

●からみ合いひも状ミセルの非線形レオロジーと収縮

基盤技術研究所 物性評価グループ 高木 晃

界面活性剤水溶液に適正な塩を加えることにより、ひも状になったミセルが形成される。ひも状ミセルの粘弾性特性は、界面活性剤濃度(C_D)と塩濃度(C_S)との比に応じて三つのタイプに分類されている。その中で中間的な塩濃度であるタイプII($C_S < C_D$)の非線形粘弾性については、未解明の部分が多く残されている。

本報告では、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)とサリチル酸ナトリウム(NaSal)からなるひも状ミセル水溶液を用いて、塩濃度比(C_S/C_D)を 3.25×10^{-1} (L試料)および 4.0×10^{-1} (H試料)とした二種類の濃度比に調製し、タイプIIに関する非線形レオロジーの解明を目的として実験を行った。

線形領域および非線形領域の粘弾性を調べた結果、H試料はサリチル酸の濃度がCTAB濃度の半分以下でありながら、単一緩和や流動硬化が観測されるなど、タイプIIIと類似の挙動を示すことがわかった。L試料は、からみ合い高分子鎖と同様にミセルの収縮によって非線形緩和していると考えられるが、定常粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ ではCox-Merz則からのずれが観測され、からみ合い高分子と完全には一致しないことがわかった。その不一致は、流動誘起構造の影響だと考えられた。

1 緒言

界面活性剤水溶液に活性剤と強い親和性をもつ塩を加えると、長いひも状ミセルが形成される¹⁻³⁾。このような溶液では顕著な粘弾性が観測されるが、この分子論的要因としてはひも状ミセル同士のからみ合いが考えられている(Fig. 1)。代表的な例としては、カチオン活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム(以下、CTABと略記する)とサリチル酸ナトリウム(以下、NaSalと略記する)の混合系があげられる。この系の粘弾性は、塩濃度 C_S に強く依存し、 C_S によって三つのタイプに分類することができる(タイプI~III)⁴⁻⁸⁾。 C_S が界面活性剤濃度 C_D よりも低い場合($C_S \ll C_D$)、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合いを持たない比較的分子量の高い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(タイプI)。塩濃度が中間的な濃度領域にある場合($C_S < C_D$)は、ひも状ミセル同士がからみ合い、複素剛性率は高分子準濃厚溶液のそれと類似するようになる(タイプII)。さらに、 $C_S > C_D$ では、高分子のからみ合い系で観られるようなブロードな緩和時間分布を持たず、単一指数的緩和が観測される(タイプIII)。

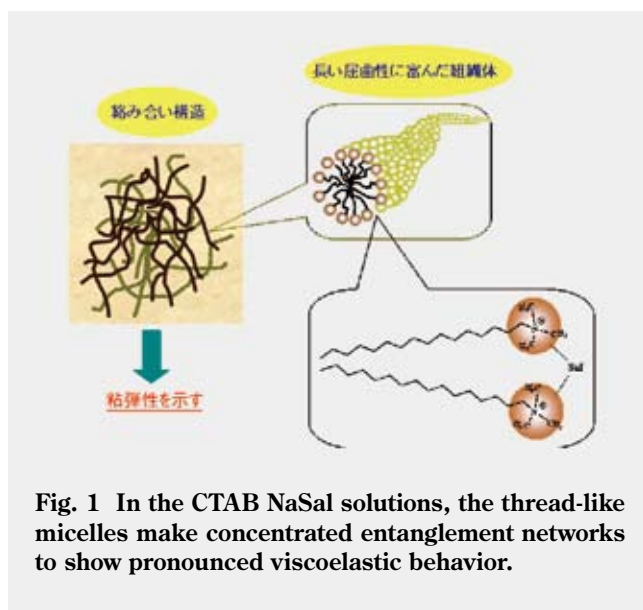
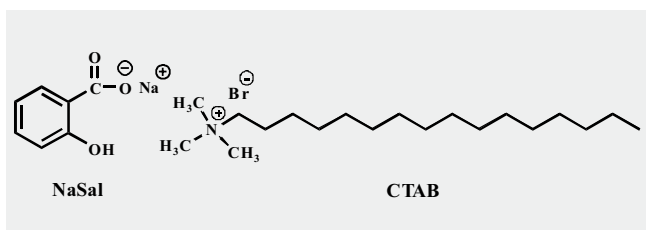


Fig. 1 In the CTAB NaSal solutions, the thread-like micelles make concentrated entanglement networks to show pronounced viscoelastic behavior.

タイプIIIの緩和機構としては、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。サリチル酸イオン Sal^- の濃度を変化させた実験から、ミセルに取り込まれていないサリチル酸イオンが、通り抜け過程の触媒として働いていることが示唆されている^{4-6, 9)}。タイプIIIの非線形レオロジーは、四方らによる先駆的な研究があり、顕著なひずみ硬化を示すことが知られている⁷⁾。最近、このひずみ硬化が網目の伸びきりで説明できることが明らかにされた¹⁰⁾。一方、タイプIIの非線形粘弾性については、からみ合い系との類似性が指摘されているものの、未解明の部分が多い。タイプII~IIIの分類と C_S/C_D 比の関係は大まかなもので、厳密に分類するためには、レオロジー挙動から分類する方法

と、 C_S/C_D 比から分類する方法が考えられるが、本研究では後者を採用した。以下では、 $C_S < C_D$ の溶液をタイプIIとし、タイプII溶液の非線形レオロジーの解明を目的として行った定常流動測定や応力緩和測定の結果を解析・考察する。

2 実験

臭化セチルトリメチルアンモニウムCTABとサリチル酸ナトリウムNaSalは和研薬(株)から購入した。CTABはアセトン/メタノールを用いて精製し、NaSalは購入物をそのまま使用した。溶媒には蒸留水を用いた。

レオロジー測定には回転型レオメーター (ARES, TA Instruments) を用いた。治具には直径25mmのコーンプレートを用いた。測定温度は23℃とした。

3 結果

3.1 線形粘弾性

Fig. 2にCTAB/NaSal水溶液の動的粘弾性測定の結果を示した。ここで、CTAB濃度 C_D は $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ である。サリチル酸ナトリウム濃度 C_S が $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の場合(H試料)、単一緩和が観測された。一方、 $C_S = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (L試料)では、単一緩和を示さず⁴⁾、からみ合い高分子系と類似の粘弾性を示した。図にはからみ合い高分子系の例として、重量平均分子量 1.80×10^5 の単分散ポリイソプレンの結果を、L試料の結果と重なりあうように、縦軸、横軸にそれぞれ移動して示した。L試料との重なりは良好で、両系の緩和時間分布が近いことがわかった。単分散高分子試料との一致は、L試料中のミセルの長さの分布が比較的狭いことを示唆する。

Table. I Samplecode.

Samplecode	$C_D/\text{mol L}^{-1}$	$C_S/\text{mol L}^{-1}$
L	0.100	0.0325
H	0.100	0.040
T3	0.100	0.15

単一指数型の緩和を示したH試料に対しては、次式を用いてフィッティングし、緩和時間 τ_m と平坦剛性率 G_N を求めた($\tau_m = 46\text{s}$, $G_N = 29 \text{ Pa}$)。

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = G_N \frac{i\omega\tau_m}{1 + i\omega\tau_m} \quad (1)$$

Fig. 3に貯蔵剛性率と損失剛性率のCole-Coleプロットを示した。L試料のプロットは、半円からずれているが、H試料では半円状のプロットとなり、後者がほぼ単一緩和であることが確認できた。

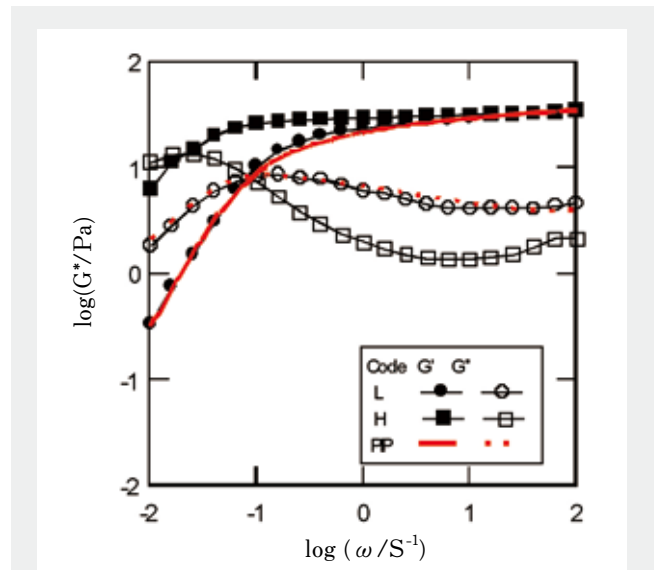


Fig. 2 Complex shear modulus of CTAB/NaSal systems having $C_D = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ and $C_S = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (H sample) and $C_S = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (L sample) at 23℃ with a comparison to that for polyisoprene (PIP).

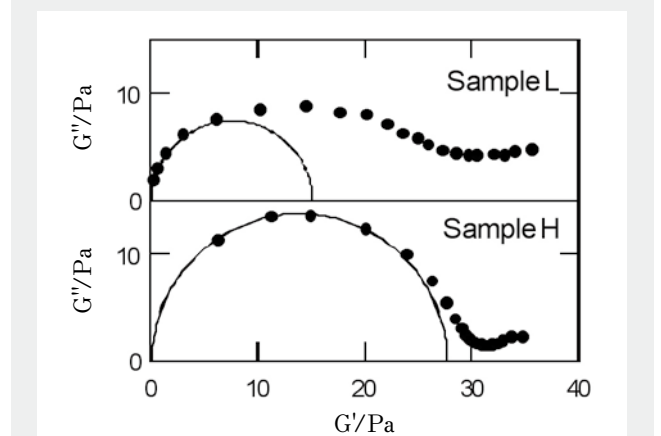


Fig. 3 Cole-Cole plots for CTAB/NaSal solutions. Lines indicate the best fit with a half circle.

3.2 粘度成長関数

流動開始後のずり応力 σ の成長関数をFig. 4に示した。まず、H試料の結果について述べる。図中、太線は動的粘弾性測定から求めた τ_m と G_N を用いて、次式により計算した線形領域の粘度成長関数 $\eta^+_{L}(t)$ である。

$$\eta^+_{L}(t) = G_N \tau_m \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \right) \quad (2)$$

$\eta^+_{L}(t)$ との比較から、 $\eta^+(t)$ はずり速度 $\dot{\gamma}$ に応じて3つの挙動に分類することができる¹¹⁻¹³⁾。 $\dot{\gamma}$ の低い第一領域($\dot{\gamma} = 0.01\text{s}^{-1}$)では、 $\eta^+(t)$ は η^+_{L} と一致し、線形挙動が観測された。 $\dot{\gamma} = 0.02 \sim 7\text{s}^{-1}$ の第二領域では、ストレスオーバーシュートが観測され、 $\eta^+ < \eta^+_{L}$ となり、非線形性が観測された。

さらに、 $\dot{\gamma} > 10\text{s}^{-1}$ の第三領域では、 $\eta^+ > \eta^+_L$ となる急激な立ち上がり（流動硬化）が観測された。この流動硬化の強度は、以前の研究で用いた高 C_S の試料 ($C_S > 0.08\text{ mol L}^{-1}$)¹⁰⁾に比べ低かった。

タイプⅢの試料において、高速度の流動下で観測されるひずみ硬化は網目の“伸びきり”で説明でき、網目の有効弾性率 G_{eff} がひずみ γ に依存することが原因であることが明らかにされている¹³⁾。ずり速度が高いと G_{eff} は、ずり速度に依存せず、ひずみだけに依存する関数となり、 $C_D = 1.0 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$ の試料では、 G_{eff} は $\gamma = 4$ 付近で発散する¹⁰⁾。本研究のH試料について、タイプⅢの流動硬化と比較するため、その G_{eff} の γ 依存性をFig. 5に示した。比較のために、Fig. 5にタイプⅢ ($C_S > C_D$)の代表的な結果として、 $C_D = 1.0 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$, $C_S = 1.5 \times 10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$ の結果 (T3試料)も示した。H試料の場合においても、 $\gamma = 4$ 付近で G_{eff} が増加し、タイプⅢと類似の挙動を示した。しかし、弾性率の増加はあまり顕著ではなく、増加も単純ではなかった。この原因は、 $C_D > C_S$ であるH試料の場合、CTAB:Sal⁻=1:1でひも状ミセルを形成するためにはSal⁻が不足しており、ミセルが不安定なためと思われる。そのため、高速度の流動下で鎖が

伸長された場合、一本のミセルが保持できる最大応力が低いために G_{eff} の増加が弱いものと思われる。

Fig. 5から微小ひずみ下($\gamma < 1$)では、H試料の G_{eff} ($=G_N$)の値はT3試料のそれの約5/8であることがわかる。からみ合い系では G_N は濃度の2乗に比例することを考慮すれば、H, T3両試料の G_N の差は、後者のひも状ミセル濃度が $5/8^{0.5} \sim 0.79$ 倍であることが示唆された。ひも状ミセルの屈曲性が変わらないとすると、H試料の G_{eff} が発散するひずみはT3試料に比較して $0.79^{-0.5} \sim 1.1$ 倍程度大きくなることが予想されるが、Fig. 5の実験精度からはこのような変化を議論することは難しい。

以上のように、H試料は $C_D > C_S$ のタイプⅡでありながら、単一指数型の線形粘弾性と流動硬化型の非線形性を示し、タイプⅢと類似の挙動を示した。これは、 C_D と C_S の差が小さい場合にはタイプⅡとタイプⅢの差がほとんどなくなることを示唆するが、ここではこれ以上立ち入らないこととする。

Fig. 4のL試料は、ずり速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともに通常のからみ合い高分子系と類似のストレスオーバーシュートを示した。また、最もずり速度が高い 100 s^{-1} でも流動硬化が観察されなかった。この挙動より、位相幾何学的なからみ合いだけでは流動硬化は発現せず、ひも状ミセル同士の融合点が流動硬化には必須であることが示唆された。すなわち、位相幾何学的なからみ合い (Fig. 6) だけでは、ひも状ミセルはからみ合い点で滑ることが可能であり、ミセルの伸長が生じないため流動硬化は起こらないと考えられた。

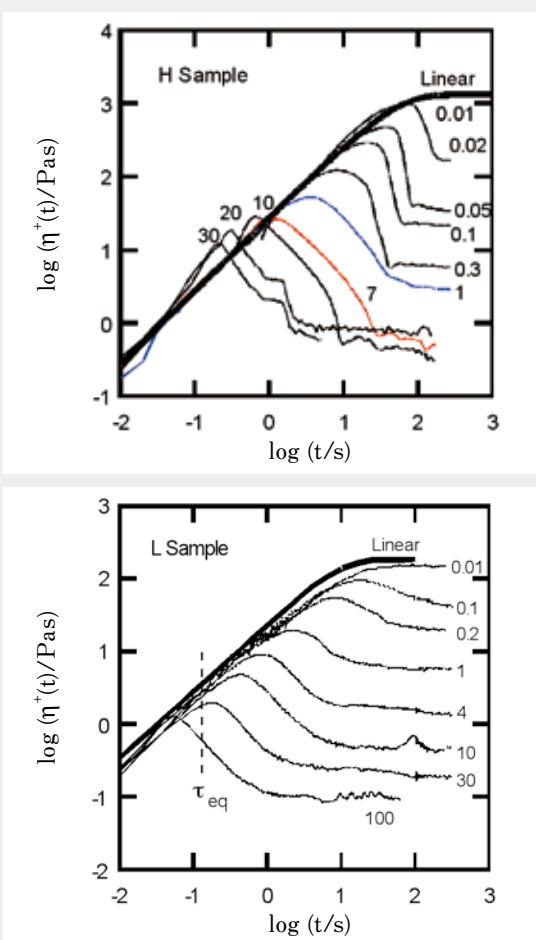


Fig. 4 Viscosity growth function, $\eta^+(t)$, for H sample (top) at 25°C and L sample (bottom) at 23°C. Numbers in the figure indicate the shear rate (s^{-1}). Linear (Bold line) indicates the viscosity growth function at $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\eta^+_L(t)$ calculated from $G^*(\omega)$.

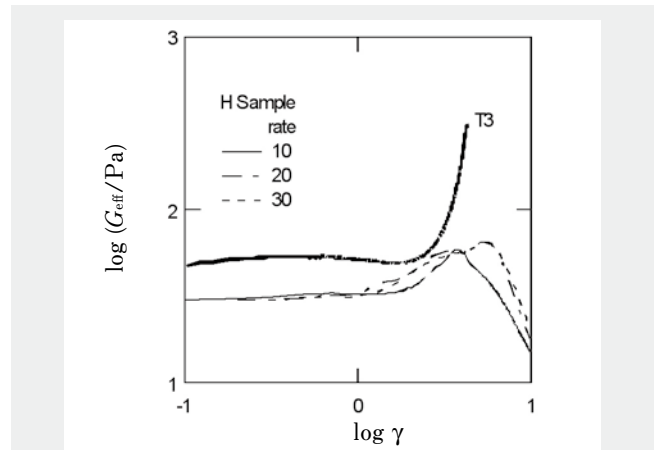


Fig. 5 Strain dependence of effective modulus for H sample. Numbers in the figure indicate rate of shear (s^{-1}).

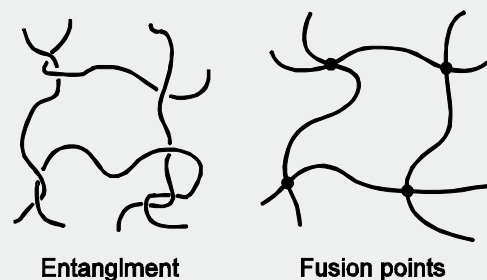


Fig. 6 Schematic illustration of topological entanglements and fusion points for entangled micellar system.

3.3 非線形応力緩和

L試料について応力緩和測定の結果をFig. 7aに示した。 $\gamma > 1$ で緩和剛性率 $G(t, \gamma)$ が低下しており、からみ合い高分子系と類似の非線形性が観測された。からみ合い高分子系での結果を考慮して、末端域で重なるように $G(t)$ を垂直方向に減衰関数 $h(\gamma)$ の逆数だけ移動させたものをFig. 7bに示した¹⁴⁻¹⁶。ここで、 $h(\gamma)$ は次式のように定義される。

$$h(\gamma) = \left[\frac{G(t, \gamma)}{G(t)} \right]_{t > \tau_k} \quad (3)$$

線形領域の粘弾性緩和は、外部から与えられたひずみによって配向異方性を持つようになった高分子鎖が、熱運動によって平衡状態に回復する過程を反映する。一方、大変形下での高分子鎖の緩和には、微小変形とは異なる運動も寄与すると考えられている。Fig. 7bが示すように、大変形領域のL試料はからみ合い鎖の $G(t, \gamma)$ と類似の2段階緩和を示し、 $t > \tau_k$ の長時間域での $G(t, \gamma)$ の時間依存性は、 γ に依存しない。高分子からみ合い系では、 τ_k はひずみによって引き伸ばされた鎖の収縮運動の特性時間を反映しているものと理解されている。Fig. 7bから末端域で重ね合わせが成立する時間としてL試料の τ_k を求めると4.2sであった。

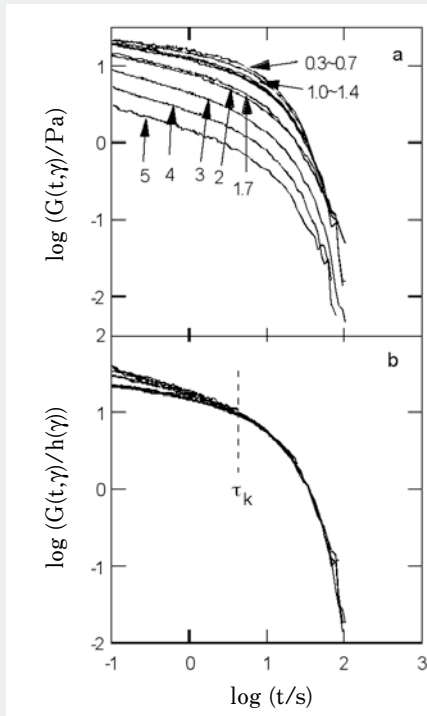


Fig. 7 Nonlinear stress relaxation modulus, $G(t, \gamma)$, of L sample at 25°C. The range of shear strain, γ , was from 0.3 to 5.0 (a). These nonlinear $G(t, \gamma)$ data normalized by appropriate damping function $h(\gamma)$ agree well with the linear $G(t)$ data at long times (b). Numbers indicate shear strain.

Fig. 8にL試料の減衰関数 $h(\gamma)$ のひずみ依存性を示した。 $h(\gamma)$ のひずみ依存性は、からみ合い高分子鎖の実験結果(点線)と良く一致し、Doi-Edwardsモデルの $h(\gamma)$ に近い。このことから、大変形下でのL試料は、からみ合い高分子鎖と同様に、ひも状ミセルの収縮によって非線形緩和していることが示唆された。

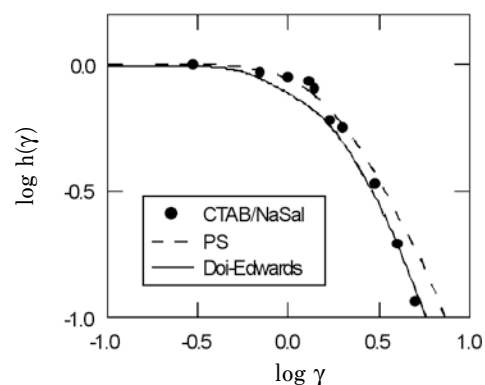


Fig. 8 $h(\gamma)$ for L sample. Solid line indicates the prediction of the Doi-Edwards model and broken line indicates experimental results for polystyrene.

3.4 非線形粘弾性の特性時間

Fig. 4 (Bottom)において、L試料のストレスオーバーシュートが観測されるひずみ γ_m とずり速度 $\dot{\gamma}$ との関係をFig. 9に示した。

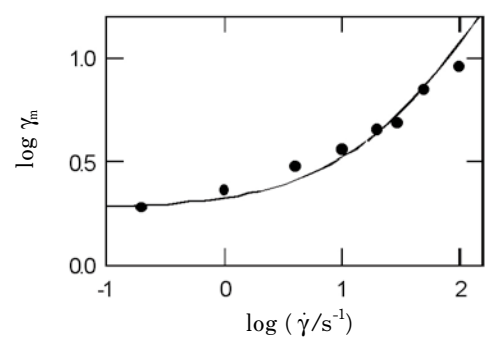


Fig. 9 Shear rate dependence of the strain for the overshoot peak of the viscosity growth function of L sample. Solid line represents the theory by Pearson et al. (eq. 4).

ずり速度 $\dot{\gamma}$ が大きくなるにつれて、 γ_m が大きくなっている。次式のPearson理論を用いてこの γ_m をフィッティングし¹⁷⁻¹⁹、鎖の伸縮運動を特徴づける時間 τ_{eq} を求めた。

$$\frac{\gamma_m}{\gamma_m(\dot{\gamma} \rightarrow 0)} = \left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma} \tau_{eq}}{3} \right)^{3/4} \right]^{4/3} \quad (4)$$

この結果、 $\tau_{eq} = 0.13s$ となった。

通常のからみ合い高分子鎖では、 τ_{eq} と τ_k との間に次式の関係が成り立つことが知られている²⁰⁻²³⁾。

$$\tau_k = 2\tau_{eq} \quad (5)$$

本実験においては、 $\tau_k = 32 \tau_{eq}$ ($\tau_k = 4.2s$)となり、からみ合い高分子鎖と類似の関係が成立していることがわかった。

τ_{eq} は、鎖の長さに関係した量であり、 τ_{eq} からL試料中のひも状ミセルの分子量を推定することが可能である。からみ合い系では、 $2\tau_R = \tau_{eq}$ として、高周波数領域の G^* をRouseモデルを用いて表すことができることが知られている^{19,23)}。L試料についても高周波数領域での G'' の増加(Fig. 2)をRouseモードによる寄与とすると、 G'' は以下の式を用いて表すことができる。

$$G''(\omega) = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \left(\frac{\tau_R}{p^2} \right)}{1 + \omega^2 \left(\frac{\tau_R}{p^2} \right)^2} \quad (6)$$

式(6)を用いれば、ひも状ミセルの分子量 M をフィッティングパラメーターとして、 M を求めることができた。この結果、ひも状ミセルの分子量は約11000万であると推定できる。ゴム状平坦弾性率からからみ合い点間分子量を求めると、約390万になるから、ひも状ミセル一本あたりのからみ合い数 N は28程度となる。Fig. 2で比較に用いたPIPの N は36であるから、ひも状ミセルの N は妥当なものと思われた。

3.5 動的粘度 $\eta^*(\omega)$ と定常粘度 $\eta(\dot{\gamma})$

Fig. 10にL試料について定常粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ のずり速度依存性を示した。図からずり速度が高くなると定常粘度が減少する流動軟化の挙動を示すことがわかる。図には、 $\dot{\gamma} = \omega$ として複素粘度の絶対値 $|\eta^*(\omega)|$ の周波数依存性も含めた。このようなプロットでは、からみ合い高分子系の場合には、 $\eta(\dot{\gamma})$ と $|\eta^*(\omega)|$ が一致することが知られており、Cox-Merz則と呼ばれる。L試料の非ニュートン域では、 $\eta(\dot{\gamma})$ は $|\eta^*(\omega)|$ より小さかった。これまで見てきたように、L試料の非線形粘弾性は、からみ合い系高分子と類似していたが、定常粘度ではからみ合い高分子系とは一致しない挙動が観測された。ひも状ミセル系では、流動によってシアバンド構造が誘起されるという報告がある²⁴⁻³¹⁾。今回のCox-Merz則³²⁾からのずれも、長時間の流動を受けた系が示す流動誘起構造の影響であると考えられるが、詳細については今後の検討課題である。

4 結語

本研究では、カチオン性界面活性剤が水溶液中で形成するひも状ミセルのタイプIIと称される濃度域における非線形レオ

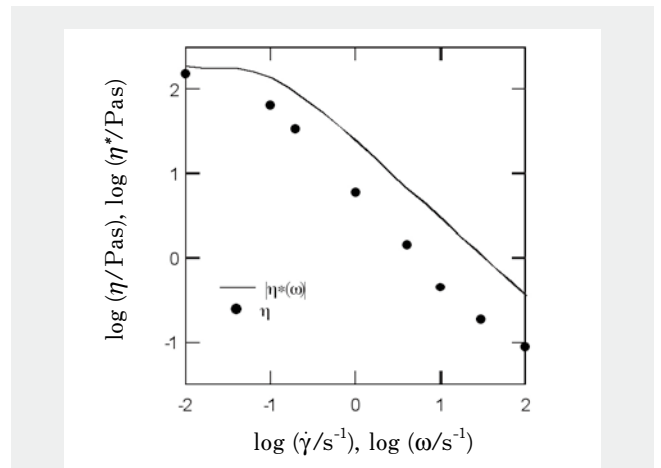


Fig. 10 Shear rate dependence of the steady state viscosity of the sample L (filled circles). The curve indicates the absolute values of the complex viscosity, $|\eta^*(\omega)|$, plotted against ω .

ロジ挙動について、からみ合い高分子と比較しながら調べた。 $C_s = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の溶液(H試料)では、サリチル酸の濃度がCTAB濃度の半分以下でありながら、単一緩和や流動硬化が観測されるなど、タイプIIIと類似の挙動を示すことがわかった。しかし詳細に検討すると、タイプIIIに比べて流動開始時の応力の立ち上がり方が小さいことやミセルが破壊しやすいなど、サリチル酸の欠乏に由来すると考えられる差が見られた。

$C_s = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の水溶液(L試料)では、複素剛性率は単一緩和では記述できず、からみ合い高分子系と類似の緩和時間分布を示した。非線形粘弾性においては、応力緩和から求めた減衰関数 $h(\gamma)$ が通常のからみ合い高分子鎖の $h(\gamma)$ と良く一致したことに加え、非線形粘弾性を特徴づける特性時間 τ_k と τ_{eq} の関係もからみ合い高分子鎖の関係に近いことがわかった。以上のことから、タイプII($C_s = 3.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)のひも状ミセルのレオロジー挙動は、からみ合い高分子系と同等と見なしてよいと思われる。上記の τ_{eq} は、大変形とはいえ定常に達していない比較的小さいひずみ量($\dot{\gamma}t$)に対応するものである。定常粘度に対してはCox-Merz則が成立しないことから、高ひずみ速度の定常状態($\dot{\gamma}t \gg 1$)では、流動誘起構造が生じている可能性がある。

本研究では、非線形粘弾性から求めた鎖の収縮時間から、ひも状ミセルの分子量の推定を行った。希薄領域では、光散乱法などによりミセルの分子量を求めることができるが、高濃度域では、有効な方法が知られていない。本研究で提案した方法は、ミセルのからみ合い系で利用できる方法として、利用価値が高いと考えられる。

*本論分は、日本レオロジー学会誌 *J Sci Rheo, Japan*, **34**, 165 (2006). に投稿したものを加筆・修正した。

参考文献

- 1) Porte G, Appell J, *J Phys Chem*, **84**, 3105 (1980).
- 2) Thrn H, Lobl M, Hoffman H, *J Phys Chem*, **89**, 517 (1985).
- 3) Imae T, Ikeda S, *J Phys Chem*, **90**, 5216 (1986).
- 4) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- 5) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354 (1988).
- 6) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **5**, 398 (1989).
- 7) Shikata T, Hirata H, Takatori E, Osaki K, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **28**, 171 (1989).
- 8) Ferry JD, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. (1980), Wiley, New York,.
- 9) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *J Phys Chem*, **94**, 3702 (1990).
- 10) Inoue T, Inoue Y, Watanabe H, *Langmuir*, **21**, 1201 (2005).
- 11) Hu YT, Wang SQ, Jamieson AM, *J Rheol*, **37**, 531 (1993).
- 12) Hu YT, Matthys MS, *Rheol. Acta*, **34**, 450 (1995).
- 13) Bruinsma R, Gelbart WM, Benshaul A, *J Chem Phys*, **96**, 7710 (1992).
- 14) Doi M, Edwards SF, *J Chem Soc., Faraday Trans 2*, **74**, 1802, 1818 (1978).
- 15) Doi M, Edwards SF, "The Theory of Polymer Dynamics" (1986) Calarendon Press: London, chapter 7, 218.
- 16) For a review, see: Osaki K, *Rheol Acta*, **32**, 429 (1993).
- 17) Pearson D, Herbolzheimer E, Grizzuti N, Marrucci G, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, **29**, 1589 (1991).
- 18) Menezes EV, Graessley WW, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **20**, 1817 (1982).
- 19) Osaki K, Inoue T, Uematsu T, *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, **38**, 3271 (2000).
- 20) Doi M, *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **18**, 1005 (1980).
- 21) Osaki K, Takatori E, Tsunashima Y, Kurata M, *Macromolecules*, **20**, 525 (1987).
- 22) Mead DW, Larson RG, Doi M, *Macromolecules*, **31**, 7895 (1998).
- 23) Inoue T, Yamashita Y, Osaki K, *Macromolecules*, **35**, 1770 (2002).
- 24) Grand C, Arrault J, Cates ME, *Journal De Physique II*, **7**, 1071-1086(1997).
- 25) Britton MM, Callaghan PT, *Phys Rev Lett*, **78**, 4930(1997).
- 26) Lerouge S, Decruppe JP, Humbert C, *Phys Rev Lett*, **81**, 5457 (1998).
- 27) Fischer E, Callaghan PT, *Europhys Lett*, **50**, 803 (2000).
- 28) Lerouge S, Decruppe JP, Berret JF, *Langmuir*, **16**, 6464(2000).
- 29) Fielding SM, Olmsted PD, *Phys Rev E*, **68**, 036313 (2003).
- 30) Mendez-Sanchez AF, Lopez-Gonzalez MR, Rolon-Garrido VH, Perez-Gonzalez J, de Vargas L, *Rheol Acta*, **42**, 56(2003).
- 31) Becu L, Manneville S, Colin A, *Phys Rev Lett*, **93**(2004).
- 32) 日本レオロジー学会,「講座・レオロジー」, 高分子刊行会, 2001.