

マイクロエマルジョンのレオロジー

三菱化学横浜総合研究所 樹神弘也
九州工業大学情報工学部 好村滋行

水・油・界面活性剤からなる三元系においては、界面活性剤の濃度が比較的小さい場合に、全体として一様で等方的に混じり合った状態が実現される。このとき界面活性剤は水と油の間の界面に集まり、水と油が直接に接した時よりも表面張力が下がるため、膨大な量の界面が安定に存在し得ることになる。結果的に、水と油の領域はそれらの体積比が1:1に近いとき、お互いに複雑に入りくんだ双連結構造をとっており、このような状態はマイクロエマルジョンと呼ばれている。マイクロエマルジョンを流動下においた時、そのマクロな力学的応答は複雑な内部構造を反映することが予想される。

本研究では、マイクロエマルジョンのレオロジーを二秩序変数の Ginzburg-Landau モデルを用いて調べた。このような試みは一秩序変数のモデルに対してはすでになされているが、そこではマイクロエマルジョン相を一様相として扱っているため、系の構造が反映されない。ここで水と油の濃度差を $\psi(\mathbf{r})$ 、界面活性剤の濃度を $\rho(\mathbf{r})$ とする。マイクロエマルジョンの本質的性質を含む最小限のモデルとして、我々は以下のものを用いた [1]。

$$F = \int d\mathbf{r} \left[w(\nabla^2 \psi)^2 + d(\nabla \psi)^2 - a\psi^2 + u\psi^4 + e\rho^2(\rho - \rho_s)^2 - s\rho(\nabla \psi)^2 \right] \quad (1)$$

ただし w, d, a, u, e, ρ_s, s はすべて正の定数である。右辺の第一項 $w(\nabla^2 \psi)^2$ は系のエネルギーが下限をもつことを保証し、 $e\rho^2(\rho - \rho_s)^2$ によって ρ は局所的に0又は ρ_s という値をとることになる。また最後のカップリング項 $-s\rho(\nabla \psi)^2$ は、界面活性剤が水と油の間の界面に吸着する傾向を表している。

$\psi(\mathbf{r}, t)$ も $\rho(\mathbf{r}, t)$ も保存量であることから、巨視的な流れ $\mathbf{v}$ を含むそれぞれの時間発展については以下のような式を仮定した [2]。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\psi) = M_\psi \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi} + \eta_\psi(\mathbf{r}, t), \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = M_\rho \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \rho} + \eta_\rho(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

ここで M_ψ と M_ρ は輸送係数、 η_ψ と η_ρ は熱的揺らぎを表し、それぞれ揺動散逸定理 $\langle \eta_{\psi(\rho)}(\mathbf{r}, t) \eta_{\psi(\rho)}(\mathbf{r}', t') \rangle = -2k_B T M_{\psi(\rho)} \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ を満たす。(ただし k_B はボルツマン定数、 T は温度。) (2) 式の巨視的流れに関しては、 $v_x(\mathbf{r}) = \dot{\gamma}y, v_y = v_z = 0$ のようなずり流れを考える。ここで、ずり速度 $\dot{\gamma}$ は歪み γ の時間微分である。またこのモデルでは流体力学的相互作用を完全に無視した。ずり流れがない場合、相分離の進行は界面活性剤の存在によって非常に遅くなり、べき的な振舞いから大きくはずれる [1]。

我々はこの時間発展方程式を、Oono らによって提唱されたセルダイナミクスの方法を用いて解いた。最初に一様な状態からずり流れを加えないで十分に緩和させ、系がミクロ相分離した段階で一定のずり流れを加えた。ずり速度と比較すべき系の特徴的な時間スケール τ_0 としては、最も不安定なモードの初期の成長率の逆数をとることにした。ここでは ψ の平均値 $\bar{\psi}$ は $\bar{\psi} = 0$ に固定し、 ρ の平均値 $\bar{\rho}$ は $\bar{\rho} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ と変化させた。シミュ

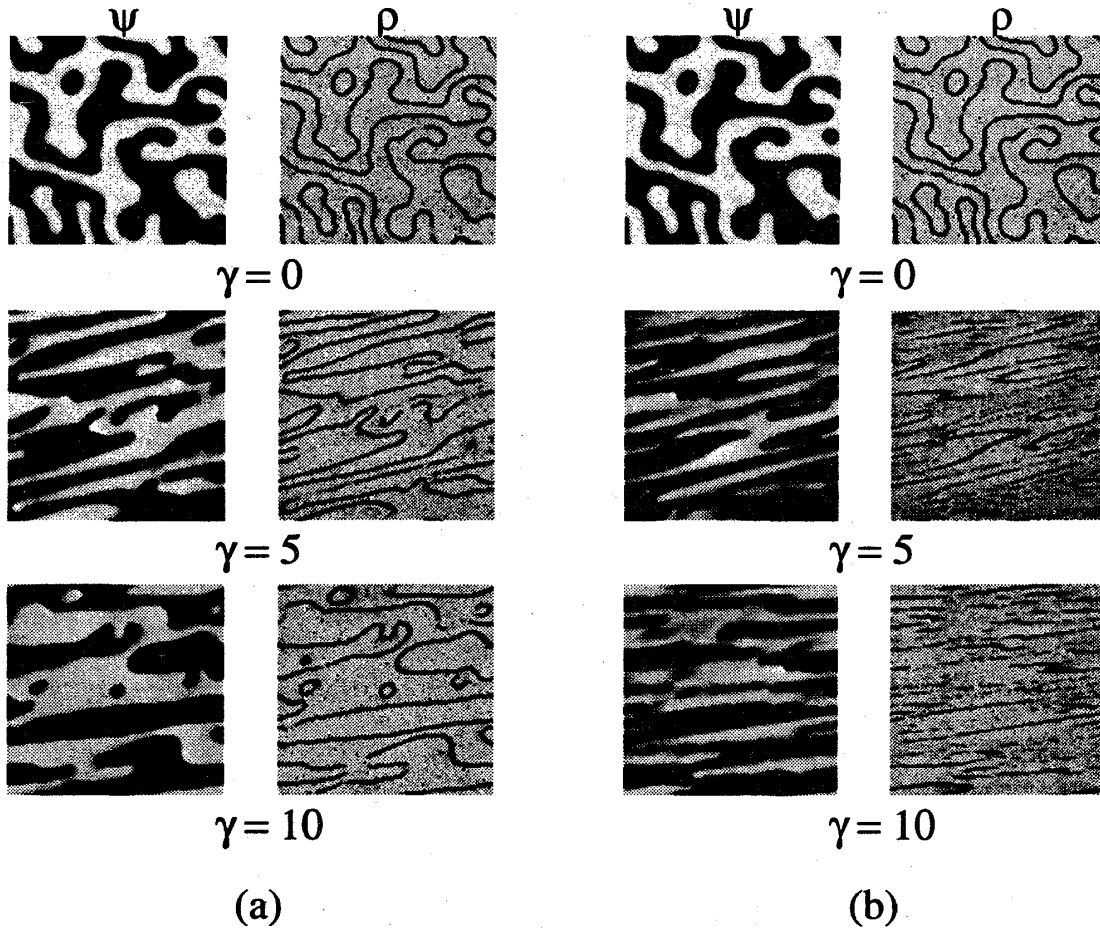


図 1: (a) $\bar{\rho} = 0.1, \dot{\gamma}\tau_0 = 0.1$ (b) $\bar{\rho} = 0.1, \dot{\gamma}\tau_0 = 1$ のときの ψ と ρ の時間発展

レーションは二次元空間で行ない、ずりを考慮した周期的境界条件を用いた。各パラメータの値は $w = 0.1, d = 0.25, a = 0.3, u = 0.18, e = 0.125, \rho_s = 1, s = 0.25, M_\psi = M_\rho = 0.05$ とした。ノイズの項には振幅 0.02 のランダムノイズを用いた。計算方法の詳細に関しては、文献 [1, 2] を参照されたい。

ψ と ρ の時間発展の例を図 1 に示す。一般にずり速度が小さい時、界面活性剤は水と油の界面の運動に追従し、界面の長さは全体であまり変化しない (図 1 (a))。一方、ずり速度が大きいと界面の長さは増加し、界面活性剤がすべての界面を飽和させることができない (図 1 (b))。

我々は得られたパターンの時間発展に対して、以下の二つの量を測定した。

$$Q_{xy} = -2d \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right\rangle - 4w \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \nabla^2 \psi \right\rangle \quad (3)$$

$$\sigma_{xy} = -2 \left\langle (d - s\rho) \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} \right\rangle - 4w \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} \nabla^2 \psi \right\rangle \quad (4)$$

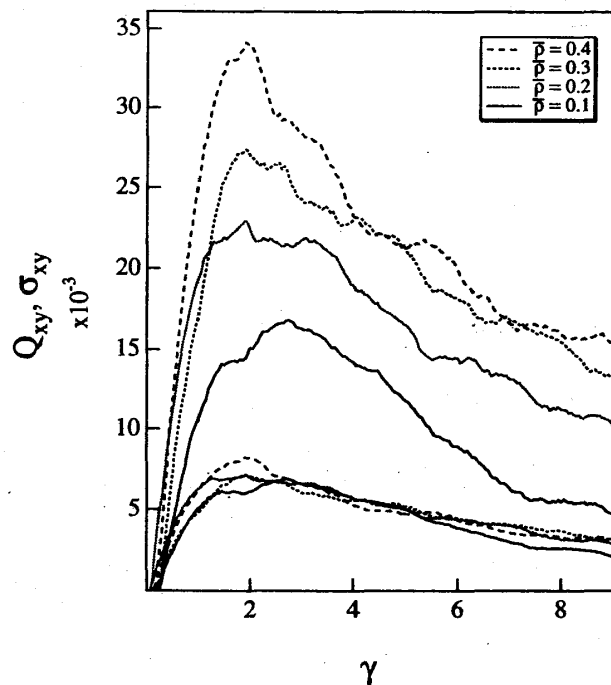


図 2: $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.1$ のときの Q_{xy} (上の 4 本) と σ_{xy} (下の 4 本) の時間発展

ただし、 $\langle \dots \rangle$ は体積（面積）平均を意味する。(3) 式は一秩序変数の場合のストレステンソルの xy 成分を表す。図 2 に $\dot{\gamma}\tau_0 = 0.1$ に固定して、 Q_{xy} と σ_{xy} を歪み γ の関数として、さまざまな $\bar{p}$ の値に対してプロットした。 Q_{xy} も σ_{xy} も $\gamma \approx 2$ あたりでピークをもつが、 Q_{xy} のピーク値の方が大きい。また、 Q_{xy} は $\bar{p}$ に依存し、ピーク値はほぼ $\bar{p}$ に比例しているが、 σ_{xy} はほとんど $\bar{p}$ に依らない。一方、 σ_{xy} はずり速度に依存し、ずり速度 $\dot{\gamma}$ が大きいほどピーク値が大きくなる。

参考文献

- [1] S. Komura and H. Kodama, to be published in *Phys. Rev. E* (1997).
- [2] H. Kodama and S. Komura, *J. de Physique II* **7**, (1997) 7.