

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14610

研究課題名(和文) 界面活性剤分子の自己集合によるトムズ効果メカニズムの分子論的解明

研究課題名(英文) Molecular Mechanism of Tom's Effect by Self-Assembly of Surfactant Molecules

研究代表者

荒井 規允 (Arai, Noriyoshi)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：80548363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：トムズ効果の分子論的なメカニズムを調べるため、分子シミュレーションを用いて、円管流れ下における界面活性剤水溶液の挙動を再現、解析を行った。管の内壁が親水的な性質の場合、界面活性剤の濃度にかかわらずシアース thinning が観察され、一方、疎水的な性質の場合ニュートン流体のような振る舞いとシアース thickening が観察されることを示した。さらに管径を広げ、乱流領域および層流から乱流への遷移領域における界面活性剤水溶液の振る舞いを再現した。棒状ミセルが管の中心付近に集まったようなせん断誘起構造が観察され、その変化が抵抗低減に影響を与えていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面活性剤水溶液の粘度と自己集合構造の関係性を分子スケールで明らかにした。また円管内壁の化学的性質を変えることで、界面活性剤が形成する集合構造が変化し、結果として粘度の制御が可能であることを示した。抵抗低減効果は流れの状態(層流、乱流、遷移領域)に大きく依存したため、集合構造の振る舞いが関与している可能性がある。また水溶液内で特殊な自己集合構造を形成する物質として、Janus粒子系についても粒子デザインやアスペクト比、濃度をパラメータとして、自己集合構造と粘性挙動の関係を調べた。その結果、様々な自己集合構造が形成されたものの、粘度については集合体の平均会合数のみで見積もれることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To investigate the molecular mechanism of the Toms effect, coarse-grained molecular simulations were performed to reproduce the behavior of surfactant aqueous solutions in a tube flow. When the hydrophilic wall of the tube, shear thinning is observed regardless of the concentration of the surfactants, whereas in the hydrophobic tube, Newtonian fluid-like behavior and shear thickening are observed. The tube diameter was extended to reproduce the behavior of the surfactant solution in the turbulent and laminar-to-turbulence transition regions. A shear-induced structure, in which rod-like micelles clustered near the center of the tube, was observed, suggesting that the change in the structure affected the drag reduction.

研究分野：分子シミュレーション

キーワード：界面活性剤 ミセル 自己集合 抵抗低減 分子シミュレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

“自己集合”は、材料科学分野で最も注目を集めている現象のひとつである。それは、我々の身の回りの多くの機能性材料は、分子が自発的に集合しメゾスコピックな構造が形成されることにより実現されているからである。例えば洗剤は、界面活性剤がミセル構造を形成することを利用して、汚れを落とすという機能を実現している。しかし、界面活性剤の自己集合形態は複雑で、分子の形状や熱力学的条件によって、水中で球状ミセルや紐状ミセル、ベシクル、分子膜構造など多彩な自己集合体を形成し、得られる機能はその構造に強く依存する。従って自己集合過程や自己集合構造を予測・制御することは、新規材料を実現するための強力な手段であり、産業の研究・開発分野で強く興味を持たれている。

一方、流体輸送の分野では古くから、流体に界面活性剤や高分子を添加すると流れの抵抗が低減することが良く知られている。これは、トムズ効果①と呼ばれ、今日では自動車エンジン内の潤滑油や、原油の輸送、ビルの空調システムまで幅広い産業で用いられている。しかし、抵抗低減のメカニズムは、例えば「界面活性剤が自己集合構造を形成し渦の形成を阻害する」、や「壁の付近の自己集合構造が摩擦によって失われるエネルギーを軽減している」等、種々の議論があるものの現象発見から60年以上経つ今でもまだ完全には明らかになっていない。これは、非平衡な現象と自己集合が複雑に絡まり合う現象であり、実験での再現性の問題や詳細な観察が困難であったからと考える。

そこで本研究では、分子シミュレーションを用いてトムズ効果が発現する条件を再現し、トムズ効果の分子論的な発現メカニズムを解明する。トムズ効果の分子論的な起源を明らかにすることで、今日様々な場面でトムズ効果を得るために試行錯誤的に用いられている添加剤へ一定の指標を提供することができることとなり、日本の基幹産業である自動車(潤滑油輸送)から電機業界(空調輸送)まで、幅広い分野への省エネルギーが実現する。特に、トムズ効果を有効に得られる分子の特徴を特定することは、実験に要する時間・労力・コスト等のリスクを大幅に削減することが可能となり、実際の運用に大きく寄与することが期待できる。

2. 研究の目的

(1) トムズ効果の分子論的な起源を明らかにする。具体的には、円管内で界面活性剤ミセルを形成させる。その後、管内(ポアズイユ)流れを発生させ、粘度を測定する。分子シミュレーションによって、一つ一つのミセルやその周りの環境を実際に観察することが可能であるため、どのようなときにトムズ効果が得られるのか詳細に検討する。

(2) トムズ効果を効率的に得られる分子の特徴を特定する。例えば、ミセルの形状がトムズ効果の発現に強く影響しているという結果が得られた場合、そのような集合体を形成するための分子の種類、さらに液晶やコロイド粒子等他のソフトマターも含め、最適な形状を持つ集合体を形成する分子を提案する。

3. 研究の方法

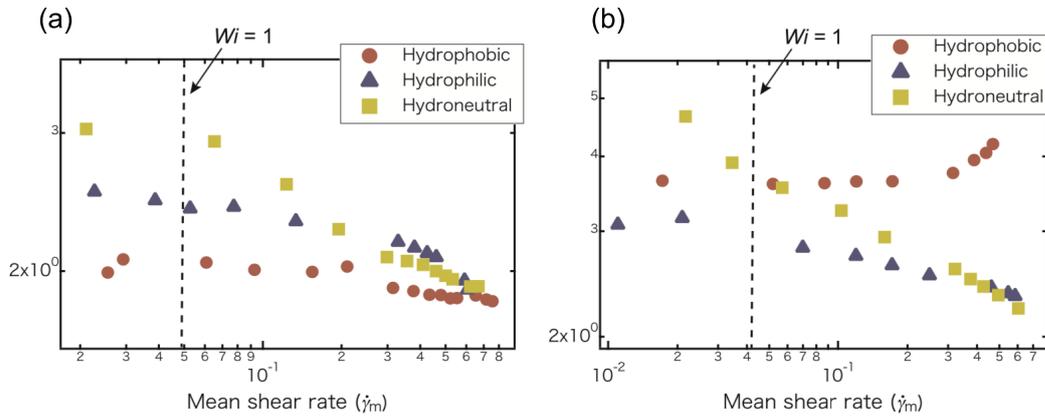
粗視化分子シミュレーション法のひとつである散逸粒子動力学(DPD)法を用いた。はじめに、プログラム開発・拡張と計算モデルの作成を行った。界面活性剤および水モデルはこれまでの研究で使用し、実験結果をよく再現するものをベースとして採用した。またポアズイユ流れを発生させるため、計算セルの周期境界条件に仮想密度勾配法②を採用した。様々なパラメータ(シミュレーションモデルや管壁の化学的な性質)において流量を変えたシミュレーションを行い、粘度挙動および抵抗低減率を測定し、水溶液内の自己集合構造がそれらにどのような影響を及ぼすかを調べた。

4. 研究成果

(1) 界面活性剤水溶液の自己集合と粘性挙動

管内に閉じ込められた界面活性剤は濃度や個体壁面の化学的な性質によって、様々な自己集合構造を示す③,④。そこで本研究では、疎水/親水/中性の3種類のナノチューブ壁の種類と10、30%の濃度(c)の界面活性剤水溶液を用意し、管内流れを与えることで自己集合構造と粘度の関係調べた⑤。

図1に縦軸に粘度、横軸に平均せん断速度をとったものを示す。まずc=10%(図1(a))の粘度挙動について見てみる。親水壁(青三角プロット)および中性壁(黄四角プロット)ナノチューブのとき、低せん断速度域ではニュートン流体的な挙動が現れ、さらにせん断速度を上昇させていくと粘度が低下するShear-thinning現象が観察された。このときの親水壁ナノチューブ内の界面活性剤分子が形成する自己集合構造を図2に示す。まず平衡状態(図2(a))では球状ミセルが形成される。低せん断速度域ではそれらのミセル同士の衝突が促され、より大きな球状もしくは比較的短い棒状ミセルへ成長する(図2(b))。Shear-thinningが起き始める高せん断速度域では、さらに長い棒状ミセルへ成長し、流れの方向に配向していることがわかる(図2(c))。中性壁ナノチューブ内でも同様の自己集合挙動が観察されたことから、棒状ミセルの形成とともにShear-thinning現象が起きるということが分かった。低せん断速度域で、親水壁ナノチューブの場合と比較して中性壁ナノチューブのときの方がより高い粘度を示す。これは、中性壁ナノチューブのとき球状ミセルが内壁に付着しながら成長するため、壁面付近で流量損失が起きることに起因する。一方、



疎水

図1 粘度と平均せん断速度の関係 (a)10%, (b)30%

壁(赤丸プロット)ナノチューブのときは、せん断速度の大きさに依らず、ニュートン流体のような挙動が観察された。このときの自己集合構造を確認してみると、多くの界面活性剤分子が内壁に付着し、管内に形成されるミセルの数自体が少なくなっていた。またせん断速度を大きくしてもそれらの構造に大きな変化がなかったため、粘性挙動にも変化が現れなかった。

次に $c = 30\%$ の結果(図1(b))を見てみる。どの壁面の種類においても、濃度 10% に比べ高い濃度を示した。親水壁、中性壁ナノチューブの粘度挙動は低濃度するときと同じような Shear-thinning が観察された。一方、疎水壁ナノチューブは低濃度とは大きく異なり、高速度域で Shear-thickening(粘度上昇)が観察された。これは弾性乱流によって引き起こされている可能性がある。

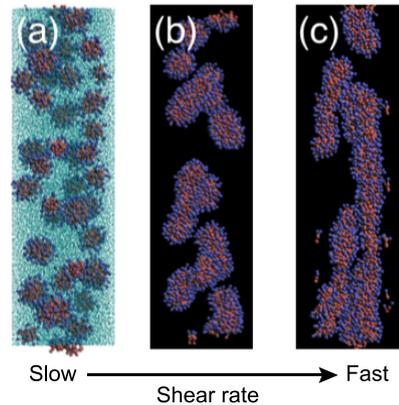


図2 代表的なスナップショット

さらに図3に界面活性剤を添加していない系と比較した抵抗低減率(λ)をレイノルズ数(Re)で整理した結果を示す。層流領域、層流から乱流への遷移領域、乱流領域それぞれで異なる挙動が得られた。また管壁の化学的な性質にはほとんど依存しないことがわかった。流れの速さによって界面活性剤が形成する自己集合構造は大きく変化するため、抵抗低減効果はそれに強く影響を受けることを示した。現在、どのような集合構造が形成されたときに強く発現するのかを詳細に探っている。

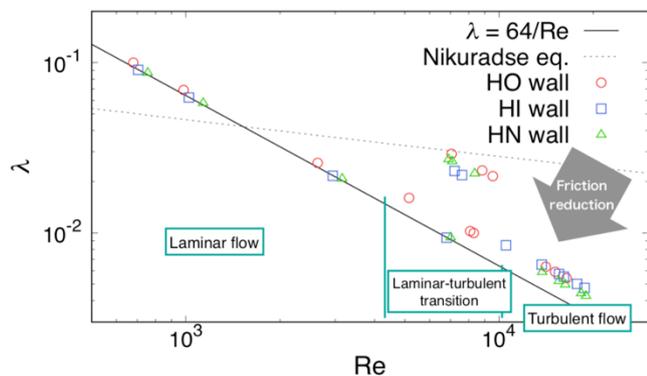


図3 界面活性剤添加による抵抗低減効果

(2) コロイド懸濁液の自己集合と粘性挙動

近年の合成技術の発達により複雑な形状や表面を有した異方性ナノ粒子の作製が可能となった。中でも Janus ナノ粒子は1つの粒子の中に2つ以上の異なる物理的、または化学的な性質を持った表面を有する特徴を持つ。Janus 粒子系では異なる粒子表面によって、複雑な自己集合構造を形成する⑥,⑦。そこで本研究では、せん断流れ下における Janus 粒子水溶液の粘性挙動を調べ、自己集合構造との関係性を明らかにした⁸⁾。特に、疎水部分の割合(多/少)を変更した粒子デザインと添加したナノ粒子の体積分率(ϕ)を検討パラメータとして調べた。

平衡状態(ゼロせん断)において、Janus 粒子の自己集合構造を観察したところ、体積分率や Janus 粒子のデザインに依存して、様々な構造が得られた。Janus 粒子の場合、疎水割合が少ないときは体積分率に依らず球状の集合体(クラスター)が現れた。一方、疎水割合が多いときは低体積分率においては棒状のクラスターを形成し、体積分率が増加するにつれて紐状のクラスターへ成長した。体積分率が最も高いときのみ、ひも状のクラスターが複雑に絡み合ったネットワーク構造が形成された。

得られた平衡構造にせん断流れを与え、自己集合構造の変化およびそれに伴う水溶液の粘性挙動を調べた。図4に横軸にペクレ数(Pe)、縦軸にそれぞれ疎水部分が(a)多いとき、(b)少ないときのデザインにおける相対せん断粘度(η_r)をとったものを示す。相対粘度 η_r を用いることで、粒

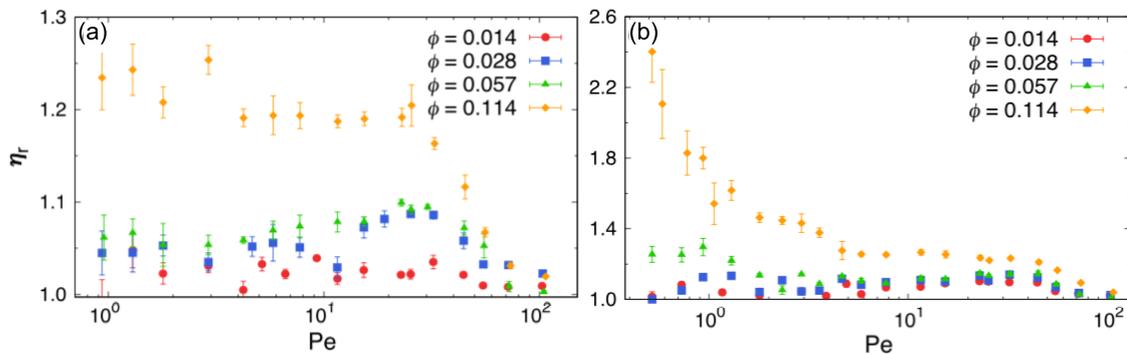


図4 相対粘度とペクレ数の関係 (a) 疎水割合: 少, (b) 疎水割合: 多

子体積分率の増加に伴う粘度の変化ではなく、自己集合による影響のみを抽出した。疎水割合が少ない Janus 粒子の場合(図 4(a)), 低せん断速度域かつ $\phi \leq 0.028$ においては、せん断誘起によるクラスター成長がみられた。Pe 数がおおよそ 30 を超えると、球状クラスターの破壊に伴い Shear-thinning 現象が観察された。疎水割合が多いとき(図 4(b))も $\phi \leq 0.057$ においては、少ない場合と同様の粘性挙動を示した。集合構造を観察すると、興味深いことにクラスターのサイズおよびその形状は $Pe < 30$ において変化しているにも関わらず、相対せん断粘度はほぼ一定であった。ここでネットワークが形成されている条件(疎水割合: 多かつ $\phi=0.114$) にせん断流れを与えた場合、極めて小さいせん断速度でネットワーク構造からひも状クラスターへと変形し、その後せん断速度が大きくなるにつれ球状クラスターを経て、最終的にクラスターは完全に破壊された。これに伴い、二度の Shear-thinning 現象が観察された。一連のクラスターの平均会合数(各クラスター内の会合数を平均したもの)を計算し、せん断速度依存性に注目すると、粘性挙動とほとんど同様の傾向を示すことが分かった。

従って、コロイド懸濁液の粘性挙動はクラスターの形状よりも、粒子同士が形成するクラスターの平均会合数(サイズ)が支配的であることを明らかにした。

<引用文献>

- ① B. A. Toms, Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds number, Proc. 1-st Inter. Rheol. Congr. 1948, Holland, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1949.
- ② T. Kinjo, S. Takenaka, K. Suga, and S. Hyodo, Flow simulations in a sub-micro porous medium by the lattice Boltzmann and the molecular dynamics methods, Proceedings of the Seventh International ASME Conference on Nanochannels, MM2009-82062, 2009, 927-936.
- ③ N. Arai, K. Yasuoka, and X. C. Zeng, Self-assembly of surfactants and polymorphic transition in nanotubes, J. Am. Chem. Soc., 130, 2008, 7916-7920.
- ④ Y. Kobayashi and N. Arai, Self-assembly of surfactant aqueous solution confined in a Janus amphiphilic nanotube, Mol. Simul., 43, 2017, 1153-1159.
- ⑤ Y. Kobayashi and N. Arai, Polymodal rheological behaviors induced by self-assembly of surfactants confined in nanotubes, J. Mol. Liq., 374, 2019, 328-337.
- ⑥ N. Arai, K. Yasuoka, and X. C. Zeng, Self-assembly of triblock Janus nanoparticle in nanotube, J. Am. Chem. Soc., 9, 2013, 179-187.
- ⑦ Y. Kobayashi and N. Arai, Self-assembly of Janus nanoparticles with a hydrophobic hemisphere in nanotubes, Soft Matter, 12, 2016, 378-385.
- ⑧ Y. Kobayashi, N. Arai, and A. Nikoubashman, Structure and dynamics of amphiphilic Janus spheres and spherocylinders under shear, Soft Matter, 16, 2020, 476-486.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi	4. 巻 43
2. 論文標題 Self-assembly of surfactant aqueous solution confined in a Janus amphiphilic nanotube	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Simulation	6. 最初と最後の頁 1153 ~ 1159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08927022.2017.1319060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Seki Taiga, Arai Noriyoshi, Suh Donguk, Ozawa Taku, Shimada Tomoko, Yasuoka Kenji, Hotta Atsushi	4. 巻 8
2. 論文標題 Self-assembly of peptide amphiphiles by vapor pressure osmometry and dissipative particle dynamics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 26461 ~ 26468
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA04692A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Inokuchi Takuya, Li Na, Morohoshi Kei, Arai Noriyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Multiscale prediction of functional self-assembled materials using machine learning: high-performance surfactant molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 16013 ~ 16021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NR03332C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi	4. 巻 274
2. 論文標題 Polymodal rheological behaviors induced by self-assembly of surfactants confined in nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 328 ~ 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2018.10.141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Yusei、Nomura Kentaro、Kaneko Toshihiro、Arai Noriyoshi	4. 巻 32
2. 論文標題 Replica exchange dissipative particle dynamics method on threadlike micellar aqueous solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 115901 ~ 115901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab579c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kobayashi Yusei、Arai Noriyoshi、Nikoubashman Arash	4. 巻 16
2. 論文標題 Structure and dynamics of amphiphilic Janus spheres and spherocylinders under shear	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 476 ~ 486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM01937E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 KOBAYASHI Yusei、ARAI Noriyoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Self-assembly Behaviors of Surfactant and Colloidal Solutions under Flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JAPANESE JOURNAL OF MULTIPHASE FLOW	6. 最初と最後の頁 11 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3811/jjmf.2020.T002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Y. Yoshimoto, N. Arai
2. 発表標題 Confinement effect for self-assembly structures and processes in surfactant solutions under the influence of system conditions
3. 学会等名 IUMRS-ICAM2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 粗視化分子シミュレーションを用いたナノチューブ内における界面活性剤水溶液の自己集合と粘性挙動
3. 学会等名 日本機械学会2017年度年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, N. Arai
2. 発表標題 Self-Assembly and Viscosity Behavior of Surfactant Aqueous Solution Confined in a Janus and Uniform Nanotubes
3. 学会等名 The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y Kobayashi and N. Arai
2. 発表標題 Dissipative Particle Dynamics Simulation for Self-assembly and Rheological Properties of Surfactant Aqueous Solution in Nanotubes
3. 学会等名 The 7th Pacific Rim Conference on Rheolog (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 本松崇裕, 荒井規允
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いたナノチューブ内における界面活性剤水溶液の管内流れのシミュレーション
3. 学会等名 第31回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, N. Arai
2. 発表標題 Dissipative Particle Dynamics Simulation for Self-assembly and Rheological Properties of Surfactant Aqueous Solution in Nanotubes
3. 学会等名 The 7th Pacific Rim Conference on Rheology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いた界面活性剤水溶液の管内流れと自己集合に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Kobayashi and N. Arai
2. 発表標題 Self-Assembly and Rheological Properties of Nanofluids -A Dissipative Particle Dynamics Study-
3. 学会等名 International Conference "Dynamics of Systems on the Nanoscale" (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小副川讓二, 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いたナノチューブ内における界面活性剤分子の自己集合構造と粘性挙動
3. 学会等名 第32回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒井規允
2. 発表標題 粗視化分子シミュレーションを用いた円管内における界面活性剤水溶液の自己集合と粘性挙動
3. 学会等名 日本伝熱学会関西支部 第25期 第3回講演討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒井規允
2. 発表標題 分子シミュレーションとAIを利用したソフトマター材料の物性予測～効果的な材料開発へ向けて～
3. 学会等名 技術情報協会 マテリアルズ・インフォマティクスにおけるAI、機械学習の活用事例と材料開発への応用 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, N. Arai
2. 発表標題 Dissipative particle dynamics simulation for viscosity behavior induced by self-assembly of surfactants confined in nanotubes
3. 学会等名 DPG Spring Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井規允
2. 発表標題 ソフトマター材料のための分子シミュレーションと機械学習を組み合わせた物性予測
3. 学会等名 新化学技術推進協会 ライフサイエンス技術部会 材料分科会 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井規允
2. 発表標題 分子シミュレーションとAIを利用したソフトマター材料の物性予測
3. 学会等名 技術情報協会 計測インフォマティクスのデータ解析とその事例（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kobayashi, N. Arai
2. 発表標題 Dissipative particle dynamics simulation for viscosity behaviors and Self-assembly of surfactants aqueous solution under pipe flow
3. 学会等名 The 5th International Conference on Molecular Simulation（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 五明寛貴, 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いた管内流れにおける界面活性剤分子の自己集合構造と粘性挙動
3. 学会等名 第33回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 技術情報協会編集, 堀内照夫ら計69名執筆	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 586
3. 書名 界面活性剤の選び方、使い方 事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----