ひも状ミセル水溶液の非線形レオロジー

Nonlinear Rheology of Aqueous Solutions of Thread-like Micelles

井上正志

京都大学化学研究所
複合基盤化学研究系 分子レオロジー
〒611-0011 宇治市五ヶ庄

Tadashi INOUE
Institute for Chemical Research,
Kyoto University
Uji, Kyoto 611-0011, JAPAN

四方俊幸

大阪大学大学院理学研究科
高分子科学専攻
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

Toshiyuki SHIKATA
Graduate School of Science,
Osaka University
1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560-0043,
Osaka, JAPAN

論文要旨：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の水溶液の非線形粘弾性について調べた。CTAB 濃度は 0.1 mol l^{-1} とし NaSal 濃度を 0.07 から 0.4 mol l^{-1} まで変えた。いずれの試料においても、線形粘弾性は単一緩和で記述できた。また、いずれの試料においても、ずり流動印可後のずり応力 σ と第一法線応力差 N_1 の成長において、ずり速度が緩和時間の逆数より大きいある臨界ずり速度を超えた場合に、ひずみ硬化が観測された。ひずみ硬化領域では σ と N_1 の間には単純な弾性体の関係が成立し、ひずみ硬化は、弾性率がひずみに依存すると考えればよいことがわかった。弾性率のひずみ依存性は、鎖の伸びきを考慮した網目理論で記述できた。伸びきり挙動から鎖のセグメントを評価することができた。定加重印可時のクリープ応答についても測定した。その結果、加重が線形弾性率より大きくなると、回復コンプライアンスが増加し、流動によって溶液構造が変化していることが示唆された。

Abstract: Nonlinear rheology of aqueous solutions of thread-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium salicylate (NaSal) were investigated. The concentration of CTAB was fixed at 0.1 mol l^{-1} , and the concentration of NaSal was varied from 0.07 to 0.4 mol l^{-1} . For all test solutions, dynamic moduli were described with the Maxwell model having a single relaxation time, τ . Time evolutions of the shear stress, σ , and the first normal stress difference, N_1 , after inception of the steady shear flow were measured. For all test solutions, strain-hardening was observed and σ and N_1 diverged at a certain strain when the shear rate, $\dot{\gamma}$, exceeded a critical rate being larger than τ^{-1} . A simple relationship for elastic solids, $N_1/\sigma = \dot{\gamma}$ with $\dot{\gamma}$ being the strain imposed by shear flow, held for all the solutions in the strain-hardening regime. The strain-hardening was attributable to the strain dependent shear modulus and well described with the network theory considering finite extensibility of network strands. The segment size of network strand was successfully determined. Creep response of the solutions was also measured. At higher stress level than the plateau modulus, recoverable compliance was considerably increased, suggesting shear-induced structural changes.

Key words: Thread-like Micelles, Nonlinear Rheology, Strain Hardening, Finite Extensibility, Entanglements

1 緒言

ある種の界面活性剤は、水溶液中でひも状のミセルを

連絡者：井上正志
E-mail: tinoue@scl.kyoto-u.ac.jp

形成する。よく知られた系としては、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 の混合系が挙げられる。その他、塩化セチルトリメチルアンモニウム CTAC、臭化セチルピリジウムアンモニウム CPyB、塩化セチルピリジウムアンモニウム

CPyB といった界面活性剤と NaSal の混合系も知られている。このような系では、カチオン性界面活性剤とサリチル酸イオンが 1:1 のコンプレックスを形成して、ひも状ミセルを形成していると考えられている¹⁻⁴⁾。ひも状ミセルでは、生成・解離が熱的に可能で、絶えず長さが変化しているものとする研究者もいる。したがって、リビングポリマーと呼ばれる場合もある⁵⁾。

高分子溶液との類推から、濃度が低い (1~5 mM; $\phi \approx 0.002$) 場合には、ひも状ミセルは孤立し、いわゆる希薄溶液になると考えられている。希薄溶液では、ミセルは他のミセルと接触する確率は低い。このような場合、ミセルが切断される時間 (寿命) が十分長ければ、粘弾性には高分子的な緩和モードが観測されると想像されるが、この類推は実験的に確かめられている⁶⁾。しかしながら、速い流動条件の場合には、高分子の希薄溶液との類似性は成立せず、ひも状ミセル系はきわめて特異な流動挙動を示す⁷⁻¹⁰⁾。高分子の希薄溶液系では、粘度はずり速度にほとんど依存しないと考えてよい。しかしながら、ひも状ミセル系では、あるずり速度を境にして、粘度が数倍増加し、この現象は流動硬化と呼ばれる。流動硬化が観測されるずり速度域では、高い粘度値を示す定常状態に達するのに長時間を要すること、あるいは、定常状態が不規則に振動する場合があることなどが知られている。このような現象には、流動によってミセルの長さが成長すること¹¹⁾が関係していると考えられている。Pine らは^{12,13)}、時間依存性を示す高い弾性を持つゲル状の構造の存在を実験的に示した。この構造は流動誘起構造 SIS と呼ばれる。ミセル濃度が高い場合 (準濃厚溶液) でも、流動誘起光散乱や高分子系よりも弱い流動軟化性から、SIS が存在すると考えられているが¹⁴⁾、その詳細はあまり明らかになっていない。特に SIS という言葉が意味する内容は、研究者や対象とする系によってかなり違っていているものと思われる。

CTAB/NaSal の準濃厚溶液では、ひも状ミセルがからみ合って、顕著な粘弾性を示すようになる。このような場合、粘弾性緩和が単一指数型で記述できることが知られている。この粘弾性緩和に関して、幽霊網目のごとくミセルが通りぬける過程が関与していると考えられている¹⁻⁴⁾。また、サリチル酸イオン Sal のモル濃度 C_S を変えた実験から、Sal が通り抜け過程の触媒として作用していると考えられている。

準濃厚溶液の速い流れ場での非線形レオロジーは、四方形による先駆的な研究がある¹⁵⁾。この研究によると、界面活性剤のモル濃度 C_D が C_S の以下の場合 ($C_D < C_S$)、高分子のからみ合い溶液に類似した流動軟化が観測される。すなわち、定常粘度があるずり速度を境とし

て、ずり速度の増加とともに減少する。一方、 $C_D \sim C_S$ の場合には、ひずみ硬化のような現象を示す。ひずみ硬化は、高分子系では観測されることが珍しく、ひも状ミセル系でのその分子論的起源については明らかにされていない。以上のように、ひも状ミセル系の非線形レオロジーには未解明の部分が多く、本研究ではひも状ミセル系で非線形レオロジーの精査を目的として、定常流印可後の応力成長¹⁶⁾と高応力下でのクリープ挙動¹⁷⁾に関する研究について総括する。

2 実験

臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB, 和光純薬工業(株)) は、アセトン/メタノールを用いて再結晶した後、使用した。サリチル酸ナトリウム (NaSal, 和光純薬工業(株)) はそのまま使用した。所定量の CTAB および NaSal を蒸留水に溶解させて試料溶液とした。試料コードと溶液濃度を Table 1 に示す。

Table 1 Concentration and Viscoelastic Parameters for Test Solutions.

Sample Code	C_D mol l ⁻¹	C_S mol l ⁻¹	τ s	G_N Pa	η
CTAB1	0.1	0.15	4.4	51	4.3
CTAB2	0.1	0.3	4.6	48	5.2
CTAB3	0.1	0.07	47	40	4.2
CTAB4	0.1	0.4	0.95	48	6.2
CTAB5	0.2	0.14	4.6	140	2.9
CTAB6	0.05	0.035	530	11	6.2

粘弾性測定には、レオメトリック社製 ARES に自作の溶媒蒸発防止装置を装着して用いた。クリープおよびクリープ回復には、レオメトリック社製 SR5000 を使用した。

3 結果

3.1 線形粘弾性: Fig. 1 に CTAB/NaSal 水溶液の動的粘弾性測定結果を示す。動的粘弾性の測定結果は、既報の通り単一指数型の緩和を示した。次式に示す単一緩和でフィッティングすることにより、緩和時間 τ と平坦弾性率 G_N を求めた。

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

得られた τ と G_N を Table 1 に示す。なお、高周波数領域の G'' において、単一緩和からのずれが認められる。網目の内部モードによるものと考えられるが、ここでは立ち入らない。

3.2 流動開始後の応力成長: Fig. 2 に試料 CTAB1 ($C_D = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$, $C_S = 0.15 \text{ mol l}^{-1}$) および試料 CTAB4 ($C_D = 0.1 \text{ mol l}^{-1}$, $C_S = 0.4 \text{ mol l}^{-1}$) のずり応

力成長関数 $\eta^+(t)$ の時間依存性を示す¹²⁾。 $\eta^+(t)$ のずり速度依存性は、3 種類に分類することができる。第一は、ずり速度 $\dot{\gamma} < 0.1 \text{ s}^{-1}$ の線形の挙動で、動的粘性測定から求めた τ と G_N から計算した η^+_L (図中●) と一致する。

$$\eta^+_L(t) = G_N \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2)$$

第二は流動軟化型の挙動で、 $\dot{\gamma} / \text{s}^{-1} = 0.3 (\sim \tau^{-1})$ では、 η^+ にオーバーシュートが観測され、定常値は線形の値より小さくなって、非線形性が観測される。このずり速度では、 $t > \tau$ で、 $\eta^+ \leq \eta^+_L$ である。塩濃度が高い試料 CTAB2 の場合、流動軟化が幅広いずり速度の領域で観測されることがわかる。

第三は、ひずみ硬化型の挙動で、 $\dot{\gamma} / \text{s}^{-1} \geq 0.5$ では、ある時間以降では $\eta^+(t) > \eta^+_L$ となって、急激な立ち上がりが観測される。その後、極大を示して急減少するが、この減少は試料のジグからはみ出し (破壊) に起因し、流動不安定化もしくは破壊によるものである。極大が生じるひずみ γ_F は、高ひずみ速度の領域では一定値 (~ 4) となって、 η^+ の立ち上がりはひずみに由来すると考えられる。同様の挙動 (線形、流動軟化、ひずみ硬化) は、いずれの試料においても、法線応力成長関数にも観測された¹⁶⁾。

初期の法線応力 N_1 の研究では弾性体の理論を考慮して、次式によって定義される有効弾性率 G_{eff} と有効ひずみ γ_{eff} が利用されている

$$\sigma = G_{\text{eff}} \gamma_{\text{eff}} \quad (3)$$

$$N_1 = G_{\text{eff}} \gamma_{\text{eff}}^2 \quad (4)$$

γ_{eff} は

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{N_1}{\sigma} = \frac{\Psi_1}{\eta} \dot{\gamma} \quad (5)$$

から求めることができる。

γ_{eff} と外部ひずみ γ の比較を Fig. 3 に示す。ここでは、緩和の効果を除くため、 γ_{eff} を $\dot{\gamma}$ で除してある。参考のために、線形粘弾性のパラメーターを用いてロジック方程式¹⁸⁾ から計算した曲線も示す。計算結果では、 $\gamma_{\text{eff}}/\dot{\gamma}$ は短時間領域では、時間に比例して増加して、 $t > \tau$ 以降では一定となる。低速での実験結果はこの線に一致した。

興味深い点は、高速度の流動下において観測された $\eta^+(t) > \eta^+_L$ の挙動において、 $\gamma_{\text{eff}}/\dot{\gamma}$ は、時間に比例している点である。このことは、 $\gamma_{\text{eff}} = \gamma$ を意味し、ひずみ硬化 ($\eta^+(t) > \eta^+_L$) の現象においても、理想弾性体の関係式が成立していること示している。この結果は、 $\eta^+(t)$ と $\Psi^+(t)$ で観測された急激な立ち上がり、 G_{eff} の変化に起因していると考えられる。

Fig. 1 Complex Shear Modulus for CTAB1, CTAB3, and CTAB4. Lines represent equation (1).

Fig. 2 Viscosity Growth Function for CTAB1 (Top) and CTAB4 (Bottom). Numbers indicate shear rate (s^{-1}).

Fig. 3 Time Dependence of Effective Strain for CTAB1. Numbers indicate shear rate (s^{-1}).

Fig. 4 Strain Dependence of Effective Modulus for CTAB1. Numbers indicate shear rate (s^{-1}).

Fig. 5 Concentration Dependence of Effective Modulus and Break Strain.

高速度の流動下について $G_{\text{eff}}(\gamma, \dot{\gamma}) = \eta(\gamma, \dot{\gamma})/t$ として G_{eff} のひずみ依存性を求めると、ずり速度が増加すると G_{eff} の挙動は収斂することがわかった。この結果を Fig. 4 に示す。ずり速度 5 s^{-1} 以上では、 G_{eff} はずり速度に依存性しない。このようにして求めた G_{eff} を、以下では $G_{\text{eff}}(\gamma, \infty)$ と表記することにする。Fig. 1 から $\omega/\text{s}^{-1} < 100$ では、網目内部の運動はほとんど見えないことがわかる。したがって、ずり速度が 100 s^{-1} 程度までは、架橋点間の鎖は、可能な配置をすべて取り得る平衡網目と見なせることが予想される。したがって、Fig. 4 は平衡網目の応答として考えてよいであろう。

$G_{\text{eff}}(\gamma, \infty)$ は $\gamma=2$ 付近から急増し、 $\gamma=4$ 付近で発散するように見える。このような $G_{\text{eff}}(\gamma, \infty)$ の挙動は、有限長さを持つ鎖の伸びきりを考慮した平衡網目の弾性率と似ている。鎖の統計をランジバン関数で表した3本鎖モデル (three chain model)¹⁹⁾ で計算した弾性率を Fig. 4 に示す。モデルと実験値の一致は良好であり、弾性率のひずみ依存性が、鎖の伸びきりに起因していることを強く示唆する。

このモデルによれば、弾性率が発散するひずみは、網目を形成する鎖のセグメント数の平方根に一致する。この関係を利用すると、ひも状ミセルのセグメントの大きさを推定することができる。計算の結果、セグメントを構成する CTAB 分子の数は 240 個程度となり、ひも状ミセルの断面が 10 個程度の CTAB 分子から形成されているものとする、24 層分となる¹⁶⁾。

網目の伸びきり挙動をより調べるために、 $C_D : C_S = 1 : 0.7$ に固定して、 $G_{\text{eff}}(\gamma, \infty)$ の濃度依存性を調べた。この結果を Fig. 5 に示す。微小ひずみでの弾性率 G_N は C_D のほぼ 2 乗に比例していることがわかる。また、 $G_{\text{eff}}(\gamma, \infty)$ の極大 (発散) が観測されるひずみ γ_F の濃度依存性は

$$\gamma_F \propto C_D^{-0.5} \quad (6)$$

であった。この結果は、CTAB 濃度が変化してもセグメントの大きさは変わらず、弾性率の発散が網目の希釈で説明できることを意味している。

3.3 定常状態: Fig. 6 に試料 CTAB2 の定常状態でのずり応力 σ と法線応力 N_1 のずり速度依存性を示す。高いずり速度領域では、 σ はずり速度によらずほぼ一定となっているが、 N_1 はずり速度とともに増加している。 σ が一定となる領域に関しては、ずり速度が異なる二つの層に分離するシアーブンド構造の存在が理論的に予言されており、また実験的にも共軸円筒系の装置では、層状の構造形成が観測されている^{20, 21)}。しかしながら、 N_1 がずり速度とともに増加することから、シアーブンド構造における二層の法線応力が異なっているものと考えねばならない。したがって、二層の間で N_1 のバランスが

とれないため、定常的にシアバンド構造が存在できるか疑問である。光学的手法による観察では、非定常的な複雑な流れが観測されているが²²⁾、本実験における目視による観察では不安定な流動を起こしているようには見えなかった。

3・4 クリープおよびクリープ回復：Fig. 7にクリープの測定結果の一例を示す。短時間領域では、装置の慣性のため、弱い振動が観測されている。印加応力 σ_0 が低い場合、線形粘弾性から予想されるようにマックスウェル型のクリープであることがわかる。

$$J(t) = J_r(t) + \frac{t}{\eta} = J_e + \frac{t}{\eta} \quad (7)$$

また、 σ_0 を除くと $J_r(t)$ を求めることができるが、 $J_r(t)$

Fig. 6 Steady State Viscosity and First Normal Stress Coefficient for CTAB2.

Fig. 7 Stress Dependence of Creep Compliance for CTAB4.

は時間に依存せず、次式で記述できることがわかる。

$$J_r(t) = J_e \quad (8)$$

応力が低く線形性が成立する範囲では、 $J(t)$, $J_r(t)$ は σ_0 に依存しない。応力を増加させると、 $\sigma_0 \sim 50 \text{ Pa} \sim G_N$ 付近から、線形の挙動からずれることがわかる。四方らの研究によると、応力の増加によって、 $J(0)$ は小さくなる¹⁷⁾。これは、先に述べた G_{eff} のひずみ依存性と対応しているものと考えられる。長時間領域では、 dJ/dt は一定となって、定常状態に至り、 σ_0 との比から定常粘度 η を求めることができる。

一方、高い応力からのクリープ回復でも、 σ_0 を除くと時間に依存せず、(8)式で成立することがわかる。しかしながら、 J_e の値は、 σ_0 とともに増加しており、溶液の構造が変化していることを示唆する。

こうして求めた η と J_e を、定常状態でのずり速度の関数としてプロットしたものを Fig. 8 に示す。定ずり速度の実験から求めた η と $\Psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$ の結果も併せて示す。二つの測定による η はほぼ一致している。わずかの差は、測定温度の違いによると考えられる。特筆すべき点は、定ずり速度の実験では、伸びきりによる不安定化のために、 $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1} < 10$ でのみ定常状態に至れるのに対し、クリープ測定では、より高ずり速度領域まで定常状態に達している点である。すなわち、ずり速度の履歴によっては、定常状態に達せられない場合があることを意味する。この結果からも、流動によって内部の構造が変化していることが示唆される。

クリープ回復過程もマックスウェル型 ((7)および(8)式) で記述できることから、ここでは定常状態での流動をマックスウェルモデルのパラメーターにずり速度依存性を持たすことによって非線形化することを考える。言い換えるなら、流動により構造が変化したものと考え。マックスウェルモデル (厳密にはロッジモデル) によると定常状態は、緩和時間 τ と弾性率 $G_N = 1/J_e$ を用いて、

$$\eta = G_N \tau \quad (\tau = \eta J_e) \quad (9)$$

$$\Psi = G_N \tau^2 \quad (10)$$

と表される。 η と J_e の結果から、 τ を求めた結果を Fig. 8 に示す。 τ はずり速度によってほとんど変化していないことがわかる。この τ と J_e から(10)式に基づいて計算した Ψ_1 を Fig. 8 に示す。実験結果との一致は良好で、定常状態がマックスウェル型で近似できることを支持する。このような解析に基づくと、高ずり速度 (高応力) 状態では、 G_N が低下することから、からみ合いが減少することが想像される。 τ がほとんど変化しない事実から、 τ がミセルのすり抜けによって決まっているとするならば、このすり抜け過程は流動には影響を受けないこ

Fig. 8 Recoverable Compliance and Relaxation Time for CTAB4.

とも想像される。以上の考察から流動によってミセルが配向し、からみ合いが減ったという分子描像が見えてくる。流動方向に配向した液晶的な領域が生成していると考えてもよいかもしれない。あるいは、速い流動によってミセルが幾らか切断されてからみ合いが減少した可能性も否定できない。

4 結語

からみ合いひも状ミセル系に、高いずり速度の流れを与えること、ゲルの振る舞うことがわかった。このゲルの挙動は、鎖の伸びきを考慮すればうまく説明することができた。通常のからみ合い網目では、からみ合い点ですべりが生じるため、 $\dot{\gamma} \sim \tau^{-1}$ 程度のひずみ速度では、伸びきりは観測されない。したがって、CTAB/NaSal系では、一時的な架橋が形成されていると考えるほうが、非線形粘弾性を説明する上では妥当である。

また、クリープ条件（一定応力）下では、回復性コンプライアンスが応力とともに減少するものの、法線応力とずり応力の応答がマックスウェル的にふるまうことがわかった。今後、このような変化を記述できる構成方程式の考案が望まれる。

最後に、本研究の結果に関してコメントをいくつか述べておく。まず、流動光散乱測定からは、ひも状ミセル系では高分子系と同様に、流動による濃度ゆらぎの増大が示唆されている^{14, 23, 24}。流動光散乱測定装置を作成して予備的な実験を行ったところ、伸びきり近傍で白濁すること、また、いわゆるシアバンド領域では、散乱はさほど強くなく、クリープ測定のみでしか達することができない高いずり速度領域で、散乱が顕著になることがわかった。伸びきり近傍での白濁は、網目が溶媒をはき

出す溶ベントスクイズと呼ばれる現象²⁵)に関係しているかもしれない。しかしながら、伸びきり挙動が網目の理論でよく記述できることから、溶媒の吐き出し (solvent squeeze) によってゲル化が生じるのではないようである。こうした誘導誘起の構造と粘弾性の関係の解明は今後の研究課題である。

次に、四方らの定ずり速度実験によると、定常状態からの応力の緩和過程は、単一指数型にならず、二つの指数関数の和として解析されている¹⁵)。これは、本研究でのクリープデータの解析における仮定と一見すると矛盾する。しかしながら、鎖の伸びきりが関与している場合、分子論的な緩和機構（ミセルのすり抜けなど）が単純であっても、応力緩和過程は単一指数型にならないと考えられる。ただし、実際に例えば G_{eff} のひずみ依存性を用いて応力緩和過程を非線形化する方法を試みると、定量的にはうまくいかないことがわかった。これは、定常状態では、応力は G_N からさほど大きくなっておらず、 G_{eff} の非線形性があまり関与していないからである。クリープ測定から、高応力下では J_e が増加していることを指摘したが、この J_e の増加により非線形性が強くなっている可能性もある（ただし、通常の網目モデルでは、反対の結果になる）。したがって、流動誘起構造の関与を考えるべきかもしれない。以上のように定常状態からのクリープ回復と応力緩和について、現象論的には問題ないと考えられるが、矛盾の全く無い分子論的描像は、今後の検討課題である。

希薄溶液での特異な流動特性が、SIS（流動誘起のゲル構造）に関わっていると考えるならば、本研究での伸びきり挙動と大いに関係しているようである。本実験でみた界面活性剤と塩が等モルの系では、緩和時間の逆数以上の高ずり速度での挙動は、ゲル化とみなせる。この現象の分子論的な機構は今のところ不明であるが、希薄溶液での SIS と同じで起源に由来すると考えることは、不自然ではないであろう。希薄溶液では、例えば流動によってミセルのマイグレーション（流動によって測定治具内にミセルの濃度分布が生じること）が起これば、ある時間を境にして部分的に準濃厚溶液になることが考えられる。高分子系でのマイグレーションはすでに実験的に知られており²⁶)、ひも状ミセル系でも同等の効果が存在する可能性がある。

以上のように、ひも状ミセルのレオロジーには、「流動誘起による構造形成」、「不安定化」、「流動誘起不均一性」等の現代のレオロジーの最先端の問題が関与しているようである。この中で、流動によるゲル化は、本研究で紹介してきたように現象を通して定性的に理解することができ、また、ひも状ミセル系のからみ合いの本質的

な挙動と関係していると思われ、今後その分子論的機構の解明が望まれる。

文 献

- 1) T. SHIKATA, H. HIRATA & T. KOTAKA, *Langmuir*, **3**, 1081-6 (1987).
- 2) T. SHIKATA, H. HIRATA & T. KOTAKA, *Langmuir*, **4**, 354-9 (1988).
- 3) T. SHIKATA, H. HIRATA & T. KOTAKA, *Langmuir*, **5**, 398-405 (1989).
- 4) T. SHIKATA, H. HIRATA & T. KOTAKA, *J. Physical Chem.*, **94**, 3702-6 (1990).
- 5) M.E. CATES, *Macromolecules*, **20**, 2289-96 (1987).
- 6) H. REHAGE & H. HOFFMANN, *J. Physical Chem.*, **92**, 4712-9 (1988).
- 7) H. REHAGE & H. HOFFMANN, *Rheo. Acta*, **21**, 561 (1982).
- 8) Y. HU, S.Q. WANG & A.M. JAMIESON, *J. Rheol.*, **37**, 531 (1993).
- 9) S.-Q. WANG, Y.T. HU & A.M. JAMIESON, *Rheology of Surfactant Solutions*, (C.A. Herb, R.K. Prud'homme, Eds.) Am. Chem. Soc., p 278 (1994).
- 10) Y.T. HU & E.F. MATTHYS, *Rheo. Acta*, **34**, 450-60 (1995).
- 11) M.E. CATES & M.S. TURNER, *Europhys. Lett.*, **11**, 681-6 (1990).
- 12) C.H. LIU & D.J. PINE, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2121-4 (1996).
- 13) R. BRUINSMA, W.M. GELBART & A. BENSHAUL, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7710-27 (1992).
- 14) I.A. KADOMA, C. YLITALO & J.W. VAN EGMOND, *Rheo. Acta*, **36**, 1-12 (1997).
- 15) T. SHIKATA, H. HIRATA, E. TAKATORI & K. OSAKI, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **28**, 171-82 (1988).
- 16) T. INOUE, Y. INOUE & H. WATANABE, *Langmuir*, **21**, 1201-8 (2005).
- 17) T. SHIKATA, A. SAKAMOTO & K. HANABUSA, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **32**, 203-10 (2004).
- 18) R.G. LARSON, *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*, Butterworths, Sydney (1988).
- 19) L.R.G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon, Oxford (1958).
- 20) J.B. SALMON, A. COLIN, S. MANNEVILLE & F. MOLINO, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, Art. No. 228303 (2003).
- 21) J.P. DECRUPPE & A. PONTON, *European Phys. J. E*, **10**, 201-7 (2003).
- 22) E.K. WHEELER, P. IZU & G.G. FULLER, *Rheol. Acta*, **35**, 139-49 (1996).
- 23) I.A. KADOMA & J.W. VANEGMOND, *Langmuir*, **13**, 4551-61 (1997).
- 24) B.A. SCHUBERT, N.J. WAGNER, E.W. KALER & S.R. RAGHAVAN, *Langmuir*, **20**, 3564-73 (2004).
- 25) N. TOYODA, M. TAKENAKA, S. SAITO & T. HASHIMOTO, *Polymer*, **42**, 9193-203 (2001).
- 26) M.J. MACDONALD & S.J. MULLER, *J. Rheol.*, **40**, 259-83 (1996).