃度比 Ψ を固定させ界面活性剤濃度 C_D および塩濃度 C_S を上昇させた結果を報告する。第3節では溶液の温度を上昇させ, ミセルのランダムな運動を促進させた結果を報告する。第4節に第2, 第3節で得られた SIS 形成条件と溶液内のミセル空間的な自由度を表すパラメータである有効体積分率 ϕ_{eff} との関係を検討する。最後に小括を第5節に記す。

3.1. 試料, SIS の評価方法および基本的レオロジー特性

試験流体はイオン交換水にカチオン系界面活性剤 CTAB(東京化成工業)と対イオン NaSal(SIGMA)をそれぞれ所定のモル濃度 C_D および C_S となるように溶解したひも状ミセル水溶液である。この溶液はモル濃度比 $\Psi = C_S/C_D$ に依存してミセル形態が変化することが知られている。Narayan ら³²⁾および Martin ら⁴³⁾の報告より, $\Psi = 2.0$ および 3.0 においてはひも状ミセルのからみあい構造, $\Psi = 5.0$ のとき枝分かれしたひも状ミセルのからみあい構造, そして $\Psi = 7.67$ および 10.0 において網目状のミセル構造を呈する。それぞれのミセル構造を保ちミセルの体積分率を増加するために, モル濃度比を一定として CTAB および NaSal の濃度を増加した溶液を作成した。界面活性剤濃度 $C_D = 0.1\sim 0.8$ mol/L の範囲では, 界面活性剤濃度の増加で内部のミセル構造が変化しないことが中性子散乱により確認されている³²⁾。

本研究で使用した全ての試料を Fig.1 で示す。CTAB(界面活性剤)のモル濃度 C_D を横軸に,

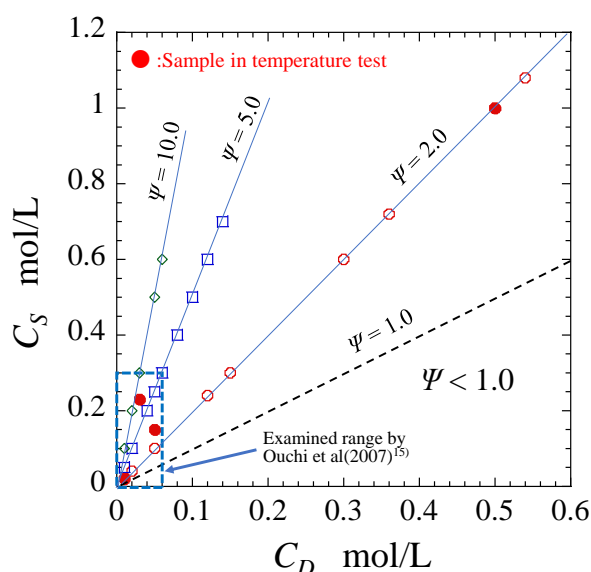


Fig.3.1 Surfactant molar concentration C_D vs counterion molar concentration C_S used in the experiments. The dotted square region shows the conditions are measured by Ouchi et al (2007)¹⁵⁾. The experiments were conducted on the higher concentration than Ouchi's report (2007)¹⁵⁾.

NaSal のモル濃度 C_S を縦軸とした C_D - C_S プロット上に示した。Fig.3.1 には大内らが報告した試料¹⁵⁾の濃度範囲を破線で示した。本研究では $\Psi = 2.0$ では $C_D = 0.01 \sim 0.52$ mol/L, $\Psi = 5.0$ では $C_D = 0.01 \sim 0.14$ mol/L, そして $\Psi = 10.0$ に対しては $C_D = 0.01 \sim 0.06$ mol/L の範囲で濃度の異なる試料を用意した。大内らの報告に対してモル濃度で最大 8.6 倍の高濃度まで試験を行う。溶液内の界面活性剤および対イオンのモル濃度や体積分率の増加により、等方相からネマチック相やヘキサゴナル相への構造転移が発現する。CTAB 水溶液では CTAB の質量分率が 21.5wt%を越えると、等方相からネマチック相への転移が生じることが報告されている⁴⁴⁾。本研究で使用した最大の質量濃度の試料で 19wt%であるため、本研究で使用した試料は全て等方相のひも状ミセル水溶液である。

ひも状ミセル水溶液における SIS は臨界せん断速度と臨界ひずみの両方を越えた状況において発生する¹⁶⁾。CTAB/NaSal 水溶液系では、臨界ひずみ以下の微小な正弦せん断流動では周波数を増加しても単一緩和 Maxwell モデルとよく一致する結果が得られ、構造変化は見られない。一方、定常粘弾性試験からは、粘度があるせん断速度を超えると複素粘度を上回り始める。同様に、スタートアップ流れにおける最大粘度は臨界せん断速度を超えると急激に増加する。この最大粘度到達時に流体は白濁化し、複屈折が極大値を示すことから、¹⁶⁾粘度の急激な増加はせん断誘起構造発生の兆候であるとみなすことができる。本研究では試験流体に対して様々なせん断速度におけるスタートアップ流れを適用し、せん断応力 τ の極大値より求められる最大粘度の急増現象

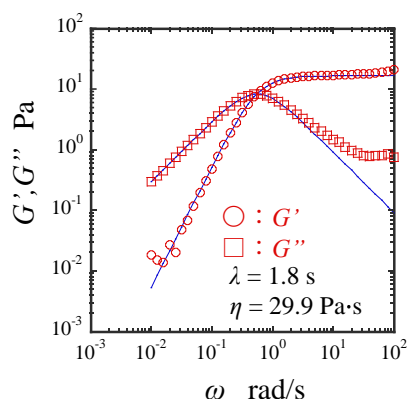


Fig.3.2 Frequency sweep on oscillatory strain $\gamma_0 = 0.1$ in CTAB/NaSal ($\Psi = 2$: 0.05/0.10 mol/L) aqueous solution. The relaxation time and the viscosity were calculated by the single relaxation Maxwell model fitting. The solid line shows the fitting curve. The relaxation time $\lambda = 1.8$ s and viscosity $\eta = 29.9$ Pa·s.

をもって SIS の発生と定義する。

Fig.3.2 にモル濃度比 $\Psi = 2.0$, $C_D = 0.05$ mol/L, $C_S = 0.10$ mol/L の試料における動的粘弾性試験・周波数分散試験結果を示す。ひずみ振幅 γ_0 は 0.1 とした。これは SIS 発生臨界ひずみよりも十分に小さい。ひも状ミセル水溶液の貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' は単一緩和 Maxwell モデルで非常に良く表すことができるため、フィッティングにより緩和時間 λ と粘度 η を求めた。今回作成した試料は全て単一緩和 Maxwell モデルに一致する挙動を示した。得られた λ と η をそれぞれ Fig.3.3 および Fig.3.4 に示す。Fig.3.3(a) は界面活性剤モル濃度 C_D に対する緩和時間 λ の依存性を示している。モル濃度比 $\Psi = 2.0$ の結果より C_D の増加に対して λ は極小値と極大値を示す。モル濃度比を増加すると極大値の値は変わらず同じ形状を保ったまま C_D の低い方にシフトした。 λ の温度依存性については Fig.3.3(b) に示すように温度の上昇に対して指数関数的に減少し、Murata ら⁴⁵⁾ および Shrestha ら⁴⁶⁾ の報告と一致する。また、 η の結果を示す Fig.3.4 には定常粘弾性試験により求めた低せん断速度域 (ニュートン域) の粘度 η_0 を合わせてプロットした。Fig.3.4 より濃度、温度を変化させた全ての条件において、単一緩和 Maxwell モデルから求めた η と定常粘弾性試験より求めた η_0 が極めて良い一致を示した。Fig.3.3(a) に示すようにモル濃度比 $\Psi = 2.0$ では λ と同様に C_D の増加に対して極小値と極大値を示す。モル濃度比の増加により η と C_D の関係を保ちつつグラフの左下にシフトした。温度増加に対してはいずれの試料においても Fig.3.4(b) に示すように一様に η が低下する。モル濃度比 Ψ の増加に伴う λ および η の変化については Kadoma らが詳細に検討しており、モル濃度比 $1 \leq \Psi \leq 5$ の場合と、 $\Psi > 5$ の場合とで、ミセル形態が異なり、その場合応力緩和のメカニズムが異なることを報告している。モル濃度比 $1 \leq \Psi \leq 5$ の範

囲ではモル濃度比 Ψ の増加にしたがってミセルの平均長さが長くなる。ミセルの平均長さが伸びることにより、ミセルの柔軟性が増し、ミセル同士のからみあい密度が高くなることにより緩和時間 λ 及び粘度 η が増加していく。 $5 > \Psi > 6$ の場合では、ひも状のミセルから分岐したミセルに変化していき、分岐ミセル同士のからみあい構造を示す。 $\Psi > 6$ の場合、モル濃度比 Ψ の増加にしたがって多連結ネットワーク構造を形成する。このようなネットワーク構造ではミセルのからみあいがいないため、応力緩和のメカニズムは、ミセルに沿って分岐部がスライドするような形態をとる。この応力緩和メカニズムは流動性が高いため、モル濃度比 $\Psi > 6$ の範囲では緩和時間 λ および粘度 η が減少する³¹⁾。

次に、モル濃度比 $\Psi = 2.0$, $C_D = 0.05 \text{ mol/L}$, $C_S = 0.10 \text{ mol/L}$ の試料におけるステップせん断試験のスタートアップ挙動を Fig.3.5 に示す。横軸はせん断ひずみ(せん断速度と流動開始からの経過時間の積)である。せん断速度が 1 s^{-1} 以下の場合、流動開始後すぐに一定値に達する。せん断速度が 1 s^{-1} を越えるとひずみ $1 \sim 2$ において極大値 η_{max} を示すようになる。せん断速度が 1 s^{-1} 以下で、極大を示さない場合は定常値を η_{max} と定義する。Fig.3.6 にせん断速度に対する η_{max} の関係を示す。大内らの報告¹⁵⁾と同様に η_{max} はせん断速度に対して3つの領域、すなわち SIS の発生が発生しない領域 I, SIS が発生する領域 II, そして SIS が発生し不安定性が発生する領域 III に分けられる。

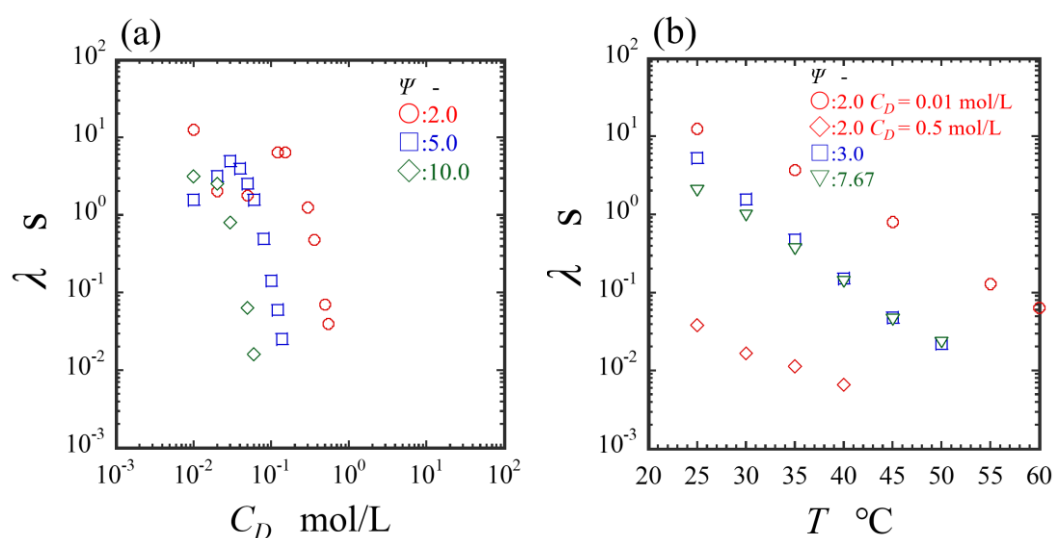


Fig.3.3 Relaxation time λ calculated by the single relaxation Maxwell model fitting. (a) Surfactant molar concentration C_D and (b) solution temperature T .

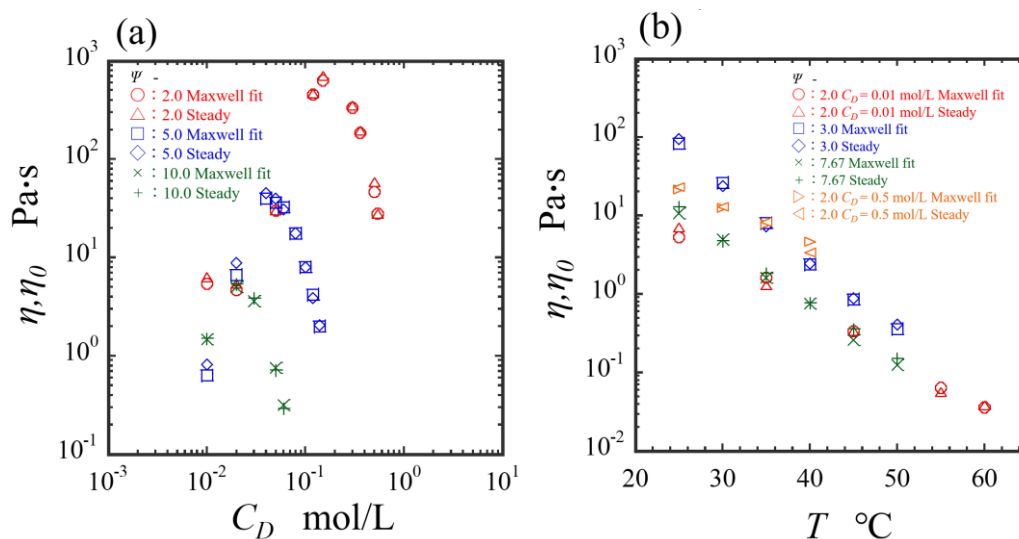


Fig.3.4 Comparison of viscosity η and zero shear viscosity η_0 calculated by the single relaxation Maxwell model fitting. (a) Surfactant molar concentration C_D and (b) solution temperature T .

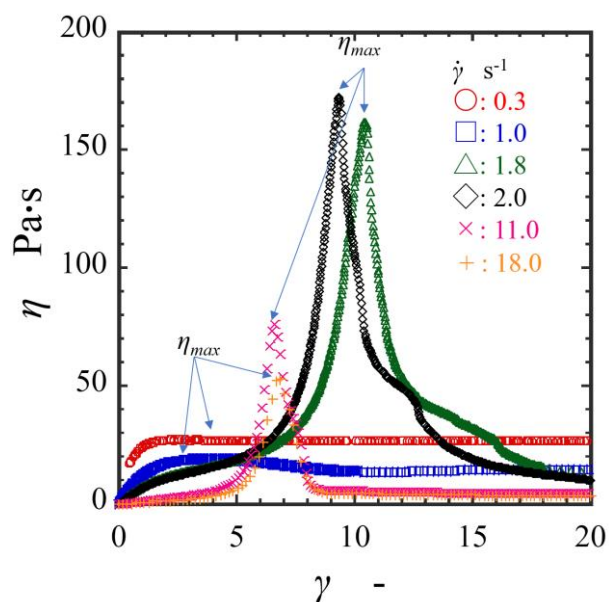


Fig.3.5 Viscosity vs strain in step-shear flow test with different shear rate on CTAB/NaSal ($\Psi = 2 : 0.05/0.10$ mol/L) aqueous solution. When the SIS generates at the shear rate $\dot{\gamma} = 1.8, 2.0, 11.0, 18.0$ s $^{-1}$, the stress overshoot is clearly observed. The stress overshoot at the shear rate $\dot{\gamma} = 0.3, 1.0$ s $^{-1}$ is more unclear.

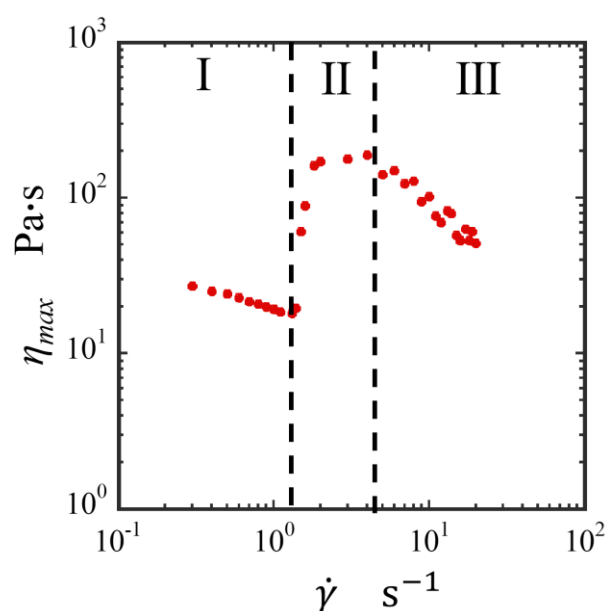


Fig.3.6 Maximum viscosity η_{max} on step-shear flow test as a function of shear rate with CTAB/NaSal ($\Psi = 2$: 0.05/0.10 mol/L) aqueous solution. The behavior of maximum viscosity can be divided into three regions: Region I where SIS does not generate, Region II where SIS generates and Region III where SIS generates, and instability develops.

3.2. セン断誘起構造変化に及ぼす界面活性剤濃度の影響

前節で示したように、本実験で使用した試料はいずれも SIS の発生条件を満たさない場合においては単一緩和 Maxwell モデルで近似できる。そこで Fig.3.6 に示したスタートアップ時の最大粘度 η_{max} とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係について異なる試料について比較しやすいように η_{max} はゼロせん断粘度 η_0 で除し、 $\dot{\gamma}$ は λ との積で無次元化して表す。Fig.3.7 にモル濃度比を $\Psi = 2.0$ 一定とし、界面活性剤濃度 C_D を変化させた試料における η_{max}/η_0 と $\dot{\gamma}\lambda$ の関係を示す。SIS 発生条件を満たさない領域 I について、粘性率は、 $\dot{\gamma}\lambda$ の増加に対し濃度によらずほぼ同一の直線に沿ってわずかに減少する。 C_D が 0.36 mol/L 以下の試料においては SIS の発生(領域 II)は濃度に依存して変化する。しかし領域 III では再びほぼ同様な値を示す。 $C_D = 0.50$ mol/L 以上では $\dot{\gamma}\lambda$ が 3 から 10 の範囲でわずかに直線より増加するが低濃度の試料のような明確な領域 II は発生しない。すなわち、一定のモル濃度比では高濃度にする事で SIS の発生を抑制できることが示された。

Fig.3.8 と Fig.3.9 にそれぞれモル濃度比 $\Psi = 5.0$ および 10.0 における η_{max}/η_0 と $\dot{\gamma}\lambda$ の関係を示す。Fig.3.8 に示すようにモル濃度比 $\Psi = 5.0$ では濃度増加により領域 II における η_{max}/η_0 の立ち上がりが緩やかになり、領域 III における η_{max}/η_0 の値が低くなる。Fig.3.9 に示すモル濃度比 $\Psi = 10.0$ においても同様の傾向が見られた。これは Fig.3.7 に示したモル濃度比 $\Psi = 2.0$ とは異なる傾向で

ある。しかし、いずれのモル濃度比においても、Fig.3.7 と同様に高濃度化することにより、領域 II, III の発生が抑制されることが確認できた。

これらの結果をもとに各溶液の λ および η と SIS 発生の関係について検討する。Fig.3.3(a) および Fig.3.4(a) に示した λ と η のグラフにおいて SIS の発生しなかった条件を領域として描き加えたものを Fig.3.10(a) および (b) に示す。Fig.3.10(b) より SIS が発生しなかった溶液の粘度はモル濃度比により大きく異なることから、 η の低下が SIS を抑制する直接的な因子ではないことがわかる。一方、Fig.3.11(a) より、いずれのモル濃度比においても λ が 0.1s 以下において SIS 発生が阻害された。緩和時間が SIS の発生に対する支配的因子と見える結果であるが、緩和時間が SIS の発生・阻害を決める因子であるか否かを判断するには、緩和時間を制御できる温度依存性の結果と合わせて検討する必要がある。

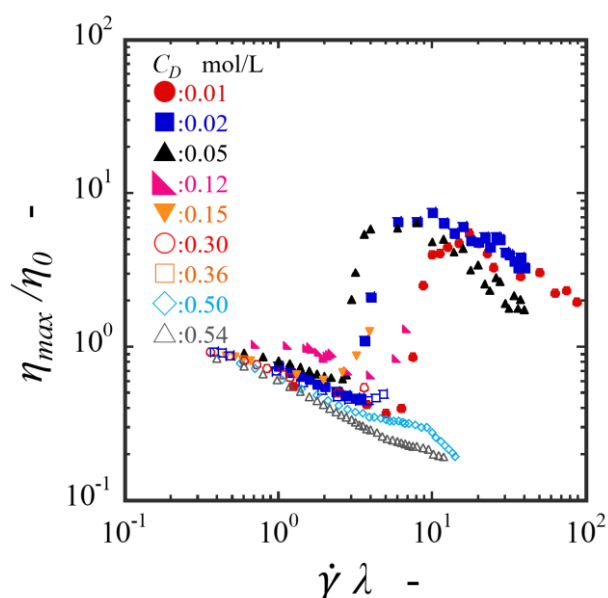


Fig.3.7 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 2.0$ as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different surfactant molar concentration. When $C_D = 0.36$ mol/L or less, η_{max}/η_0 increases due to the generation of SIS. When $C_D = 0.50$ mol/L or more, SIS does not generate and η_{max}/η_0 does not increase.

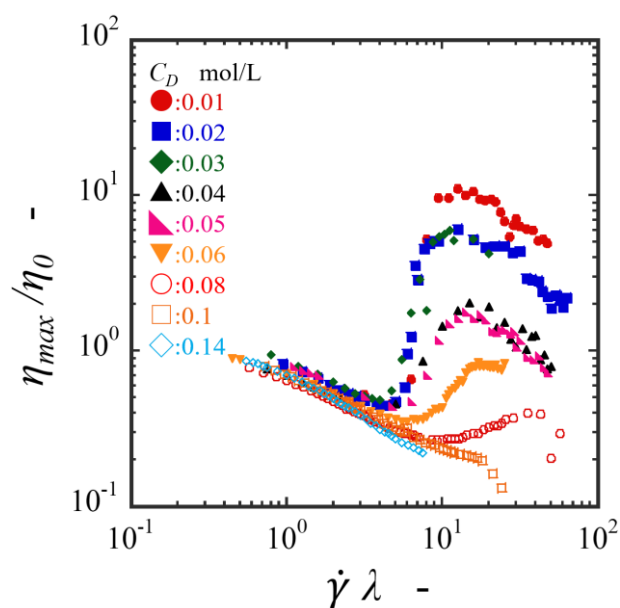


Fig.3.8 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 5.0$ as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different surfactant molar concentration. When $C_D = 0.08$ mol/L or less, η_{max}/η_0 increases due to the generation of SIS. When $C_D = 0.14$ mol/L or more, SIS does not generate and η_{max}/η_0 does not increase.

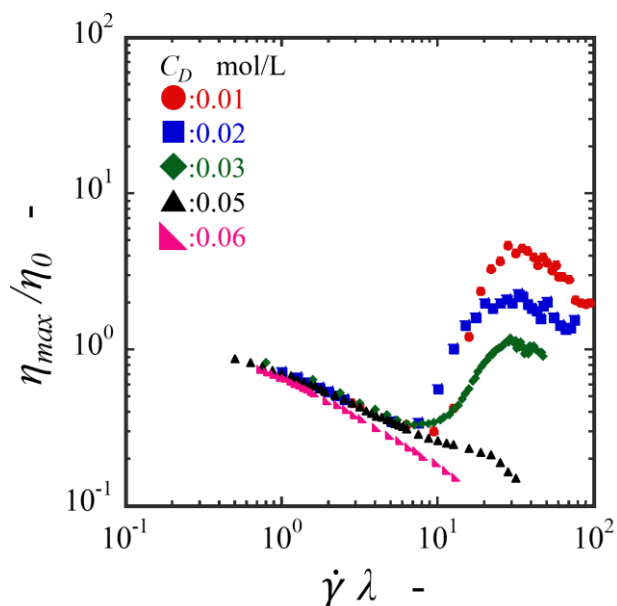


Fig.3.9 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 10.0$ as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different surfactant molar concentration. When $C_D = 0.03$ mol/L or less, η_{max}/η_0 increases due to the generation of SIS. When $C_D = 0.05$ mol/L or more, SIS does not generate and η_{max}/η_0 does not increase.

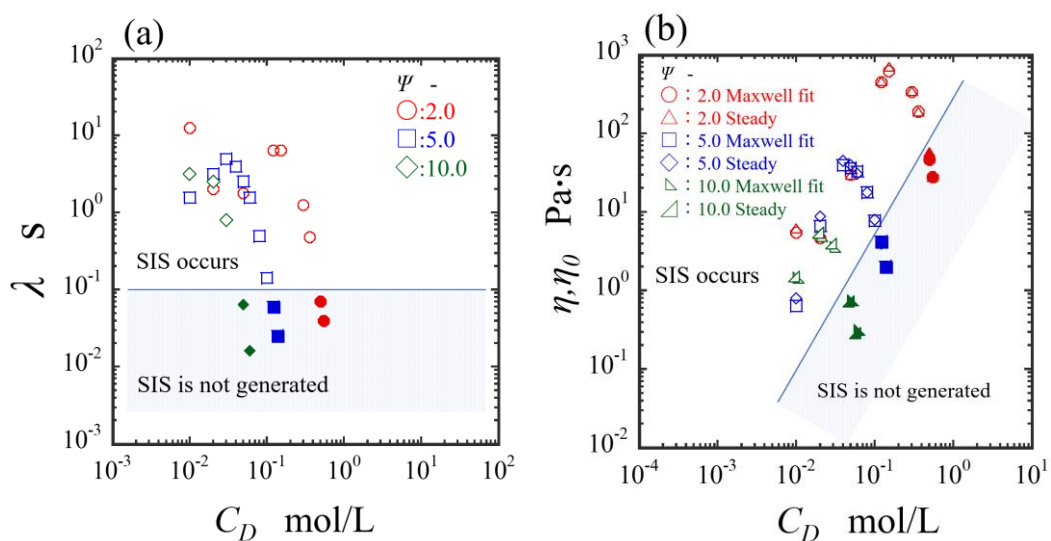


Fig.3.10 Relationship between rheological parameters and surfactant molar concentration C_D . (a)Relaxation time λ (b)viscosity η and η_0 . Opened plots show the conditions under which SIS is generated and filled plots show the conditions under which SIS is not generated.

3.3. セン断誘起構造変化に及ぼす溶液温度の影響

SIS 発生の温度依存性について検討する. Fig.3.11 にモル濃度比 $\Psi = 2.0$ ($C_D = 0.01$ mol/L, $C_S = 0.02$ mol/L)における η_{max}/η_0 と $\dot{\gamma}\lambda$ の関係に及ぼす温度の影響を示す. このモル濃度比では, 温度 25°Cにおいて明確な SIS 発生が確認されている(Fig.3.7). 温度の上昇により, 領域 II における η_{max}/η_0 の増加が緩やかになり領域 III における η_{max}/η_0 の値が低下するが, 65 °Cまでのいずれの温度においても SIS の発生が確認できる. 次に Fig.3.12 にモル濃度比 $\Psi = 2.0$ ($C_D = 0.5$ mol/L, $C_S = 1.0$ mol/L)における η_{max}/η_0 の温度依存性を示す. この試料は Fig.3.12 において, 25 °Cでは SIS が発生しないと判定したものである. 25 °Cから 35 °Cの範囲ではいずれも $\dot{\gamma}\lambda$ の増加に対して徐々に粘度が低下するのみで領域 II に相当する粘度の増加は見られない. 40 °Cでは $\dot{\gamma}\lambda$ が 0.06 から 0.6 の範囲で不連続にわずかに高い粘度を示している. この高温下での粘度の増加については興味深い本論文で議論している SIS の発生とは直接的に関係しないため本論においては考察を行わない. Fig.3.13 および Fig.3.14 にそれぞれモル濃度比 $\Psi = 3.0$ ($C_D = 0.05$ mol/L, $C_S = 0.15$ mol/L) およびモル濃度比 $\Psi = 7.67$ ($C_D = 0.03$ mol/L, $C_S = 0.23$ mol/L)の試料の温度依存性を調べた結果を示す. 20 °Cから 50 °Cまで温度を変化させたが, どちらも η_{max}/η_0 と $\dot{\gamma}\lambda$ の関係に対して大きな影響が現れないことがわかった. Zhao らは CTAB に 3-hydroxy naphthalene-2-carboxylate($C_{21}H_{15}NO_2$)を加えたひも状ミセル水溶液に対して溶液温度を制御した状態で動的粘

弾性試験(周波数分散試験)を実施し, 得られた平衡弾性率 G_0 が温度に依らず一致したことから, 温度変化によりミセルの長さが減少した場合でもミセルの流動活性化エネルギーは保持されるため流体力学的特性には強い影響は及ぼさないと報告している⁴⁸⁾. このため, 温度の上昇によってミセルの形態変化はほとんど起こらず, SIS を抑制することができなかつたのだと考えられる.

前節において本論文で試験を行った全てのモル濃度比の試料において緩和時間 λ が 0.1 s 以下となったときに SIS の抑制が発生することを見いだした. 一方, Fig.3.3(b)で示した λ と温度の関係に対して SIS の発生の有無を示す記号を加えたものを Fig.3.15 に示す. Fig.3.15 において, 25 °Cにおいて SIS の発生が観察された溶液は, 温度上昇により λ が 0.1 s 以下となっても SIS を示すことが観察された. これは, それぞれのミセル形態における緩和時間の減少に対する主原因が異なることに起因すると考えられる. 本論文における緩和時間 λ は単一緩和の Maxwell モデルから導出しており, 粘性率と弾性率の比 (η/G) で与えられる. 界面活性剤濃度 C_D の増加により, 弾性率 G が増加することで緩和時間 λ が減少する. Cates らの報告よりひも状ミセルにおける平衡弾性率 G_0 とミセル間のメッシュサイズ ξ は $G_0 = k_B T / \xi^3$ という関係が成り立つとされている⁴⁹⁾. つまり G_0 の増加によってミセル間のメッシュサイズ ξ が減少することを意味している. 一方, 溶液温度 T の増加によってひも状ミセルのミセル平均長が短くなるため, 粘性率 η が減少し, 緩和時間 λ も減少する. この主原因の違いにより, 緩和時間 λ で SIS の形成条件を整理することが出来なかつたのだと考えられる. この結果は, SIS のマクロ構造を形成するために必要な, 空間的余裕がない場合に SIS が抑制されるという予想を後押しする結果である.

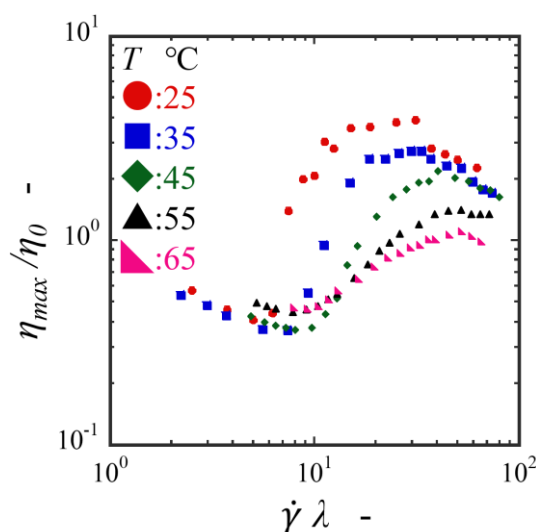


Fig.3.11 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 2.0$ ($C_S/C_D = 0.02/0.01$ mol/L) as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different temperature.

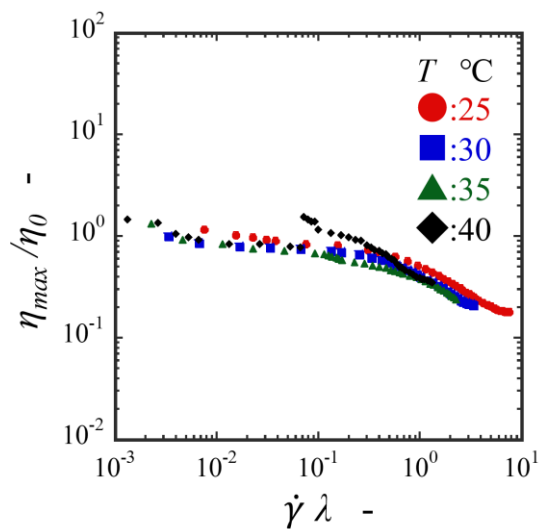


Fig.3.12 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 2.0$ ($C_S/C_D = 1.0/0.5$ mol/L) as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different temperature.

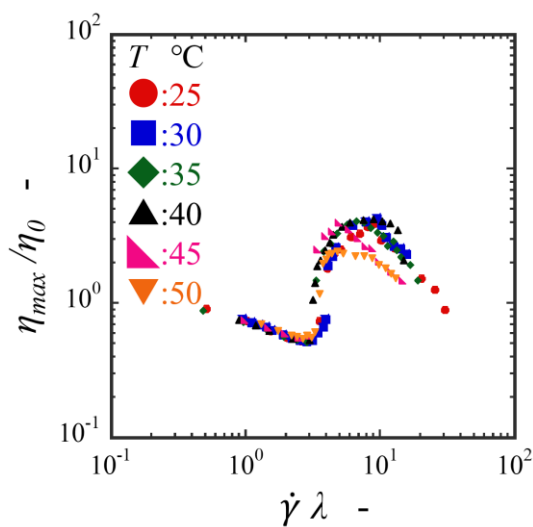


Fig.3.13 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 3.0$ ($C_S/C_D = 0.15/0.05$ mol/L) as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different temperature.

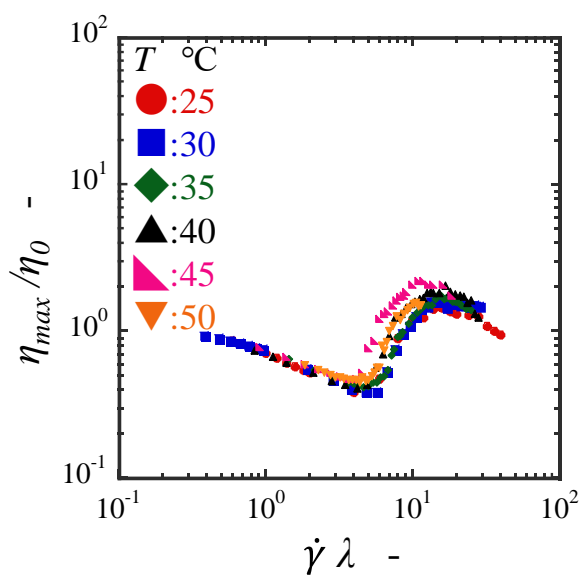


Fig.3.14 Maximum shear viscosity normalized by zero shear viscosity η_{max}/η_0 at $\Psi = 7.67$ ($C_S/C_D = 0.23/0.03$) as a function of $\dot{\gamma}\lambda$ for different temperature.

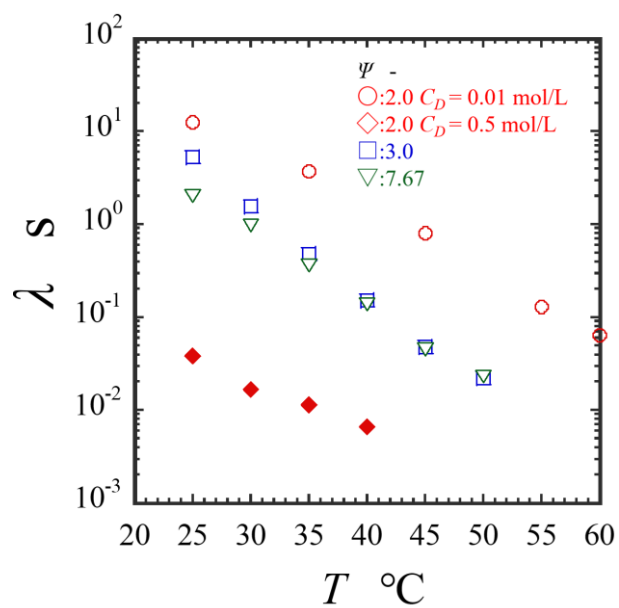


Fig.3.15 Relationship between relaxation time and solution temperature. Opened plots show the conditions under which SIS is generated and filled plots show the conditions under which SIS is not generated.

3.4. 溶液内の空間的余裕の定量的評価と SIS の発生条件の考察

節までの実験より, 界面活性剤濃度の上昇によって SIS の発生を抑制する臨界値が存在することが分かった. 濃度増加に伴い緩和時間 λ が 0.1 s 以下となると SIS が発生しない. しかし, 温度依存性の結果より $\lambda = 0.1$ s 以下でも SIS が発生する条件が多く見いだされ, 緩和時間の低下は直接的な SIS 発生因子ではないことが分かった. そこで, 本論文の前提として掲げた仮定, すなわち, 「ミセルの不均一性の発生を阻害する状況を創り出せば SIS の発生も阻害される」から SIS が抑制できた高濃度溶液では溶液中のミセルの体積分率が高くなり空間的な不均一性発生を抑制できたと予想する. この考えに基づき, 溶液中のミセルが占める体積分率と SIS 発生の関係について検討を行う.

ミセルの長さに関する情報は小角中性子散乱実験や Cryo-TEM⁵⁰⁾による直接撮影によって明らかにされた. Narayan らの報告³²⁾より, 経路長 L_c は温度の上昇に対して -0.004 乗の指数で減少することが報告された. また界面活性剤濃度の増加に対して二次の多項式で増加するとされる. ミセルの体積分率は単純な界面活性剤と対イオンの体積分率で決まるわけではなく, ミセルのからみあいにより見かけの体積分率が増加することが知られている⁵¹⁾. その見かけの体積分率は有効体積分率 φ_{eff} として与えられ以下の式で定義される⁵¹⁾.

$$\varphi_{eff} = \left(\frac{\lambda_D + r_{cs}}{r_{cs}} \right) \left(\frac{R_g}{R_{g,u}} \right)^3 \varphi \quad (3.1)$$

ここで λ_D はデバイ長, r_{cs} はミセル断面半径, R_g は電荷をもったミセルの回転半径, $R_{g,u}$ は電荷をもたないミセルの回転半径, φ は界面活性剤の体積分率である. この関係を本論文で用いた界面活性剤に適用する場合, $\lambda_D = 5.65$ nm, $r_{cs} = 2.03$ nm として計算している. R_g , $R_{g,u}$ はどちらも L_c/b の関数で与えられる. ここで b はミセルのクーン長であり本論文では $b = 5$ nm で計算した. R_g と $R_{g,u}$ は低濃度の場合で以下のような関係がある⁵¹⁾.

$$R_g^2/R_{g,u}^2 = \alpha(L_c/b)^2 \quad (3.2)$$

ここで α は排除体積相互作用に起因する膨張因子であり, 以下の式で与えられる.

$$\alpha(L_c/b)^2 = \left\{ 1 + \left(\frac{L_c/b}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{L_c/b}{x_3} \right)^3 \right\}^{\varepsilon/3} \quad (3.3)$$

ひも状ミセルの場合 $x_2 = 3.12$, $x_3 = 8.67$, $\varepsilon = 0.170$ でありこれらの値はシングルチェーンのシミュレーションより導かれた値である⁵²⁾.

式(3)で得られた結果を式(2)に代入することによって, $R_g^2/R_{g,u}^2$ の L_c に対する依存性を導くことができる.

本論文では $\Psi = 2.0$ (ひも状ミセルのからみあい構造), 5.0 (枝分かれしたミセルのからみあい構造), 7.67, 10.0 (網目状のミセル構造)の試料を用いているが, 枝分かれ構造や網目構造などの複雑な構造のミセルの経路長を求めることは困難であり, 界面活性剤濃度や溶液温度に対する経路長の報告もない. したがって本論文では Narayan らの報告³²⁾をもとに推測が可能な $\Psi = 2.0$ の試料についてのみ経路長および有効体積分率を算出し SIS との関係进行を考察する.

本論文で界面活性剤濃度が異なる試料および溶液温度が異なる試料に対してミセル経路長 L_c を求め, Fig.3.10(a)の界面活性剤濃度に対する SIS の発生条件と比較すると, SIS が発生した最大の界面活性剤濃度は $C_D = 0.36$ mol/L であり, その場合のミセル経路長は $L_c = 71.8$ nm であった. Fig.3.10(b)の溶液温度に対する SIS の発生条件と比較した場合は明確な SIS 発生の有無が見つけられなかったが, $C_D = 0.5$ mol/L の試料では $L_c = 70.1$ nm の範囲まで SIS が発生しないことがわかっている.

Fig.3.16 に界面活性剤濃度および溶液温度に対する有効体積分率 ϕ_{eff} をプロットした図を示す. Fig.3.16(a)より, 有効体積分率は界面活性剤濃度に対して直線的に増加している. 先述の Fig.3.7~3.9 および Fig.3.11~3.14 から判断される SIS 発生条件の結果と比較すると, 界面活性剤濃度を変化させた場合では有効体積分率 $\phi_{eff} > 23.5$ % で SIS が発生せず, 溶液温度を変化させた場合では $\phi_{eff} > 23.2$ % で SIS が発生しなかった. この結果から界面活性剤濃度と温度を変化させた異なる条件にもかかわらず, SIS が発生しないミセルの有効体積分率がほぼ一致することがわかる. つまり SIS 発生によるミセル濃度の不均一性の発生は単なる付随現象ではなく, 溶液内にミセル濃度の不均一性が発生可能な程度の空間的な余裕が存在することが SIS 発生の必要不

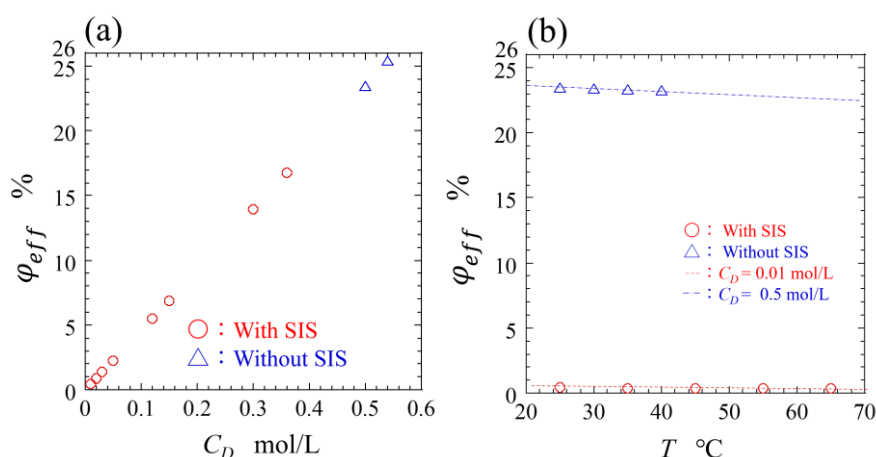


Fig.3.16 Effective volume fraction of CTAB/NaSal ($\Psi = 2.0$) micelles (a) as a function of surfactant molar concentration. (b) as a function of temperature. The circle plots show the conditions under which SIS is generated, and the triangle plots show the conditions under which SIS is not generated.

可欠な因子であることだと推察される。

3.5. 小括

ひも状ミセル水溶液のせん断誘起構造変化 SIS は ppm オーダーの希薄な溶液から濃厚溶液まで幅広い条件で観察されており、かつ、SIS 発生時にはミクロ的・マクロ的な不均一性の発生についても多数報告がなされている。本報告では SIS の発生と空間的なミセルの不均一性の発生という2つの現象の因果関係に注目し、溶液中のひも状ミセルの体積分率を増加することでミセルの空間的な移動の自由度を低減することで不均一性発生を制御することを試みた。ひも状ミセルを形成する界面活性剤と対イオンのモル濃度比を一定として濃度を増加させるとある臨界濃度以上で SIS の発生しない条件が得られることを見いだした。濃度の増加は緩和時間の低下を伴うが、SIS が発生する溶液の温度を増加して緩和時間を低下させても SIS が発生することから、緩和時間が SIS の支配的要因ではなく、ミセルの空間的な移動が SIS 発生の必要条件であることが示された。さらに、ひも状ミセルの有効体積分率を試算し、実験結果より SIS 発生の臨界となる有効体積分率を求めた。

第 4 章

SIS の解消に対する定量的評価

本章では, SIS の形成に要する時間と直接的に関連と予想される, SIS が解消するまでに要する時間を定量的に評価する. 第 1 節では SIS の解消時間の定量化方法を説明する. 第 2 節では, SIS の解消時間 λ_{SIS} を導出し, 動的粘弾性試験より求められる通常の緩和時間 λ との比較を行う. 第 3 節では第 2 節の結果をふまえて, SIS 形成に及ぼす時間要素の影響を, 加速せん断試験を用いて考察する. 第 4 節では SIS だけではなくシアバンドも同時に形成されるモル濃度比の溶液を用いて, SIS+シアバンドの解消に対して評価を行う. これまでの結果を第 5 節に小括として記す.

4.1. SIS の解消時間の定量化方法

本節も 3.1 節で示した過渡流動における流動初期の応力の極大値を指標とする手法を用いて SIS の形成有無を判断する. ステップせん断流動により粘度が急上昇し極大値を超えて完全に SIS が形成された状態で流動を急停止する. このとき, からみあい起因する応力の緩和と同時に SIS および SIS 形成により生じたマクロ的な不均一性の解消も進行する. 所定の静置時間の経過後に同じせん断速度で 2 回目のステップせん断流動を与え, 応力の過渡的応答を測定する. 静置時間が十分に長く, 1 回目のステップせん断の履歴が完全に解消されているなら 2 回目のステップせん断流動における応力の過渡的な挙動は 1 回目の挙動と完全に同一になるはずである. この実験シーケンスを模式的に表したものを Fig.4.1 に示す. 1 回目の流動を第一ステップ, 2 回目を第二ステップと呼ぶこととし, それぞれにおけるせん断応力ピーク値を τ_{max1} , τ_{max2} とする. 静置時間 t_{int} が十分な長さではないとき, すなわち 1 回目の流動で形成された SIS が解消されずに残っている場合, SIS 形成に必要なひずみエネルギーが少なくても良いことから 2 回目の応力極大値は 1 回目よりも小さくなるはずである. このとき τ_{max2} を τ_{max1} で除して正規化した値, τ_{max2}/τ_{max1} は 1 より小さい. t_{int} を変

化させて実験を行い, $\tau_{max2}/\tau_{max1} = 1$ となる最小の t_{int} の値が SIS の解消に要する時間となる. これを SIS 解消時間 λ_{SIS} と定義する.

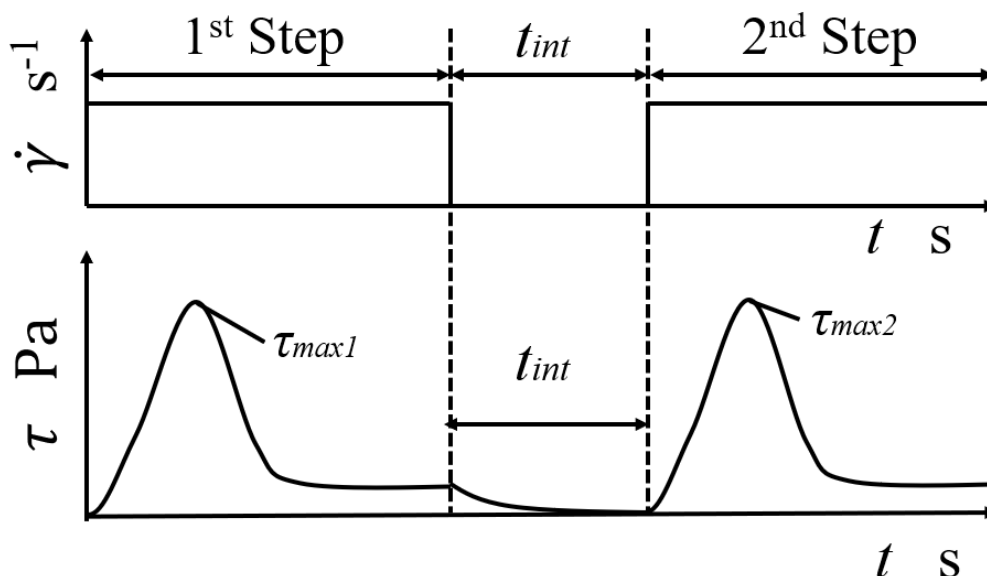


Fig.4.1 Schematic diagram of double step shear test.

Table.4.1 Relaxation time λ and zero shear viscosity η_0 .

C_D mol/L	C_S mol/L	Ψ -	λ s	η_0 Pa·s
0.03	0.15	5.0	5.58	38.75
0.03	0.23	7.67	2.48	10.55
0.03	0.30	10.0	0.62	3.694

4.2. λ_{SIS} の導出および λ との比較

λ_{SIS} の導出に用いるひも状ミセル水溶液は, CTAB/NaSal の水溶液である. CTAB

のモル濃度 C_D を 0.03 mol/L に固定し, NaSal のモル濃度 C_S を 0.15, 0.23, 0.30 mol/L と変化させ, モル濃度比 $\Psi = C_S/C_D = 5.0, 7.67, 10.0$ の 3 種類の試料を用意した. 各試料に対して動的粘弾性試験および定常粘弾性試験を行い, 導出した緩和時間 λ , ゼロせん断粘度 η_0 を Table 4.1 に示す. 今回使用した試料はモル濃度比 Ψ の増加にしたがって緩和時間 λ および η_0 は減少しており, Kadoma らの報告と一致する³¹⁾.

Fig.4.2 にモル濃度比 $\Psi = 7.67$ の試料における連続ステップせん断試験の第二ステップにおけるせん断応力の過渡的挙動を示す. Fig.4.2 の横軸は第二ステップ開始時刻を 0 としたせん断ひずみ γ であり, 縦軸は測定された第二ステップのせん断応力 τ_2 を第一ステップで得られたせん断応力の最大値 τ_{max1} で除した値である. Fig.4.2 (a) ~ (c) はそれぞれステップせん断のせん断速度を SIS 発生臨界せん断速度以上である $\dot{\gamma} = 5.0, 8.0, 12.0 \text{ s}^{-1}$ としたときの結果であり, プロット中の実線は第一ステップにおけるせん断応力の挙動を示している. いずれのせん断速度においても静置時間 t_{int} が短いときは第一ステップの挙動である実線と比べてせん断応力の立ち上がりが緩やかで極大値の値もかなり低い. t_{int} が大きくなると第一ステップで形成された SIS の解消が進み極大値が

増加する. そしていずれのせん断応力においても t_{int} が 9 s を超えると第一ステップの極大値と同じ値まで回復する. このとき, 第二ステップ開始直前において試料には SIS が発生していたときの履歴は完全に消滅し, 初期状態に戻ったといえる.

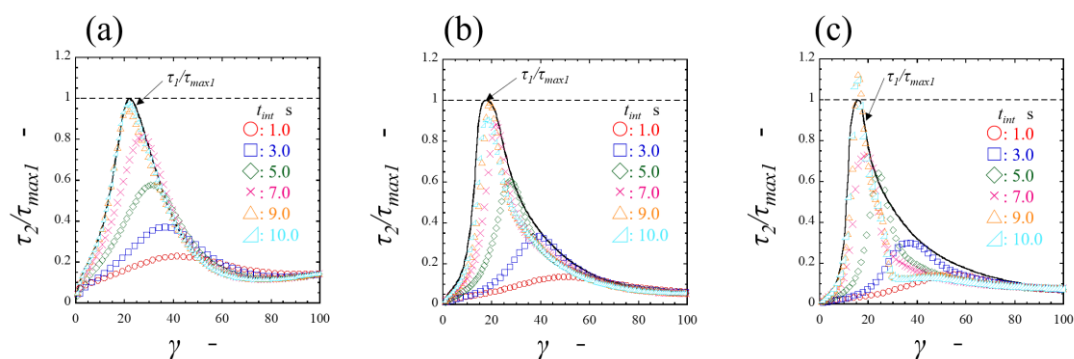


Fig.4.2 Behavior of shear stress τ_2 in the 2nd step of the double step shear test under different interval time t_{int} . τ_2 is normalized by τ_{max1} . The value of stress overshoot decreases as the interval time increases. (a) $\dot{\gamma} = 5.0 \text{ s}^{-1}$ (b) $\dot{\gamma} = 8.0 \text{ s}^{-1}$ (c) $\dot{\gamma} = 12.0 \text{ s}^{-1}$

SIS の構造が完全に解消される時間がモル濃度比 $\Psi = 7.67$ の場合はせん断速度によらず約 9 s であることがわかったが, より正確に解消に要する時間を推定するために Fig.4.2 で得られた第 2 ステップのせん断応力の極大値 τ_{max2} を τ_{max1} により除して正規化した値, τ_{max2}/τ_{max1} と静置時間 t_{int} の関係を調べる. Fig.4.3 にその結果を示す. t_{int} が 1 以下の領域において τ_{max2}/τ_{max1} は t_{int} の増加に対して直線的に増加する. そこで, この領域において得られたデータを直線近似し, $\tau_{max2}/\tau_{max1} = 1$ を示す水平線との交点を求め, この点を SIS の構造が解消するために必要な最小時間, SIS 解消時間 λ_{SIS} と定義する. Fig.4.3(a)よりせん断速度が 8 s^{-1} において λ_{SIS} は 8.3 s であり, せん断速度が変わっても λ_{SIS} はほとんど変化がないことがわかる. Fig.4.3(b)および Fig.4.3(c)にモル濃度比 $\Psi = 5.0$ および 10.0 の結果を示す. これらからも λ_{SIS} はせん断速度に依存しない, ミセル構造固有の値であることがわかる.

このようにして得られた SIS 解消時間 λ_{SIS} と動的粘弾性試験より求めた各試料の緩和時間 λ を比較する. Fig.4.4 は溶液の各モル濃度比における λ と λ_{SIS} の値, および λ により正規化した値である λ_{SIS}/λ を示している. Suzuki らの報告³³⁾では, モル濃度比の増加に対して緩和時間の値自体は変わらなかったが, 本論文で得られた λ_{SIS} はモル濃度比の増加に対して変化した. モル濃度比 $\Psi = 5.0$ および 7.67 の場合, λ_{SIS} はそれぞれ, 18.0 ~ 22.0 s, 8.0 ~ 10.0 s 程度を示し, これらは Suzuki らの報告した最大の緩和時間よりも長い. つまり Suzuki らの報告したミセル構造よりも大きなオーダーの構造の解消に対して定量的な評価ができたものだと考えられる. $\Psi = 10.0$ の λ_{SIS} は 2 ~ 3 s を示し Suzuki らの報告よりも短い, λ の値も低下しており, これに対応する結果である. Fig.4.4 に示

す λ_{SIS} は λ に依存せず 3.7 で一定値を示した。初期の予想どおりミセルのからみあい構造に起因する緩和時間 λ に比べて SIS ではサブミクロン程度の構造と濃度分布を伴う空間的に大きな規模の構造であることから解消には長時間が必要で、その時間は緩和時間の 3.7 倍であることが明らかとなった。 λ_{SIS} が λ の 3.7 倍であるという結果は構造の解消が減衰関数で表されるとしたときの約 97.5%減衰状態で表されることを示す。すなわち本実験で示した SIS 解消時間 λ_{SIS} は応力緩和において λ で定義される 63.2%緩和に対して 97.5%というほぼ完全に緩和するまでの時間と一致した。すなわち、SIS が流路全体にわたり形成される状況ではステップせん断の流動開始近傍におけるオーバーシュート状態からの SIS 解消に関しては応力緩和挙動の完全緩和により予測できることが示された。SIS の形成が流れ場内で均一とはいえない定常流動状態からの応力緩和においては Suzuki ら³³⁾により応力緩和が 3 つの特性時間を有する複雑な状態であることが報告されているが、これに対して SIS の形成が流路全体で同時に起こるステップせん断の流動開始近傍では構造の解消は SIS の形成がない微小変形の動的粘弾性試験から得られた緩和時間で予測可能であることが明らかとなった。SIS 解消時間はモル濃度比に依存せずミセルのからみあい構造に起因する通常の緩和時間 λ の 3.7 倍であった。これは通常の応力緩和の 97.5%緩和、すなわち完全緩和状態までの時刻とほぼ一致することからステップせん断のスタートアップ時に形成される SIS の解消は単純な緩和曲線から予測可能であり、Suzuki ら³³⁾による定常せん断流動停止後の複雑な緩和挙動とは異なることが明らかとなった。

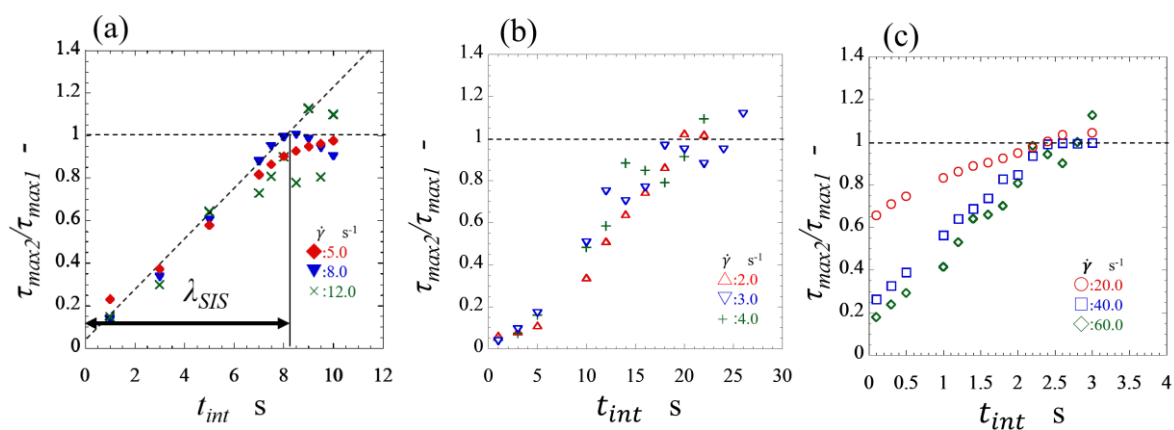


Fig.4.3 Behavior of τ_{max2}/τ_{max1} versus interval time. The trends are consistent regardless of the first and second shear rates. (a) $\Psi=7.67$ (b) $\Psi=5.0$ (c) $\Psi=10.0$

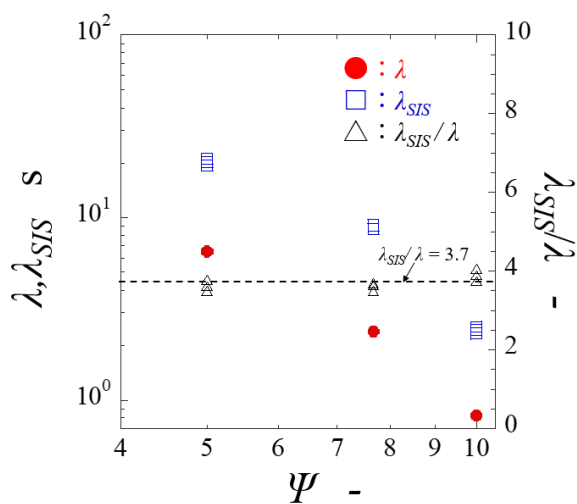


Fig.4.4 Comparison of λ_{SIS} and λ . The molar concentration ratio of λ_{SIS} is much higher than that of λ .

4.3. 加速せん断流動を用いた SIS 発生条件の検討

前節において SIS が完全に解消し静置時のレオロジー特性に回復するまでの時間、すなわち SIS 解消時間 λ_{SIS} が新たに定義され、ミセルのからみあいから生じる緩和時間 λ から予測できることが明らかになった。これより λ_{SIS} は SIS の発生条件にも支配的な影響を与えていると予想した。そこで SIS 発生臨界条件に対する λ_{SIS} の影響について検討する。

ステップせん断流動のスタートアップ時における SIS の発生臨界条件について Ouchi らは流動開始からのせん断ひずみを横軸に、せん断速度を縦軸にとった SIS 発生臨界条件およびこれに関連する白濁発生や流動複屈折の極大値、流動不安定性の発生条件を表すマップを示した¹⁶⁾。この結果によると臨界となるせん断速度とせん断ひずみを越えると SIS が発生することになる。しかし、これはステップせん断流動に限定した結果であり、静止状態からの流動開始挙動であってもせん断速度とせん断ひずみがいずれも臨界値を超えた場合に必ず SIS が発生するわけではない。たとえば、せん断速度をステップ状に与えるのではなく、静止状態から一定の割合でせん断速度を増加する加速せん断流動を考える。せん断速度の時間経過に対する増加率 α を一定として徐々にせん断速度を増加させたときのせん断応力の測定結果を Fig.4.5 に示す。せん断速度増加率 α が 8.0 s^{-2} の場合はステップせん断と同様に SIS 形成によるせん断粘ちよう化が発生し、せん断応力には極大値が現れる。一方、 α を 0.1 s^{-2} としてゆっくりとせん断速度を増加させるとステップせん断で得られた臨界せん断速度である $\dot{\gamma} = 4.0 \text{ s}^{-1}$ を遥かに超えるせん断速度においてもせん断粘ちよう化現象は観察されず、SIS 発生が抑制されたことが分かる。このように加速せん断流動においては SIS の発生はせん断速度ではなく α に大きく依存することがわかる。加速せん断流動において

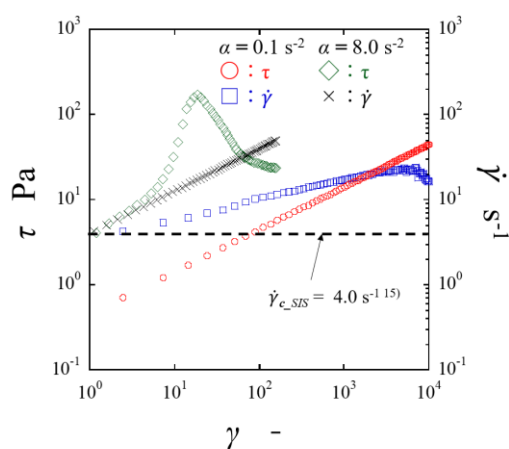


Fig.4.5 Stress behavior at $\alpha = 0.1 \text{ s}^{-2}$ and $\alpha = 8.0 \text{ s}^{-2}$. Strain hardening behavior does not occur at $\alpha = 0.1 \text{ s}^{-2}$.

せん断速度がステップせん断流動における SIS 発生臨界せん断速度以上となった状況では α が小さい場合においても SIS は局所的に形成されていると予想される。しかし、一方では SIS の構造解消も起こっており、そのバランスにより流れ場全体として SIS が支配的になる状況と SIS の発生が観察されない状況が生じると予想される。

モル濃度比 $\Psi = 7.67$ の試料に対して様々なせん断速度増加率 α で実験を行った結果を Fig.4.6 に示す。Fig.4.6 よりせん断応力 τ の過渡的な挙動は 3 つに分類されることが分かった。Fig.4.6 (a) に示す α が 0.5 s^{-2} 以下のゆっくりと加速する場合、せん断粘ちよう化現象は発生せず、SIS が支配的になることはなかった。Fig.4.6 (b) に示す α の範囲では SIS の発生に起因するせん断粘ちよう化現象が生じ、せん断応力は極大値を示したと緩やかに定常値に向かって低下する。Fig.4.6(c) ではせん断粘ちよう化が発生するが滑らかな極大値に達する前にせん断応力が突然低下する。これは SIS が高せん断により破壊されることで生じた流動不安定性の発生を示す。これらのレオロジー特性の変化の様子は Ouchi らが示したステップせん断流動におけるせん断速度を増加させたときの挙動¹⁶⁾によく似ている。そこで Ouchi らが行ったステップせん断試験におけるせん断粘ちよう化のせん断応力の極大値 τ_{max} とせん断速度の関係から SIS の発生状況を明瞭化する方法を模してせん断速度増加率 α に対する τ_{max} の関係を測定する。

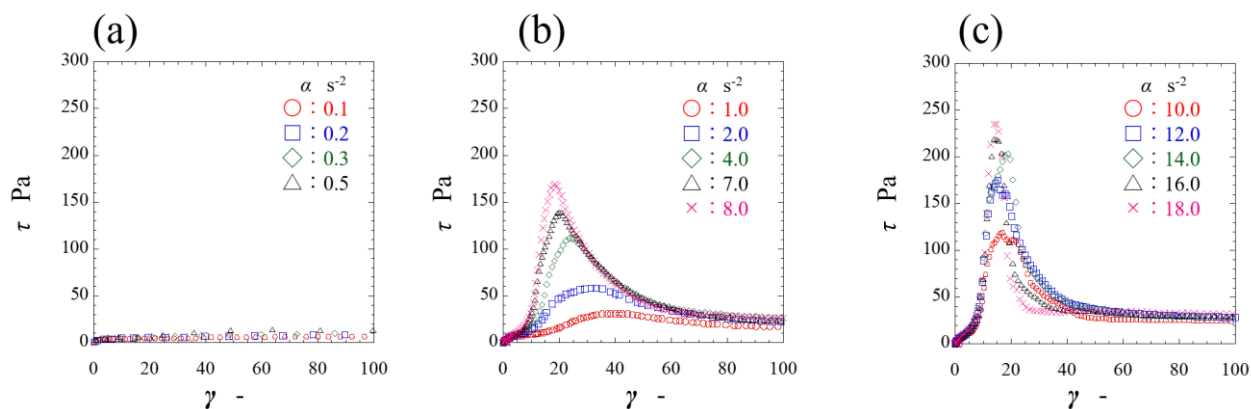


Fig.4.6 Behavior of shear stress in accelerated shear flow. (a) $\alpha = 0.1 \sim 0.5 \text{ s}^{-2}$ conditions no strain hardening behavior are observed. (b) $\alpha = 1.0 \sim 8.0 \text{ s}^{-2}$ conditions strain hardening behavior are observed. (c) $\alpha = 10.0 \sim 18.0 \text{ s}^{-2}$ conditions strain hardening behavior are observed.

Fig.4.7 は α を所定の値として与えた加速せん断流動において得られた SIS 発生時のせん断応力の極大値 τ_{max} と α の関係を示している。 α が小さく極大値が現れない場合にはせん断ひずみが 100 のときの値を τ_{max} として表した。Fig.4.7(a)で示すモル濃度比 $\Psi = 7.67$ の場合、 α の増加に対して粘ちよう化が現れない領域、粘ちよう化が発生するが流動不安定性が発生しなかった領域、流動不安定性が発生した領域の 3 つに分けることができる。Fig.4.7(b)および(c)に示すモル濃度比 Ψ

= 5.0 および $\Psi = 10.0$ においては実験装置の限界により実験を行った α の範囲で 3 つの領域のうちそれぞれ 2 つの領域の発生が観察された. せん断粘ちよう化現象, 流動不安定性という SIS に伴う現象の発現と α の関係について一般化を試みる. Fig.4.8 は Fig.4.7 で得られた τ_{max} より求めた粘度の極大値 η_{max} を各溶液のゼロせん断粘度 η_0 で除して正規化した値, η_{max}/η_0 とせん断速度増加率 α に各溶液の SIS 解消時間 λ_{SIS} の二乗をかけて無次元化した無次元増加率 $\alpha \cdot \lambda_{SIS}^2$ の関係を示す. Fig.4.7 から分かるように 3 つのモル濃度比の試料で得られた結果は全て 1 つの曲線で整理することができた. せん断粘ちよう化および流動不安定性の発生範囲および発生する粘度の値までほぼ一致している. これにより加速せん断流動における SIS の発生に関して本研究で新たに定義した SIS 解消時間 λ_{SIS} は現象を支配する重要なレオロジー定数であることが示された. 前節で示したようにスタートアップ時に形成される SIS は単純な緩和関数で構造解消を表すことができる. 加速せん断流のように線形的にせん断速度を増加する状況であればせん断速度増加率をパラメータとして SIS の形成と構造解消の関係からオーバーシュート現象を制御する条件を解析的に検討することが可能であると考え. 解析的な考察については今後の検討課題とする.

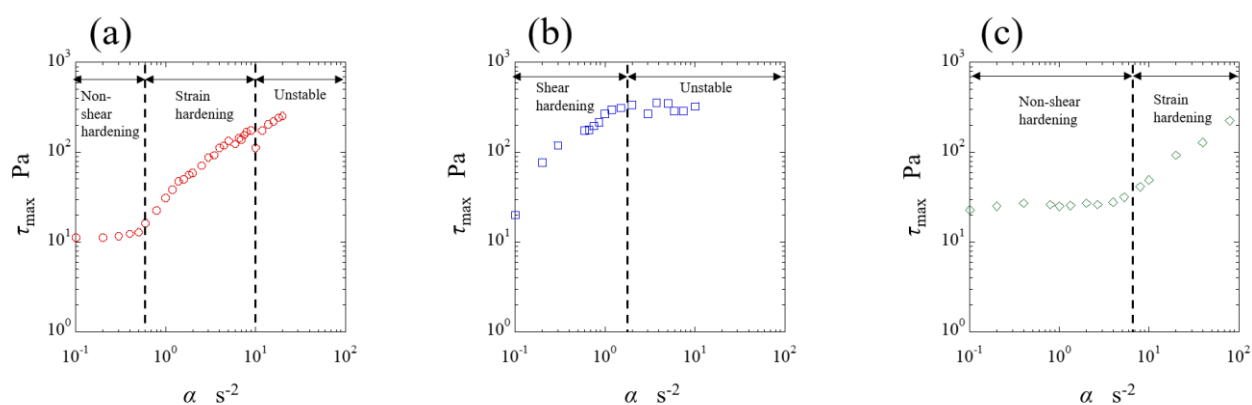


Fig.4.7 The relationship between shear acceleration α and τ_{max} , (a) $\Psi = 7.67$: It is divided into three regions: non-strain hardening, strain hardening, and unstable. (b) $\Psi = 5.0$: It is divided into two regions: strain hardening and unstable. (c) $\Psi = 10.0$: It is divided into two regions: non-strain hardening and strain hardening.

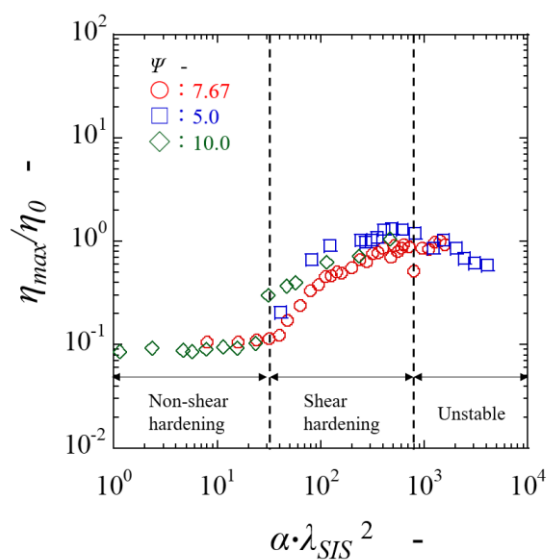


Fig.4.8 Normalized shear acceleration α vs. maximum shear viscosity η_{max} . Normalized by λ_{SIS}^2 and zero shear viscosity η_0 , respectively. Regardless of the molar concentration ratio Ψ , the region of strain hearing and the value of the maximum viscosity generally agree.

4.4. SIS とシアバンドが同時に形成される場合の構造解消について

モル濃度比 $\Psi=2.0$ の CTAB/NaSal 水溶液では定常せん断流において SIS とシアバンドが同時形成される。また定常流中にシアバンド内で形成された SIS の形成と消滅を繰り返すことで、一定せん断速度にもかかわらずせん断応力が周期的に振動する応力振動現象が発現することが報告されている^{27,30)}。前述の応力振動現象のために、現象はさらに複雑である。本節では応力振動現象を発生させた状態のダブルステップせん断試験を用いてシアバンドおよび SIS の解消を定量化することを目的とする。応力振動現象を伴う場合のダブルステップせん断の概要を Fig.4.9 に示す。

本節では Fig.4.1 では考慮していなかった 1st Step の流動停止直前の応力振動の位相に注目し、パラメータとして用いた。Ito らはモル濃度比 $\Psi=2.0$ の CTAB/NaSal 系のひも状ミセル水溶液における応力振動についてレオオプティック測定を行っており、シアバンドと SIS が同時発生する状況の定量的評価を行っている。Fig.4.10 に Ito らが報告した結果を示す³⁰⁾。Fig.4.10(a)はレオメータより取得されたせん断応力 τ の時間変化、Fig.4.10(b)はクロスニコル観察より得られた流路内厚み方向にわたる複屈折の空間的分布を、タイムスペースチャートとして示したものであり、複屈折が高い相を SIS-Band 相、複屈折が低い層を normal-band 相として定義している。Fig.4.10(c)は SIS-band 相および normal-band 相における光弾性係数 $|C|$ の時間的変化を示している。光弾性係数 $|C|$ は応力光学測におけるせん断応力と複屈折の間の比例定数であり、内部物性が変化していなければ値は 1 つに定まる。Fig.4.10(a)よりせん断応力が周期的に振動していることがわかる。Fig.4.10(b)の SIS-band 相における複屈折変動周期と応力振動周期は一致しており、SIS-band 層内の SIS 状態

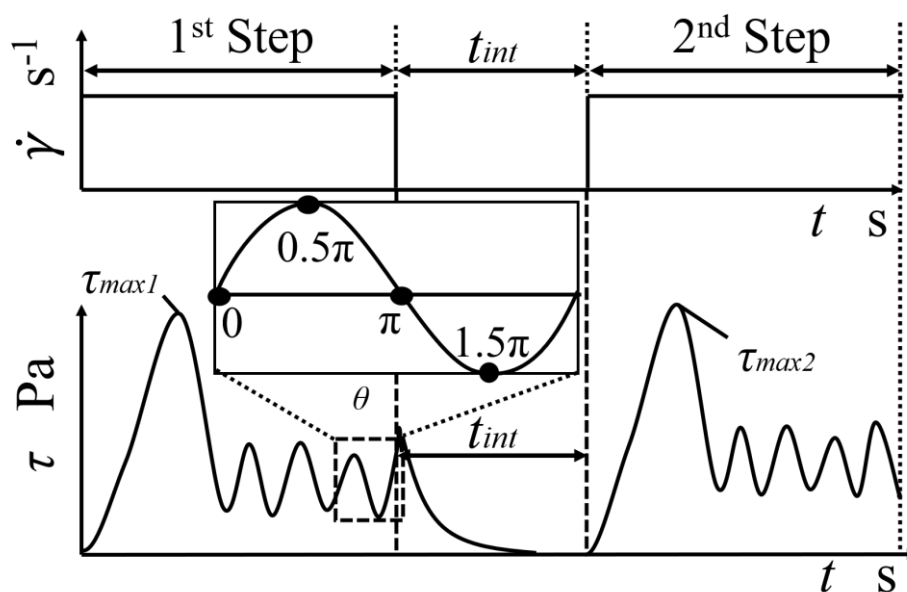


Fig.4.9 Schematic diagram of the double step shear test considering the stress oscillation phenomenon.

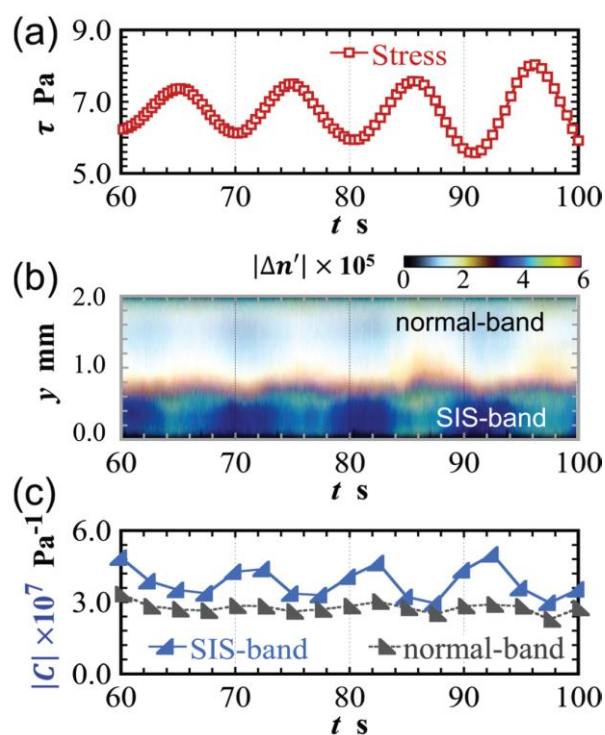


Fig.4.10 Shear-banding visualization and quantitative evaluation of stress optical coefficient in temporal stress oscillation phenomenon that appeared of shear rate of 8.0 s^{-1} . (a) Shear stress behavior measured by rheometer, (b) Spatio-temporal diagram by crossed-Nicol observation along the gap, and (c) Behavior of stress-optical coefficient in the inner SIS-band and outer normal band³⁰⁾.

の変化がマクロ的な物性であるせん断応力に影響を及ぼしていることがわかる。Fig.4.10(c)の normal-band 相の光弾性係数 $|C|$ は時間に対してあまり変動しておらず、SIS-band 層の光弾性係数 $|C|$ が大きく変動していることから流路内部における SIS 状態の変動がせん断応力の周期的な振動に起因していることがわかる³⁰⁾。よって応力振動の振動位相をパラメータとして変化させることはシアバンド内の SIS 状態を変化させていることと同義であると言える。流動停止時の応力の振動位相は、応力振動周期と流動停止時の時間を用いて θ で定義した。本節における実験流路は流路直径 $d_r = 25 \text{ mm}$ の平行円板流路を用いた。平行円板流路は応力振動の振幅が大きく、振動位相の影響が強く現れると考えたためである。ダブルステップせん断におけるせん断速度は $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ を選択し、このせん断速度では応力振動が現れる。

Fig.4.11 に流動停止時の振動位相に対する第二ステップのひずみ硬化現象によって発生するせん断応力の極大値 τ_{max2} を第一ステップの極大値 τ_{max1} で正規化した値(τ_{max2}/τ_{max1})を示す。Fig.4.11(a)は $t_{int} = 1.0 \text{ s}$ における結果である。 $\theta = 0 \sim \pi$ 付近までは、 τ_{max2}/τ_{max1} の値は一定値を示

す. その後 θ が 1.5π に近づくとつれて τ_{max2}/τ_{max1} が増加傾向を示し, $\theta = 1.5\pi$ で最大値を示す. その後 θ の増加にしたがって τ_{max2}/τ_{max1} は減少傾向を示しており, $\theta = 0$ 付近における τ_{max2}/τ_{max1} の値に近づいている. Fig.4.10 に示したように応力振動位相と SIS の関係を踏まえると, 応力振動の値が最大ピークを迎える点では, 流路内における SIS 相の割合が大きく, 応力振動の値が最小ピークを迎える点では流路内の SIS 相の割合が小さいと考えることができる. したがって, Fig.4.11(a) の結果は, 同じインターバル時間でも SIS 相の割合が高い状態 ($\theta \doteq 0.5\pi$) で流動停止した場合と SIS 相の割合が低い状態 ($\theta \doteq 1.5\pi$) で流動停止した場合でせん断応力の回復の度合いが異なることを示唆している. Fig.4.11(b) は $t_{int} = 5.0$ s における結果では θ に対する τ_{max2}/τ_{max1} に大きな差は見られなかった. これは応力位相 θ に影響するインターバル時間ではないことを示しており, $t_{int} = 5.0$ s 付近で振動位相がせん断応力の回復に及ぼす影響はほとんどないことがわかる. しかし, τ_{max2}/τ_{max1} の値は1を示していないことから流動中で形成された構造は完全に回復しきっていないことがわかる. Fig.4.11(c) に $t_{int} = 25.0$ s における θ と τ_{max2}/τ_{max1} の関係を示す. $t_{int} = 25.0$ s でも τ_{max2}/τ_{max1} の値は1を示さず, Fig.4.12(d) の $t_{int} = 30$ s における結果で, τ_{max2}/τ_{max1} の値は1を示す. Fig.4.11 から $\theta = 0.5\pi, 1.5\pi$ の点における τ_{max2}/τ_{max1} の値を t_{int} に対してプロットした結果を Fig.4.12 に示す. Fig.4.12 より応力振動に影響を及ぼす SIS 相の構造は $t_{int} = 5$ s 付近で解消し, さらにマクロなサイズを示すシアバンド相の構造は $t = 30$ s 付近で解消するような2つの構造解消モードが存在することを明らかにした.

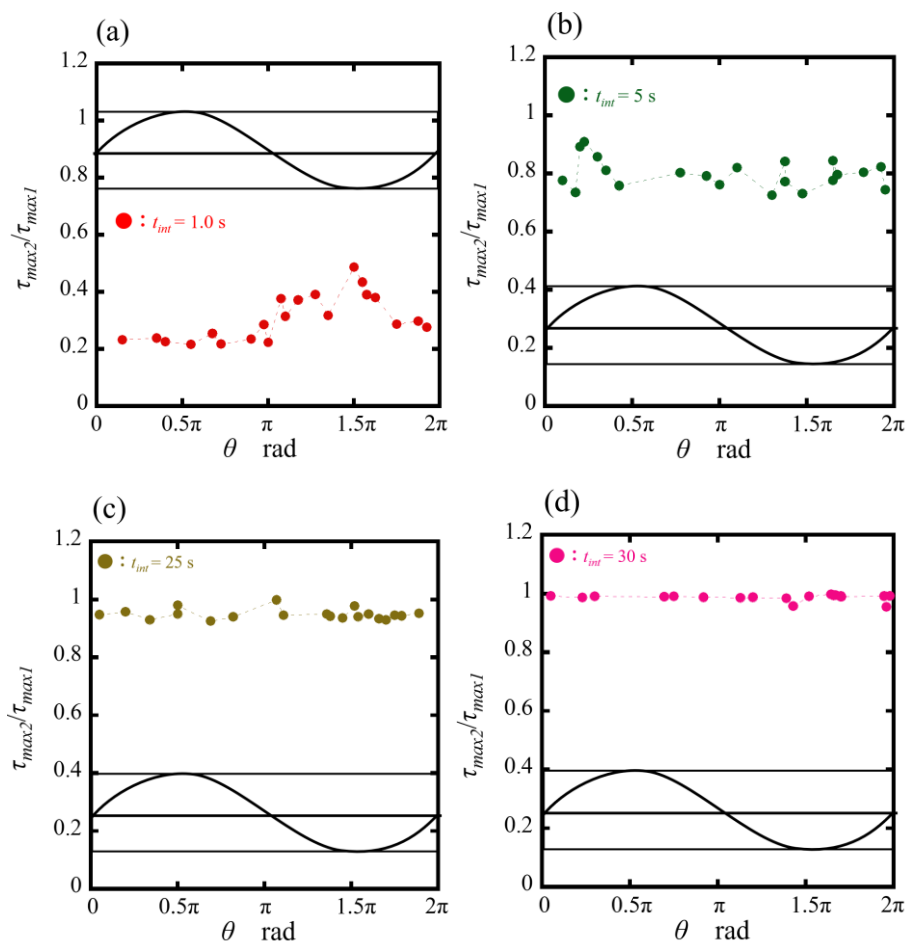


Fig.4.11 Stress oscillation phase θ vs shear stress recovery ratio τ_{max2}/τ_{max1} . The ratio of the SIS phase to the flow cell is large when $\theta = 0.5 \pi$, and the ratio of the SIS phase to the flow cell is small when $\theta = 1.5 \pi$.

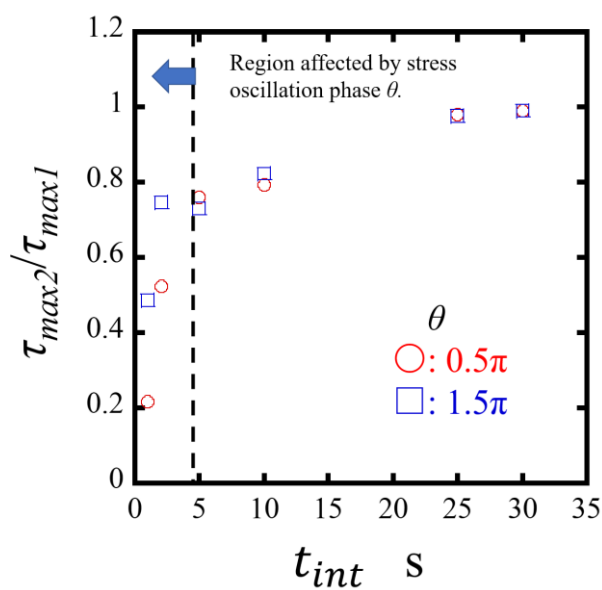


Fig.4.12 The value of τ_{max2}/τ_{max1} at the point of stress oscillation phase $\theta = 0.5 \pi$ and 1.5π against t_{int} , and the difference between $\theta = 0.5 \pi$ and 1.5π when t_{int} is smaller than 5 s.

4.5. 小括

本章では、ひも状ミセル水溶液のせん断流動において形成されるせん断誘起構造 SIS のレオロジー特性を代表する緩和時間について検討を行った。連続ステップせん断試験により SIS の構造が完全に解消されるまでの時間を求めこれを SIS 解消時間と定義した。SIS 解消時間はミセルのからみあい起因する緩和時間に対して 3.7 倍程度大きな値を示す。 λ_{SIS} が λ の 3.7 倍であるという結果は構造の解消が減衰関数で表されるとしたときの約 97.5%減衰状態で表されることを示す。すなわち本実験で示した SIS 解消時間 λ_{SIS} は応力緩和において λ で定義される 63.2%緩和に対して 97.5%というほぼ完全に緩和するまでの時間と一致した。すなわち、SIS が流路全体にわたり形成される状況ではステップせん断の流動開始近傍におけるオーバーシュート状態からの SIS 解消に関しては応力緩和挙動の完全緩和により予測できることが示された。SIS 解消時間は構造の解消だけではなく、SIS 発生時の構造形成にも支配的な因子であると予想し、これを実証するために SIS の形成と解消のバランスによりせん断粘ちょう化現象と流動不安定性が発生する加速せん断流動試験におけるせん断速度増加率と SIS 解消時間の関係を検討した。せん断速度増加率の増加により SIS が支配的になりせん断粘ちょう化が発生し、さらに増加させると流動不安定性が発生する。せん断速度増加率を一定とした実験により得られたせん断応力の極大値を求めゼロせん断粘度で正規化した無次元極大粘度とせん断速度増加率に SIS 解消時間の二乗をかけた無次元せん断速度増加率により異なるモル濃度比を有する試料の結果を整理することができた。これにより、新たに定義した SIS 解消時間は SIS 発生状態におけるひも状ミセル溶液のレオロジー挙動を表す代表的な物質定数の 1 つであることが確認された。また SIS とシアバンドが同時形成される応力振動現象状態においても、連続ステップせん断の手法は有効であり、SIS とシアバンドそれぞれの解消を示すような二段階の緩和モードが確認された。

第5章

大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性

本章では、ひも状ミセル水溶液に予備せん断を与えた後、直ちに大振幅せん断振動に移行した場合に発生する粘度の回転方向依存性について報告する。5.1 節では広く知られている手法である小振幅振動せん断試験と大振幅振動せん断試験について説明を行い、5.2 節では LAOS 試験下における粘度の回転方向依存性に対して発生条件を検討する。5.3 節では粘度の回転方向依存性が発生した状況に対して非線形解析を適用し、メカニズムの解明を試みる。5.4 節で小括を記載する。

5.1. Small Amplitude Oscillatory Shear(SAOS)と Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS)

従来、複雑流体の流動特性を特徴づける手法として小振幅振動せん断(Small Amplitude Oscillatory Shear :以下 SAOS と表記)が用いられている。SAOS は動的粘弾性とも呼ばれており、微小振幅を印加して粘弾性測定を行うため、定常粘度測定のように大きなせん断速度、ひずみを与えることがない。つまり測定対象の内部構造を破壊しない状態での粘弾性特性を測定することが可能である。本論文で対象とするひも状ミセル水溶液に対しても SAOS は有効で、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' などを測定することができる。しかし第3章で示したように SIS の形成にはある程度以上のひずみが必要であるため、SAOS のひずみでは SIS 形成に十分なひずみを与えられない。そのため SIS やシアバンドの構造を含んだ粘弾性特性挙動を測定するためには、SAOS ではなく、大振幅振動せん断(Large Amplitude Oscillatory Shear :以下 LAOS と表記)を実施する必要がある。本研究では、定常流動中すなわち SIS およびシアバンドが形成された状態から直ちに LAOS

に移行することで、SIS やシアバンドの構造に対する粘弾性特性を明らかにできるという仮説を立てた。次節以降ではその定常流動+LAOS における粘弾性特性(せん断応力挙動)について報告する。

5.2. 粘度の回転方向依存性の発生条件について

本節では、定常流動+LAOS 状況で発生する粘度の回転方向依存性という特異現象について流動条件をパラメータとし、発生条件を検討する。本節で用いたひも状ミセル水溶液は CTAB/NaSal 水溶液であり、界面活性剤のモル濃度 $C_D = 0.03 \text{ mol/L}$, 対イオンのモル濃度 $C_S = 0.06 \text{ mol/L}$ のモル濃度比 $\Psi = 2.0$ のものを用いる。実験に用いる流路は特に記載がない場合、同心二重円筒流路(緒言に記載)を用いる。またせん断応力の正負の定義は予備せん断と同回転方向に作用するせん断応力を正のせん断応力、予備せん断と反対の方向に作用するせん断応力を負のせん断応力とする。

Fig.4.1 に予備せん断+LAOS におけるせん断応力挙動を示す。予備せん断としてせん断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ で $t = 100 \text{ s}$ 間与え、その後直ちに LAOS に移行する。LAOS の振動パラメータは、 $f = 1.0 \text{ Hz}$ の周波数で振動ひずみ振幅 $\gamma_0 = 10$ とした。また予備せん断を与えない場合の LAOS のせん断応力挙動を示す。予備せん断を与えていない条件では LAOS 移行直後に SIS 形成によるせん

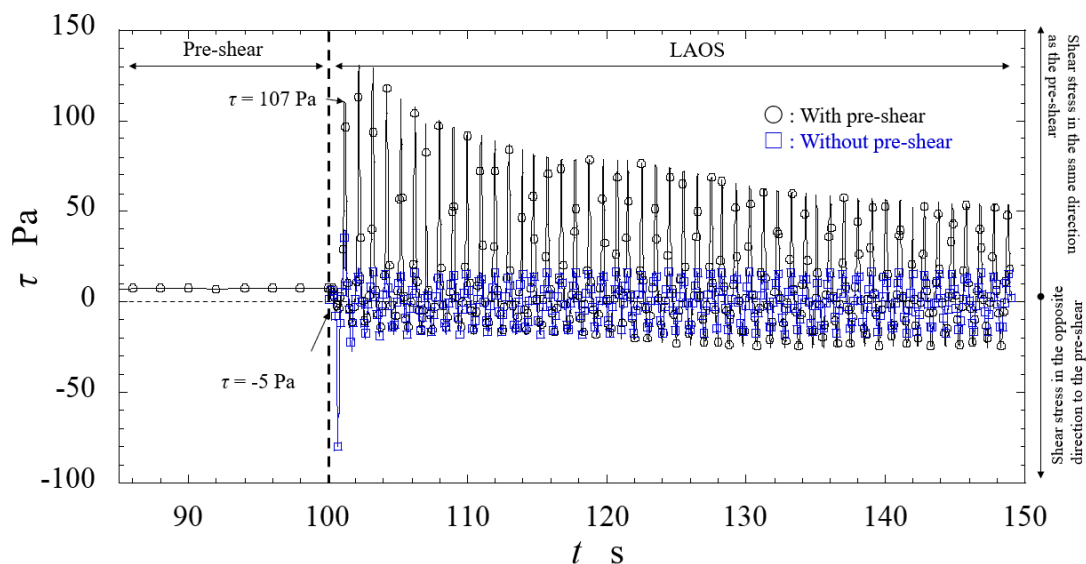


Fig.5.1 Shear stress behavior when pre shear $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ is applied for $t = 100 \text{ s}$ and then immediately changed to LAOS. In LAOS without pre shear, the viscosity does not depend on the rotational direction, but in LAOS with pre shear, the viscosity does depend on the rotational direction.

断応力のピークが見られるものの、3 秒程度で値は定常値に達している。3 秒以降は当然ではあるが、回転方向によるせん断応力の差は見られない。予備せん断を与えた後 LAOS に移行した条件では、LAOS 移行直後の負回転側のせん断応力が $\tau = -5\text{Pa}$ と予備せん断を与えていない結果に比べて 10 倍以上の差が見られた。LAOS 移行後 1.2 s 後では正回転方向に作用するせん断応力は $\tau = 107\text{Pa}$ と予備せん断を与えていない結果の 4 倍程度の値を示した。その後 3 秒時点でせん断応力 τ の値はピークを示し、その後徐々に減衰して LAOS 移行後 40 秒程度で定常値に落ち着く。一方、負回転方向のせん断応力 τ は LAOS 移行後 $\tau = 0\text{Pa}$ に近い値を示し、その後 30 秒程度で定常値に落ち着く。このように本試料には粘度の回転方向依存性が発生することがわかる。また特筆すべき点として、せん断応力は定常値に落ち着くものの、回転方向の依存性は解消されないことである。これは予備せん断で形成された構造が LAOS 中に解消されずに保持されていることを示している。Fig.5.1 の LAOS 部分における振動 1 周期内の正のせん断応力の最大値を $|\tau_{max}|$ 、振動 1 周期内の負のせん断応力の最低値を $|\tau_{min}|$ と定義し、振動周期ごとにプロットしたものを Fig.5.2 に示す。Fig.5.2(a) は予備せん断を与えていない条件であるが、流動初期は $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ に多少の差があるものの、3 周期目以降は $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ にほとんど差はない。つまり粘度が回転方向に依存していない。対して Fig.5.2(b) は $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ に明確な値の差が見られた。 $|\tau_{max}|$ は 6 周期目まで増加傾向であり、6 周期目で極大値を示しその後減少傾向を示す。 $|\tau_{min}|$ は振動周期の進むにしたがってわずかに増加傾向を示す。(絶対値であるので、実際の値は小さくなっていく。) また 50 周期後も $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値に差が見られた。つまり粘度に回転方向依存性が見られた。

以上のように本現象は予備せん断の有無で発生の有無が決まることから、予備せん断で形成される構造が非常に重要な要素を占めていると考えられる。また LAOS 移行時の応力挙動も過渡的

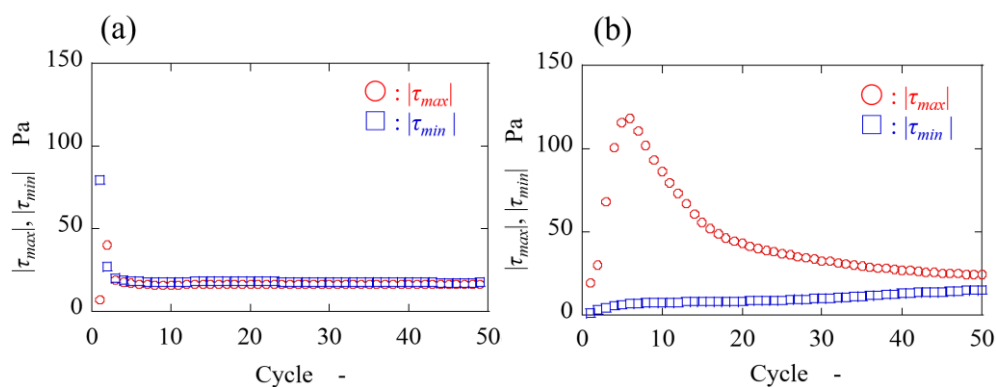


Fig.5.2 Maximum and minimum values of shear stress during one cycle of oscillatory shear over the entire LAOS cycle for the conditions shown in Fig. 5.1. (a) without pre shear (b) with pre shear.

に変化していくことから, LAOS 部の振動せん断の条件も重要な要素であると予想される. また流路形状の違いにより流れ場が変化するため, 形成されるシアバンドの構造も異なり, 粘度の回転方向依存性に及ぼす影響も異なると考えられる.

したがって以降では予備せん断の条件, 振動せん断の条件, 流路形状に対するせん断応力の回転方向依存性について考察する. 検討するパラメータについてまとめたものを Fig.5.3 に示す.

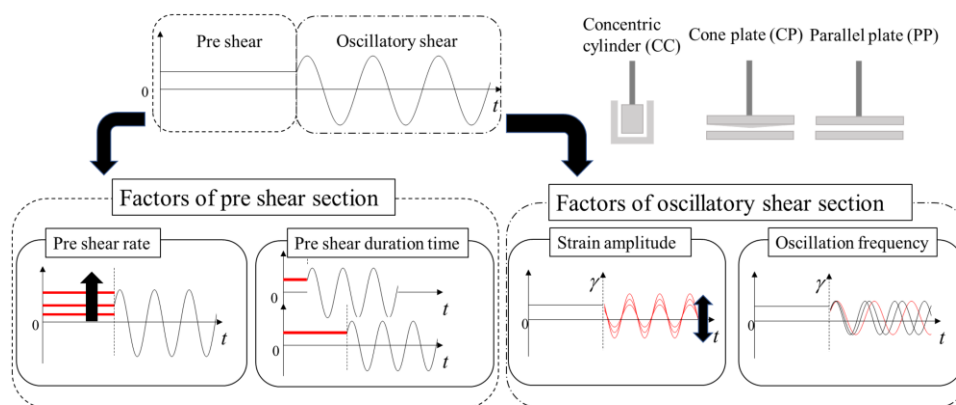


Fig.5.3 Temporal behavior of shear stress in pre shear section.

5.2.1. 予備せん断での条件が粘度異方性に与える影響

予備せん断+LAOS 中の予備せん断部におけるせん断応力の時間的变化を Fig.5.4 に示す. せん断速度は $\dot{\gamma} = 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 \text{ s}^{-1}$ を選択した. せん断速度 $\dot{\gamma} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ の条件ではすぐに定常値に落ち着く. せん断応力のオーバーシュートもないため, $\dot{\gamma} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ では構造変化は起こっていないと考えられる. せん断速度 $\dot{\gamma} = 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 \text{ s}^{-1}$ の条件は流動直後にせん断応力のオーバーシュートが見られる. この流動直後のオーバーシュートは SIS 形成と密接に関係していることが大内らにより報告されている¹⁵⁾. Fig.2.4.1 の結果から応力平坦域はせん断速度 $\dot{\gamma} \geq 1.58 \text{ s}^{-1}$ であったため, 今回の条件ではせん断速度 $\dot{\gamma} \geq 2.0 \text{ s}^{-1}$ の条件でシアバンドが形成されていることが予想される. せん断速度 $\dot{\gamma} = 15.0 \text{ s}^{-1}$ の条件では周期的な応力の振動が見られる. これは 4.3 節でみられた応力振動現象である. この現象は SIS がシアバンド内で周期的に形成・消滅を繰り返すことで発生すると Ito らが報告している³⁰⁾. したがって応力振動現象の発生はシアバンドと SIS が形成されている状態と見なすことができる. せん断速度 $\dot{\gamma} = 10.0 \text{ s}^{-1}$ の条件でも, $t = 80 \text{ s}$ 前後で応力が変動しており, 応力振動現象の兆候が見られる. したがって予備せん断の条件として $\dot{\gamma} < 1.0 \text{ s}^{-1}$ のときシアバンド未形成, $\dot{\gamma} = 2.0 \sim 5.0 \text{ s}^{-1}$ のときシアバンド形成, $\dot{\gamma} > 10.0 \text{ s}^{-1}$ のときシアバンド+定常的な SIS の振動(応力振動現象)と, 各せん断速度と溶液内部の状態を区別することができる. この状態から LAOS に移行した際にどのような応力挙動を示すかを検討していく.

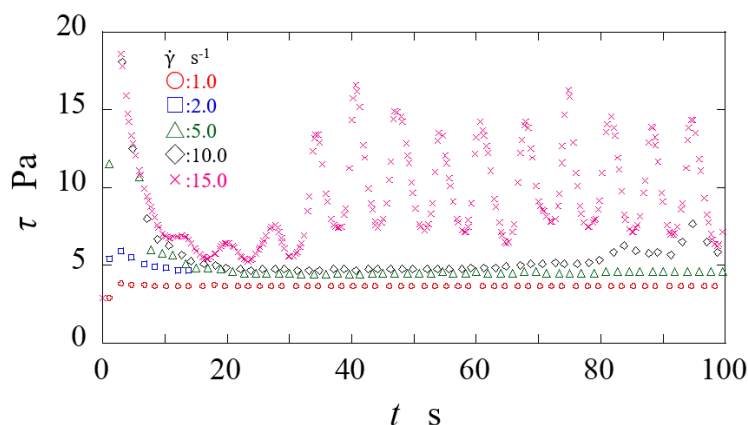


Fig.5.4 Temporal behavior of shear stress in pre shear section.

Fig.5.5 に予備せん断のせん断速度をパラメータとした LAOS におけるせん断応力のピークの結果を示す. 予備せん断のせん断速度 $\dot{\gamma} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ 場合, $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値は一致しており, 粘度の回転方向依存性は見られない. $\dot{\gamma} = 2.0 \text{ s}^{-1}$ の場合では LAOS 移行後 30 周期は $|\tau_{max}|$ の値が $|\tau_{min}|$ よりも高い値を示した. つまり 30 周期の間はせん断応力の回転方向依存性が見られた. $\dot{\gamma} = 2.0 \text{ s}^{-1}$ は Fig. 2.4.1 において応力平坦域, つまりシアバンドが形成されているせん断速度域が $\dot{\gamma} \geq 1.58 \text{ s}^{-1}$ であることからシアバンド形成がせん断応力の回転方向依存性に大きく影響を及ぼしていると考えられる. さらに予備せん断のせん断速度を増加させた $\dot{\gamma} = 5.0 \text{ s}^{-1}$ での結果は明確な粘度の回転方向依存性が見られた. LAOS 移行直後に $|\tau_{max}|$ が増加する傾向を示し, かつ 50 周期後まで粘度の回転方向依存性は解消されなかった, より高いせん断速度の $\dot{\gamma} = 10.0, 15.0 \text{ s}^{-1}$ の条件

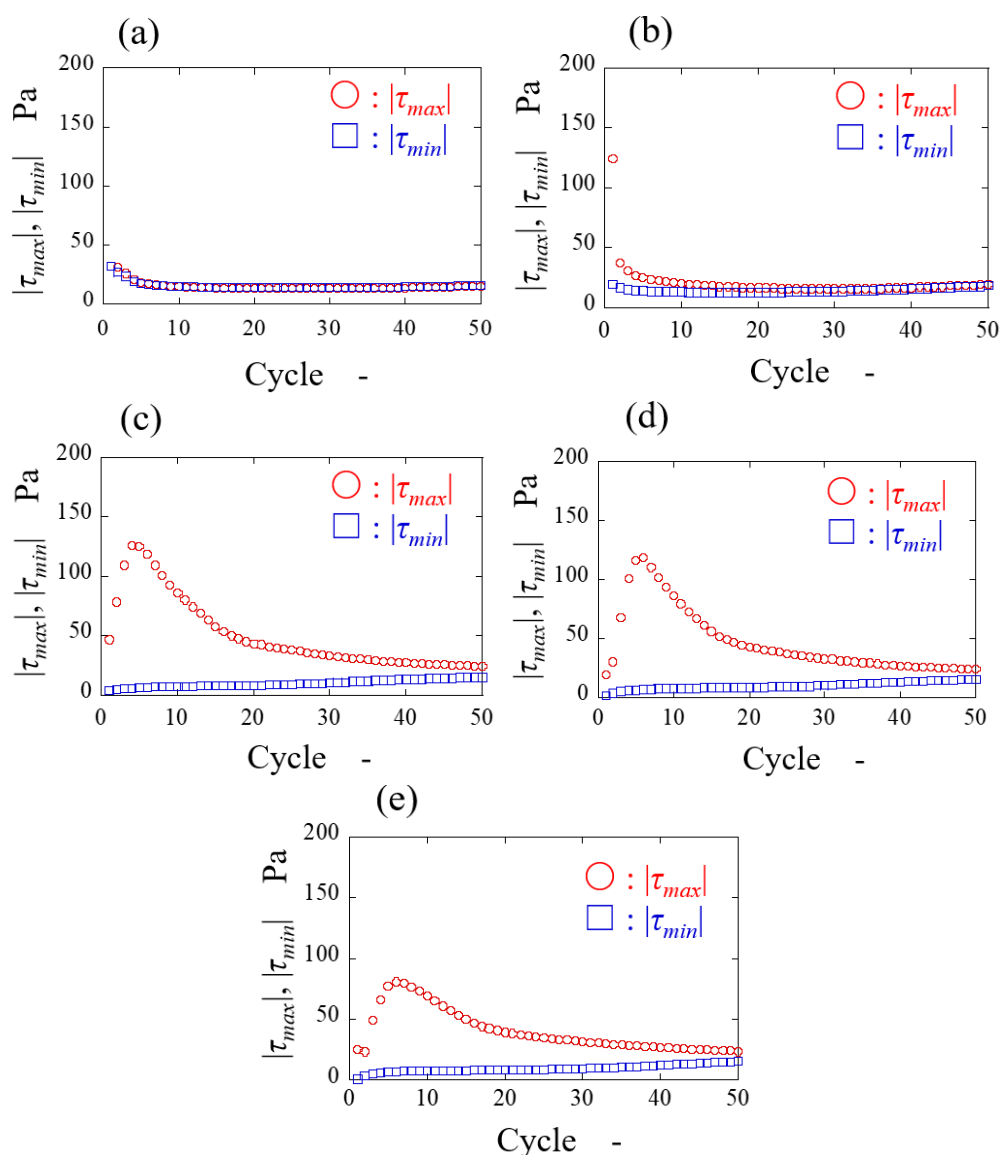


Fig.5.5 Behavior of shear stress maxima and minima in LAOS sections at different shear rates of pre shear. (a) $\dot{\gamma} = 1.0 \text{ s}^{-1}$ (b) $\dot{\gamma} = 2.0 \text{ s}^{-1}$ (c) $\dot{\gamma} = 5.0 \text{ s}^{-1}$ (d) $\dot{\gamma} = 10.0 \text{ s}^{-1}$ (e) $\dot{\gamma} = 15.0 \text{ s}^{-1}$.

でも同様の傾向を示している。Fig.5.14 における $|\tau_{max}|$ の値を予備せん断のせん断速度ごとに比較したものを Fig.5.14 に示す。 $\dot{\gamma} = 1.0, 2.0 \text{ s}^{-1}$ と $\dot{\gamma} = 5.0, 10.0, 15.0 \text{ s}^{-1}$ で大きく傾向が異なっており、 $\dot{\gamma} = 1.0, 2.0 \text{ s}^{-1}$ では LAOS 移行直後の $|\tau_{max}|$ の増大が見られなかった。これは予備せん断で与えるせん断速度が、安定したシアバンドを形成するに十分でなかったためだと考えられる。対して $\dot{\gamma} = 5.0, 10.0, 15.0 \text{ s}^{-1}$ では $|\tau_{max}|$ の増加が見られたが、その値は、 $\dot{\gamma} = 5.0, 10.0 \text{ s}^{-1}$ はほぼ同様な値、 $\dot{\gamma} = 15.0 \text{ s}^{-1}$ の値はやや小さい値を示した。 $\dot{\gamma} = 5.0, 10.0 \text{ s}^{-1}$ で同様な値を示すことから、LAOS 部分における $|\tau_{max}|$ はある程度の安定したシアバンド構造が形成された場合、同じ傾向を示すものだと考えられる。 $\dot{\gamma} = 15.0 \text{ s}^{-1}$ では、シアバンドが形成されるが、SIS の形成と解消に起因する応力振動現象が発生するため、 $\dot{\gamma} = 5.0, 10.0 \text{ s}^{-1}$ のシアバンドが安定形成される条件よりも小さい $|\tau_{max}|$ を示したのだと考えられる。これらの結果から予備せん断のせん断速度と粘度の回転方向依存性の関係は、「安定したシアバンドが形成された状況でLAOSに移行した場合、大きな粘度の回転方向依存性が発現する」ということが明らかになった。

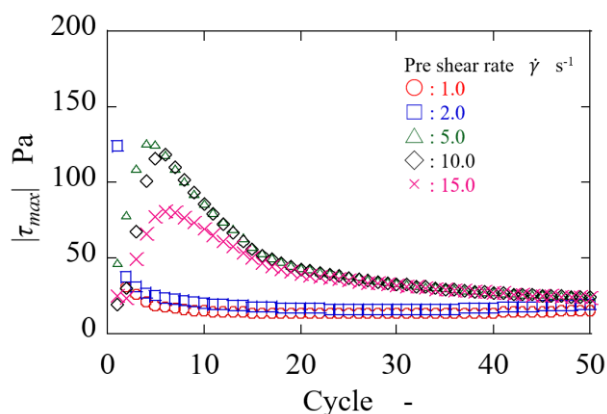


Fig.5.6 Comparison of shear stress behavior $|\tau_{max}|$ at LAOS for different shear rates in pre shear.

次に予備せん断の印加時間による粘度の回転方向依存性の発生について示す。予備せん断のせん断速度を $\dot{\gamma} = 10.0 \text{ s}^{-1}$ で固定し、せん断印加時間を $t = 1.0, 5.0, 10.0, 50, 100.0 \text{ s}$ と変化させた場合のせん断応力のピークの挙動を Fig.5.7 に示す。 $t = 1.0 \text{ s}$ の場合においては $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値が全周期において一致している。すなわち粘度の回転方向依存性は発生していない。せん断印加時間が5 s より長い場合では $|\tau_{max}|$ が $|\tau_{min}|$ より高い値を示し、粘度の回転方向依存性が発生する。 Fig.5.7 における $|\tau_{max}|$ の値を予備せん断の印加時間ごとに比較したものを Fig.5.8 に示す。印加時間の増加にしたがって $|\tau_{max}|$ が高い値を示すようになる。 $t = 100 \text{ s}$ の結果では、 $|\tau_{max}|$ の値は少し減少するが依然として高い値を保っている。これはせん断印加時間のある程度与えて、安定したシアバンドを形成してから LAOS に移行すれば、どんな印加時間でも粘度の回転方向依存性が発生することを示しており、逆にいえば、安定したシアバンドの形成が粘度の回転方向依存性に必要な因子であることが明らかになった。 Ito らはクロスニコル観察を用いて同試料におけるステップせん断試験時に形成されるシアバンドについて観察し、シアバンドの状態とせん断応力の挙動について検討している。 Ito らによると、流動開始直後はせん断応力のオーバーシュートが起こり、その場合層構造が不安定になる。さらに流動を与えると、せん断応力の値は定常値に落ち着き、同時に安定したシアバンド構造を形成すると報告している³²⁾。したがってせん断応力が定常値に落ち着くまでの時間が、粘度の回転方向依存性を発現させるために予備せん断で印加しなければならない時間だと判断できる。

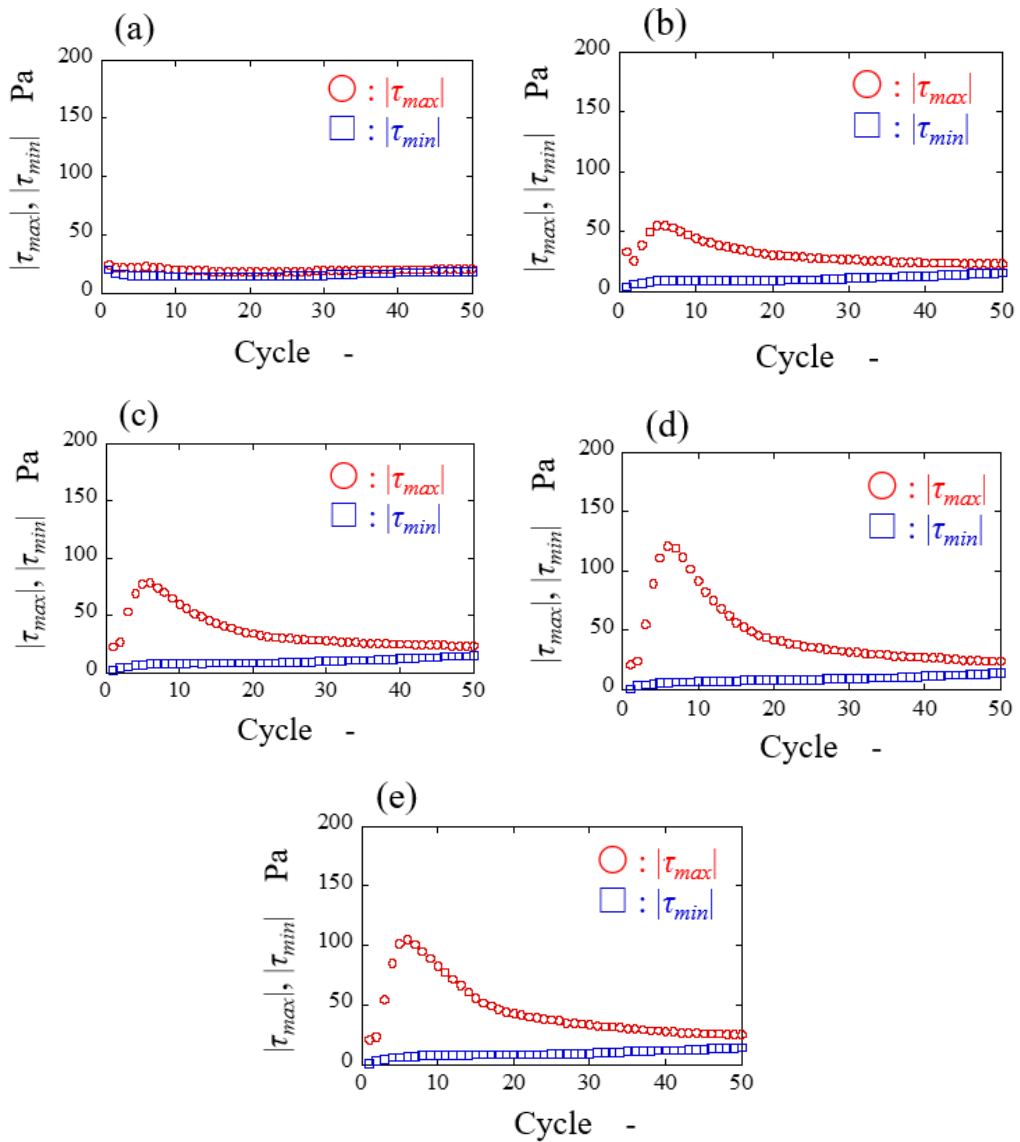


Fig.5.7 Behavior of shear stress maxima and minima in LAOS sections at different shear application times in pre shear. (a) $t = 1.0$ s (b) $t = 5.0$ s (c) $t = 10.0$ s (d) $t = 50.0$ s (e) $t = 100.0$ s.

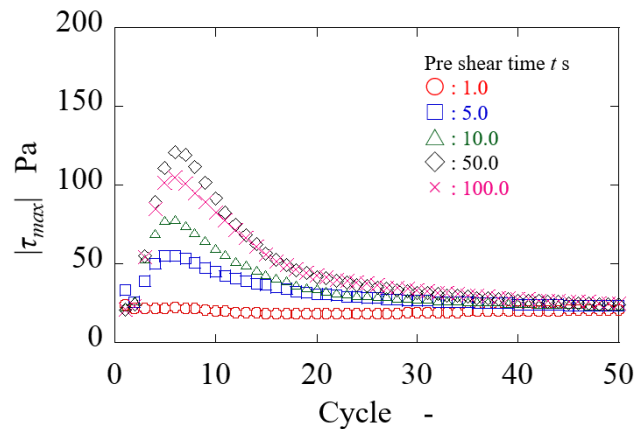


Fig.5.8 Comparison of shear stress $|\tau_{max}|$ in LAOS section for different shear application times in pre shear.

5.2.2. 流路形状が粘度異方性に与える影響

同じせん断条件であっても流路形状が異なれば流路内の流れ場が異なるという特徴から、SIS やシアバンドにも流路形状が影響することが予想される。Ouchi らは同心二重円筒流路、円錐円板流路、平行円板流路を用いてひも状ミセル水溶液に対してステップせん断試験を行い、粘度値の違いについて報告している。Ouchi らの報告によると同心二重円筒流路が非常に高い粘度を示し、次に円錐円板流路が高い粘度を示し、同心二重円筒流路により得られた粘度は平行円板流路の流路隙間 $h = 0.5 \text{ mm}$ の結果と比較すると 6 倍以上に達する¹⁵⁾。したがって、粘度の回転方向依存性にも流路形状が大きく影響すると予想でき、Ouchi らの報告と同様の 3 種類の流路を用いて、粘度の回転方向依存性を確認する。Fig.5.9 にレオメータの流路形状を変化させた場合の LAOS におけるせん断応力のピークの結果を示す。予備せん断の条件はせん断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ 、せん断印加時間 $t = 100 \text{ s}$ で固定、振動せん断の条件は振動ひずみ $\gamma_0 = 8$ 、振動周波数 $f = 1 \text{ Hz}$ とした。Fig.5.14 より、どの流路でもせん断応力の回転方向依存性が発現し、50 周期後まで保持されている。しかし、その値は流路によって大きく異なる。Fig.5.10 に Fig.5.9 における $|\tau_{max}|$ の値を流路形状ごとに比較したものを Fig.5.10 に示す。今回比較した 3 種類の流路では同心二重円筒流路が一番 $|\tau_{max}|$ の値が高く、平行円板流路が一番小さい $|\tau_{max}|$ の値となった。これらは予備せん断で形成される構造の安定性や強さに関連した傾向だと考えられる。同心二重円筒流路は軸方向の速度分布が均一であるという特徴から安定したシアバンドが形成され、強くせん断応力の回転方向依存性が発現したのだと考えられる。一方、平行円板流路は円板の半径方向および軸方向の両方に速度分布が存在するため、同心二重円筒流路よりも小さい回転方向依存性を示したのだと考えられる。円錐円板流路は軸方向に速度分布が存在するが、半径方向には速度分布が存在しないため、先述の 2 つの流路の中間程度の回転方向依存性を示したものと考えられる。

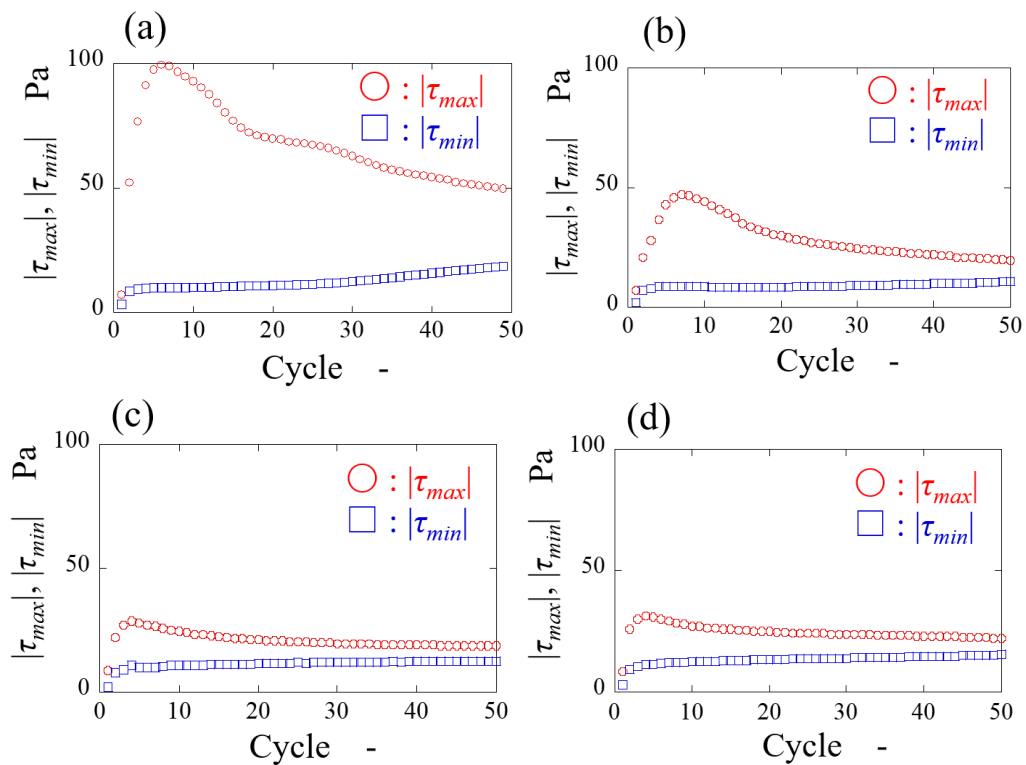


Fig.5.9 Behavior of shear stress maxima and minima in LAOS sections under different flow cells. (a) Concentric cylinder: CC (b) Cone plate: CP (c) Parallel plate: PP, GAP $h = 1.0$ mm (d) Parallel plate: PP, GAP $h = 0.25$ mm.

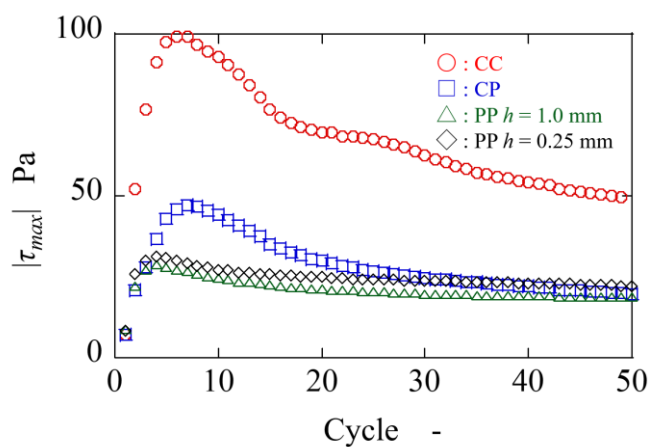


Fig.5.10 Comparison of shear stress at LAOS with different flow cells.

5.2.3. 振動せん断条件が粘度異方性に与える影響

Fig.5.11 に LAOS 中の振動ひずみを変化させた場合の回転方向によるせん断応力のピークの結果を示す. 予備せん断の条件はせん断速度 $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, せん断印加時間 $t = 100 \text{ s}$ で固定, 振動周波数 $f = 1 \text{ Hz}$ で固定し, 振動ひずみを変化させた. Fig.5.11(a)の $\gamma_0 = 3$ では, 全周期にわたって $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ にほとんど差がない. $\gamma_0 = 8$ では LAOS 移行直後から回転方向による $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ に差が生じており, $|\tau_{max}|$ が 6 周期目まで急激に増加している. その後, 50 周期目までにわたって次第に減少していく. $|\tau_{min}|$ は徐々に上昇しているが最終的に粘度の回転方向依存性は解消されない. $\gamma_0 = 12$ では LAOS 移行直後に $|\tau_{max}|$ が最大値を示し急激に減少していき, 30 周期目程度で定常値に落ち着く. $|\tau_{min}|$ は LAOS 移行直後から徐々に上昇していき, $|\tau_{max}|$ と同様に 30 周期目程度で定常値に落ち着く. その後 50 周期目まで回転方向によるせん断応力の差は解消されない. しかし最終的な差は $\gamma_0 = 8$ の場合よりも小さくなる. $\gamma_0 = 18$ も LAOS 移行直後から $|\tau_{max}|$ は急増するがその後 10 周期目程度で $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値がほぼ一致する. すなわち予備せん断で形成された構造が $\gamma_0 = 18$ のひずみで破壊されせん断応力の回転方向依存性が解消されたのだと考えられる. これらの結果から予備せん断で形成された構造の保持に適切なひずみが存在し, 保持できないひずみを与えた場合, 構造は解消もしくは破壊され, 粘度の回転方向依存性は消滅することがわかる.

次に振動周波数について検討する. 次に LAOS 時の振動周波数による依存性を検討する. 予備せん断の条件は前述の通りであり, 振動ひずみは Fig.5.11 において顕著なせん断応力の回転方向依存性が現れた $\gamma_0 = 8$ を選択し, 振動周波数 f を変化させた結果を Fig.5.12 に示す. Fig.5.12(a)の $f = 0.25 \text{ Hz}$ では LAOS 移行直後にわずかに $|\tau_{max}|$ が増加するが, その後すぐに $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値が一致する. Fig.5.12(b)の $f = 0.5 \text{ Hz}$ の結果では LAOS 移行直後は $|\tau_{max}|$ が $|\tau_{min}|$ の 10 倍程度の値を示しており, Fig.5.11(b)と同様の傾向を示しているが, $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値は 15 周期目程度で一致しており, $f = 0.5 \text{ Hz}$ では予備せん断で形成された構造が保持しきれなかったものだと考えられる. Fig.5.12(c)の $f = 3 \text{ Hz}$ の LAOS 移行直後は Fig.5.11(b)と似た挙動を示すが, 50 周期後の $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の差は Fig.5.11(b)よりも小さくなっており, $f = 3.0 \text{ Hz}$ の場合は予備せん断の構造で形成された構造が破壊されたため $|\tau_{max}|$ と $|\tau_{min}|$ の値が小さくなったのだと考えられる. $f = 6.0 \text{ Hz}$ の結果は $f = 3.0 \text{ Hz}$ の結果と似た傾向を示しているが, LAOS 移行後の $|\tau_{max}|$ の値が $f = 3 \text{ Hz}$ の結果より小さい値を示した. この結果より周波数においても振動ひずみと同様に適切な周波数が存在していることがわかる. 以上の結果を踏まえると, 粘度の回転方向依存性は, 「予備せん断で安定したシアバンドを形成」し, 「LAOS 振動において予備せん断で形成したシアバンドを保つ」ようなせん断条件で発生することが明らかになった. また振動周波数 $f = 0.25 \text{ Hz}$ と比較的遅い振動条件で粘度の

回転方向依存性が発現しなかったことから, 振動中の構造を保持するためにはある程度のせん断速度が必要であることが予想でき, 4章で議論した λ_{SIS} のような特性時間と何らかの関係があると考えられる. この議論については今後の課題とする.

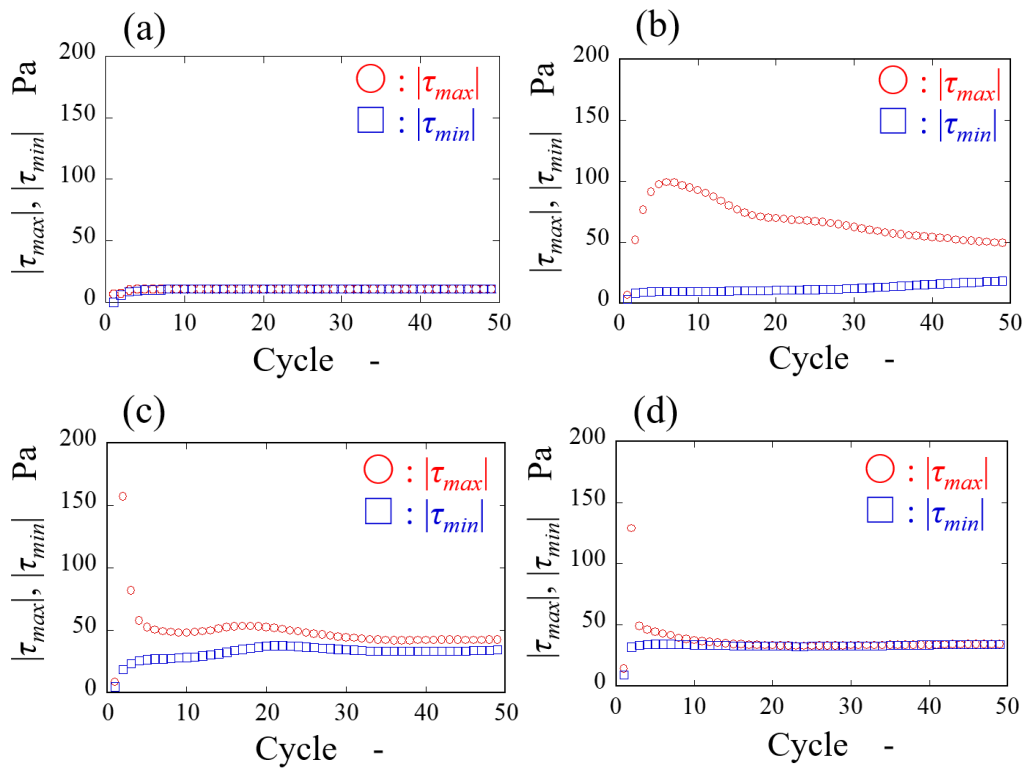


Fig.5.11 Behavior of shear stress maxima and minima in LAOS section at different oscillatory strains, (a) $\gamma_0 = 3$ (b) $\gamma_0 = 8$ (c) $\gamma_0 = 12$ (d) $\gamma_0 = 18$.

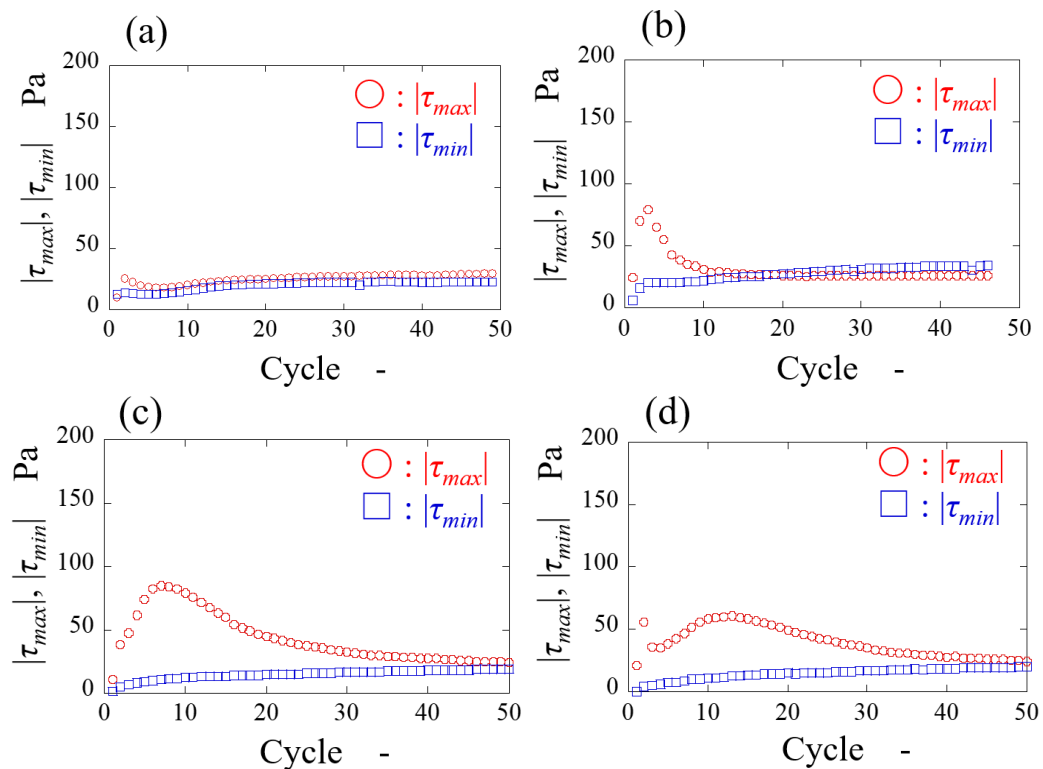


Fig.5.12 Behavior of shear stress maxima and minima in LAOS section at different oscillatory frequency, (a) $f = 0.25$ Hz (b) $f = 0.5$ Hz (c) $f = 3.0$ Hz (d) $f = 5.0$ Hz.

5.3. 粘度の回転方向依存性が発生した状況での非線形解析

5.3.1. 特徴的な Cole-Cole プロットの例

Rogers らは 1 周期内の応力波形から瞬間的な弾性率を求める手法を開発し、これにより非線形な波形の時間的に変化する弾性率を報告した³⁵⁾。また瞬間的な貯蔵弾性率 G'_t 、瞬間的な損失弾性率 G''_t の特性関係グラフである Cole-Cole プロットを作成し、その解釈を提供した³⁵⁻³⁶⁾。以下に、様々な Cole-Cole プロットの例と、その時の状況の解釈の仕方を紹介する。

Fig.5.13 にモル濃度比 $\psi = 2.0$ の 1 波長の応力と、その時の Cole-Cole プロットの例を示す。Fig.5.13(a)及び(b)はそれぞれ $\gamma = 3, 10$ の条件で最も回転方向依存性が発生した 1 周期の応力波形、Fig.5.13(c)及び(d)はそれぞれ Fig.5.14(a)及び(b)の時の Cole-Cole プロットである。Fig.5.13(a)及び(c)において、 $\gamma_0 = 3$ 正弦波のひずみを与えられた場合は応力が正弦波を出力する。すなわち線形応答であり、この時ほぼ一定の G'_t 、 G''_t になることが Cole-Cole プロットから分かる。これは単一緩和の Maxwell モデルから得られる G'_t 及び G''_t と等しい。Fig.5.13(b)及び(d)において、 $\gamma_0 = 10$ の正弦波を与えても応力は正弦波にならず非線形応答となり、Cole-Cole プロットは三角形のような形を描くことが確認できる。この三角形は波形の非線形性に起因するもので、弾性力が時間的に増減していることを示している。このようにひずみ振幅を大きくすると非線形応答となり、弾性力が時間的に増減する。ひずみ振幅が大きくなると振動時のせん断速度が速くなるため、ひずみ量とせん断速度に起因する SIS が発生し、これが弾性力を時間的に変化させていると考えられる。また、正回転 ($0 \sim \pi$) と逆回転 ($\pi \sim 2\pi$) で応力の振幅が大きく異なるが、これは Cole-Cole プロットの三角形にも影響を与える。三角形は正回転 ($0 \sim \pi$) と逆回転 ($\pi \sim 2\pi$) の両方で描かれるため、それぞれの 2 つの三角形が描かれることになる。粘度の回転方向依存性が発生せず応力の振幅が等しい場合、2 つの三角形の大きさは等しく、重なるため 1 つの三角形のように見える。対して回転方向依存性が発生して応力の振幅が異なる場合、振幅が大きい正回転 ($0 \sim \pi$) で描かれる三角形が大きく、振幅が小さい逆回転 ($\pi \sim 2\pi$) で描かれる三角形は小さくなる。例として示した Fig.5.13 (d) において、大きな三角形の内側に、非常に小さな三角形が描かれている。即ち 2 つの三角形スケールが異なっている場合、回転方向依存性が発生していると言える。

次に $\gamma = 20$ と $\gamma = 10$ の例を Fig.5.14 に示す。Fig.5.14(a)及び(c)は $\gamma = 20$ 、Fig.5.14(b)及び(d)は $\gamma = 10$ において、最も回転方向依存性が発生した時の 1 波長の結果である。Fig.5.14(a)及び(c)において、応力波形は非線形応答のため Cole-Cole プロットに三角形が描かれるが、大きなひずみを与えて回転方向依存性が発生しにくくなったことで、2 つの三角形が同じ程度の大きさとなってい

る。また(c),(d)より Cole-Cole プロットの挙動が条件によって異なっていることが確認できる。この挙動の詳細な解析は、次節の 5.3.2 で行う。

最後に $\gamma = 10$ の条件において、予備せん断を与えないものの例を Fig.5.15 に示す。Fig.5.15(a)及び(c)は予備せん断なし、Fig.5.15(b)及び(d)は予備せん断ありの条件である。図 5.15(a)及び(c)は予備せん断を与えていないため回転方向依存性が発生せず、Cole-Cole プロットの 2 つの三角形が重なっていることが確認される。予備せん断の有無による比較は、こちらも次節の 5.3.2. で詳細な解析を通して行う。

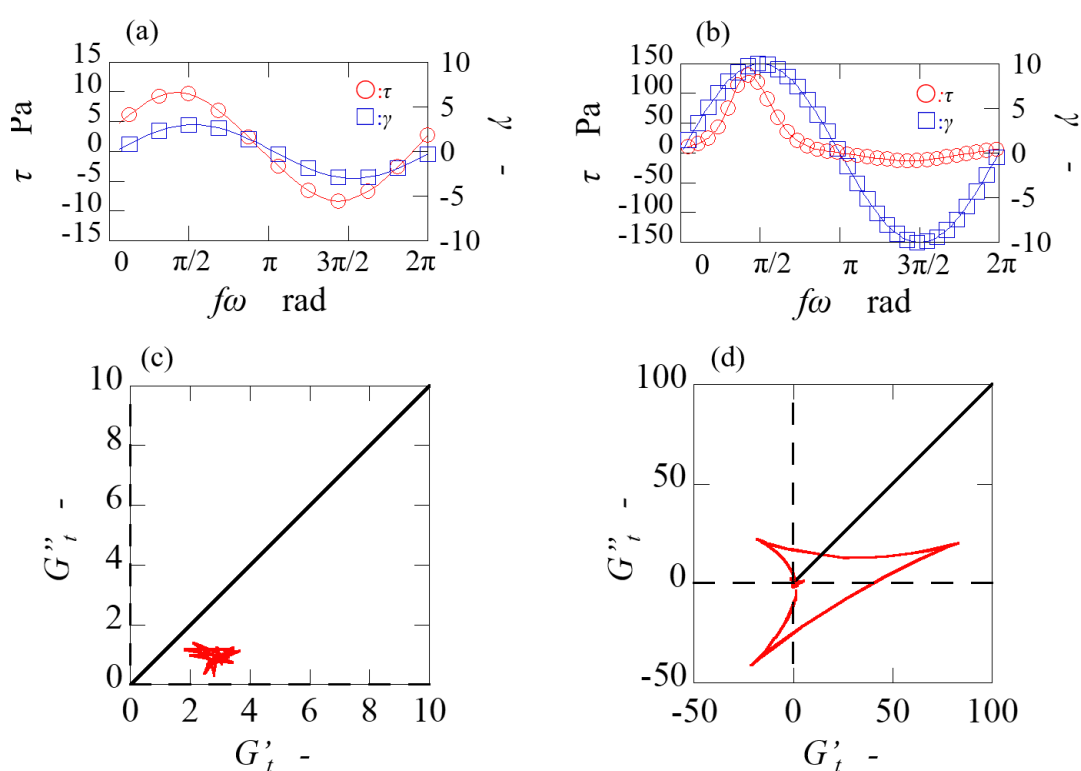


Fig.5.13 Stress response under LAOS and the Cole-Cole plot drawn by G'_t - G''_t calculated from the stresses. (a) Stress response for $\gamma_0 = 3$ (b) Stress response for $\gamma_0 = 10$ (c) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 3$ (d) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 10$.

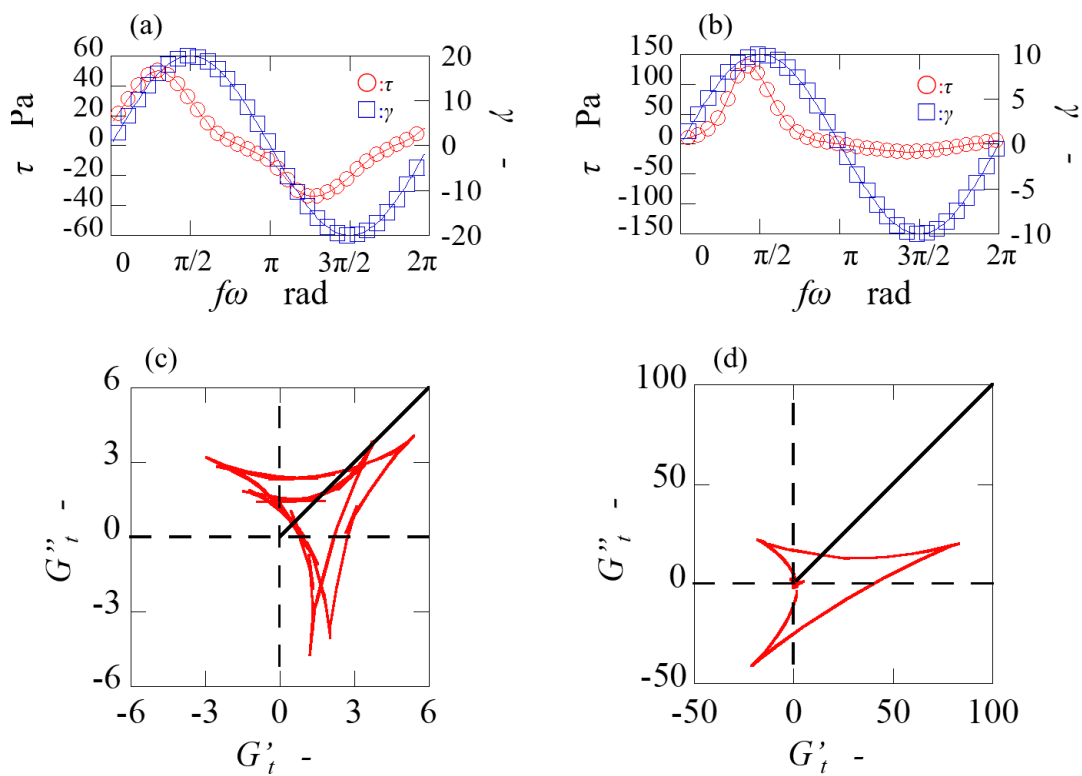


Fig.5.14 Stress response under LAOS and the Cole-Cole plot drawn by G'_t - G''_t calculated from the stresses. (a) Stress response for $\gamma_0 = 20$ (b) Stress response for $\gamma_0 = 10$ (c) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 20$ (d) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 10$.

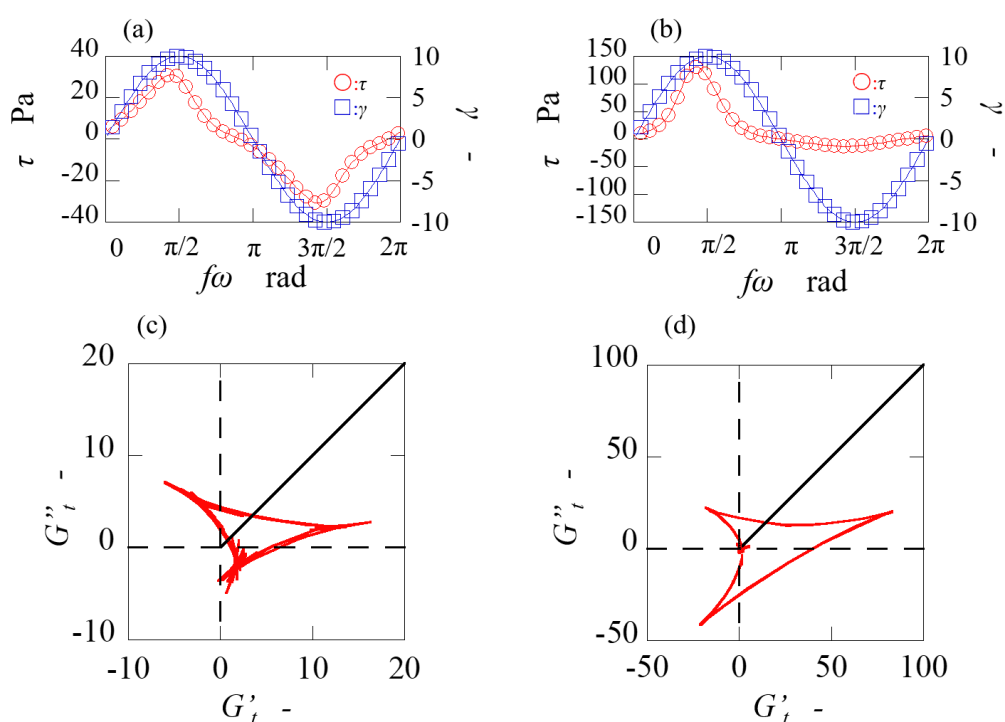


Fig.5.15 Stress response under LAOS and the Cole-Cole plot drawn by G'_t - G''_t calculated from the stresses. (a) Stress response for $\gamma_0 = 3$ without pre shear (b) Stress response for $\gamma_0 = 10$ with pre shear (c) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 3$ with pre shear (d) Cole-Cole plot for $\gamma_0 = 10$ without pre shear.

5.3.2. Cole-Cole プロットの詳細な解析

続いて、ここまで例として紹介した特徴的な Cole-Cole プロットの三角形の挙動を Fig.5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 に示し、詳細に確認する。Fig.5.16, 5.18, 5.20 は LAOS の正回転側, Fig.5.17, 5.19, 5.21 は逆回転側の挙動である。Fig.5.16~21 において(a)~(d)は応力挙動を示し、赤いプロットで示した領域を Cole-Cole プロットとして(e)~(h)に示している。ここで Cole-Cole プロットの $G'_t(t)$ は固体的な情報, $G''_t(t)$ は液体的な情報を提供する。 $G'_t(t)$, $G''_t(t)$ はそれぞれ時間 t における貯蔵弾性率及び損失弾性率であり, t の関数であるため時間によってその値が変化する。この時の変化が Fig.5.16~21 には矢印で示されているが、この変化自体、つまり $G'_t(t)$, $G''_t(t)$ の増減も非常に重要な意味を持つ。 $G'_t(t)$ は弾性成分を示すため、その増加/減少は硬化/軟化を示す。 $G''_t(t)$ は粘性

成分を示すため、その増加/減少はせん断粘ちよう化/せん断減粘化を示す。例えば三角形の挙動が右上に向かっている場合、試料は硬化・せん断粘ちよう化をしている状態であると言える。また、 $G'_i(t) = G''_i(t)$ の線は試料の状態の境目である。Cole-Cole プロットの三角形がこの線よりも下($G'_i(t) > G''_i(t)$)の場合、試料の状態は弾性成分が支配的であり、逆に Cole-Cole プロットの三角形がこの線よりも上($G'_i(t) < G''_i(t)$)の場合、試料の状態は粘性成分が支配的である。このように、Cole-Cole プロットの三角形の挙動から、瞬間的な弾性力及び 1 周期中に状態がどのように変化するかを捉えることが出来る。

Fig.5.16 は予備せん断なしで LAOS 測定を行ったため、回転方向依存性が発生せず、Cole-Cole プロットに描かれる 2 つの三角形は正・逆回転で重なる。Fig.5.16 (a)及び(e)と Fig.5.17(a)及び(e)は流動開始直後の挙動であり、軟化・せん断減粘化し、Back-flow(逆流)が発生している。これは試料がレオメータの動きについていけず、流動しなかったためだと考えられる。Fig.5.16 (b)及び(f)と Fig.5.17 (b)及び(f)ではひずみ量が上昇するにつれて硬化・せん断粘ちよう化し、それに伴って応力が最大となる。次に Fig.5.16 (c)及び(g)と Fig.5.17 (c)及び(g)では応力の減少と共にせん断粘ちよう化・軟化し、Recoil(反動)が発生する。 G'_i が最大となった後に瞬時に軟化するのは、流動中になんらかの構造が形成され、その構造が崩壊した影響と考えられる。最後に Fig.5.16 (d)及び(h)と Fig.5.17 (d)及び(h)ではひずみ量が 0 に向かいながら硬化・せん断減粘化し、 G'_i , G''_i が非常に小さな値となる。次に予備せん断ありの結果を Fig.5.18 および Fig.5.19 に示す。粘度の回転方向依存性が発生しているため瞬間弾性率の大きさが異なっている。そのため Fig.5.19 はスケールを変更している。瞬間弾性率のスケールは異なるものの予備せん断ありの場合の結果は、正・逆回転ともに Fig.5.16, 5.17 の予備せん断を与えないものと同じサイクル(軟化・せん断減粘化→硬化・せん断粘ちよう化→せん断粘ちよう化・軟化→硬化・せん断減粘化)を示した。このことから、瞬間弾性率の変化のスケールは異なるものの、その挙動は定性的に同じだと分かる。粘度の回転方向依存性は予備せん断で形成されたシアバンド構造の影響だと考えられるが、このシアバンド構造が 1 周期内の局所的な位置ではなく全体に影響を与え、LAOS によって発現する G'_i , G''_i の時間的な変化を定性的に変化させることで回転方向依存性が発生していると考えられる。最後に $\gamma = 20$ の際の Cole-Cole プロットを Fig.5.20, 5.21 に示す。Fig.5.18, 5.19 に示した $\gamma = 10$ の場合と異なり、ひずみ量 γ が 0 から増加した直後の Recoil, Back-flow が見られず、すぐにせん断硬化・せん断粘ちよう化している。また Fig.5.18, 5.19 の $\gamma = 10$ の場合よりも $G'_i = G''_i$ に近付いており、粘性成分が占める割合が大きくなっている。ひずみ振幅の大きさを増加させることで粘弾性挙動が粘性的になることが Ito らによって報告されており³⁰⁾、Fig.5.20, 5.21 の挙動は一定以上のひずみ振幅を与えて粘性的になった際の特徴的な挙動だと考えられる。

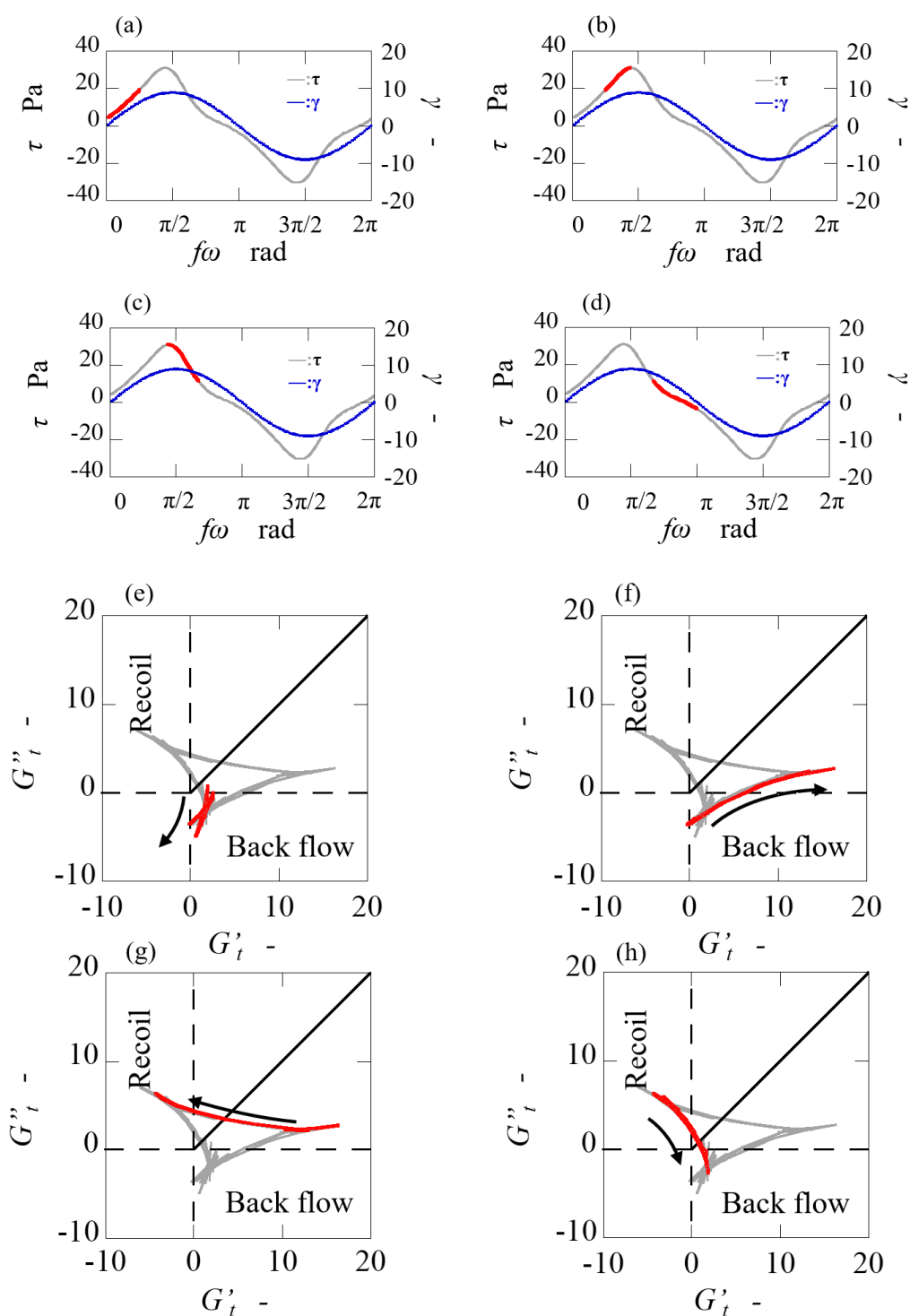


Fig.5.16 (a) ~ (d) Stress response of LAOS in the forward rotation direction and (e) ~ (h) Cole-Cole plots drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change in behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 10$ and without pre shear.

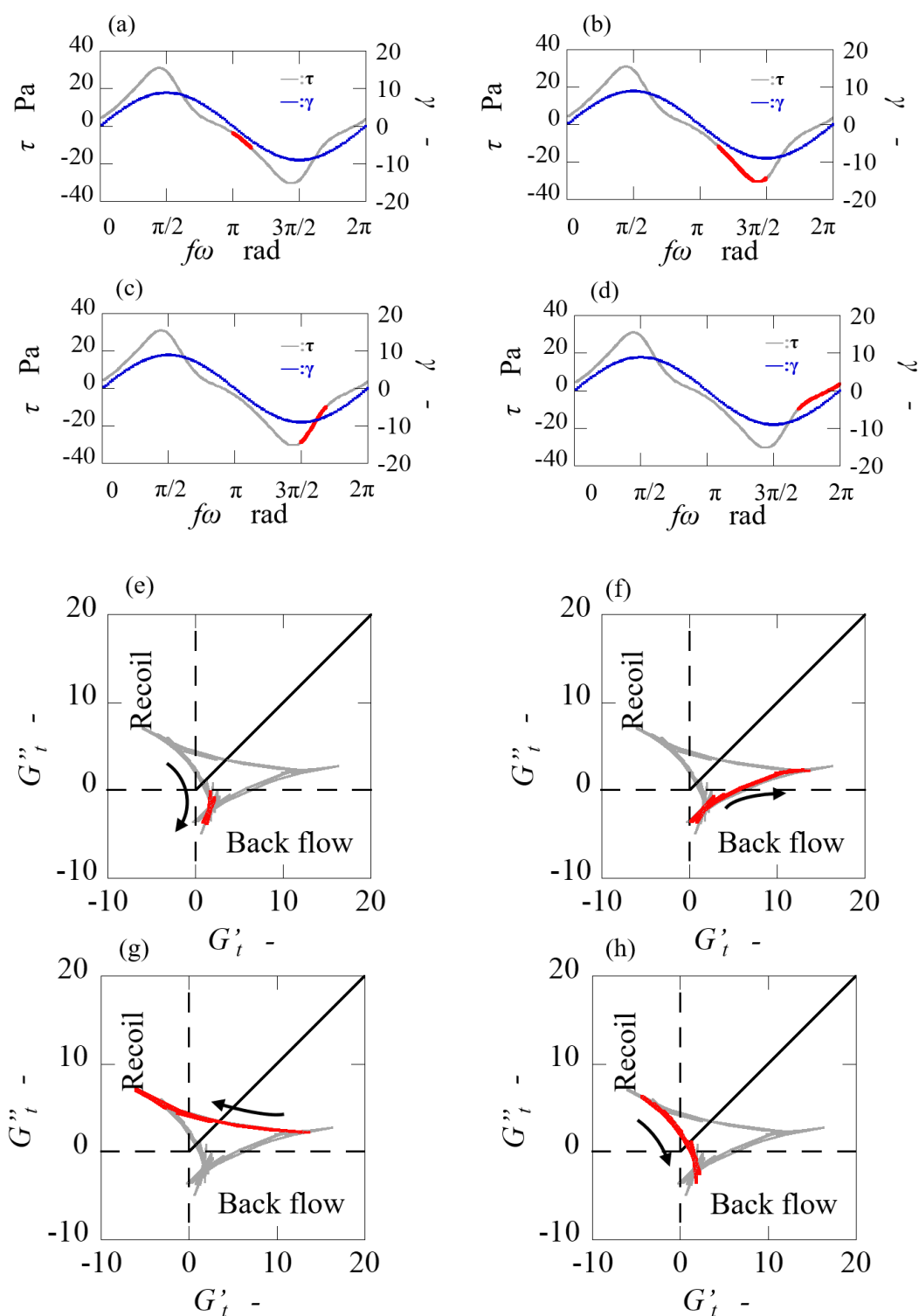


Fig.5.17 (a) ~ (d) Stress response of LAOS in the negative rotation direction and (e) ~ (h) Cole-Cole plots drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change in behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 10$ and without pre shear.

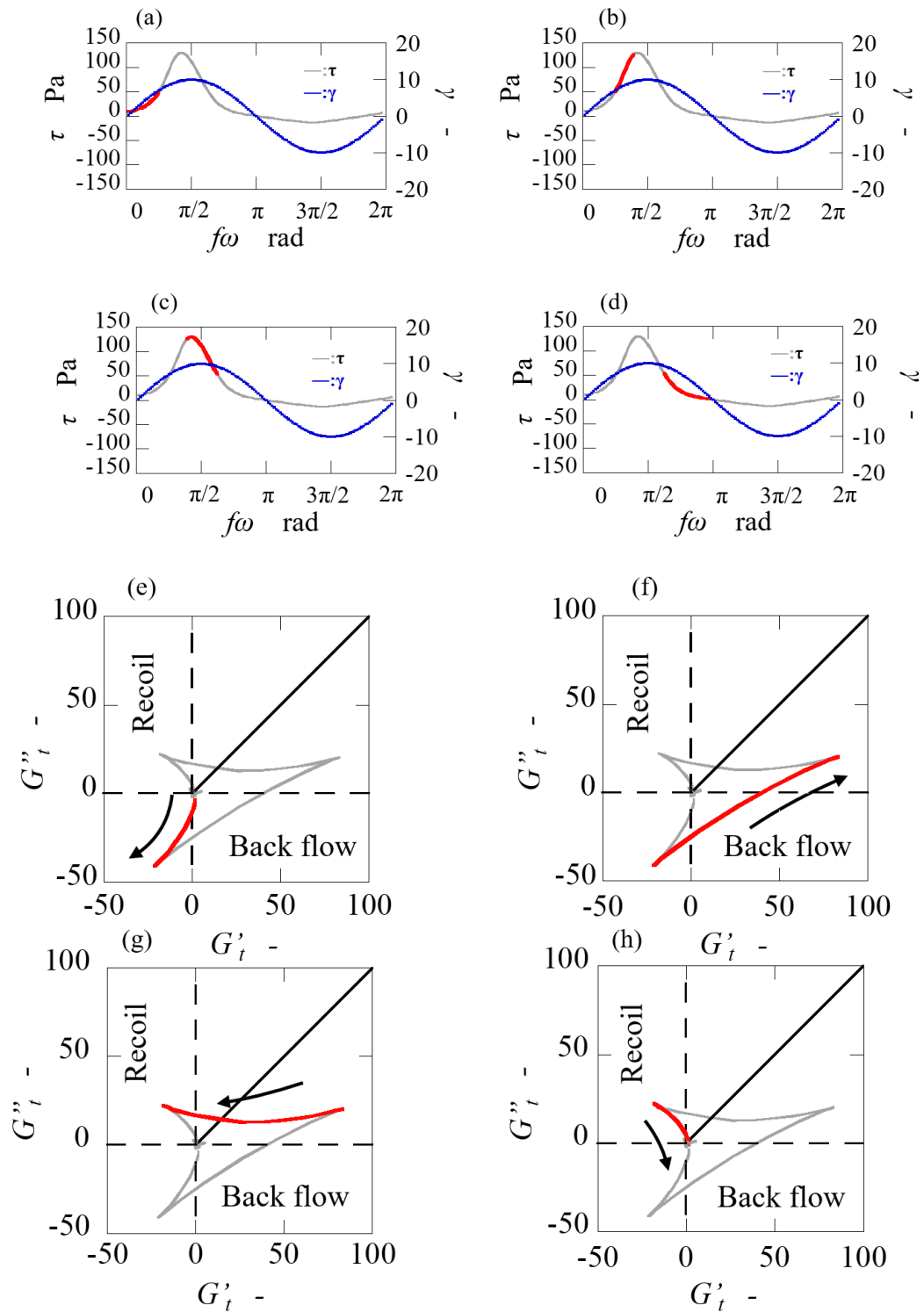


Fig.5.18 (a) ~ (d) Stress response of LAOS in the forward rotation direction and (e) ~ (h) Cole-Cole plots drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change in behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 10$ and with pre shear.

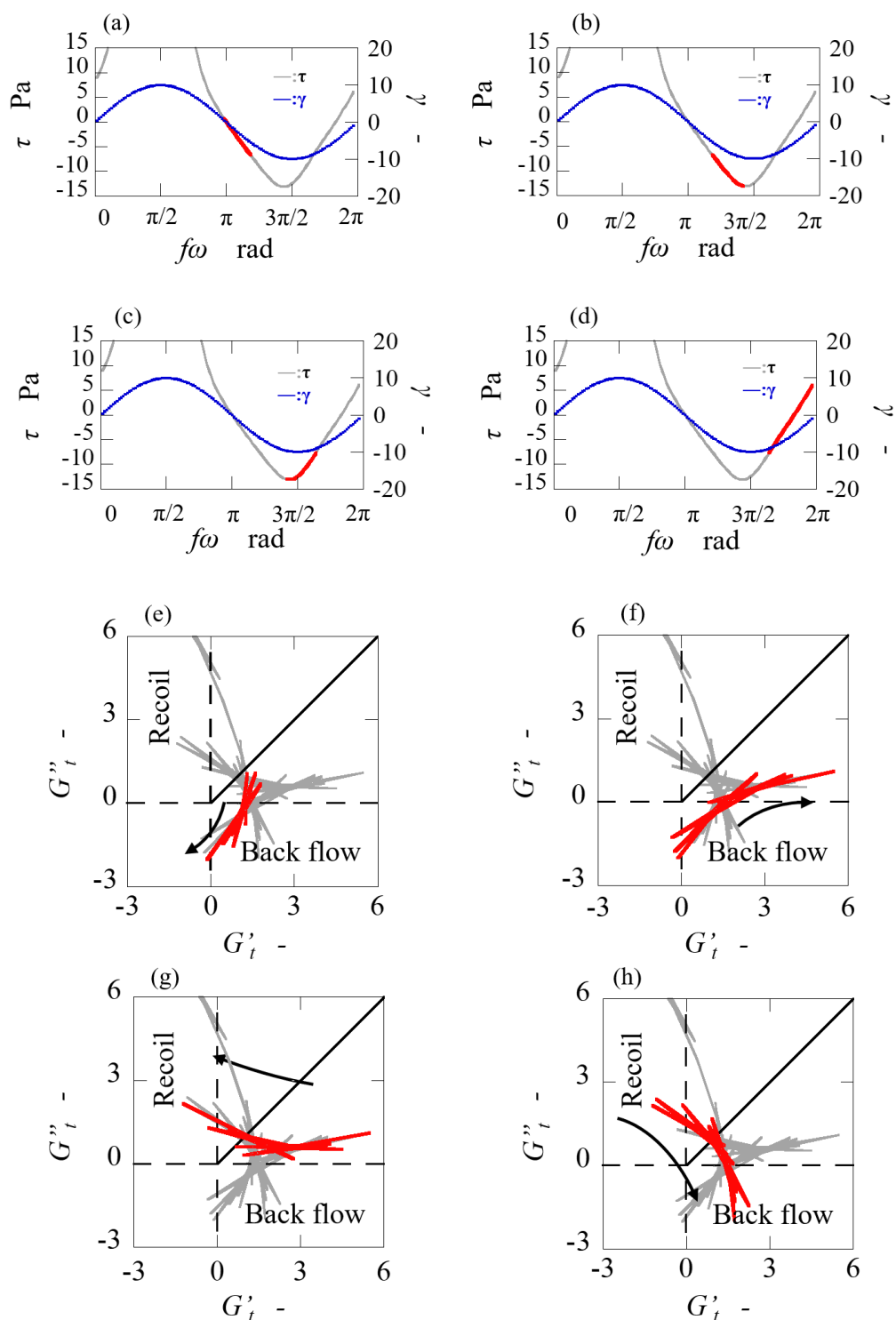


Fig.5.19 (a) ~ (d) Stress response of LAOS in the negative rotation direction and (e) ~ (h) Cole-Cole drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 10$ and with pre shear.

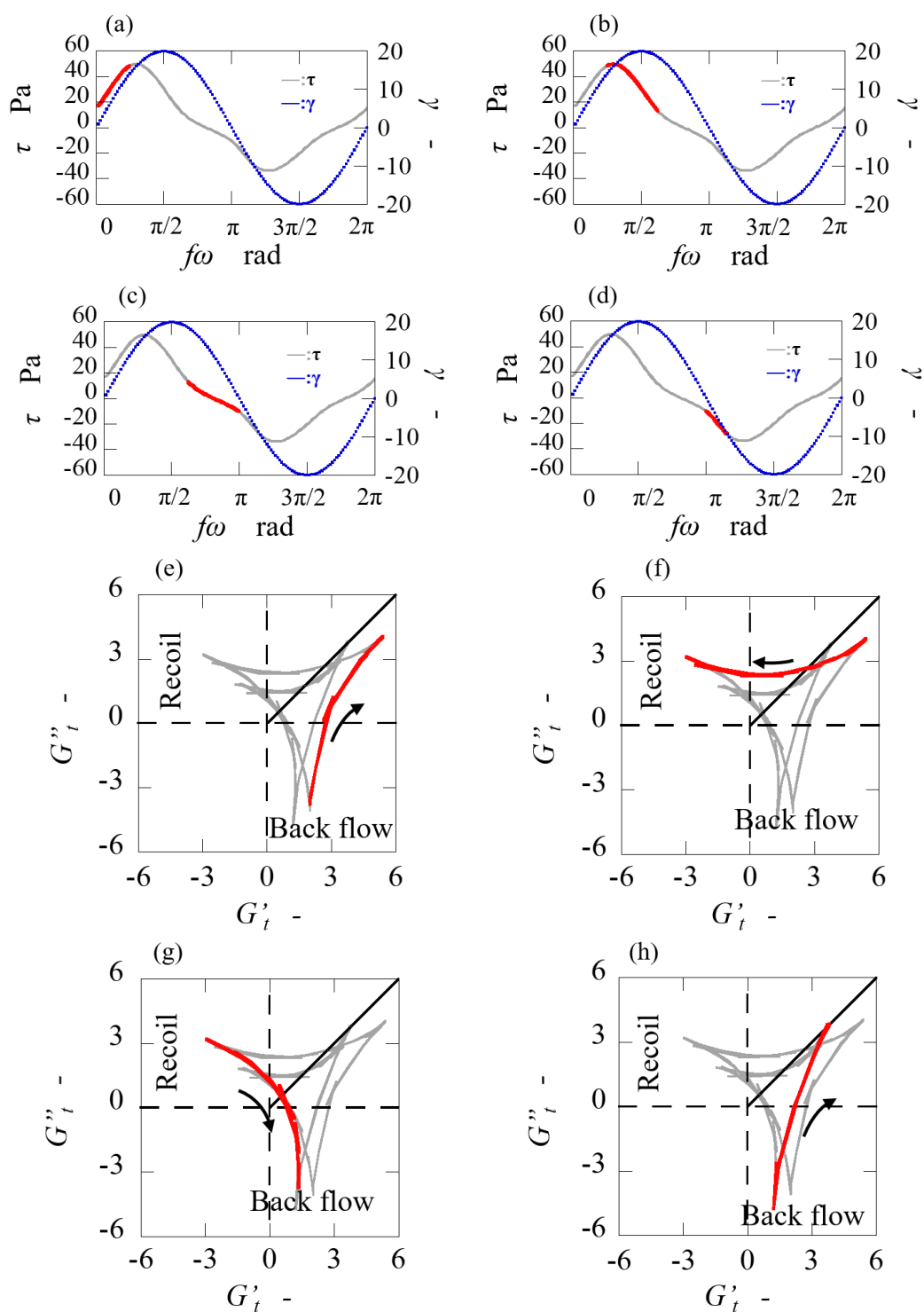


Fig.5.20 (a) ~ (d) Stress response of LAOS in the forward rotation direction and (e) ~ (h) Cole-Cole plots drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change in behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 20$ and with pre shear.

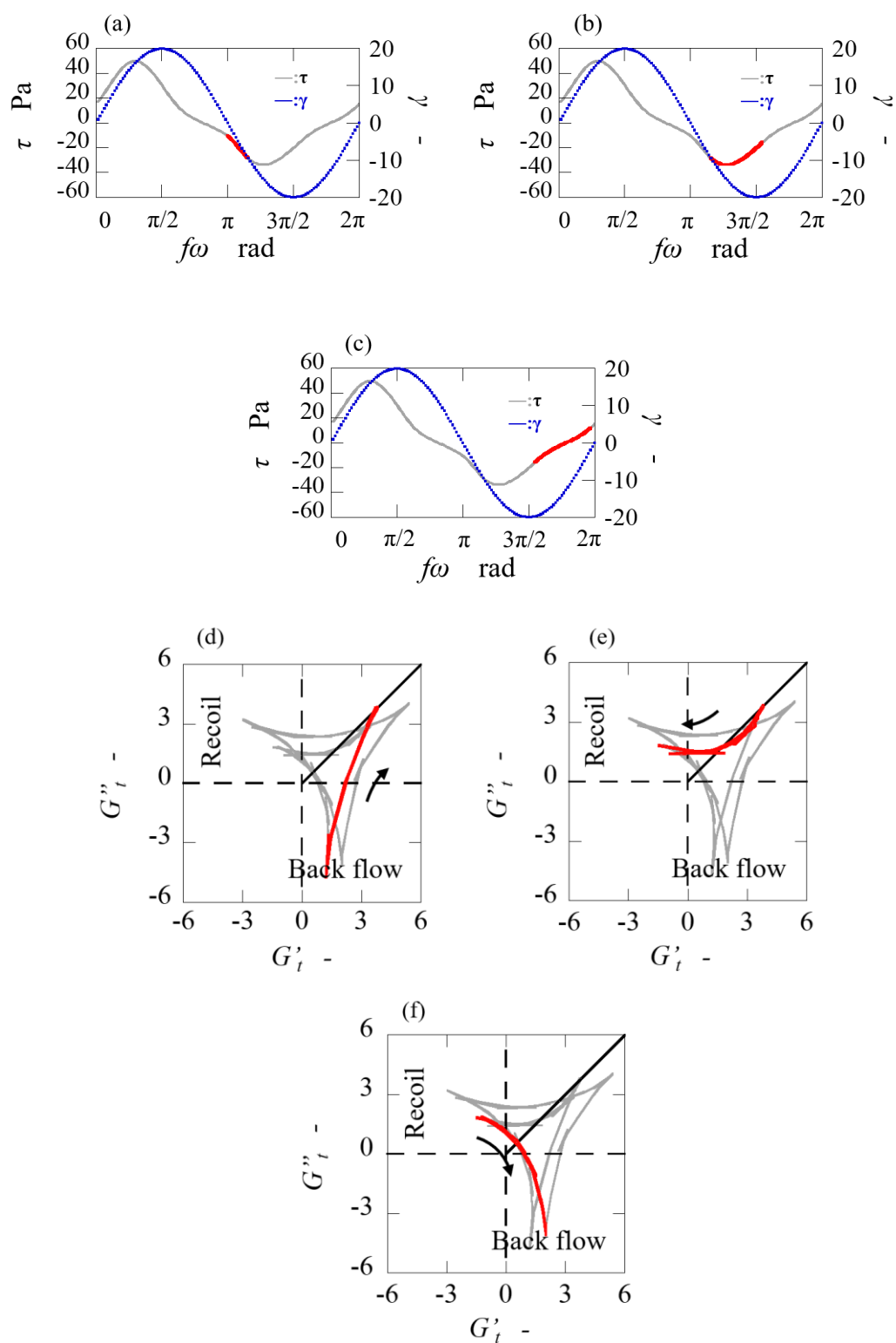


Fig.5.21 (a) ~ (c) Stress response of LAOS in the negative rotation direction and (d) ~ (f) Cole-Cole plots drawn by the calculated G'_t - G''_t . (a) ~ (d) correspond to (e) ~ (h), focusing on the instantaneous change behavior of the red solid line. The flow conditions are $\gamma_0 = 20$ and with pre shear.

5.4. 小括

本章では大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性という特異現象について発生条件の検討および非線形波形解析を用いた瞬間的な物性値の導出を行った。その結果、粘度の回転方向依存性の発生条件は「予備せん断で安定したシアバンドが形成されること」だということを明らかにした。粘度の回転方向依存性の保持には LAOS の振動条件が支配的であり、その振動条件には最適値が存在する。したがって、予備せん断で形成されたシアバンドが解消されず、また破壊しないような振動条件によって粘度の回転方向依存性が保持されるということである。これらの結果から予備せん断で形成されたシアバンドが粘度の回転方向依存性に非常に大きな影響を与えていることがわかる。さらに非線形波形解析により応力波形の各瞬間における物性値を Roger らの SPP 解析によって導出した。粘度の回転方向依存性が発生している状態の瞬間弾性率、瞬間粘性率の値自体は異なるものの、Cole-Cole プロットより得られる状態の変化には差がなかった。これらの結果より予備せん断のシアバンド構造が 1 周期内の局所的な位置ではなく全体に影響を与え、LAOS によって発現する瞬間弾性率、瞬間粘性率の時間的な変化を定性的に変化させることで回転方向依存性が発生していると考えられる。

第6章

偏光高速度カメラを用いた SIS・シアバンドの可視化

本章では、ひも状ミセル水溶液に発生する構造変化現象に対して、複屈折の時間的、空間的变化を高い感度で計測できる偏光高速度カメラを用いて可視化を行った。6.1 節では定常せん断流動時における SIS およびシアバンドに対して報告する。6.2 節では第 5 章で議論した粘度の回転方向依存性が発生している状況の SIS およびシアバンドを可視化した結果について報告する。6.3 節に小括を記載する。本章での可視化実験では、応力制御型レオメータ MCR301(Anton Paar 社製)を用いた。使用流路は可視化のため、ガラス製の平行円板流路、直径 60 mm のものを使用した。

6.1. 定常せん断流動時の SIS およびシアバンド

本節ではひも状ミセル水溶液における定常せん断流動時に形成される SIS およびシアバンドに注目し、議論を行う。はじめに代表例として、CTAB のモル濃度を $C_D = 0.03 \text{ mol/L}$ に固定し、対イオンの NaSal のモル濃度を $C_S = 0.06, 0.23 \text{ mol/L}$ とした、モル濃度比 $\Psi = 2.0, 7.67$ のひも状ミセル水溶液に対して光学測定を行った結果を示す。Fig.6.1 にせん断速度 $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ におけるせん断応力挙動と、ある任意の時間における位相差画像を示す。流路隙間 $h = 0.5 \text{ mm}$ とした。Fig.6.1(a) の $\Psi = 2.0$ の結果は、応力振動現象を示す。 $t = 57.0 \text{ s}$ における位相差画像は半径方向に位相差が高い領域と低い領域が交互に表れる、つまり層構造を示している。また円周方向には大きな差は見られず、同心円状の構造形成であることがわかる。対して Fig.6.1(b) の $\Psi = 7.67$ の結果は、せん断応力は振動せず一定値を示す。 $t = 30.0 \text{ s}$ における位相差画像は半径外側に行くにつれてわ

ずかに上昇している傾向が見られる。これはミセルの配向による複屈折であり、特異な構造変化などは起こっていないと考えられる。測定より得られた位相差の値から、流路半径方向にわたる複屈折の分布を求めた。Fig.6.2にFig.6.1で示した位相差画像から得られた複屈折を流路半径方向にプロットしたものを示す。Fig.6.2の横軸は流路半径における位置 r を流路半径 R で正規化したものであり、 $r/R = 1$ に近づくほど、円板外周側にあたる。 $\Psi = 7.67$ の結果は、SIS形成のため Δn が流路半径にしたがって線形に増加していくが、 $\Psi = 2.0$ の結果は $r/R = 0.85$ 付近で急激に Δn が低下、 $r/R = 0.9$ 付近で急激に Δn が上昇する傾向が見られる。この半径方向に非線形な Δn を示す現象がシアバンドだと考えられる。以降では $\Psi = 2.0$ で発生する応力振動現象に注目し、流路隙

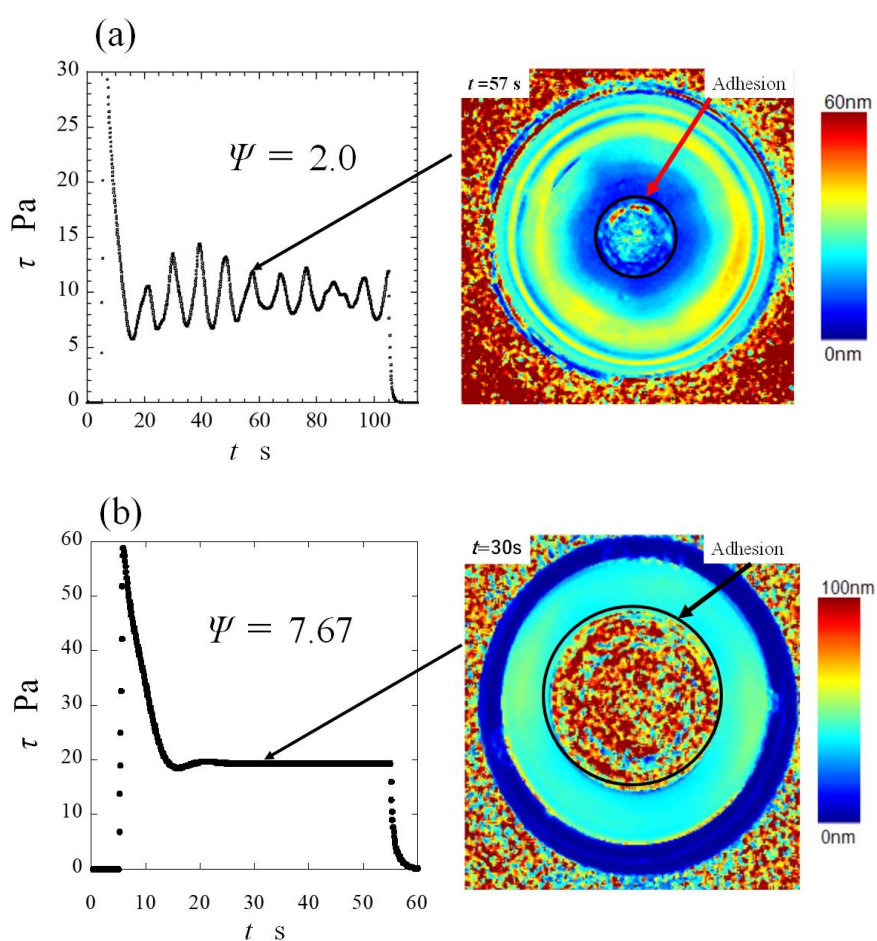


Fig.6.1 Left: Shear stress behavior in steady shear flow, using a parallel plate with $h = 1$ mm and $\dot{\gamma} = 20$ s $^{-1}$. Right: Retardation image obtained from polarization imaging. (a) $\Psi = 2.0$ (b) $\Psi = 7.67$

間 h を変化させることでシアバンドおよび SIS について空間的, 時間的にどのような変化をもたらす

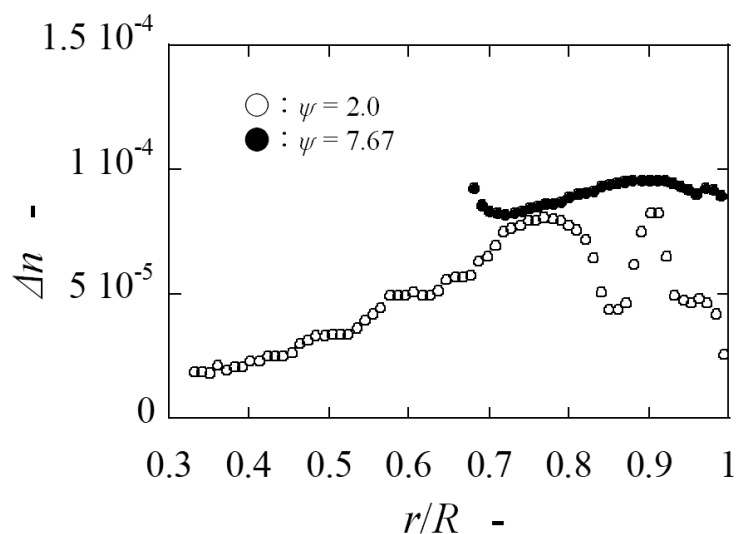


Fig.6.2 Birefringence distribution over the radial direction of the flow plate obtained from the image in Fig. 6.1.

かを検討する.

第3章で述べた SIS の発生条件に対する結果から, SIS やシアバンドの形成には空間的余裕が必要であることが予想される. したがって応力振動現象のような SIS とシアバンドが同時形成されている状態では流路隙間 h の変化による空間的拘束が強く影響すると考えられる. Fig.6.3 に流路隙間 h を変化させた $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ におけるステップせん断試験の結果を示す. 流路隙間 $h = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 \text{ mm}$ に設定した. h によらず周期的に応力振動が生じるが, 振動振幅が h の減少とともに小さくなる. Fig.6.4 に Fig.6.3 より得られた流路隙間に対する応力振動周期および振幅を示す. 振動振幅は1周期中の最大値・最小値とその差を求め, 45秒間における各周期から得られた値の平均として求めた. また, 比較として同心二重円筒流路 $h = 0.25 \text{ mm}$ の結果も合わせて示している. Fig.6.4 (a)より $h = 0.1 \text{ mm}$ のとき振動振幅は非常に小さいが h の約 2.3 乗に比例して増加する. また Fig.6.4 (b)より GAP の増加に伴って振動の最大値と最小値はそれぞれ増加・減少している. 同心二重円筒型流路で観察された応力振動の振幅は同じ h を持つ平行円板型流路とほぼ一致する. Fig.6.4 で行った定常せん断時における複屈折の半径方向にわたる分布を, 時間的にプロットしたものを Fig.6.5 に示す. 横軸はせん断速度であり, 縦軸は流動時間である. 複屈折の大小をカラースケールで示している. また図中左側にせん断応力の値も示している. 横軸のせん断速度は,

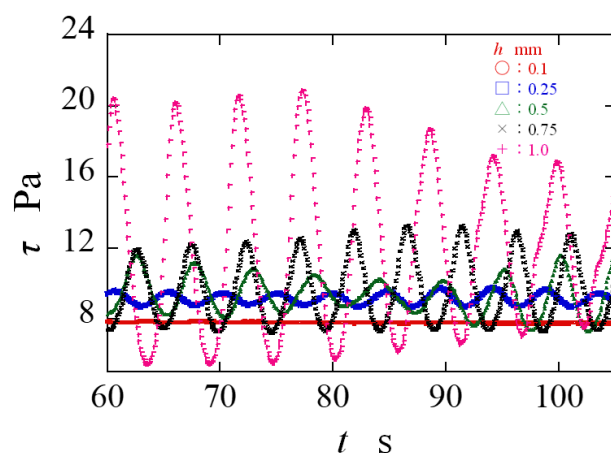


Fig.6.3 Behavior of stress oscillation in steady shear flow for different h .

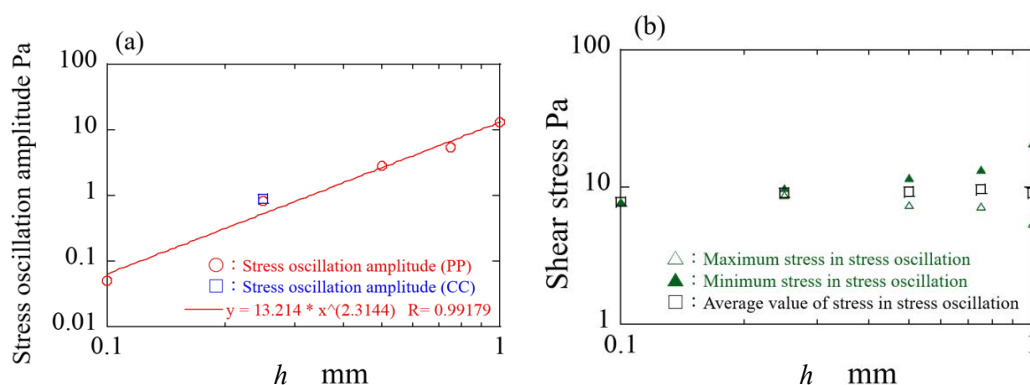


Fig.6.4 Characteristic parameters of stress oscillations for h . (a) stress oscillation amplitude, (b) maximum, minimum, and average values of stress oscillation.

「平行円板流路の半径方向にせん断速度分布が生じる」という特徴から、半径位置での周速度を流路隙間 h で除して算出した。流路隙間 $h = 0.25, 0.5, 1.0$ mm の結果を示す。Fig.6.5(a)の $h = 0.25$ mm ではせん断応力の振動振幅は小さく、同時に複屈折の振動も見られない。対して、Fig.6.5(b)の $h = 0.5$ mm ではせん断速度の高い側、つまり円板外周側で複屈折の値が振動しているような傾向が見られた。またその振動周期は応力振動の周期と一致している。さらに、外周部で見られた高い複屈折の値が内周部に移動してくるような挙動が確認された。Fig.6.5(c)の $h = 1.0$ mm でもFig.6.5(b)の挙動と似た、外周部でせん断応力振動周期と対応した複屈折の振動が見られた。しかし内周部に移動する現象は見られなかった。以上のように流路隙間 h について応力振動の挙動および複屈折振動の挙動が定性的に変化することが明らかになった。次にこれらの結果を定量的に評価し、シアバンドおよび SIS との関連性について議論する。偏光高速度カメラにより得られた複屈折分布の画像から流路半径方向の複屈折分布を求め、応力振動振幅の最大値および最小値

を示す場合の分布について比較を行う。Fig.6.6 に Fig.6.5 におけるせん断応力の最大値を示した時刻における半径方向の複屈折分布を中抜きプロットで、せん断応力の最小値を示した時刻における半径方向の複屈折分布を塗りつぶしプロットで示した。応力振動の最小値を示すとき複屈折は半径方向に比例的に増加する。最大値においてはある半径位置より外側で複屈折が急増する。その境界となるせん断速度は h が大きいほど低下する(中心側にシフトする)。複屈折の増加は SIS の発生を意味し、SIS 形成時は粘度が増加する。Ito らは、応力振動は流路すき間に通常状態のミセル層と SIS 化した層が形成され SIS 層の厚さは時間的に不変であるが応力振動と同期して複屈折の強弱が発生することを報告している)。Fig.6.6(b)において応力振幅の最大値が h に対して増加するのは粘度の高い SIS 層が形成されたためであり、 h に対して約 2.3 乗で増加することから SIS 層の厚さが h に比例して厚くなることに加えて、SIS 化する程度や SIS の構造の違いが関係すると予想される。 $h = 0.1 \text{ mm}$ でのせん断応力に対して応力振動の最小値が h とともに低下することから SIS 層以外の領域は高せん断にもかかわらず SIS 化しないことでせん断流動化による低粘度状態となっており、SIS 層の変動において SIS が消失、あるいは弱くなったときには全体としてせん断応力が低下する。すなわち、Fig.6.6 から分かるように複屈折の増加領域が低せん断速度側に移動する現象から SIS の形成が流路断面平均で求められるせん断速度ではなく、シアバンドにおける SIS 層の厚さや局所的なせん断速度に関係することが分かる。 h が大きいほど流路内側まで SIS 層が形成されることから、SIS が十分に発達した構造となるにはある程度以上の空間が必要と予想される。

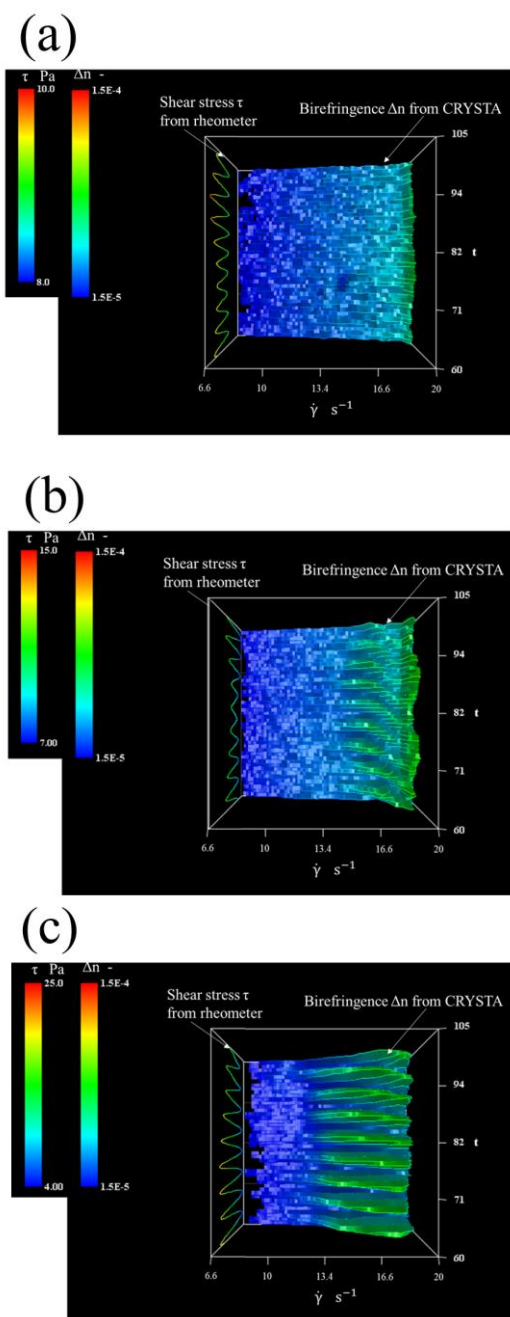


Fig.6.5 Temporal variation of the distribution of birefringence over the radial direction during stress oscillation behavior. x-axis shows the flow channel radius converted to shear rate, y-axis shows the elapsed time, and the color scale shows the value of birefringence. (a) $h = 0.25$ mm

(b) $h = 0.5$ mm (c) $h = 1.0$ mm.

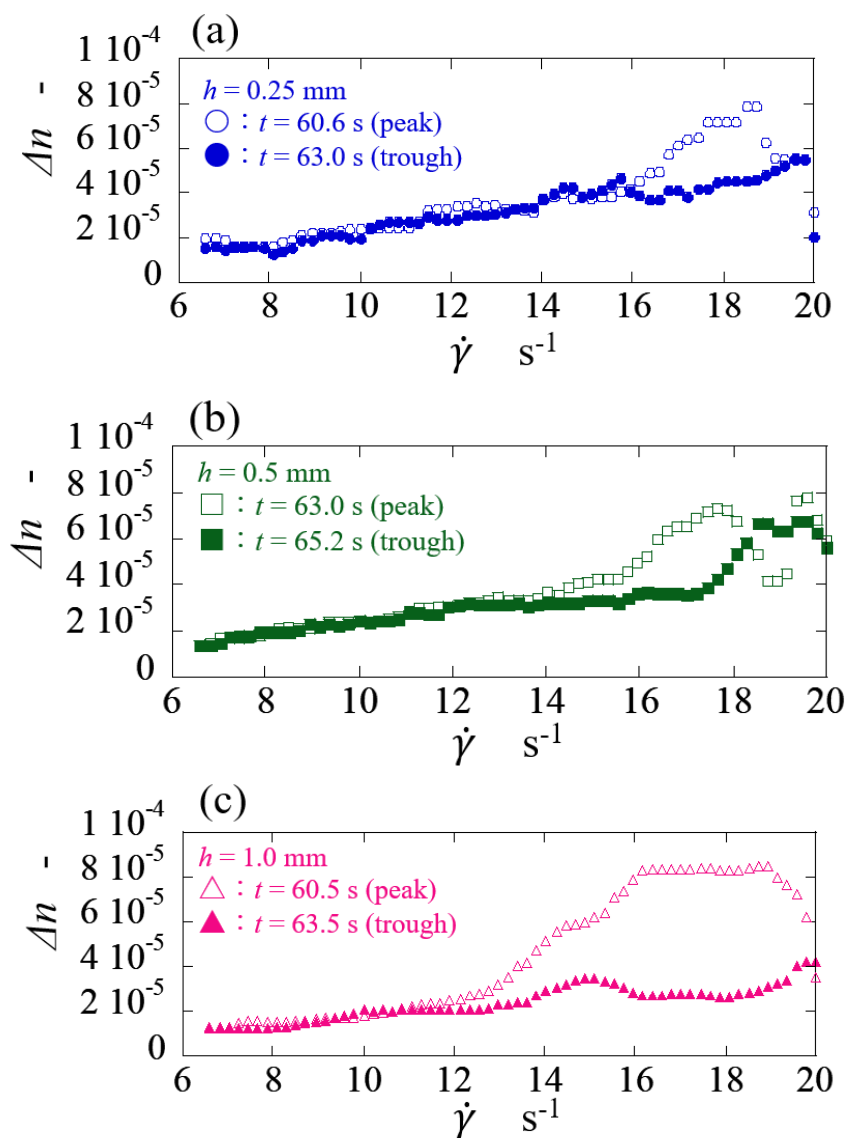


Fig.6.6 Comparison of the distribution of birefringence at the time of maximum and minimum stress during the stress oscillation in Fig. 6.5.(a) $h = 0.25$ mm (b) $h = 0.5$ mm (c) $h = 1.0$ mm.

6.2. 粘度の回転方向依存性発生時の複屈折

第 5 章では、粘度の回転方向依存性はレオロジー測定によるせん断応力の情報のみで議論されていた。本節ではせん断応力に加えて、偏光高速度カメラを用いた複屈折の時間的・空間的变化の情報を得ることで、現象に対して理解を深める。本節では 5.2 節で使用した粘度の回転方向依存性が顕著に表れる、モル濃度比 $\Psi=2.0$ の CTAB/NaSal 水溶液を用いた。5.2 節で示したように、予備せん断の有無によって粘度の回転方向依存性の有無が決まるため、予備せん断を与えない LAOS と予備せん断を与えた LAOS 下における複屈折挙動を比較する。LAOS 条件は振動ひずみ $\gamma_0 = 10$ 、振動周波数 $f = 0.5 \text{ Hz}$ とした。Fig.6.7 に予備せん断を与えていない条件下における LAOS 下におけるせん断応力の挙動と、応力波形 1 周期における任意の点(せん断ひずみの波形を 9 等分した点)で得られた偏光高速度カメラの位相差画像である。Fig.6.7 は LAOS 後 3 周期目の応力挙動とその位相差画像を示している。予備せん断を与えていない条件では粘度の回転方向依存性が発生しない。Fig.6.7(c)および(g)はそれぞれせん断ひずみの最大値および最小値における位相差画像であり、これらを比較することで粘度の回転方向依存性が複屈折に与える影響を知ることができる。Fig.6.7 では(c)と(g)に明確な差は見られなかった。この傾向は時間の経過に対して変わることはなかった。Fig.6.8 に予備せん断を与えた条件、3 周期目の結果を示す。予備せん断がない Fig.6.7 と異なり、粘度の回転方向依存性が発生している。さらに Fig.6.8(c)および(g)を比較すると定性的に見て大きく位相差の値が異なることがわかる。つまり粘度の回転方向依存性発生時には位相差も非対称になる。Fig.6.9 に予備せん断を与えた条件、10 周期目の結果を示す。振動せん断を繰り返すことで Fig.6.8(c)および(g)に見られたような位相差の違いは Fig.6.9(c)および(g)には見られず、回転方向依存性の解消とともに位相差の変化も小さくなることが明らかになった。また今回確認された位相差は全て同心円状に発生しており、特異な構造が確認されなかった。したがって粘度の回転方向依存性は、予備せん断時に形成される構造が LAOS 移行により特異な構造に変化することで発生するのではなく、LAOS 時に形成される構造が、予備せん断に形成されるシアバンドにより異方性を付与し、発生するものだとわかる。

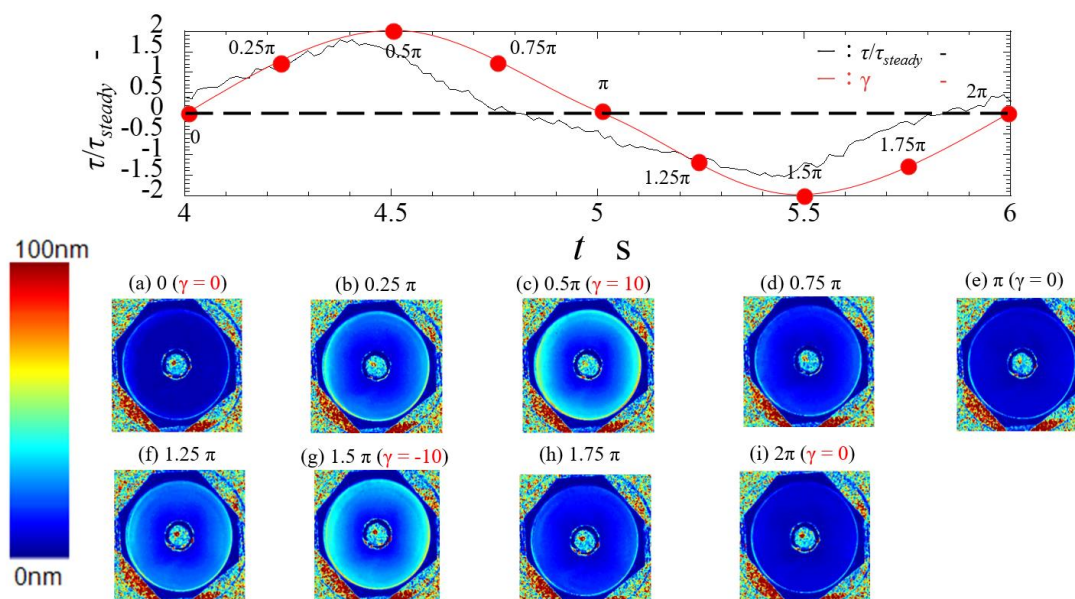


Fig.6.7 Behavior of shear stress under LAOS without pre shear and polarization imaging retardation images obtained at arbitrary points (9 equal points of the shear strain waveform) in one cycle of the stress waveform. This is the result of the third cycle under the condition of oscillation strain $\gamma_0 = 10$ and oscillation frequency $f = 0.5$ Hz.

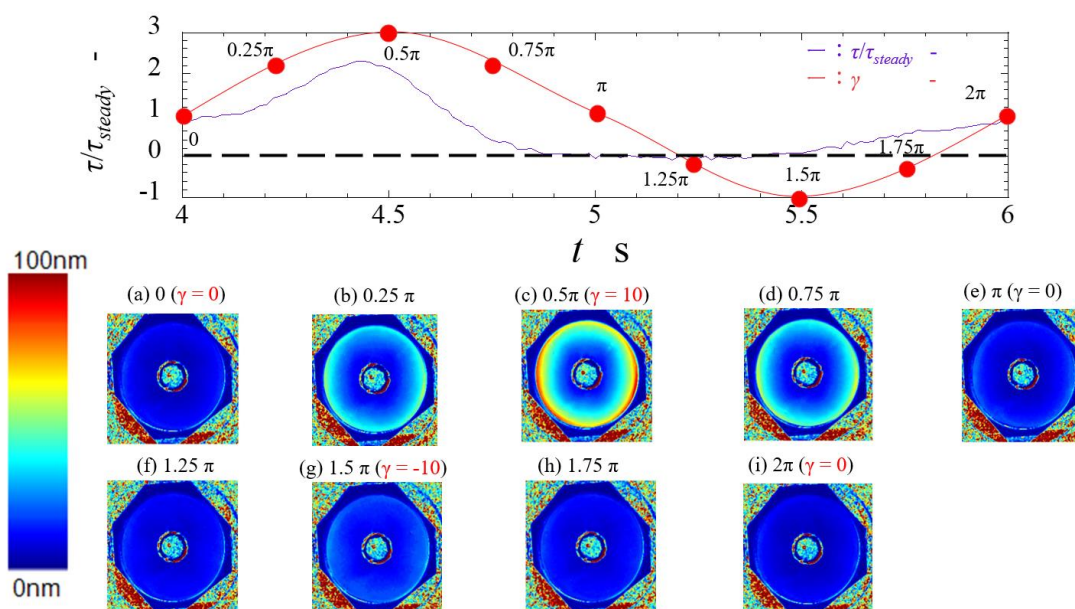


Fig.6.8 Behavior of shear stress under LAOS under the condition of pre-shear, and polarization imaging retardation images obtained at arbitrary points (9 equal points of shear strain waveform) in one cycle of stress waveform. This is the result of the second cycle under the condition of oscillatory strain $\gamma_0 = 10$ and oscillatory frequency $f = 0.5$ Hz.

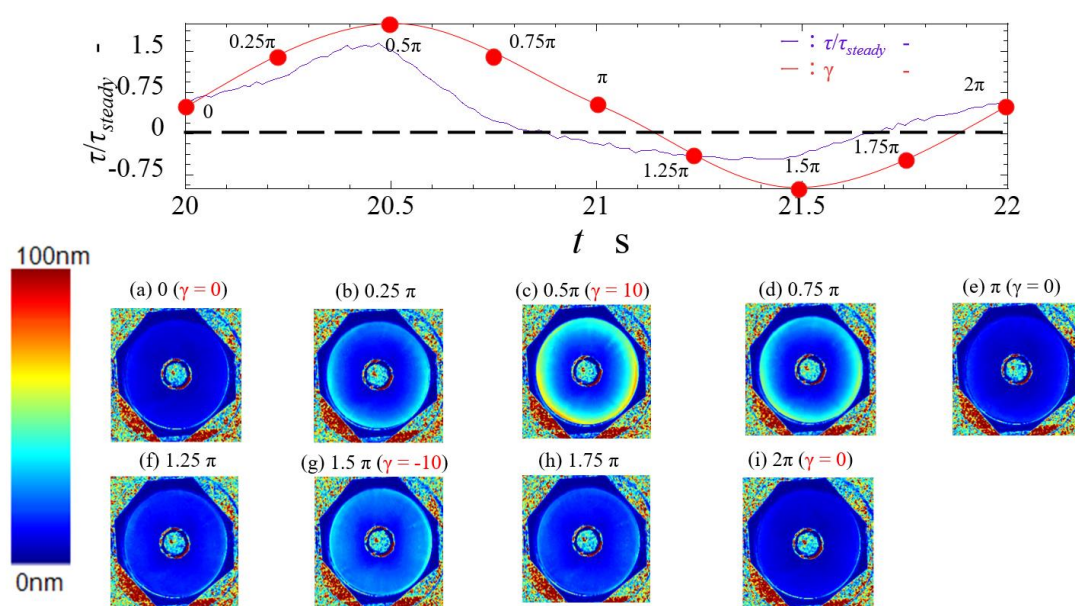


Fig.6.9 Behavior of shear stress under LAOS under the condition of pre-shear, and polarization imaging retardation images obtained at arbitrary points (9 equal points of shear strain waveform) in one cycle of stress waveform. This is the result of the tenth cycle under the condition of oscillatory strain $\gamma = 10$ and oscillatory frequency $f = 0.5$ Hz.

6.3. 小括

本章では第4章、第5章で議論した、応力振動現象、粘度の回転方向依存性現象について偏光イメージング法を用いて、流路内における複屈折分布を解析し、SIS およびシアバンドの空間的・時間的变化を明らかにした。応力振動現象における SIS について、流路内で複屈折分布が移動していくような挙動が確認でき、それらの挙動が流路隙間 h に依存して変化していたことから、第3章で議論した SIS の支配的因子である、ミセルの空間的な移動と大きく関係するものと予想された。また粘度の回転方向依存性について、正回転側と負回転側の複屈折の値に大きな差は見られたが、特異構造が形成されている様子はなかった。したがって粘度の回転方向依存性は予備せん断によってミセルの異方性が強められることによって発生する現象であることが明らかになり非線形波形解析で得られた結論を後押しする結果となった。

第 7 章

結論

本研究はひも状ミセル水溶液の流れにより誘起される 3 つの現象について、レオロジーの観点から支配的因子を明らかにするものである。以下に各章において得られた結論を簡潔に示す。

第 1 章「序論」では本研究で対象としているひも状ミセル水溶液に発生する特異挙動(SIS, シアバンド, 粘度の回転方向依存性)について述べ、その中で明らかにすべき項目を示した。また論文の構成を明確にした。

第 2 章「測定原理および使用装置・試料」では本研究でも用いた測定の原理について記述した。具体的にはレオメータでの粘度測定, 非線形波形に対する瞬間粘弾性の導出, 偏光イメージング法について説明した。その後各測定原理が本研究においてどのような役割を持つのかを示した。その後, 実験装置と用いたひも状ミセル水溶液試料について記した。

第 3 章「SIS の形成条件について」では SIS 形成の支配的因子を明らかにした。本研究では「ミセルの空間的不均一性の発生を阻害する状況を創り出せば SIS の発生も阻害される」という仮説を立て, ミセル濃度の増加および溶液温度の増加によって, 不均一性の制御を試みた。また溶液中のミセルの空間的な余裕を示すパラメータとして溶液中のミセル有効体積分率 φ_{eff} を導入し, SIS 発生条件との比較を行ったところ, $\varphi_{eff} > 23.5\%$ で SIS が発生しないことを示した。したがってミセルが空間的に移動可能な状況が, SIS 発生の必要条件であることが示された。

第 4 章「SIS の解消に対する定量的評価」では SIS の解消について定量化する手法について解説し, SIS 解消時間 λ_{SIS} という緩和時間 λ に相当するレオロジー特性を定義した。これにより, SIS の解消を定量的に評価することができ, モル濃度比 Ψ に依存せず通常の緩和時間 λ の 3.7 倍程

度の値を示した。 λ_{SIS} が λ の 3.7 倍であるという結果は構造の解消が減衰関数で表されるときの約 97.5%減衰状態で表されることを示す。 すなわち本実験で示した SIS 解消時間 λ_{SIS} は応力緩和において λ で定義される 63.2%緩和に対して 97.5%というほぼ完全に緩和するまでの時間と一致した。 すなわち、SIS が流路全体にわたり形成される状況ではステップせん断の流動開始近傍におけるオーバーシュート状態からの SIS 解消に関しては応力緩和挙動の完全緩和により予測できることが示された。 さらに SIS の形成と消失のバランスによりせん断粘ちょう化現象や流動不安定性が誘起されると考えられる加速せん断流動場に対してこれらの現象の発生臨界条件を求め、SIS 解消時間で整理したところ、異なるモル濃度比の溶液から得られた最大粘度の値が概ね一致することから λ_{SIS} に対するせん断加速度 α の大きさによって SIS の発生が決まることを明らかにした。

第 5 章「大振幅せん断振動における粘度の回転方向依存性」では本研究で新たに発見した現象である、粘度の回転方向依存性現象の発生要因について報告した。 粘度の回転方向依存性とは、ひも状ミセル水溶液に予備せん断を十分に与えたあと直ちに LAOS に移行した場合に、予備せん断と同じ回転方向(正回転)に作用するせん断応力が、予備せん断と逆回転方向(負回転)に作用するせん断応力よりも大きくなる現象である。 本章ではこの現象の発生要因が、「予備せん断で安定したシアバンドが形成されること」であることを明らかにした。 また LAOS 部の振動条件を変化させた実験より、粘度の回転方向依存性を保持するために最適な値領域があることがわかり、それは予備せん断時に形成されるシアバンドと密接に関係していることが明らかになった。

第 6 章「偏光高速度カメラを用いた SIS・シアバンドの可視化」では第 4 章、第 5 章で議論した、応力振動現象、粘度の回転方向依存性現象について偏光イメージング法を用いて、流路内における複屈折分布を解析し、SIS およびシアバンドの空間的・時間的变化を明らかにした。 応力振動現象における SIS について、流路内で複屈折分布が移動していくような挙動が確認でき、それらの挙動が流路隙間 h に依存して変化していたことから、第 3 章で議論した SIS の支配的因子である、ミセルの空間的な移動と大きく関係するものと予想された。 また粘度の回転方向依存性について、正回転側と負回転側の複屈折の値に大きな差は見られたが、特異構造が形成されている様子はなかった。 したがって粘度の回転方向依存性は予備せん断によってミセルの異方性が強められることによって発生する現象であることが明らかになった。

第 7 章「結論」では第 1~6 章で得られた知見を簡潔にまとめた。

参考文献 -Reference-

- 1) 日本産業洗浄協議会, "わかりやすい界面活性剤", 丸善出版 (2011).
- 2) Cecile A. D, *Royal Society of Chemistry*, Chapter 1, 1-8 (2017).
- 3) 花王株式会社, "Kao Chemical Forum", 電子版, 59 (2007).
- 4) Mizunuma H, Nakamura S, Simokasa K, *J Rheol*, **63**, 693 (2019).
- 5) Itoh M, Tamano S, Yokota K, Ninagawa M, *Transactions of the JSME* (in Japanese), **70**, 1140-1147 (2004).
- 6) Tamano S, Itoh M, Inoue T, Kato K, Yokota K, *Phys. Fluids*, **21**, 045101 (2009).
- 7) Rehage H, Hoffmann H, *Rheol. Acta*, **21**, 561-563 (1982).
- 8) Rehage H, I. Wunderlich, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **72**, 51-59 (1986).
- 9) Rehage H, Hoffmann H, *Molecular Physics*, **74**, 933-973 (1991).
- 10) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081-1086 (1987).
- 11) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354-359 (1988).
- 12) Shikata T, Hirata H, Takatori E, Osaki, K, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **28**, 171-182 (1988).
- 13) Takahashi T, Yako N, Shirakashi M, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **29**, 27-32 (2001).
- 14) Inoue T, Inoue Y, Watanabe H, *Langmuir*, **21**, 1201-1208 (2005).
- 15) Ouchi M, Takahashi T, Shirakashi M, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **35**, 107-114 (2007).
- 16) Ouchi M, Takahashi T, Shirakashi M, *J Rheol*, **50**, 341 (2006).
- 17) Decruppe L.P, Cressely R, Makhouloufi R, Cappelaere E, *Colloid Polymer Science*, **273**, 346-351 (1995).
- 18) Cappelaere E, Berret J. F, Decruppe J. P, Cressely R, Lindner P, *Physical Review E*, **56**, 1869-1878 (1997).
- 19) Hu Y, Rajaram C.S, Q. Wang S, Jamieson A.M, *Langmuir*, **10**, 80-85 (1994).
- 20) Takahashi T, Sugata H, Shirakashi M, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 109-113 (2002).
- 21) Wheeler E. K, Pilar I, Fuller G. G, *Rheologica Acta*, **35**, 139-149 (1996).
- 22) Chu-heng L, Pine D. J, *Physical Review Letters*, **77**, 10 (1996).

- 23) Carla C, Preziosi V, Tomaiuolo G, O'Sullivan D, Guida V, Guido S, *J Colloid and Interface Science*, **534**, 695-703 (2019).
- 24) Cates M, Fielding S. Giant Micelles: Properties and Applications; Zana, R., Kaler, E. W., Eds.; *CRC Press: Boca Raton*; Vol. 140, 2007, pp 109-162.
- 25) Decruppe J.P, Greffier O, Manneville S, Lerouge S, *Physical Review E*, **73**, 061509 (2006).
- 26) Yamamoto T, Sawa K, Mori K, *J Rheol*, **53**, 1347 (2009).
- 27) Bueno V.L, Kohlbrecher J, Fischer P, *Rheologica Acta*, **52**, 297-312 (2013).
- 28) Miller E, Rothstein J. P, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **143**, 22-37 (2007).
- 29) Lopez-Barron C. R, Gurnon A. K, Eberle A. P. R, Porcar L, Wagner M.J, *Physical Review E*, **89**, 042301 (2014).
- 30) Ito M, Yoshitake Y, Takahashi T, *J Rheol*, **60**, 1019 (2016).
- 31) Kadoma, I. A, Caroline. Y, van Egmond, J. W, *Rheologica Acta*, **36**, 1-12 (1997).
- 32) Narayan Ch. D, Cao H, Kaiser H, Warren G. T, Gladden J. R, Sokol P. E. , *Langmuir*, **28**, 11962-11968 (2012).
- 33) Suzuki H, Higuchi Y, Watanabe H, Komoda Y, Ozawa S, Nishimura T, Takenaka N, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **40**, 85-190 (2012).
- 34) 日本レオロジー学会, "講座・レオロジー", 高分子刊行会 (2001).
- 35) 今井出版, "レオロジー 原理、測定そして応用", Macosko C. S, (2009).
- 36) Rogers S.A, *Rheologica Acta*, **56**, 501-525 (2017).
- 37) Rogers S.A, Park J.D, Lee Ching-Wei J, *Rheologica Acta*, **58**, 539-556 (2019).
- 38) Fuller G. G, "Optical Rheometry of Complex Fluids", *Oxford University Press* (1995).
- 39) Oba N, Inoue T, *Rheologica Acta*, **55**, 699-708 (2016).
- 40) Escalante J. I, Macias E. R, Bautista F, Perez-Lopez J. H, Soltero J. F. A, Puig J.E, *Langmuir*, **19**, 6620-6626 (2003).
- 41) Fardin M A, Divoux T, Browaeys J, McKinley G H, Manneville S, Lerouge S, *The International Journal on the Biology of Stress*, 1-22, (2012).
- 42) Divoux T, Fardin M. A, Manneville S, Lerouge S, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **48**, 81-103 (2016).
- 43) Martin I. "Giant Micelles Properties and Applications" (2007); Zana, R, Kaler, E. W, Eds.; *CRC Press: Boca Raton*; Vol. 140, pp 223-287.
- 44) Berret J.-F, *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, 667-720 (2006).

- 45) Murata S, Takada A, Yamamoto H, Takahashi Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol Jpn)*, **36**, 191-194 (2008).
- 46) Shrestha R.G, Shrestha L.K, Aramaki K, *J Colloid and Interface Science*, **311**, 276-284 (2007).
- 47) Ionita-Abutbula I, Abezgauza L, Daninoa D, Hoffmann H, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **483**, 150-154 (2015).
- 48) Ya Z, Simon J H and Amy Q S, *J Rheol*, **59**, 1229 (2015).
- 49) Cates M E, Candau S J, *J.Phys:Condens.Matter*, **2**, 6869-6892 (1990).
- 50) Pedersen J.S, Cannavacciuolo L, Schurtenberger P, “Giant Micelles Properties and Applications”; Zana, R, Kaler, E. W, Eds.; *CRC Press: Boca Raton*; Vol. 140, pp 179-222 (2007).
- 51) Pedersen J.S, Manuel L, Schurtenberger P, *Physical Review E*, **54** No.6 (1996).
- 52) Pedersen J.S, Schurtenberger P, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol.42, Issue17, 3081-3094 (2004).

研究業績

1. 投稿論文

- 1) 齋藤啓太, 青山祐二, 佐藤靖徳, 高橋勉, 藤井修治, ”ひも状ミセル水溶液におけるせん断誘起構造が発生しない条件に関する研究”, 日本レオロジー学会誌, Vol. 50 No. 2 掲載予定
- 2) 齋藤啓太, 佐藤靖徳, 高橋勉, ”ひも状ミセル水溶液におけるせん断誘起構造の解消に関する特性時間”, 日本レオロジー学会誌, Vol. 50 No. 2 掲載予定

2. 参考論文

- 1) 令和3年 *Langmuir* **37** 132-138
「Higher Salt Hydrophobicity Lengthens Ionic Wormlike Micelles and Stabilizes Them upon Heating」
(Stephane Isabettini, Lukas J. Böni, Mirjam Baumgartner, Keita Saito, Simon Kuster, Peter Fischer, and Viviane Lutz-Bueno)
- 2) 令和3年 *Nihon Reoroji Gakkaishi* vol.49 No.1
「Effect of Molar Concentration on the Flow Behavior of Micellar Solutions Passing through Small Slits」
(Akiomi USHIDA, Ryosuke CHIBA, Hikaru IWASAKI, Taisuke SATO, Takatsune NARUMI, Tsutomu TAKAHASHI, Keita SAITO and Tomiichi HASEGAWA)
- 3) 令和3年 日本レオロジー学会誌 vol.49 No.4
「高濃度懸濁液のレオロジー特性に及ぼす粒子・分散媒間の親和性の影響」
(佐藤靖徳, 齋藤啓太, 邵 嘯軍, 杉原 幸信, 高橋 勉, 仙波 妙子, 山田 和義)

3. 国際会議

- 1) Keita Saito, Tsutomu Takahashi, Takashi Onuma and Masatoshi Ito, ” Irreversible viscosity of

wormlike micellar solution in large amplitude oscillatory shear”, 18th International Congress on Rheology, 372, Rio de Janeiro, Brasil (口頭 オンライン)

4. 国内の学会・研究会

- 1) 齋藤 啓太, 高橋 勉, ”ひも状ミセル溶液の応力変動現象におけるシアバンド構造の影響”, 第 65 回レオロジー討論会, 朱鷺メッセ, 新潟県 (2017). 口頭
- 2) 齋藤 啓太, 高橋 勉, ”CTAB/NaSal 水溶液におけるシアバンド発生時の緩和時間”, 日本機械学会第 96 期流体工学部門講演会, 蓬峯殿, 北海道 (2018)
- 3) 齋藤 啓太, 高橋 勉, ”ひも状ミセル水溶液のステップせん断場における応力振動現象と流れ場の不均一性の関係”, 第 21 回複雑流体研究会, 同志社大学 京田辺キャンパス光喜館, 京都府 (2019). 口頭
- 4) 齋藤 啓太, 高橋 勉, ”ひも状ミセル水溶液のせん断誘起構造及びシアバンドの緩和過程における構造回復に関する研究”, 第 67 回レオロジー討論会, 滋賀県立大学, 滋賀県 (2019). 口頭
- 5) 齋藤 啓太, 高橋 勉, 伊藤 雅利, 大沼 隼志, ”平行円板流路におけるひも状ミセル水溶液の応力振動現象とせん断誘起構造に関する研究”, 第 68 回レオロジー討論会, いわて県民情報交流センター, 岩手県 (2020). ポスター オンライン
- 6) 齋藤 啓太, 高橋 勉, 伊藤 雅利, 大沼 隼志, ”平行円板流路におけるひも状ミセル水溶液の応力振動現象とせん断誘起構造に関する研究”, 第 69 回レオロジー討論会, かでる 2・7, 北海道 (2021). 口頭 オンライン
- 7) 佐藤 靖徳, 齋藤 啓太, 高橋 勉, 仙波 妙子, 山田 和義, ”シリカ粒子濃厚分散流体のレオロジー特性に及ぼす粒子表面処理の影響”, 第 67 回レオロジー討論会, 滋賀県立大学, 滋賀県 (2019). 口頭
- 8) 工藤 洋造, 齋藤 啓太, 佐藤 靖徳, 高橋 勉, ”カルボキシビニルポリマー溶液の流動特性評価”, 第 67 回レオロジー討論会, 滋賀県立大学, 滋賀県 (2019). 口頭
- 9) 山口 知美, 上西 加純, 宇野 明, 齋藤 啓太, 佐藤 靖徳, 高橋 勉, ”ゲル状洗浄製品のゼリー強度とレオロジー特性の関係”, 滋賀県立大学, 滋賀県 (2019). 口頭
- 10) 千葉 瞭介, 牛田 晃臣, 佐藤 大祐, 高橋 勉, 齋藤 啓太, 鳴海 敬倫, ”急縮小急拡大流れにおける界面活性剤水溶液の流動誘起構造”, 日本機械学会 北陸信越支部第 57 期

総会・講演会, 長岡技術科学大学, 新潟県 (2020). 口頭 オンライン

- 11) 牛田 晃臣, 佐藤 大祐, 鳴海 敬倫, 高橋 勉, 斎藤 啓太, 長谷川富市, ” キャビティ流れにおける界面活性剤水溶液の流動誘起構造”, 第 68 回レオロジー討論会, いわて県民情報交流センター, 岩手県 (2020). 口頭 オンライン
- 12) 菱沼 優, 牛田 晃臣, 佐藤 大祐, 高橋 勉, 斎藤 啓太, 鳴海 敬倫, ” キャビティ流れにおけるひも状ミセル溶液の弾性不安定性”, 日本機械学会 2021 年度年次大会, 千葉大学 (西千葉キャンパス), 千葉県 (2021). 口頭
- 13) 菱沼 優, 牛田 晃臣, 佐藤 大祐, 高橋 勉, 斎藤 啓太, 鳴海 敬倫, ” キャビティ流れにおけるひも状ミセル溶液の流動誘起構造に対するモル濃度の効果”, 日本レオロジー学会 第 48 年会, オンライン開催 (2021). 口頭
- 14) 菱沼 優, 牛田 晃臣, 佐藤 大祐, 高橋 勉, 斎藤 啓太, 鳴海 敬倫” キャビティ部を有する矩形流路を通過する CTAB/NaSal 溶液の流動特性”, 第 69 回レオロジー討論会, , かでる2・7, 北海道 (2021). 口頭 オンライン