大振幅せん断振動によるひも状ミセル水溶液の非線形レオロジー解析

伊藤 雅利^{*1}, 吉武 裕美子^{*2}, 藤井 修治^{*3}, 高橋 勉^{*4}, 相川 徹^{*5}

Non-linear viscoelasticity analysis for CTAB/NaSal wormlike micellar solution in large amplitude oscillatory shear

Masatoshi ITO^{*1}, Yumiko YOSHITAKE^{*2}, Shuji FUJII^{*3}, Tsutomu TAKAHASHI^{*4} and Toru AIKAWA^{*5}^{*1} Graduate School of Nagaoka University of Technology

1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188, Japan

^{*2, *4} Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology

1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188, Japan

^{*3} Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology

1603-1 Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188, Japan

^{*5} TA Instruments Japan

Lexington plaza nishigotanda, 5-2-4 Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031, Japan

Received 17 November 2014

Abstract

Non-linear viscoelastic behavior of a wormlike micellar solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium salicylate (NaSal) in the large amplitude oscillatory shear (LAOS) is examined. A transient response of the shear stress after applying a large amplitude sinusoidal strain is measured by the stress control rheometer. The start-up wave form of the shear stress is divided by four patterns, such as (a) no-stress overshoot, (b) linear shear hardening, (c) extreme shear hardening related with SIS and (d) stress fluctuation, by increasing the strain amplitude. After three cycles, the stress wave becomes a periodic steady pattern. The obvious non-linear behavior, the pattern (c) and (d), is observed at the strain amplitude $\gamma_0 = 3$ or higher. The periodic stress signal in the periodic steady state is evaluated by both the geometrical interpretation and the LAOS analysis of the new frameworks. As a result of separating the viscous and the elastic ingredient stress from the measuring stress, the rheology property changes suddenly around $\gamma_0 = 20$. These characteristics correspond closely to specific flow behavior of a start-up shear flow in the same shear strain. The micelles structure is changed over a certain shear rate and strain, as known by SIS, shear-induced structure, and generate the opaque in the solution. In this case, the solution begins to be opaque at shear strain $\gamma = 3$ and becomes most opaque around $\gamma = 20$. Moreover, the onset condition coincides with the appearance of the higher odd harmonics in the periodic stress signal analyzed by FFT method.

Key words : Non-linear viscoelasticity, Laos flow, Wormlike micelles, Shear-induced structure, CTAB/NaSal

1. 緒 言

ひも状のミセルを形成する界面活性剤水溶液は顕著な粘弾性特性を有し、対イオンの添加により粘度の増減が容易なため増粘剤として活用されている。さらに、希薄水溶液では乱流抗力低減効果を示す。同じ効果を示す鎖状高分子に比べて劣化が抑えられることから熱交換器や水循環式空調における省エネルギー添加剤として注目されている。しかし、臨界せん断速度以上では白濁化を伴うせん断誘起構造(Shear-induced structure: SIS)を形成し、非線形な挙動を呈すようになる(Shikata, et al., 1987)(Ouchi, et al., 2006)。非線形挙動を示す複雑流体の流動特性を明らかにする代表的なレオロ

No.14-00615 [DOI: 10.1299/transjsme.14-00615], J-STAGE Advance Publication date : 16 February, 2015

^{*1} 正員, 長岡技術科学大学 大学院 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

^{*2} 長岡技術科学大学 工学部 機械系

^{*3} 長岡技術科学大学 工学部 物質・材料系

^{*4} 正員, 長岡技術科学大学 工学部 機械系

^{*5} (株)ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン (〒141-0031 東京都品川区西五反田 5-2-4 レキシントン・プラザ西五反田)

E-mail of corresponding author: ttaka@nagaokaut.ac.jp

ジー測定法として微小なせん断ひずみ振動を与えせん断応力の応答を求めるSAOS(Small Amplitude Oscillatory Shear)測定がある。SAOSは定常流粘度測定のように大きなひずみを与えないことから複雑流体のミクロ的・マクロ的構造を破壊せずに応力と変形の関係を明らかにすることができるため、広く用いられている測定手法である。図1はひも状ミセル水溶液の定常流粘度測定により求めた定常粘度 η と、SAOSより求めた貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および複素粘度 η^* を比較したものである。測定の条件はひずみ振幅 γ_0 が0.2, 角周波数 ω は $10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/s}$ である。線形粘弾性を示す流体では定常流粘度測定におけるせん断速度とSAOSにおける角周波数の値を合わせて両者の結果を比較すると定常粘度と複素粘度は一致する。図1ではSAOSの結果に対して単一緩和Maxwellモデル(日本レオロジー学会, 1992)を適用した場合の結果も合わせて示す。図1からわかるようにこのひも状ミセル水溶液は低せん断速度(低角周波数)領域において線形粘弾性モデルである単一緩和Maxwellモデルと非常に良く一致する。さらにこの範囲においては定常流粘度測定より求めた定常粘度と複素粘度もよく一致する。高せん断速度領域(4 s^{-1} 以上)では定常流粘度試験より求めた定常粘度が複素粘度よりも大きな値を示すようになる。定常流動試験ではある臨界せん断速度を超えるとSISが発生し定常粘度が増加する。これに対してSAOS試験ではSISによる粘度増加が確認されない。これはひも状ミセルがSISに構造変化するためにはある程度以上のひずみ量が必要であることに起因する(Ouchi, et al., 2006)。すなわち、SAOSではSISの発生およびSIS発生時の流動特性を評価することができない。ひも状ミセル水溶液のSIS形成を含めた動的粘弾性挙動を知るためには臨界せん断速度に加えて臨界ひずみ量を超える変形を与える必要がある。せん断ひずみを大振幅の正弦振動で与え、せん断応力の位相のずれだけではなく波形解析を行い、非線形挙動を明らかにすることを目的としてEwoldtらはLAOS(Large Amplitude Oscillatory Shear)測定法を提案している(Ewoldt, et al., 2006)(Ewoldt, et al., 2007)。非線形挙動を示す複雑流体に正弦的な大振幅ひずみを与えて得られるせん断応力は様々な原因により単純な正弦波ではなく崩れた波形を示す。Ewoldtらの手法はこの応力波形の変化に着目し、周波数分析などを含めた各種解析により流体内部の変化を求めようとする試みである。得られる波形や周波数成分と実際の現象についての関連について測定事例が少ないためにいまだ発展途上の技術ではあるが、非線形粘弾性解析の新たな重要な技術のひとつである。

本研究ではひも状ミセル水溶液のSIS現象発生時の構造について、構造解明に重要な情報となる貯蔵弾性率・損失弾性率などの動的粘弾性特性を定量的に明らかにすることを目的として、大振幅正弦的せん断振動を適用したときのせん断応力の応答を測定しLAOS解析を実施する。さらに、SISの形成・消失に伴う非線形的な応力波形に対して各種の解析を適用し、SIS形成に関係するパラメータを明らかにするとともにステップせん断流動により得られた従来のSIS発生の臨界条件との比較を行う。これらの結果を通じて新たなレオロジー解析法であるLAOS測定に対する具体的測定事例を提示し、解析法の啓蒙を図るとともに産業・工業の現場における適用の可能性を検討する。

Fig.1 Steady viscosity and dynamic viscoelasticity of 0.2 strain and Maxwell model fitting in 0.03M CTAB and 0.23M NaSal solution. Steady viscosity η coincides with complex viscosity η^* according to Cox-Merz rule in low shear rate regime, but in high shear it becomes larger than η^* because of generation of shear-induced structure (SIS).

2. 実験

2.1 実験装置および条件

実験のプラットフォームにはひずみ制御型レオメータ ARES-G2(TA Instruments 社)を用い, 流路にはチタン製の同心二重円筒型流路を使用した. 振動測定におけるアクチュエータの最小変位角は $1 \mu\text{rad}$ であり, トランスデューサの分解能は $0.05 \mu\text{Nm}$ である. 外円筒の内径, 内円筒の外径, 内円筒高さ, 流路間隙はそれぞれ 17.0, 16.5, 13.0, 0.25mm である. 本実験では, 流路の外円筒を振動させることにより任意の角ひずみを試料に与え, それに対する応力挙動を観測した. すべての実験は 25°C で行われた.

LAOS 解析ではせん断応力の周期的な波形データから高調波成分の抽出を含む各種の解析を行う. このため通常の動的粘弾性試験(SAOS)に比べて 1 周期に取得するせん断応力のデータ数を多くする必要がある. 本実験では振動の角周波数 ω を 6.283 rad/s (振動周期 $f=1.000 \text{ Hz}$) に固定し, ひずみ振幅 γ_0 を $10^{-1} \sim 10^2$ まで変化させた正弦波振動を試料に与え, その際の応力波形を 1 サイクルにつき 512 ポイントでサンプリングした. 角周波数を大きくすると同じひずみ振幅でも瞬間的なせん断速度が大きくなり本来の流れ場から逸脱する可能性が高くなる. そこで, 角周波数を 6.283 rad/s とし, 振動をかけ始めてからの過渡的な挙動と波形が周期的になったときの波形(基本波形)の両方を観察した. 応力波形解析に用いる基本波形は流動開始から 20 サイクル以降の応力波形を 10 サイクルにわたり各位相ごとに平均した波形を用いた. 基本波形の解析にはレオメータのオプションとして提供されているソフトウェアを使用した.

2.2 使用試料

試料流体には, 臭化セチルトリメチルアンモニウム(東京化成工業, 以下 CTAB)とサリチル酸ナトリウム(SIGMA, 以下 NaSal) を蒸留水に溶解させた溶液を使用した. CTAB のモル濃度 C_D は 0.03 mol/L , NaSal モル濃度 C_S は 0.23 mol/L とし, 試料のモル濃度比 $\psi = C_S/C_D$ は 7.67 とした. 試料の緩和時間 λ は 1.70 s , ゼロせん断粘度 η_0 は 8.16 Pa s , 平衡弾性率 G_N は 4.80 Pa である. 従って, 本実験におけるせん断振動 (周期 $f=1.000 \text{ Hz}$) は緩和時間よりも短い時間での流動である. これらの物性値は, 動的粘弾性の測定結果を単一緩和時間の Maxwell モデルと仮定して求めた. 本試料における動的粘弾性(SAOS)測定結果, および Maxwell モデルによるフィッティング結果を図 1 に示す.

3. 流動開始時におけるせん断誘起構造変化現象

Ouchi らは本実験と同じ濃度の CTAB/NaSal 水溶液にステップせん断流動を与えると, ある臨界せん断速度および臨界ひずみをともに超える場合に白濁化を伴う粘ちよう化が発生し, せん断誘起構造(SIS)へと変化することを示した(Ouchi, et al., 2006). SIS は溶液内ミセル・ネットワークが白濁化を伴うほどの巨視的な構造への変化に起因する. また, 流動のごく初期に溶液全体で白濁化が生じ, 粘度が急激に増加した後, 降下するせん断粘ちよう化(Shear-hardening)現象が報告されている. Chiba らは, せん断速度が時間に対して一定の割合で増加するせん断速度増加試験を適用することで, せん断速度増加率が大きい場合, すなわち急激に加速される場合には流動初期にせん断粘ちよう化現象が発生し, せん断速度増加率が小さい場合には同じせん断速度に達しても粘ちよう化しないことを明らかにした(Chiba, et al., 2011). 本節ではこの流動開始直後 1 サイクル目の応力波形(以下, 第一波形と称す)における特異な挙動に着目する.

図 2(a)~(d)にひずみ振幅 γ_0 を 1.0, 5.0, 20, 100 としたときの大振幅せん断振動における第 1 周期目の波形とほぼ周期変動となる第 20 周期目以降の 10 周期分を重ね合わせて平均化した波形(これを基本波形という)をそれぞれ比較する. 第 1 周期目の波形を実線, 基本波形を破線で示している. 角周波数は同一でありいずれのグラフも 1 周期は 1 秒間である. 図 2(a)に示した $\gamma_0=1.0$ の条件では流動開始の 1 周期目と基本波形がほぼ同一である. これはひずみ量とせん断速度が SIS 発生臨界条件よりも小さく, 単一緩和 Maxwell モデルでよく近似できる線形粘弾性挙動を示し, SIS やせん断粘ちよう化が発生していないことを示している. 図 2(b)に示す $\gamma_0=5.0$ では第 1 周期目における最大応力が基本波形に較べて約 2 倍程度に増加しており, ひずみが $\omega t = \pi \text{ rad}$ を通過した流動反転後もその応力波形の絶対値は 1.6 倍程大きく, せん断粘ちよう化の影響が残っていることがわかる. 流動開始直後に最も粘度が増加したのは図 2(c)に示す $\gamma_0=20$ のときであり, 定常波形の最大応力に対し第一波形の最大応力は約 15 倍大きいピークの値を示した. $1/2$ 周期経過後($\omega t > \pi$, 流動反転後)の粘度増加量はこれよりもかなり小さい. さらにひずみ振幅の大きい $\gamma_0=100$ の場合では(図 2(d)), この粘ちよう化がより限られた流動初期にのみ現れており, 流動が反転するよりも前に定常波形と応力の値がほぼ等しくなる. な

Fig.2 Comparison between 1st period (solid line) and 20th period (dashed line) which represents steady state of stress wave form on $\omega=6.283$ rad/s. Inserted plot in (b), (c) and (d) shows comparison between 3rd and 20th period of stress wave. Though wave forms after the 3rd period are the same as wave forms on steady state, the 1st and 2nd period show clear difference from the steady state. Start-up wave form of stress is categorized by four patterns, (a) no-stress overshoot, (b) linear shear-hardening, (c) extreme shear-hardening related with SIS and (d) stress fluctuation which is represented as sudden drop in stress, by increasing strain amplitude.

お、図 2(b)～(d)には挿入図として第 3 周期目の波形(実線)と基本波形(破線)の比較を示している。いずれの場合も二つの波形はほぼ同一であり、せん断粘ちよう化の影響が第 3 周期目ではほぼ消失することがわかる。

以上のようにひずみ振幅の大きさにより第 1 周期目の波形は 4 つのパターン、すなわち(a)定常的振動となる基本波形とほぼ同じ、(b)波形は相似だが振幅が異なる、(c)ある位相で突出してせん断応力が大きくなる特異な波形、(d)最初の一瞬だけせん断応力が突出して大きく、その後は基本波形と一致する、に分類されることがわかった。いずれのパターンも第 3 周期目ではほぼ基本波形と一致し、SIS に起因すると思われる特異的な粘ちよう化は繰り返し変形に関しては出現しない。ただし、周期的変動となったあとの波形は特異的な粘ちよう化を示すひずみ振幅以上では正弦的ではなく、三角波に近い形状から矩形波に近い形状に変化する。これらは粘ちよう化を引き起こす SIS の形成および消失に要する各特性時間に依存すると考えられる。

4. 定常状態におけるレオロジー解析

4.1 1 周期中における粘弾性挙動の過渡的变化

正弦波形のひずみ振動を印加した場合、試料が完全なニュートン流体ならば、その応力挙動はせん断速度 $\dot{\gamma}(t)$ と同じ位相となり、ひずみ $\gamma(t)$ に対して位相が $\pi/2$ 早くなる。一方、試料が粘弾性流体ならば、線形粘弾性が成り立つ微小ひずみの領域では、応力挙動はせん断速度 $\dot{\gamma}(t)$ に対して $\pi/2$ よりも小さな位相遅れとなる。弾性的な性質が強くなるに従い、応力の波形はひずみ $\gamma(t)$ の位相へと近づく。SAOS 解析では得られる応力波形を正弦波と仮定し、応力波形の位相差

のみからこれらの粘性・弾性の強さを評価する。非線形粘弾性を示す物体の場合は1サイクルの振動周期中において印加した変位の周波数とは異なる応答を示す非線形粘性、弾性の効果が発現するため、LAOS 解析では応力波の波形を詳細に検討する必要がある。本節では、定常周期状態における応力波形を10周期分切り出して重ね合わせ、各位相の値を平均することで基本波形を取得しこれにLAOS 解析を適用する。定常周期状態の波形(生データ)と平均操作化された基本波形は、波形の形・振幅の値とも一致する結果となったが、ノイズである微細振動の除去を意図しここでは基本波形を用いている。

本研究における非線形な基本波形の代表例として図3(a)および(b)に $\gamma_0=20$ および100の波形をそれぞれ示す。図の右縦軸は、ひずみ・せん断速度を各々の振幅で除した振幅の割合である。 $\gamma_0=20$ の条件における応力波形(図3(a))は、ひずみがピークを示す領域と流動反転の前後(図中破線で囲まれた領域)において明確に異なる正弦波形にシフトするような挙動を示す。一方、図3(b)に示す $\gamma_0=100$ では波形は矩形波に近いものとなっている。図3(a)と比べて応力の位相がせん断速度の位相に近づいていることから粘性的な挙動に変化したと理解できる。

図3(a)および(b)に示すように試料が非線形なレオロジー特性を示す場合、一般的に、応力の波形がひずみまたはせん断速度のどちらの位相に近いのか、その割合を算出することで試料の非線形性を定量化することができる。これらの非線形レオロジーにおける応力成分の計算には、Choらにより次式が提案されている(Cho, et al., 2005)。

$$\tau'(x) \equiv \frac{\tau(\gamma, \dot{\gamma}) - \tau(-\gamma, \dot{\gamma})}{2}, \quad \left(x = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \sin \omega t\right) \quad (1)$$

$$\tau''(y) \equiv \frac{\tau(\gamma, \dot{\gamma}) - \tau(\gamma, -\dot{\gamma})}{2}, \quad \left(y = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} = \cos \omega t\right) \quad (2)$$

$$\tau(\omega, \gamma_0, t) = \tau(x, y) = \tau'(x) + \tau''(y) \quad (3)$$

ここで、 $\tau'(x)$ は応力波形の弾性成分を表し、 $\tau''(y)$ は粘性成分を表している。 γ_0 および $\dot{\gamma}_0$ は、与えたひずみ振動およびせん断速度の振幅を意味する。さらに、基本波形のひずみ γ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対する対称性から、次の関係が得られる。

$$\tau(-\gamma, -\dot{\gamma}) = -\tau(\gamma, \dot{\gamma}) \quad (4)$$

$$\tau(-\gamma, \dot{\gamma}) = -\tau(\gamma, -\dot{\gamma}) \quad (5)$$

式(4)および(5)の関係を用いると、図3(b)に示す点A、Bの応力を $\tau(\gamma, \dot{\gamma})$ とした場合、点A'、B'がそれぞれ $\tau(-\gamma, \dot{\gamma})$ の値となり、点A''、B''がそれぞれ $\tau(\gamma, -\dot{\gamma})$ の値となる。すなわち、A点における応力の弾性成分 $\tau'(x)$ は $(A-A')/2$ の値となり、粘性成分 $\tau''(y)$ は $(A-A'')/2$ となる。この計算を基本波形の全ての点に適用することで、1周期中における粘弾

Fig.3 Transient stress behavior in Large Amplitude Oscillatory Shear. Obvious non-linear behavior is observed at strain amplitude $\gamma_0 > 3$. Wave form of stress at (a) $\gamma_0=20$ and (b) $\gamma_0=100$ are distorted from a single sinusoidal shape. Viscoelastic properties vary with time in one oscillatory cycle.

性挙動の過渡的変化を定量化できる。また、弾性・粘性の応力成分がひずみ(またはせん断速度)の上昇時にどのように変化するかを見ることでレオロジー特性を特徴づけることも可能である。例えば、ひずみが最大値を示す時間(位相)において弾性成分が増加していれば、その条件では「ひずみ硬化性(strain-stiffing, strain-hardening)」が現れているといえる。逆に、その位相で弾性成分が低下していれば「ひずみ軟化性(strain-softening)」が発現している。同様に、せん断速度が最大を示す位相で粘性成分応力が増加すれば「ずり増粘化性(shear-thickening)」, 低下すれば「ずり流動化性(shear-thinning)」とみなすことができる。

図4(a), (b)に $\gamma_0=20, 100$ (図3(a), (b))における基本波形の応力 τ と、式(1)および式(2)より求めた弾性成分応力 τ' および粘性成分応力 τ'' をそれぞれ示す。図4(a)に示した $\gamma_0=20$ の流動における三角波に似た特異な波形は、ひずみの増減による弾性成分応力 τ' の一時的な増加・減少と強い関係があり、ひずみが最大・最小となる位相 $\omega t=\pi/2, 3\pi/2$ で弾性成分応力 τ' の絶対値が増加していることからひずみ硬化性が現れている。逆に、せん断速度が最大となる位相 $\omega t=0, \pi, 2\pi$ では粘性成分応力 τ'' の絶対値(粘度)が減少しており、ずり流動化性が発現している。一方、図4(b)に示す $\gamma_0=100$ の条件では比較的弾性成分の影響は減少しているのに対し粘性成分の影響が非常に大きくなった。また、せん断速度が最大となる位相 $\omega t=0, \pi, 2\pi$ では粘性成分応力 τ'' が平坦になっていることから、 $\gamma_0=20$ の場合ほど大きくはないが、同様にずり流動化性を示していることがわかる。このように応力成分の解析を行うことで、 $\gamma_0=20$ と 100 の流動ではレオロジー挙動の非線形性の起源が異なることが推察できる。

Fig.4 Total stress τ , elastic stress τ' and viscous stress τ'' are calculated from the data which is shown in Fig.3 by using geometrical interpretation by Cho et al. (2005). Time resolution of measurement is $1200 \text{ data}/2\pi$. Origin of non-linear stress behavior is different by strain amplitude. Influence of elastic stress is dominant component in $\gamma_0 = 20$, whereas viscous becomes dominant component in $\gamma_0 = 100$.

4.2 ひずみ量に対する粘弾性挙動の変化

線形粘弾性領域における動的粘弾性測定では、ひずみとせん断速度に対する応力の位相差から貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を算出する。しかし、非線形粘弾性領域における応力波形は正弦波形を示さず、ひずみとせん断速度に対する応力の位相差が時間 t に依存して変化するため正確な G', G'' の評価は行えない。これに対して、ひずみ量が最大または最小(ゼロ)となる時刻の位相差を解析し、その差を比較することでレオロジー特性のひずみ依存性を定量化する手法が Ewoldt らによって提案された(Ewoldt, et al., 2008)。最大ひずみにおける弾性率 G'_L (Large-strain elastic modulus) と最小ひずみにおける弾性率 G'_M (Minimum-strain elastic modulus), また、最大せん断速度における粘度 η'_L (Large-rate dynamic viscosity) と最小せん断速度における粘度 η'_M (Minimum-rate dynamic viscosity) を算出すると、最大ひずみ弾性率 G'_L が最小ひずみ弾性率 G'_M よりも大きい場合、ひずみの増加に伴い弾性率が增加する、すなわち、その条件下ではひずみ硬化性を示すと考えることができる。同様に、最大せん断速度粘度 η'_L が最小せん断速度粘度 η'_M よりも大きければ、せん断速度の増加に伴い増粘化するずり増粘化性を示していることがわかる。Ewoldt らはこれらの値の差を用いて、ひずみ硬化率 S (Strain-stiffening ratio, $S=(G'_L - G'_M)/G'_L$) によりひずみ硬化・軟化の度合いを、増粘率 T (Shear-thickening ratio, $T=(\eta'_L - \eta'_M)/\eta'_M$) によりずり増粘化・流動化の度合いを評価することを提案した。各パラメータおよび計算式を表1に整理する。 $S=0$ は線形弾性挙動, $S>0$ はひずみ硬化性, $S<0$ はひずみ軟化性を意味し, $T=0$

は線形粘性挙動, $T > 0$ はずり増粘化性, $T < 0$ はずり流動化性を意味する. 線形粘弾性領域では G'_L と G'_M あるいは η'_L と η'_M の値は一致し $T=S=0$ となるが, 非線形性が強くなるにつれて差が大きくなり T と S は有意な値を取る.

図 5(a), (b) にひずみ振幅 γ_0 を $10^{-1} \sim 10^2$ まで変化させた LAOS 測定に対する解析結果を示す. 図 5(a) は弾性挙動, 図 5(b) は粘性挙動の解析結果である. 弾性・粘性挙動の両方において, ひずみ振幅 γ_0 の値が 5.0 を超えたあたりから非線形性が強くなっており, $\gamma_0 \leq 25$ まではひずみ硬化性 ($S > 0$) およびずり流動化性 ($T < 0$) が強く現われている. 弾性挙動 (図 5(a)) では, $\gamma_0 \approx 40 \sim 50$ で若干のひずみ軟化性を示した後, さらにひずみ振幅が大きくなると再びひずみ硬化性が強くなった. 粘性挙動 (図 5(b)) の場合は, $\gamma_0 \approx 25$ でずり流動化性が最大となり, より高ひずみ領域では再び線形挙動を示す.

このような複雑なレオロジー特性の変化は, SIS 構造の形成と消失が関係していると考ええることで説明が可能である. Ouchi らは SIS の発生にともなってステップ流動の初期にレオロジー特性および光学特性が顕著に変化し溶液が白く濁ることを報告している (Ouchi, et al., 2006). 図 6 に Ouchi らが報告したステップ流動における実験結果と Shikata ら (1994) との比較結果を示す. 図 6 における縦軸はせん断速度を示しており, 粘度が急激に上昇を始める臨界ひずみ, および, 溶液の白濁化 (輝度)・複屈折・せん断応力がピークを示すひずみをそれぞれの記号で示している. Ouchi らの実験における溶液の薬品および濃度, モル比, 実験温度は本研究と完全に同一であり, 流路も同じ同心二重円筒型流路を用いている. 従って, 試料および実験環境は厳密な比較が可能な状況である. 図 6 から, 溶液の白濁化はひずみ量が 3 を超えた場合に発生し, 輝度の減少・複屈折の増大・粘度の増加はひずみ量が 20 前後でピークを示すことがわかる. すなわち, 図 5(a), (b) における $\gamma_0 \approx 25$ で発生するひずみ硬化性とずり流動化は, SIS が発生し溶液が通常状態とは異なる構造へと

Table 1 Material measures and nomenclature for characterizing nonlinear viscoelasticity with imposed oscillatory shear strain by Ewoldt, et al. (2008).

Elastic characterization		Viscous characterization	
Equation	Interpretation	Equation	Interpretation
$G'_L = \frac{d\tau}{d\gamma} \Big _{\gamma=\pm\gamma_0}$	Large-strain elastic modulus	$\eta'_L = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0}$	Large-rate dynamic viscosity
$G'_M = \frac{d\tau}{d\gamma} \Big _{\gamma=0}$	Minimum-strain elastic modulus	$\eta'_M = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \Big _{\dot{\gamma}=0}$	Minimum-rate dynamic viscosity
$S = \frac{G'_L - G'_M}{G'_L}$	Strain-stiffening ratio $S \begin{cases} > 0 & \text{strain-stiffening} \\ = 0 & \text{linear elastic} \\ < 0 & \text{strain-softening} \end{cases}$	$T = \frac{\eta'_L - \eta'_M}{\eta'_L}$	Shear-thickening ratio $T \begin{cases} > 0 & \text{shear-thickening} \\ = 0 & \text{linear viscous} \\ < 0 & \text{shear-thinning} \end{cases}$

Fig.5 Non-linear viscoelasticity analysis of Large Amplitude Oscillatory Shear of $\omega=6.283$ rad/s evaluated by the method which is suggested by Ewoldt, et al. (2008). Non-linear viscoelasticity is observed at strain amplitude $\gamma_0 > 3$, and strong strain-stiffening ($S > 0$) and shear-thinning ($T < 0$) are observed around $\gamma_0 = 20$.

Fig.6 Shear rate - strain chart of flow instability when SIS is occurred in step shear flow produced by Ouchi, et al. (2006). In this condition, the solution begins to be opaque at shear strain $\gamma = 3$ and becomes most opaque around $\gamma = 20$. Change of viscoelasticity around $\gamma_0 = 20$ in Fig.5 (a) and (b) are associated with change of microstructure by SIS.

変化することで発現している関連付けることができる。さらに、図 5(a)における $\gamma_0 \approx 40 \sim 50$ でのずり増粘率が急激に変化する現象は、一度形成された SIS 構造が崩壊することによって振動の最大ひずみで溶液内の構造が弾性的に不安定な状態へと遷移していることを示唆するものと考えられる。

4.3 ひずみ量に対する高調波成分の変化

図 3(a)および(b)に示した基本波形をフーリエ変換によって解析することで高調波の評価を行った。 $\gamma_0 = 20, 100$ の振動における解析結果を図 7(a)に示す。縦軸は基本波成分($f = 1.000$ Hz)の振幅を 1 とした際の振幅の比であり 10^{-2} (1%) 以下の値はノイズと見なすことができる。図 7(a)に示すように、2, 4, 6, 8 次の偶数次高調波の振幅は 3, 5, 7 次の奇数次高調波の振幅に比べて非常に小さく、応力には基本波形および奇数次高調波だけが含まれており偶数次の高調波は現れていない。また、SIS の発生によって非線形性が強く現れる $\gamma_0 = 20$ の解析結果では、3, 5 次の高調波成分の割合が大きい値を示しており、ミセルの構造変化に対してこれらの高調波成分による評価が有効である。一方、より振幅の大きい $\gamma_0 = 100$ の結果では、7 次高調波の振幅が 5 次と同程度含まれており $\gamma_0 = 20$ の結果とは異なる種類の非線形性が現れていることがわかる。

図 7(b)において 3 次の高調波成分が大きい場合の基本波形は三角波のような形状を示すが、5 次や 7 次といった高次の高調波成分が強い場合はより矩形波に近い形状を示す。本試料における 3 次高調波の振幅 $I_{3/1}$ はひずみ振幅が γ_0

(a) FFT spectrum of stress wave form for $\gamma_0 = 20, 100$.

(b) Odd harmonic dependence of shear strain.

Fig.7 Harmonic analysis in Large Amplitude Oscillatory Shear of $\omega = 6.283$ rad/s. Components of odd harmonics show large peaks in FFT spectrum of stress wave form for $\gamma_0 = 20, 100$. Intensity of odd harmonic is changing with strain amplitude. Intensity of the 3rd, 5th and 7th harmonic is potted in (b), which $I_{3/1}$, $I_{5/1}$ and $I_{7/1}$ represent intensity of 3rd, 5th and 7th harmonics, respectively. Increase of the third harmonic intensity with strain is related with opaque of the solution. Moreover, increase of the seventh harmonic intensity is related with change of microstructure, as shown by the peak of birefringence in Fig.6.

$\gamma_0 \leq 3$ 以降で値が大きくなり $\gamma_0 \approx 30$ でピークを迎え高ひずみ領域では減少する。この傾向は前節で示した図 6 における白濁化の発現するひずみ量と一致することから、3 次高調波の振幅を測定することにより、(白濁化を誘起する程度の)比較的大きな構造体の影響を定量化することが可能と思われる。また、より高いひずみ領域では 3 次に対して 7 次高調波の成分が大きくなることから、この高調波は SIS によって形成されるミセル構造とは異なる非線形性を示していると考えられる。特に、7 次高調波がピークを示すひずみ量で複屈折の値が増大する(図 6)ことから、7 次高調波は比較的小さいサイズの内部構造の影響を示している。このように、高調波成分を解析することであるひずみ量における材料の非線形性の度合いや差異を確認することが可能となる。

5. 結 言

本研究では、流動により構造変化が誘起されるひも状ミセル水溶液(モル濃度比 $\psi = 7.67$ の CTAB/NaSal 水溶液)に対し、大振幅のせん断振動を用いた動的粘弾性試験を実施し、各種の LAOS 解析により SIS 形成に関わる非線形粘弾性領域でのレオロジー特性を定量的に評価した。

本試料ではひずみ振幅が $\gamma_0 = 3$ を超えると顕著な非線形粘弾性が確認された。これらの非線形波形に対して、粘性成分応力と弾性成分応力を分離し SIS 発生に起因したレオロジー特性の変化を定量化した結果、ひずみ振幅が 20 程度の振動において、非常に強いひずみ硬化性とずり流動化が発現することが明らかになった。このような、限られたひずみ領域で極端にレオロジー特性が変化するという性質は、従来のレオロジー測定では確認できないものであり、LAOS 解析を適応することで新たに得られた知見である。また、SIS の影響が大きいひずみ振幅の場合、振動開始時の第一波形において顕著な粘ちよう化現象が発生するが、おおよそ 3 サイクル後にはこの影響は緩和した。同じ試料の定常流動において報告された白濁化や SIS 発生条件とひずみ振幅を大きくしたときの非線形波形発生が定量的に一致した。さらに、奇数次の高調波を解析することで、3 次高調波成分の増加が溶液の白濁化と対応しており、7 次高調波成分の増加が複屈折の増大と関係することが明らかになった。

従来の微小振幅の動的粘弾性試験 SOAS では SIS など流動に由来する構造が形成されず、定常流動による粘弾性試験では構造形成時の平均的な粘度情報は得られても形成された構造を予想するための情報である貯蔵弾性率・損失弾性率などの情報を得ることができなかった。大振幅の動的粘弾性試験では 1 周期内に構造の形成・消失などの情報が含まれるため、応力波形を解析することでこれらの現象や形成された構造の特徴を明らかにすることができた。流動により構造が変化する現象や相変化、非線形粘弾性特性などを示す複雑流体のレオロジー特性評価に対して、大振幅せん断振動および LAOS 解析は現象の把握に有効な手段のひとつであることを示した。

文 献

- Chiba, S., Ito, M., Fujii, S. and Takahashi, T., Influence of Shear Rate History on Generation of Shear-Induced Structure of Wormlike Micelles Solutions, Proceedings of ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011 (2011), pp.3337-3342.
- Cho, K. S., Hyun, K., Ahn, K. H. and Lee, S. J., A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response, Journal of Rheology, Vol. 49, Issue 3 (2005), pp.747-758.
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., Rheological fingerprinting of pedal mucus from terrestrial gastropods (snails and slugs) using large amplitude oscillatory shear (LAOS) experiments, 78th Annual Meeting of The Society of Rheology, ME, Paper BS9 (2006).
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., Rheological Fingerprinting of Complex Fluids using Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Flows, Annual Transactions of The Nordic Rheology Society, Vol.15 (2007), pp.3-8.
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear, Journal of Rheology, Vol. 52, Issue 6 (2008), pp.1427-1458.
- Ouchi, M., Takahashi, T. and Shirakashi, M., Shear-induced structure change and flow-instability in start-up Couette flow of aqueous, wormlike micelle solution, Journal of Rheology, Vol. 50, Issue 3 (2006), pp.341-352.
- Shikata, T., Hirata, H. and Kotaka, T., Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions, Langmuir, Vol. 3, Issue 6 (1987), pp.1081-1086.
- Shikata, T., Dahman, S. J. and Pearson, D. S., Rheo-Optical Behavior of Wormlike Micelles, Langmuir, Vol.10, Issue10 (1994), pp.3470-3476.

日本レオロジー学会, 講座・レオロジー, 高分子刊行会(1992), p.215.

References

- Chiba, S., Ito, M., Fujii, S. and Takahashi, T., Influence of Shear Rate History on Generation of Shear-Induced Structure of Wormlike Micelles Solutions, Proceedings of ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011 (2011), pp.3337-3342.
- Cho, K. S., Hyun, K., Ahn, K. H. and Lee, S. J., A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response, Journal of Rheology, Vol. 49, Issue 3 (2005), pp.747-758.
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., Rheological fingerprinting of pedal mucus from terrestrial gastropods (snails and slugs) using large amplitude oscillatory shear (LAOS) experiments, 78th Annual Meeting of The Society of Rheology, ME, Paper BS9 (2006).
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., Rheological Fingerprinting of Complex Fluids using Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Flows, Annual Transactions of The Nordic Rheology Society, Vol.15 (2007), pp.3-8.
- Ewoldt, R. H., Hosoi, A. E. and McKinley, G. H., New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear, Journal of Rheology, Vol. 52, Issue 6 (2008), pp.1427-1458.
- Ouchi, M., Takahashi, T. and Shirakashi, M., Shear-induced structure change and flow-instability in start-up Couette flow of aqueous, wormlike micelle solution, Journal of Rheology, Vol. 50, Issue 3 (2006), pp.341-352.
- Shikata, T., Hirata, H. and Kotaka, T., Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions, Langmuir, Vol. 3, Issue 6 (1987), pp.1081-1086.
- Shikata, T., Dahman, S. J. and Pearson, D. S., Rheo-Optical Behavior of Wormlike Micelles, Langmuir, Vol.10, Issue10 (1994), pp.3470-3476.
- The Society of Rheology Japan, Koza Reorogii, The Society of Polymer Science Japan (1992), p.215 (in Japanese).