

# 卒業論文（2019）

## ひも状ミセル溶液系レオロジー予測 のためのミクロモデル構築

京都大学工学部工業化学学科  
移動現象論分野

平松 崇文

# 目次

|          |                                     |           |
|----------|-------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>緒言</b>                           | <b>2</b>  |
| 1.1      | 研究背景 . . . . .                      | 2         |
| 1.2      | 研究対象および目的 . . . . .                 | 2         |
| <b>2</b> | <b>ひも状ミセル水溶液のミクロモデルと計算手法</b>        | <b>3</b>  |
| 2.1      | からみあいのモデル (Slip-link モデル) . . . . . | 3         |
| 2.2      | 無次元化 . . . . .                      | 5         |
| 2.3      | ひも状ミセル分裂・結合の機構 . . . . .            | 6         |
| 2.4      | ひも状ミセルセグメントの導入 . . . . .            | 7         |
| <b>3</b> | <b>シミュレーション結果</b>                   | <b>8</b>  |
| 3.1      | 平衡状態 . . . . .                      | 8         |
| 3.2      | ひも状ミセル水溶液系の粘弾性 . . . . .            | 9         |
| 3.2.1    | 線形粘弾性領域の特定 . . . . .                | 9         |
| 3.2.2    | ひも状ミセル水溶液系の動的粘弾性特性 . . . . .        | 10        |
| 3.3      | 実験結果との比較 . . . . .                  | 12        |
| <b>4</b> | <b>結言および今後の課題</b>                   | <b>14</b> |
|          | 謝辞                                  | 15        |
|          | Appendix                            | 16        |
|          | 参考文献                                | 18        |

# 1 緒言

## 1.1 研究背景

界面活性剤は洗剤、乳化剤等、幅広い分野で使用されている。その構造は、親水基と疎水基からなり、水中でミセルと呼ばれる球状の集合体を形成することがよく知られている。カチオン性の界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) もある濃度を超えると水中で球状ミセルを形成するが、同時に添加する塩濃度を増加させるとひも状のミセルへと成長し、互いにかからみあうことで強い粘弾性を示すようになる。さらに塩濃度が増大すると、ひも状ミセルは分岐し、ネットワーク状の構造を形成する。このようなからみあいを持つひも状ミセル水溶液の線形粘弾性は添加する塩濃度に応じて3種類に分類される。塩濃度が小さい領域でのひも状ミセルは短く水溶液中に分散し、その粘弾性は高分子希薄溶液と同様の緩和時間分布を持ち、塩濃度が中間的な値となるとひも状ミセルは互いにかからみあいはじめ、粘弾性は高分子準濃厚溶液のそれと類似となる。さらに塩濃度が上昇すると、単一緩和モードとなる。<sup>[1]</sup> このような複雑な流体の粘弾性挙動を予測するには、ひも状ミセルの微視的なからみあい、配向性のみならず、その分裂・結合も考慮したミクロモデルを構築することが必要となる。ひも状ミセル水溶液系の粘弾性は高分子鎖のそれと類似することから、からみあいを持つ高分子鎖のミクロモデルであるチューブモデルを用いた理論モデル研究が行われ、実験結果と定性的に一致する結果も得られたものの完全なモデルとは言えなかった。<sup>[2]</sup> しかし、からみあいを持つ高分子鎖系に対するより正確なミクロモデルが構築された今、そのモデルを用いてひも状ミセル水溶液系に対するより詳細なミクロモデルを作り上げることが可能であると考えられる。

## 1.2 研究対象および目的

これまで、ひも状ミセル水溶液系に対するミクロモデルが多数提案されてきた。しかし、そのミクロな運動を詳細に表現し、かつ大規模なマクロ流動予測に使用できる実用的なミクロモデルは未だ存在しない。そこで本研究では、これまで高分子溶融体流動シミュレーションのミクロモデルとして用いられてきた Slip-link モデルに分裂、結合の機構を組み込むことで、ひも状ミセル水溶液系に対する比較的計算負荷の低いミクロスケールモデルを構築し、その粘弾性特性を解析することを目的とした。

## 2 ひも状ミセル水溶液のミクロモデルと計算手法

### 2.1 からみあいのモデル (Slip-link モデル)

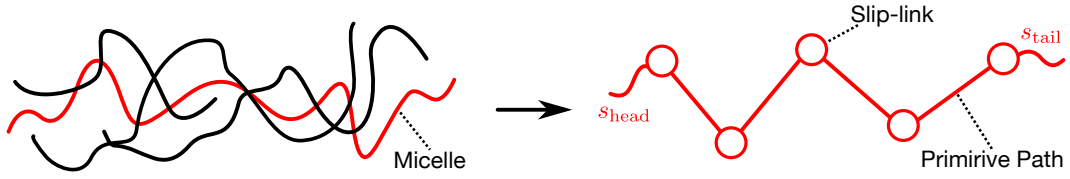


Fig. 1 Slip-link モデル

ひも状ミセル同士の相互作用 (からみあい) がマクロスケール流動特性に大いに影響を与えている一方で、個別の界面活性剤中の化学的な構造に基づく相互作用の影響は小さく高分子鎖と同様にミクロスケールのひもとして扱えることが知られている<sup>[2]</sup>。そこで本研究では、ひも状ミセル水溶液中におけるひも状ミセル同士の相互作用の粗視化モデルとして、Slip-link モデルを用いることにした。Slip-link モデルは、ひも状ミセルの物理的なからみあい挙動と応力を結びつけるモデルである<sup>[3]</sup>。以下、Slip-link モデルの理論・計算方法について記述する。ひも状ミセル水溶液中をひも状ミセルが拡散するとき、各ひも状ミセルは自身の鎖に沿った方向以外には運動しづらいということが知られている。ひも状ミセルが自由に運動できる領域をひも状ミセル鎖の接戦方向に沿った管型の領域であると考えるのが管模型である。また、その管状の領域は Primitive Path と呼ばれている。そして、各ひも状ミセルが末端の自由度を利用して刻一刻と形を変えてゆくと、それに伴い、Primitive Path も変形する。そのような、ひも状ミセル長さ方向に沿った拡散運動は Reptation 運動と呼ばれている。Slip-link モデルでは、上述の管模型に基づくひも状ミセルのからみあい挙動を表現する際に実際のひも状ミセル同士のからみあいではなく、Primitive Path 内の仮想的なからみあいを扱う。具体的には、Slip-link と呼ばれる絡み合い点を表現しており、Slip-link は各ひも状ミセルが Primitive Path に垂直な方向へ移動することを制限している。しかし、ひも状ミセルはその自身の長さ方向へ自由に動くことができるため、Reptation 運動が表現されていることになる。そして、各ひも状ミセルの運動を個別に扱うことができることは計算負荷削減のために有効となる。そして、ひも状ミセル鎖の運動をシミュレーションするには以下の手順で計算を行う。

1. 流れ場によるアフィン変形
2. 式 (1) に基づくひも状ミセル長さの変化 (伸長あるいは緩和)
3. Primitive path に沿った鎖の Reptation 運動
4. 絡み合い点 (Slip-link) の生成・消失

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{1}{\tau_R} (L(t) - L_{eq}) + \left( \frac{dL}{dt} \right)_{\text{affine}} + g(t) \quad (1)$$

ここで、 $a$  は Slip-link 間の平衡時における距離、 $\tau_R$  は Rouse 緩和時間であり、この Rouse 緩和時間は全体の高分子鎖の伸びの緩和時間を意味している。また、 $L$  は Primitive path

の全長であり, 隣接する Slip-link の相対ベクトル  $\mathbf{r}$  と, Primitive path 末端部の長さ  $s_{\text{head}}$ ,  $s_{\text{tail}}$  を用いて式 (2) で表される. 一方, Primitive Path 平衡長は式 (3) で表される.

$$L = s_{\text{head}} + s_{\text{tail}} + \sum_{j=1}^{Z_e-1} |\mathbf{r}_j| \quad (2)$$

$$L_{\text{eq}} = Z_{\text{eq}} a \quad (3)$$

$Z_{\text{eq}}$  は 1 本の高分子の平衡時の絡み合い数

$$Z_{\text{eq}} = \frac{M}{M_e} \quad (4)$$

であり, 分子量  $M$  と絡み合い点間分子量  $M_e$  を用いて式 (4) で表される.  $\tau_e$  は平衡での絡み合い点間距離と同じ長さの Primitive Path を持った高分子鎖の Rouse 緩和時間であり, Slip-link モデルの時間単位である. また,  $g(t)$  は熱揺動に由来する鎖長のゆらぎであり, 揺動散逸定理から次式が成立する.

$$\langle g(t_1)g(t_2) \rangle = \frac{2a^2}{3\tau_e Z_e} \delta(t_1 - t_2) \quad (5)$$

そして, 以下の計算から時刻  $t$  から  $t + \Delta t$  の間の Primitive path 長の揺らぎの分散が求められる.

$$\begin{aligned} \left\langle \int_t^{t+\Delta t} g(t) dt \int_t^{t+\Delta t} g(t') dt' \right\rangle &= \int_t^{t+\Delta t} dt \int_t^{t+\Delta t} dt' \langle g(t)g(t') \rangle \\ &= \int_t^{t+\Delta t} dt \int_t^{t+\Delta t} dt' \frac{2a^2}{3\tau_e Z_e} \delta(t_1 - t_2) \\ &= \frac{2a^2}{3\tau_e Z_e} \Delta t \end{aligned} \quad (6)$$

中心極限定理によって, 長さの揺らぎが  $\Delta t$  に多数回起こるとするとその総和である揺らぎはガウス分布となる. よって,  $g(t)$  を平均 0, 分散が (6) のガウス過程と考えることができ, 次式が成立する.

$$\int_t^{t+\Delta t} g(t) dt \approx \sqrt{\frac{2a^2 \Delta t}{3\tau_e Z_e}} w \quad (7)$$

ここで  $w$  は平均 0, 分散 1 の正規乱数 (ガウス過程) である. これを用いて, 式 (1) をオイラー法で差分化すると次式が成り立つ.

$$\Delta L = -\frac{1}{\tau_R} (L(t) - L_{\text{eq}}) \Delta t + \Delta L_{\text{affine}} + \sqrt{\frac{2a^2 \Delta t}{3\tau_e Z_e}} w \quad (8)$$

レプテーション運動によりひも状ミセルが Primitive Path に沿って移動する距離  $\Delta x$  は, 式 (9) の拡散定数を用いて式 (9), (10) から算出する.

$$D_c = \frac{L^2}{\pi^2 \tau_{\text{rep}}} = \frac{L^2}{3\pi^2 Z_e^3 \tau_e} = \frac{a^2}{3\pi^2 \tau_e Z_e} \quad (9)$$

$$\Delta x = \sqrt{2D_c \Delta t} = \sqrt{\frac{2a^2 \Delta t}{3\pi^2 \tau_e Z_e}} \quad (10)$$

さらに絡み合いの生成，消失については次のように行う．高分子鎖末端長さ  $s_{\text{head}}$  または  $s_{\text{tail}}$  が  $a$  よりも大きくなると新たに絡み合いを生成し，負の値になると絡み合いを消失させるようにする．上記のように Primitive path 長と絡み合いの点の更新を行った後，Slip-link 間に働く力から応力を算出する．Slip-link 間に働く力の大きさは次式で表される．

$$F = \frac{3k_B T}{a} \frac{L}{L_{\text{eq}}} \quad (11)$$

ここで， $k_B$  はボルツマン定数， $T$  は絶対温度であり， $F = (\text{ばね定数}) \times (\text{伸び})$  で表される．また， $F$  は鎖に沿って一様であるとする．対象とする体積  $V$  中空間のある断面を考えると，その断面を跨ぐ Slip-link 間の力が作用しているので，ある微小体積  $V$  中で定義される応力はそれを断面全体で積分し高さ方向で平均をとることによって式 (12) のように表すことができる．

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_p \sum_j F_{j\alpha} r_{j\beta} \quad (12)$$

式変形から応力が Slip-link モデルの応力単位  $\sigma_e$  と Slip-link 間の相対ベクトルで表せることがわかる．よって，応力テンソルの具体的な表式は次のようになる．

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{3k_B T}{a} \frac{n_p Z_e}{V} \frac{1}{n_p Z_e} \sum_p \sum_j \frac{L}{L_{\text{eq}}} \frac{r_{j\alpha} r_{j\beta}}{|\mathbf{r}_j|} \\ &= \frac{3k_B T Z_{\text{total}}}{V} \left\langle \frac{r_\alpha r_\beta}{a|\mathbf{r}|} \right\rangle \\ &= \sigma_e \left\langle \frac{r_\alpha r_\beta}{a|\mathbf{r}|} \right\rangle \end{aligned} \quad (13)$$

ここで， $\sigma_e \equiv 3k_B T Z_{\text{total}}/V$  は Slip-link モデルの応力単位， $V$  は対象とする微小空間の体積を表す．

## 2.2 無次元化

平衡での絡み合い点間 Primitive Path 平均長  $a$  と，その長さのひも状ミセルに対する Rouse 緩和時間  $\tau_e$ ，応力単位  $\sigma_e$  を用いて無次元化すると，式 (8),(10),(13) は次のように変形される．

$$\Delta \tilde{L} = -\frac{1}{Z_e^2} (\tilde{L}(t) - \tilde{L}_{\text{eq}}) \Delta \tilde{t} + \Delta \tilde{L}_{\text{affine}} + \sqrt{\frac{2\Delta \tilde{t}}{3Z_e}} w \quad (14)$$

$$\Delta \tilde{x} = \sqrt{\frac{2\Delta \tilde{t}}{3\pi^2 Z_e}} \quad (15)$$

$$\tilde{\sigma}_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{\tilde{r}_\alpha \tilde{r}_\beta}{|\tilde{\mathbf{r}}|} \right\rangle \quad (16)$$

## 2.3 ひも状ミセル分裂・結合の機構

本研究で対象とするひも状ミセル水溶液系に Slip-link モデルを適用するためには分裂・結合の機構を組み込む必要がある。そこで分裂・結合の条件を次のように設定した。ひも状ミセルが分裂する確率は、ひも状ミセルに局所的に働く応力や、歪みに依ると考えられるが、線形粘弾性領域において、ひも状ミセルにはたらく張力は Primitive Path 上で一定であり、局所的な歪みも分子移動により素早く解消されると思われる。そこで、単位時間、単位長さあたり等確率でひも状ミセルが分裂すると考えられる。すなわち、各ひも状ミセルが分裂する確率はその Primitive Path 長に比例して増加することになる。次に、ひも状ミセルどうしの結合はその鎖端でのみ起こるため、ひも状ミセルが結合する確率はその Primitive Path 長に依らず、結合する 2 本のひも状ミセルの数密度の積に比例すると考えられる。ひも状ミセル分裂の速度定数を  $c_1$ 、結合の速度定数を  $c_2$  として上記の分裂・結合機構を定式化すると、 $\Delta t$  の間に Primitive Path 長  $L$  のひも状ミセルが分裂して Primitive Path 長  $L_1, L_2$  ( $L_1, L_2 < L$ ) のひも状ミセルとなる際、ひも状ミセルの端を区別して分裂位置は 2 通り考えられるため、その確率は  $2c_1LN(L)\Delta t$  と表せる。同様に  $L_1, L_2$  のひも状ミセルが結合し、 $L$  のひも状ミセルとなる確率は  $c_2N(L_1)N(L_2)$  となる。これらのことから、Primitive Path 長  $L$  のひも状ミセルの数密度  $N(L)$  に関する次の収支式が成り立つ<sup>[2]</sup>。

$$\begin{aligned}\dot{N}(L) = & -c_1LN(L) - c_2N(L)\int_0^\infty dL'N(L') \\ & + 2c_1\int_L^\infty dL'N(L') \\ & + \frac{1}{2}c_2\int_0^\infty\int_0^\infty dL'dL''N(L')N(L'')\delta(L'+L''-L)\end{aligned}\quad (17)$$

ここで式 (17) の第一項は Primitive Path 長  $L$  のひも状ミセルが分裂し、 $L$  より短い 2 本のひも状ミセルとなる速度を、第二項は Primitive Path 長  $L$  のひも状ミセルが他のミセルと結合し、より長いひも状ミセルとなる速度を表している。さらに第三項は Primitive Path 長が  $L$  よりも長いひも状ミセルが 2 通りの位置で分裂し、Primitive Path 長  $L$  のミセルが生成する速度である。第四項は Primitive Path 長が  $L$  より短い 2 本のひも状ミセルが結合し、Primitive Path 長  $L$  のひも状ミセルが生成する速度を表している。ここで第四項の  $1/2$  は結合相手のひも状ミセル数え上げの重複を防ぐための係数である。ひも状ミセル分裂・結合の過程では式 (18) で定義されるセグメント密度  $\rho$  が保存される。

$$\rho = \int_0^\infty LN(L)dL \quad (18)$$

一方で、系に存在するひも状ミセル総数密度  $N_{\text{total}}$  は式 (19) で表される。

$$N_{\text{total}} = \int_0^\infty N(L)dL \quad (19)$$

式 (18), (19) より、平均 Primitive Path 長  $\bar{L}$  は次のように定義される。

$$\bar{L} = \frac{\rho}{N_{\text{total}}} = \frac{\int_0^\infty LN(L)dL}{\int_0^\infty N(L)dL} \quad (20)$$

式 (17) について定常状態 ( $\dot{N}(L) = 0$ ) を仮定すると, 次式で表される解析解 (Appendix 参照) が得られる.

$$N(L) = \frac{2c_1}{c_2} \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right) \quad (21)$$

系の平均分裂特徴時間  $\tau_b$  は平均 Primitive Path 長  $\bar{L}$  を持つひも状ミセルが分裂して 2 本のひも状ミセルになるまでの時間と考えられることから, 次のように定義する.

$$\tau_b = \frac{1}{c_1 \bar{L}} = \frac{n_p \tau_e}{M_b} \quad (22)$$

ここで  $M_b$  は単位時間  $\tau_e$  中に系全体で分裂するひも状ミセルの本数を表す.

## 2.4 ひも状ミセルセグメントの導入

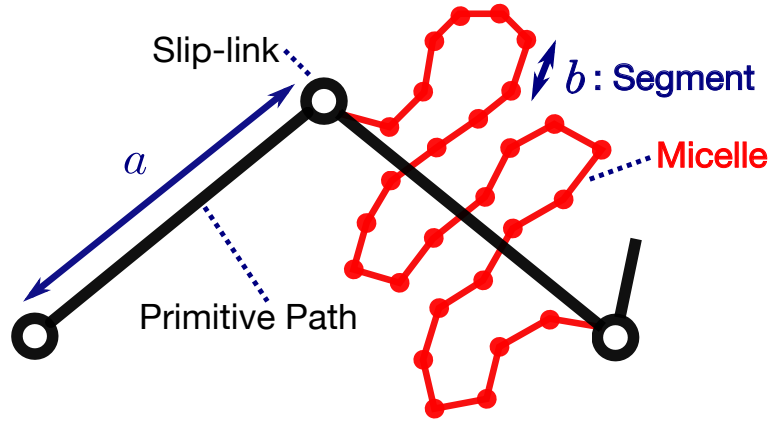


Fig. 2 ひも状ミセルのセグメント

従来 Slip-link モデルはその Primitive Path 平衡長の変化しない高分子鎖のみを取り扱ってきた. しかし, 本研究で対象とするひも状ミセルは分裂・結合のため平衡長が変化するため, 従来の方法と同様に, 平衡時のひも状ミセルのからみあい数から Primitive Path 平衡長を計算する従来の手法では問題が生じる. そこで本研究では, Slip-link 間をガウス鎖と仮定し, その単位長さであるセグメントの数を分裂・結合の際の保存量として導入することで, より正確に Primitive Path 平衡長を計算することに成功した. セグメント長さを  $b$  とすると Primitive Path 平衡長  $L_{eq}$  は式 (23) で表される. ひも状ミセル鎖中のセグメント数  $M_{seg}$  はガウス鎖の末端間距離の統計平均から式 (24) により計算される.

$$L_{eq} = bM_{seg} \quad (23)$$

$$M_{seg} = \frac{1}{b^2} \left( \sum_{j=1}^{Z_e-1} |\mathbf{r}_j|^2 + s_{head}^2 + s_{tail}^2 \right) \quad (24)$$



### 3 シミュレーション結果

#### 3.1 平衡状態

まず, 本モデルを用いたひも状ミセル水溶液の平衡状態での挙動を調べるため, 歪みを与えず平衡状態に達するまで計算を行った. ここで計算条件として, ミセル本数  $N_p = 5000$ , 平衡絡み合い数  $Z_{eq} = 10$ , セグメント単位長さ  $b$  を 0.01 とした. 分裂の特徴時間を  $\tau_b = 50\tau_e$  として計算した際の応力テンソル各成分の時間変化を Fig. 3 に示す.

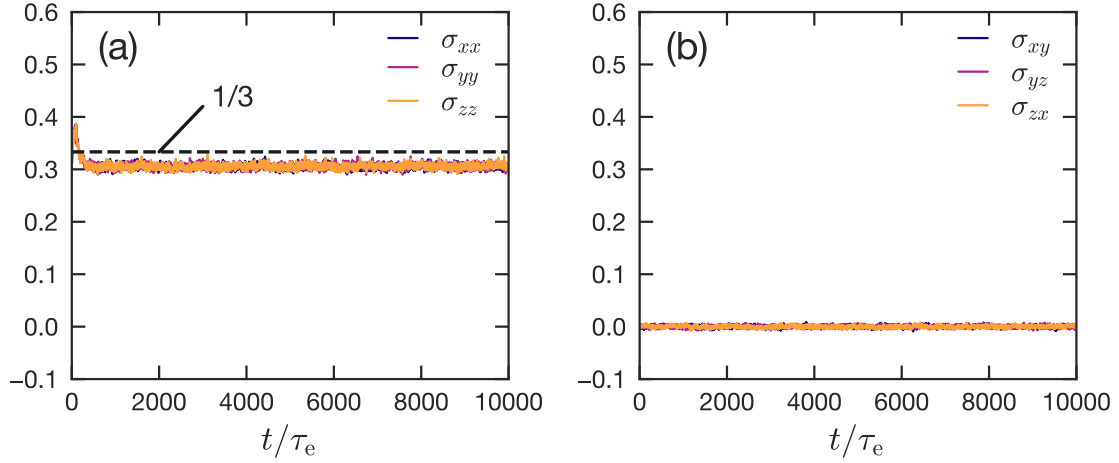


Fig. 3 応力テンソル (a) $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  成分, (b) $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{zx}$  成分

グラフより, 約  $1000\tau_e$  で平衡状態に達していることがわかる. さらに平衡状態では  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yz}$ ,  $\sigma_{zx}$  は 0 付近で揺らぎ,  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{zz}$  の値からひも状ミセルの広がり等は方的に分布していることがわかり, 分裂・結合はひも状ミセルの配向性に影響を与えないと言える.

次に分裂の特徴時間  $\tau_b$  を変化させ計算を行なった. Fig. 4(a) にひも状ミセル Primitive Path 平均長の時間変化を, (b) に平衡に達して十分時間が経過した  $t/\tau_e = 200000$  における Primitive Path 長の分布を示す. 分裂の頻度が増大するに従い, 平衡時の Primitive Path 平均長は減少した. 分裂・結合時系全体のセグメント数は保存されるため, これは分裂時の最小絡み合い数の制約条件に起因するものと考えられる. また Primitive Path 長さ分布はどの分裂特徴時間  $\tau_b$  の場合についても平均 Primitive Path 長を特徴長さにもつ単一指数型となった. これは, ミセルの数密度に関する収支式について, 定常状態を仮定して得られる解析解 (式 (21)) と一致する.

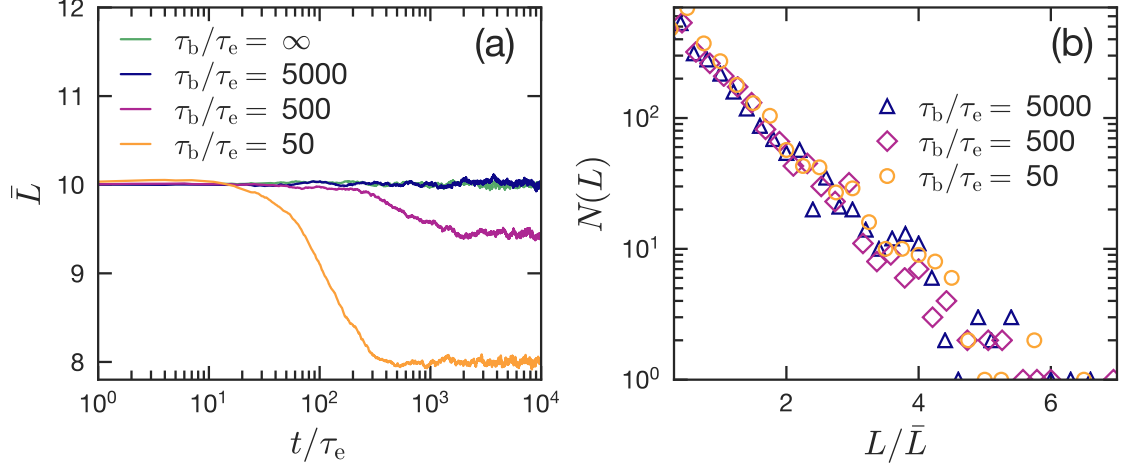


Fig. 4 (a) Primitive Path 平均長時間変化, (b) Primitive Path 長分布

## 3.2 ひも状ミセル水溶液系の粘弾性

### 3.2.1 線形粘弾性領域の特定

本研究では線形領域での粘弾性特性挙動のみを取り扱う。ひも状ミセル水溶液の線形粘弾領域を特定するため、そのダンピング関数を求めた。ダンピング関数  $h(\gamma)$  は式 (25) ように定義される無次元量である。ここで注意してほしいことは、式 (25) の右辺は時間の関数の商になっているのに対して、左辺は歪みのみの関数であることである。これは、 $G(\gamma, t)$  が時間と歪みの関数の積として表せることを意味している。これは、どのような流体でも必ずしも成り立つわけではないが、多くの粘弾性流体で成立することが知られている。

$$h(\gamma) = \frac{G(\gamma, t)}{G(\gamma \rightarrow 0, t)} \quad (25)$$

式 (25) に従い、 $h(\gamma)$  はある歪み値  $\gamma$  に対する緩和弾性率を歪みが 0 の極限 ( $\gamma \rightarrow 0$ ) の場合の緩和弾性率で規格化した値として求める。しかし、現実には有限の歪みを与えることになるので、可能な限り小さな歪みを加えた場合の緩和弾性率により規格化し計算される。各分裂特徴時間におけるダンピング関数を Fig. 5(a) に示す。系で考慮される応力緩和機構のうち最長の緩和時間を持つものはレプテーション運動であるため、レプテーション時間の 20 倍 ( $t/\tau_e = 60000$ ) に系は平衡状態に達していると判断し、以降にステップ状で歪みを与えた。このダンピング関数の値が  $h(\gamma) = 1.0$  付近となる歪み領域を線形粘弾性領域と呼ぶ。ひも状ミセル水溶液系では歪み値が  $\gamma = 1.0$  付近からダンピング関数が減少していることから、本研究では対象とする歪み領域を  $\gamma = 0 \sim 0.5$  の線形粘弾性領域とした。また、分裂の頻度を変化させ、応力緩和に対する分裂の影響を調べた。各分裂特徴時間に対する緩和弾性率  $G(t)$  の時間変化を Fig. 5 に示す。ここで、 $G(t)$  を得るために加えたステップ歪みの大きさは  $\gamma = 0.2$  とした。分裂の頻度が大きくなるに従い素早く応力の緩和が起こっている。Fig. 5(b) 中の  $\tau_b/\tau_e = \infty$  はひも状ミセルの分裂・結合が起こらない場合を表している。

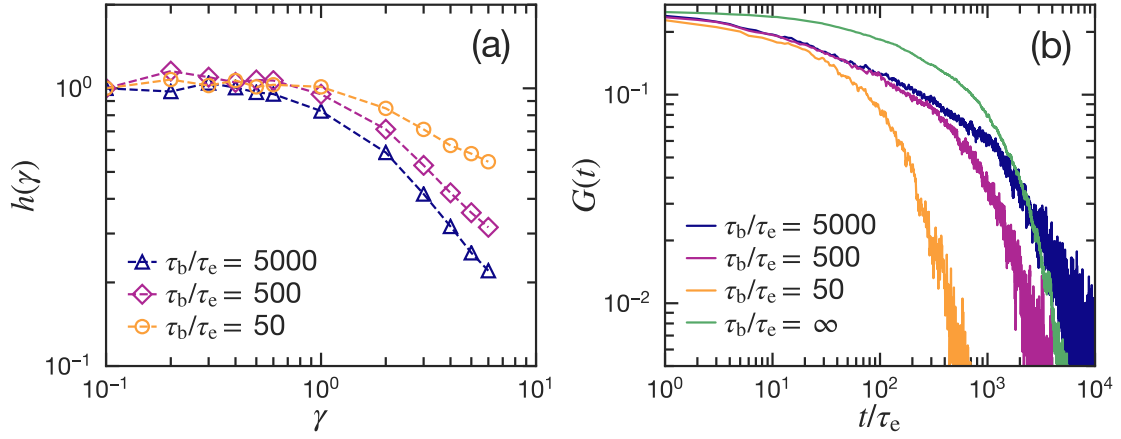


Fig. 5 (a) ダンピング関数, (b) 緩和弾性率の時間変化

分裂による応力緩和の概要を Fig. 6 に示す. 分裂により生じた2本のひも状ミセルは, 再び分裂あるいは結合するまでの間, Reptation 運動によりその Primitive Path から這い出る部分が生じる. 一方, ひも状ミセルが這い出た部分の Primitive Path は消滅し, その部分に存在した応力が緩和される. このようなひも状ミセル鎖運動による鎖端付近の応力緩和速度はひも状ミセル鎖端の数に依存するので, 分裂の頻度が増大する程, また Reptation 運動速度が増大するほど応力緩和は促進される. また, Slip-link モデルでは, からみあいを持つひも状ミセル鎖の応力緩和機構としてひも状ミセル長の揺らぎの効果も考慮されているため, 鎖端付近の応力緩和はさらに促進され, 緩和時間はレプテーション運動の特徴時間  $\tau_{rep}$  より小さくなる.

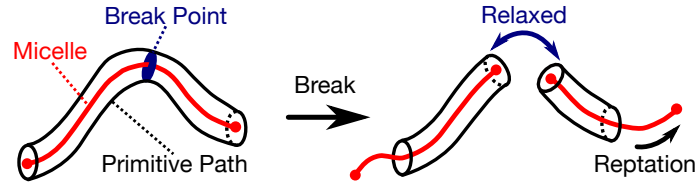


Fig. 6 分裂による応力緩和の概要

### 3.2.2 ひも状ミセル水溶液系の動的粘弾性特性

時間と共に正弦的に振動する歪み, 式 (26) を与え,  $\sigma(t)$  を測定することで粘弾性量を測定することも可能であり, このような測定法は動的粘弾性測定と呼ばれる.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (26)$$

式 (26) について,  $\gamma_0$  は歪みの振幅を,  $\omega$  は角振動数を表す. 式 (26) で表されるひずみを印加する測定は, その歪みの振幅  $\gamma_0$  の大きさにより, 2 種類に分類される. それらは, 微小な歪み  $\gamma_0$  (線形粘弾特性領域) に対する応答を測定する SAOS (Small Amplitude Oscillatory

Shear) による応力応答測定と、大きな歪み (非線形粘弾特性領域) に対する応答を測定する LAOS (Large Amplitude Oscillatory Shear) による応力応答測定である。以下では、SAOS 測定に対する説明である。微小振動歪みに対する応答として得られる。応力は、

$$\begin{aligned}
\sigma(t) &= \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \\
&= \int_{-\infty}^t G(t-t') \gamma_0 \omega \cos \omega t' dt' \\
&= \gamma_0 \omega \int_0^\infty G(t'') \cos \omega(t-t'') dt'' \\
&= \gamma_0 \left\{ \omega \int_0^\infty G(t'') \sin \omega t'' dt'' \right\} \sin \omega t + \gamma_0 \left\{ \omega \int_0^\infty G(t'') \cos \omega t'' dt'' \right\} \cos \omega t
\end{aligned} \tag{27}$$

と表される。この応力は、歪みと同位相で振動する成分 (式 (27) 第 1 項) と、歪みから  $\pi/2$  だけ位相がずれた振動成分 (式 (27) 第 2 項) の和となるそれぞれの応力成分を特徴づける量として式 (33), (33) で貯蔵弾性率  $G'(t)$ , 損失弾性率  $G''(t)$  が定義される。

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin \omega t dt \tag{28}$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \cos \omega t dt \tag{29}$$

粘弾性緩和を誘起する機構がただ一つの時定数  $\tau$  を持つ時、緩和弾性率は式 (30) で表される単一緩和を示す。

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{30}$$

この  $G(t)$  を式 (33), (33) に代入し計算すると、単一緩和時の貯蔵弾性率、損失弾性率の表式が得られる。

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{31}$$

$$G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{32}$$

一般の粘弾性液体においては、異なる時定数  $\tau_p$  ( $p = 1, 2, \dots$ ) の単一緩和過程を、ある緩和強度  $h_p$  で重ね合わされたものとなるので、その  $G'(t)$ ,  $G''(t)$  は以下のように表現される。

$$G'(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \tag{33}$$

$$G''(\omega) = \sum_{p \geq 1} h_p \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (34)$$

すなわち、貯蔵弾性率と損失弾性率から緩和時間の分布を解析することで、応力緩和に関わる機構の特定が可能となる。本シミュレーションでは、ステップ変形を与えることで得られた緩和弾性率  $G(t)$  を周波数領域にフーリエ変換することで、その正接成分として貯蔵弾性率  $G'(\omega)$ 、余弦成分として損失弾性率  $G''(\omega)$  を得た。

分裂の特徴時間  $\tau_b$  を変化させた際のひも状ミセル水溶液の周波数応答について Fig. 7(a) に貯蔵弾性率、(b) に損失弾性率を示す。分裂の頻度が小さい場合、幅広い緩和時間分布が見られ、分裂の頻度が増大するに従い、単一の緩和時間  $\tau$  を持つシングルマクスウェルモデルへと変化した。分裂の特徴時間が  $\tau_b/\tau_e = 50$  の場合、水溶液の周波数応答は破線で示す緩和時間  $\tau/\tau_e = 69.9$  のマクスウェルモデルで近似された。これは、分裂頻度増大に伴い分裂の特徴時間が減少し、Reptation 時間  $\tau_{\text{rep}}$  と近い値へ遷移したためと考えられる。

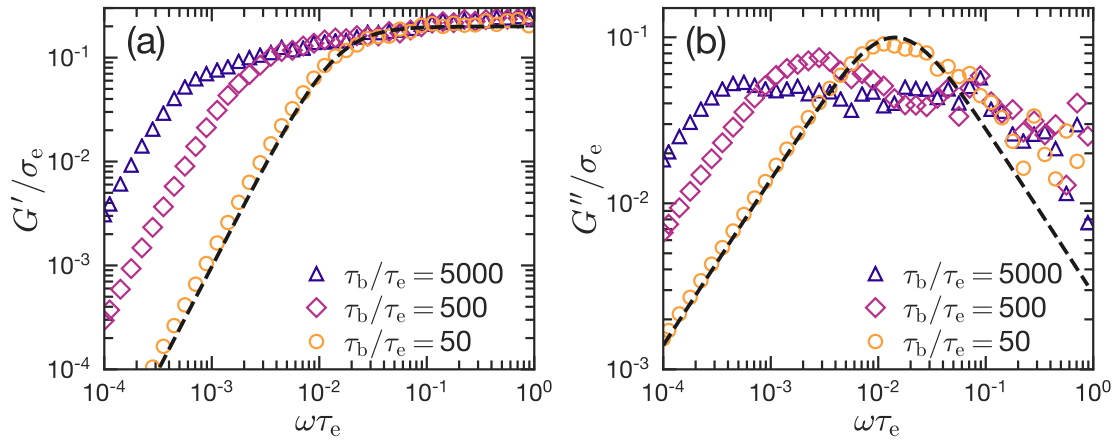


Fig. 7 ひも状ミセル溶液系 (a) 貯蔵弾性率, (b) 損失弾性率

### 3.3 実験結果との比較

シミュレーションで得られたひも状ミセル水溶液系の周波数応答と、臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に塩素酸ナトリウム塩を添加した溶液系に対する実験結果<sup>[4]</sup>( $C_{\text{CTAB}} = 0.35$  mol/L,  $C_{\text{NaClO}_3} = 0.6$  mol/L, 303 K) を比較した。Table 1 に実験におけるパラメータとシミュレーションに用いたパラメータを示す。ここで  $\zeta$  は分裂特徴時間  $\tau_b$  とレプテーション運動の特徴時間  $\tau_{\text{rep}}$  の比を表す。

Fig. 8 に実験結果により得られた貯蔵弾性率、損失弾性率のデータとシミュレーションにより得られたデータを示す。なお、本モデルでは温度の影響を考慮していないため、温度時間換算則を仮定し、シミュレーション結果を平行移動することで実験結果を比較した。

| Table 1 物性パラメータ     |          |          |
|---------------------|----------|----------|
|                     | 実験 (推算値) | シミュレーション |
| $\bar{L}_{eq}/a$    | 10.6     | 10       |
| $\tau_{rep}/\tau_e$ | —        | 3000     |
| $\tau_b/\tau_e$     | —        | 50       |
| $\zeta \times 10^2$ | 1.0      | 1.67     |

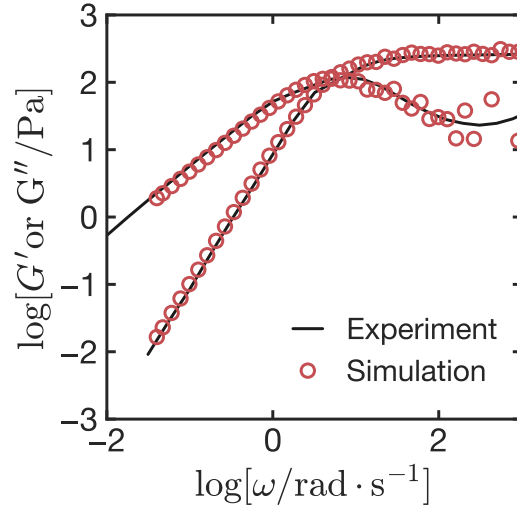


Fig. 8 実験結果との比較

Fig. 8 から本モデルの計算結果は実験結果と極めてよく一致していることがわかる。高周波領域におけるずれは、緩和弾性率をフーリエ変換した際、生じる誤差に起因するものである。そのためより広い周波数領域での比較は困難を極めるものの、主な応力緩和機構である Reptation 運動の特徴時間領域で十分正確に傾向を再現している。今後、周波数応答における特徴量である貯蔵弾性率平坦部  $G'_N$ 、損失弾性率極大部  $G''_{max}$  等から、より詳細な物性パラメータの推定を行う必要がある。

## 4 結言および今後の課題

高分子溶融体のマイクロモデルである Slip-link モデルをひも状ミセルに適用し、分裂・結合の機構を組み込むことで、ひも状ミセル水溶液系に対するマイクロモデルを構築することに成功した。からみあいを持つひも状ミセル水溶液の粘弾性特性は、ひも状ミセル分裂の頻度に大きく左右され、分裂頻度が増大すると単一の緩和時間のみを持つことが示された。

本研究で構築したマイクロモデルは線形粘弾性領域のみを対象としているため、ひも状ミセル水溶液を大変形した際の分裂・結合の機構は考慮されていない。系にはたらく歪みが大きな場合、ひも状ミセル鎖にはたらく力に応じて分裂する頻度は変化すると考えられるため、非線形領域の流動に本モデルを適用する際、上記を分裂機構に組み込むことが課題となる。また、ひも状ミセルの粘弾性に大きく影響を与える温度についても考慮されねばならない。

今後、以上の課題を克服し、このマイクロモデルを用いた大規模な並列計算 (マルチスケールシミュレーション<sup>[5]</sup>) を行うことでマクロな流動の予測を実現することが期待される。

## 謝辞

本研究を直接指導してくださった谷口貴志准教授にはまず心より御礼申し上げます。根気よく丁寧かつ熱心にご指導してくださったおかげで多くのことを学びました。

山本量一教授, John Molina 助教授からゼミの際いただいたご指摘により, 深く研究内容を吟味することができました。

また, 私の研究内容に深い理解のある博士2回生の佐藤健さん, 修士1回生の濱田悠司さんには, 実際の計算手法やソフトの使い方等を教えていただいたり, 研究内容について質問に丁寧に答えてくださったりと, 大変お世話になりました。修士2回生の小栗拓馬さん, 笹倉彬緑さん, 馬場啓輔さん, 松田拓也さん, また修士1回生の瀬領尚輝さん, 玉造渉さん, 山口裕生さん, 養田信さん, 張碧霄さんには研究についての助言や研究発表の準備をお手伝いいただき, 大変感謝しております。

学部4回生の江里口拓哉くん, 川角翔太くん, 佐脇航平くん, 堀米厚志くん, 南遼河くん, 川崎弘貴くんは個性的な楽しい仲間で, 充実した研究生活を送ることができました。この1年間研究室のメンバーから得られたものは数えきれず, かけがえのない財産になりました。1講座の皆様, 本当にありがとうございました。



# Appendix

## A 定常状態でのひも状ミセル長さ分布

2章で示した, 定常状態における式 (17) の解法について述べる.

$$\begin{aligned}\dot{N}(L) = & -c_1 L N(L) - c_2 N(L) \int_0^\infty dL' N(L') \\ & + 2c_1 \int_L^\infty dL' N(L') \\ & + \frac{1}{2} c_2 \int_0^\infty \int_0^\infty dL' dL'' N(L') N(L'') \delta(L' + L'' - L)\end{aligned}\tag{17}$$

定常状態では  $\dot{N}(L) = 0$  が成り立ち, ひも状ミセルの数密度収支式は式 (17') で表される.

$$\begin{aligned}0 = & \frac{-c_1 L N(L)}{(17'\text{-a})} \\ & \frac{-c_2 N(L) \int_0^\infty dL' N(L')}{(17'\text{-b})} \\ & \frac{+2c_1 \int_L^\infty dL' N(L')}{(17'\text{-c})} \\ & \frac{+ \frac{1}{2} c_2 \int_0^\infty \int_0^\infty dL' dL'' N(L') N(L'') \delta(L' + L'' - L)}{(17'\text{-d})}\end{aligned}\tag{17'}$$

ここで, 定常解  $N(L) = A e^{-\alpha L}$  を仮定すると, 式 (17-a)~(17-d) は次のように計算される.

$$(17'\text{-a}) = -c_1 L N(L) = -c_1 A L e^{-\alpha L}\tag{35}$$

$$(17'\text{-b}) = -c_2 N(L) \int_0^\infty dL' N(L') = -c_2 A^2 e^{-\alpha L} \int_0^\infty e^{-\alpha L'} dL' = -c_2 \frac{A^2}{\alpha} e^{-\alpha L}\tag{36}$$

$$(17'\text{-c}) = 2c_1 \int_L^\infty dL' N(L') = 2c_1 A \int_L^\infty e^{-\alpha L'} dL' = 2c_1 \frac{A}{\alpha} e^{-\alpha L}\tag{37}$$

$$\begin{aligned}(17'\text{-d}) &= \frac{1}{2} c_2 \int_0^\infty \int_0^\infty dL' dL'' N(L') N(L'') \delta(L' + L'' - L) \\ &= \frac{1}{2} c_2 \int_0^L dL' N(L') N(L - L') = \frac{1}{2} c_2 A^2 \int_0^L e^{-\alpha L'} e^{-\alpha(L-L')} dL' \\ &= \frac{1}{2} c_2 A^2 L e^{-\alpha L}\end{aligned}\tag{38}$$

これらの結果から式 (17') は式 (39) のように整理される.

$$\frac{A}{2} (2c_1 - A c_2) L e^{-\alpha L} - A (2c_1 - A c_2) e^{-\alpha L} = 0\tag{39}$$

$e^{-\alpha L} \neq 0$  より, 上式を  $Ae^{-\alpha L}$  で除すると,

$$\frac{1}{2}(2c_1 - Ac_2)L - (2c_1 - Ac_2) = 0 \quad (40)$$

が得られる. 式 (40) は  $L$  について恒等式でなければならぬため, 式 (41) が成り立つ ( $c_2 \neq 0$ ).

$$A = \frac{2c_1}{c_2} \quad (41)$$

次に, 本シミュレーションで保存量とするセグメント密度  $\rho$  は式 (18) で定義されている.

$$\rho = \int_0^\infty LN(L)dL \quad (18)$$

式 (18) に  $N(L) = Ae^{-\alpha L}$  を代入すると,

$$\begin{aligned} \rho &= \int_0^\infty LN(L)dL = A \int_0^\infty Le^{-\alpha L}dL \\ &= \frac{A}{\alpha^2} \int_0^\infty xe^{-x}dx = \frac{A}{\alpha^2} \end{aligned} \quad (42)$$

と表される. 一方で, 平均 Primitive Path 長  $\bar{L}$  は式 (18) を用いて,

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \frac{\int_0^\infty LN(L)dL}{\int_0^\infty N(L)dL} = \frac{\rho}{A \int_0^\infty e^{-\alpha L}dL} \\ &= \frac{\rho\alpha}{A} = \frac{1}{\alpha} \end{aligned} \quad (43)$$

次のように計算できる. すなわち, 定常状態におけるひも状ミセル数密度分布は式 (44) で表される.

$$N(L) = \frac{2c_1}{c_2} \exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right) \quad (44)$$

## 参考文献

- [1] T. Shikata, H. Hirata, “Micelle Formation of Detergent Molecules in Aqueous Media: Viscoelastic Properties of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions”, *Langmuir*, **3**, 1081–1086 (1987).
- [2] M. E. Cates, “Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions”, *Macromolecules*, **20**, 2289–2296 (1987).
- [3] M. Doi, J. Takimoto, “Molecular modeling of entanglement”, *The Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **361**, 641–652 (2003)
- [4] C. Oelschlaeger, “Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles”, *Langmuir*, **26**, 7045–7053 (2010).
- [5] T. Sato, T. Taniguchi, “Multiscale Simulations of Flows of a Well-Entangled Polymer Melt in a Contraction–Expansion Channel”, *Macromolecules*, **52**, 547–564 (2019).
- [6] W. Zou, R. G. Larson, “A mesoscopic simulation method for predicting the rheology of semi-dilute wormlike micellar solutions”, *Journal of Rheology*, **58**, 681–721 (2014).