Article

Relationship between Shear-Induced Structure and Optical Anisotropy on CPyCl/NaSal Aqueous Solution

Tsutomu TAKAHASHI^{*1}, Nobuyuki YAKO^{*2}, and Masataka SHIRAKASHI^{*1}

*Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology
1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan^{*1}
IBM Japan, Ltd. 3-2-12 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8711, Japan^{*2}*

An aqueous solution of cetylpyridinium chloride and sodium salicylate, which forms wormlike micelles, shows shear-induced structure changing phenomenon at a certain shear rate. An opaque ring region appears in parallel plate flow cell when this phenomenon takes place. The critical shear rate was calculated by measuring the inner diameter of the opaque ring and the rotation rate of flow cell, and it was 85 s^{-1} in this case. The opaque ring is blinking at a constant period in steady shear flow. The minimum inner diameter of the ring region is decreased and the blinking frequency becomes higher with increasing shear rate. Three-dimensional information of birefringence, dichroism and orientation angle was measured by a double-beam rheo-optical analyzer. Birefringence changed periodically and it was synchronized with blinking of the opaque ring. The orientation angle of birefringence in shear plane was fluctuating and it was not clearly synchronized with the blinking of the opaque ring. Dichroism measured by shear direction was also fluctuated but mean value was almost zero. On the other hand, dichroism in shear plane was fluctuated with non-zero mean value.

Key Words : Surfactant / Shear-induced structure / Birefringence / Dichroism / Orientation angle / Rheo-optical analyzer

CPyCl/NaSal 水溶液の流動誘起構造変化現象と 光学的異方性の関係

高橋 勉^{*1}, 八子 信行^{*2}, 白樫 正高^{*1}

(原稿受理: 2000年10月2日)

1. 緒 言

界面活性剤はある濃度以上になるとミセルと呼ばれる分子集団を形成する。ミセルの形状にはさまざまな種類があるが、棒状やチューブ状ミセルを形成する界面活性剤は鎖状高分子と同様に強い粘弾性的性質を示す。ミセルを構成する分子群はきわめて高速にその状態が変化しており、そのミクロ的な挙動はいまだ不明な点が多い。マクロ的に見た場合、ミセルは高分子鎖と比べて結合力が弱い流れにより切断されることがあり、また流動の停止により構造を回復するという特徴を有する。大変形によりいったん分子鎖が切断されると恒久的な弾性物性値の低下を引き起こす高分子流体と比べて、破断しても流動が停止すると瞬時に元のミセル構造を回復する界面活性剤溶液の可逆性は作動流体として使用する場合には重要な特性である。

これらのミセルに高い速度を与えると白濁等の変化が起こることがある。これは棒状ミセル構造が液晶や超分子

構造に変化することが原因と考えられている。この現象は SIS[流動誘起構造化現象 (shear-induced structure)], 以下 SIS) あるいは流動誘起相分離現象 (shear-induced phase separation) と呼ばれ、新しくできた構造は発生と破壊の両方が起きる可逆性を持つことが知られている。この構造変化が起きると、それまでとは全く異なるレオロジー特性を示すようになる。

粘弾性を示す界面活性剤に関する研究はここ 10 年ほどの間に活発化してきている。Rehage と Haffmann は主に CPyCl (cetylpyridinium chloride) と NaSal (sodium salicylate) の界面活性剤水溶液に関するレオロジー特性を測定し、SIS が発生することを報告した^{1), 2)}。四方らは CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) と NaSal の系で機械的性質と光学的性質を比較し、高ずり流動状態では光弾性則が成立しなくなることを示した³⁾。Wheeler らは同じ系で同様の比較を SALS (small angle light scattering) を用いて検討し⁴⁾、さらに CPyCl/NaSal 系に関しては Rehage と Haffmann が報告した内容よりもより複雑な挙動を示すことを報告した。すなわち、この溶液は高ずり速度が 70 s^{-1} 以上の領域で高ずり粘ちょう化現象を示し、溶液の一部が周期的に白濁する。このとき複屈折の測定結果に同じ周期の変動が現れることも明らかにし、これらが SIS と弾性不安定との同

^{*1} 長岡技術科学大学工学部

〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

^{*2} 日本アイ・ビー・エム株式会社

〒106-8711 東京都港区六本木 3-2-12

時的な発生が原因であると考察した⁵⁾。

本研究では、CPyCl/NaSal系の界面活性剤水溶液のずり流動による構造の変化を調べるために可視化によるSIS発生状態の観察および光学異方性、すなわち複屈折と二色性、の測定を行う。光学異方性に関してはこれまでの報告がすべて2次元的な測定結果であり、3次元的な構造の変化に関する報告は全く例がない。そこで、著者らが開発した2光線型レオ・オプティカル・アナライザーを使用し、SISの発生条件、3次元的な構造変化の様子を明らかにする。

2. 実験装置および試料

2.1 光学異方性測定装置

光学異方性の測定には、光学的変調を受けたレーザー光線が試料を透過した際に受けた偏光状態の変化を調べる偏光解析の手法を用いた。偏光変調方法の詳細はFullerにより報告されている⁶⁾。平行円板型流路を使って3次元的な光学異方性を求める方法は著者らによりすでに傾斜伝播光線法が提案されており⁷⁾、ここではこれをもとに開発した2光線型レオ・オプティカル・アナライザーを使用する。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Fig.1に装置の概略を示す。この装置は偏光変調部 (Polarization State Generator: PSG) としてPEM (Photo-Elastic Modulator) 方式を使用し、He-Ne レーザー光源から出た光線 (光束径: 約0.8mm) を2方向に分離してそれぞれ独立の光学的変調を与える。1本の光線は流路面に対して垂直に透過し、もう1本の光線は流路に対して半径方向に傾斜した方向に透過する。傾斜角度は本実験においては水平面から61.1度とした。なお、円板間隔は1mm前後と小さく、半径方向の複屈折の分布は半径の大きさに比例することから、傾斜方向に透過する光線により測定された複屈折の大きさは2光線交差位置での値と等価と考えてよい。2本の光線は円板中心から半径方向に5mm内側で、2円板間隙の中心位置で交差する。試料を透過したあと、それぞれの光線は偏光解析部 (Polarization State Analyzer: PSA) である円偏光板を通り、フォトダイオードにより光強度が計測される。ガラス製平行円板流路を駆動するプラット

フォームとして市販のひずみ制御型レオメータ (ARES: Rheometric Scientific 社) を使用しており、機械的性質と光学の性質が同時に測定できる。なお、この装置により複屈折および二色性は 10^{-8} の範囲まで測定することができる。この2光線型レオ・オプティカル・アナライザーについては別報にて細説する。

Fig.2 Coordinates system.

本報告では、Fig.2に示す2本の光線の交点を原点とした直交座標系を使用する。すなわち、原点は平行円板間中心から10mm外側で隙間の中間点、接線方向をx軸、円板に垂直上方をy軸、半径外向きをz軸とする。

2.2 可視化用装置

市販のレオメータでは平行円板内の流れ場全体を可視化することが困難であるため、可視化用の流路を製作した。可視化用流路では円板部として直径40mmの光学ガラスを使用した。下部円板はACサーボモータにより駆動され、回転速度および方向を自由に設定することができる。流路部下方から光を透過させ、上部から目視およびビデオ撮影により流体の状態を可視化した。なお、可視化用実験装置においても前述の2光線型光学異方性測定装置を取り付けることが可能で、光学測定結果の一部はこちらの装置で実験したものである。

2.3 試料

試料はCPyCl 0.04 mol/lおよびNaSal 0.04 mol/l水溶液を使用した。実験は室温 (19.5 ~ 20.0) とした。

3. 実験結果

3.1 試料の力学的性質

Fig.3に本実験で使用したCPyCl/NaSal水溶液のせん断粘度 η とずり速度の関係を示す。ひずみ制御型レオメータを用い、直径50mmのコーン・プレート型流路を使用して測定した。ずり速度が 60 s^{-1} 以下ではずり流動化を示すが、 70 s^{-1} 以上となるとずり粘ちよう化を示し、さらにずり速度を高くすると再び急激に粘度は低下する。Wheelerらはストレス制御型レオメータにより力学的性質を測定したが、この領域において回転を抑制する力が作用していると報告しており、本測定結果とほぼ一致する。

Fig.3 Viscosity and first normal stress difference of sample as a function of shear rate.

Fig.4 Photographs of blinking opaque ring at disk rotation rate (a) 76 rpm and (b) 115 rpm.

3.2 可視化による相分離状態の観察

Fig.4 (a), (b) は円板間隙 1.0mm, 回転数 N をそれぞれ 76rpm および 115rpm とした場合に平行円板間の試料に現れる白濁リングの様子を撮影したビデオ映像の一例である。白濁部分を見やすくするために流路の下に黒いスクリーンが設置しており、写真中で黒く見える部分は試料が透明な状態であることを意味する。円板が回転を開始するとすぐに透明な液体の中に Fig.4 に示すような白濁したリング領域が現れる。このリングの内側の境界は明瞭であるが、外側の境界はぼやけており不明瞭である。白濁リング領域の内側境界の直径 ϕ は時間とともに内径が小さくなり、ある直径 $D_{l,min}$ に達するとそれ以上は小さくならず、次の瞬間には全体に透明となる。Fig.4 の各写真はそれぞれの回転数において $D_{l,min}$ となったときの写真である。回転数が高いほど白濁領域が大きく、すなわち $D_{l,min}$ が小さくなること分かる。白濁リングの到達する最小内径 $D_{l,min}$ と円板回転数 N の関係を Fig.5 に示す。 $D_{l,min}$ は N の増加に反比例して小さくなり、また円板間隙 (Gap) が大きいほど大きくなる。これらの結果を基に白濁リングが到達する最小内径 $D_{l,min}$ におけるずり速度を計算し、Fig.6 にその結果を示す。この結果、白濁リングが最小内径を取る位置でのずり速度は円板回転数 N および円板間隙に関係なく一定値

Fig.5 Minimum inner diameter of opaque ring, $D_{l,min}$, as a function of disk rotation rate, N .

Fig.6 Shear rate at minimum inner edge of opaque ring as a function of disk rotation rate, N .

85 s^{-1} であることがわかった。最小内径 $D_{l,min}$ よりも中心よりの領域ではずり速度がこの値よりも小さくなるため白濁が生じない。Wheelerらの報告では 70 s^{-1} 以上で白濁化現象が発生しているが、本実験ではこれよりも若干高いずり速度が白濁化発生の臨界ずり速度であった。

次に白濁リングの発生周波数を測定した。流路の中心から半径 10mm の位置において測定したずり速度と白濁の発生周波数 f の関係を Fig.7 に示す。ずり速度の増加に従い白濁の発生周波数は線形的に増加し、かつ、この関係は円板間隙の大きさに影響されないことがわかる。Wheelerらの報告では白濁リングの発生周波数は 1Hz とされ、ずり速度に対する依存性は示されていない。これは Wheelerらの実験が応力制御型レオメータで行われたことが原因と思われる。白濁リングの発生するずり粘性よう化領域では流動抵抗が増加するとともに時間的に変動し、応力制御型レオメータではずり速度が定常

Fig.7 Blinking frequency of opaque ring, f , as a function of shear rate..

にならなかったものと考えられ、結果として発生周期のずり速度依存性が見出せなかったものと推察される。

3.3 光学的異方性の測定

今回使用した2光線型レオ・オプティカル・アナライザーでは試料の複屈折あるいは二色性を表す屈折率テンソルの全成分を同時に測定することができる。Fig.8は流路に対して垂直に透過する光線により測定された複屈折 $\Delta n'_{xz}$ の一例を示している。時刻10秒において流路は一定ずり速度で右回りに

Fig.8 Birefringence behavior measured by vertical beam, $\Delta n'_{xz}$.

回転し、80秒で急停止させた。この溶液はずり速度が 50 s^{-1} 以上でオーバーシュートがみられるが、 70 s^{-1} までの範囲では流動開始とともに急速に定常値に達し、変動の小さい安定した流動状態を示すことがわかる。Fig.9はずり速度を 90 s^{-1} とした場合の結果であるが、この場合 $\Delta n'_{xz}$ が流動開始とともに大きく変動することがわかる。Fig.10はずり速度 90 s^{-1} の結果の一部を拡大したものである。比較のために垂直方向の光の強度

Fig.9 Birefringence behavior measured by vertical beam, $\Delta n'_{xz}$. Shear rate is 90 s^{-1} .

Fig.10 Comparison between fluctuation behaviors of birefringence and light intensity measured by vertical beam, $\Delta n'_{xz}$ and $I(90)$. Shear rate is 90 s^{-1} .

を測定したフォトダイオードからの出力電圧 $I(90)$ をFig.10に併せて示してある。 $I(90)$ の変動は白濁の発生による溶液の透明度の変化を表しており、その変動は先に示したとおり周期的で、この場合その発生周期は約0.9秒である。 $\Delta n'_{xz}$ は $I(90)$ の変動とまったく同期しており、より乱れの小さい安定した変動を示している。 $I(90)$ の値が小さくなる瞬間に $\Delta n'_{xz}$ の絶対値が大きくなることから、白濁の発生により複屈折が急激に増加することがわかる。また、2光線を用いて算出した $\Delta n'_{12}$ および $\Delta n'_{23}$ においてもまったく同じ傾向が確認された。Fig.11はFig.10と同時刻における (x,y) 平面内での配向角 χ の変化の様子を示している。複屈折が極めて安定した周期的変化を示すのに対して、 χ はかなり乱れた変動を示す。また、 (x,z) 平面における配向角はほぼ0のまま変化せず、配向が (x,y) 平面内で生じていることが確認された。

Fig.9と同じ条件において垂直の光線により測定された (x,z) 平面における直線二色性 $\Delta n''_{xz}$ をFig.12に示す。Wheelerらの報告では白濁の発生により y 軸方向に照射した光線から得られたSALS (Small Angle Light Scattering) にバタフライ・

Fig.11 Comparison between fluctuation behaviors of orientation angle in (x,y) plane and light intensity, χ and $I(90)$. Shear rate is 90 s^{-1} .

Fig.12 Dichroism behavior measured by vertical beam, $\Delta n''_{xz}$. Shear rate is 90 s^{-1} .

パターンが観察され、流れ方向に向けた配向が認められている。本実験では、同じ方向の光線により得られた $\Delta n''_{xz}$ は時間とともに変動しているが、その平均値はほぼゼロを示した。また、同時に測定を行った斜め方向の光線において測定された二色性の値 $\Delta n''_{\text{oblique}}$ を Fig.13 に示す。Fig.13 から、(x,y) 平面においては (x,z) 平面と同様に二色性の変動が見られるが、時間平均的に見ても二色性が発生していることがわかる。Fig.14 に透過光強度 $I(90)$ の変動と二色性の変動の比較を示す。 $\Delta n''_{\text{oblique}}$ は $I(90)$ の変動とほぼ同期した変動を示すのに対し、 $\Delta n''_{xz}$ はより早い周期のランダムな変動を示している。

4. 考 察

以上の実験から、Wheeler らの報告と比較した場合の相違点や新たに得られし知見の主なものを以下にまとめる。

(i) 本実験においてもほぼ同じずり速度に達すると SIS が生じ、白濁リングの発生・消滅が観察されるが、その周期はず

Fig.13 Dichroism behavior measured by oblique beam, $\Delta n''_{\text{oblique}}$. Shear rate is 90 s^{-1} .

Fig.14 Comparison between fluctuation behaviors of dichroism measured by vertical and oblique beams and light intensity measured by vertical beam, $\Delta n''_{xz}$, $\Delta n''_{\text{oblique}}$ and $I(90)$. Shear rate is 90 s^{-1} .

り速度に比例して大きくなる。

(ii) SIS 発生時、複屈折は (x,z) 平面だけではなく、(x,y) 平面内においても白濁の発生に同期して規則的な変動を示す。

(iii) 二色性は、(x,z) 平面においては平均的にはほぼゼロとなるが、ランダムに変動する。また、(x,y) 平面内では定常的な二色性が発生するとともに、白濁の発生と同期した変動を示す。

(i) に関しては、先にも述べたとおり Wheeler らの実験が応力制御型レオメータで行われたために、ずり粘ちょう化が顕著に発生する SIS 領域では定常的な計測が出来なかったものと思われ、ひずみ制御型の装置で実験を行った本報告の結果の方が現象をわかりやすく表しているものと考えられる。すなわち、別の形態に構造変化 (SIS) したと考えられる白濁リングの発生は、ずり速度に比例して構造変化周期が高くなる。変動の規則性の高さやずり速度との比例関係から見て、この現象は弾性不安定とは異なる現象であると考えられる。

(ii) に示すように (x,y) 平面, (x,z) 平面における複屈折の変動が非常に規則的であり, 配向角も (x,y) 平面内で安定して変動することから, SISが発生している状態でも流れは2次元であり, この点からも弾性不安定が起こっているとは考えにくい。Wheelerらは (x,z) 平面に関するSALS実験においてバタフライ・パターンを観察しているが, (iii) に示すように本実験ではこの平面内では定常的な二色性の発生は観察されなかった。しかし, (x,y) 平面に関しては定常的な二色性の発生が観察されており, (x,z) 平面に関しては (x,y) 平面で発生している二色性のわずかな揺れや構造のゆがみに反応して不規則に二色性が観察されるものと考えられる。白濁の発生により二色性が発現することから, これは形状効果による二色性であり, 白濁を構成する微細粒子の形状に起因するものと考えられる。時間平均的に見た場合, (x,z) 平面において等方的, (x,y) 平面において異方的な二色性を示すことより, 白濁を構成する構造は y 軸方向に配向していると考えられる。また, 形状二色性の値は同じ条件での複屈折の測定値と比べてきわめて小さいため, 白濁発生時の複屈折の急激な増加に対して形状効果が支配的な原因とは考えにくい。白濁発生時には白濁部分とそれ以外の部分において急激なミセル濃度差が発生するものと推察し, これにより引き起こされたミセルの強い配向状態による固有複屈折の効果が白濁発生と同期した複屈折の増加現象を引き起こしたと予想する。

5. 結 言

高ずり流動状態において構造変化を発生する界面活性剤

水溶液, CPyCl/NaSal溶液に関して流動複屈折および二色性の3次元同時測定を行い, ミセル構造の時間的な変化の様子を明らかにした。その結果以下の知見を得た。

(1) この溶液はずり速度が 85 s^{-1} 以上でずり粘ちょう化を示すと同時に周期的な白濁領域の発生を示す。平行円板型流路においては半径方向のずり速度分布の存在により, 白濁はリング状の領域となる。

(2) 白濁の発生周期はずり速度に比例する。

(3) 白濁の発生と同期して周期的に非常に強い複屈折が生じる。しかしその変化は規則的であり, 配向は単純ずり流動と同じ平面内で生じる。この状態では弾性不安定の発生は認められない。

(4) 白濁の発生と同期して, (x,y) 平面内に弱い二色性の発生が認められるが, (x,z) 平面に関しては平均的にはゼロで, ランダムに変動する。これより, 白濁として観察される現象は y 軸方向に配向した流動誘起構造が形成されたものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Rehage H, Hoffmann H, *Molec Phys*, **74**, 933(1991).
- 2) Rehage H, Hoffmann H, *J Phys Chem*, **92**, 4712(1988) .
- 3) Shikata T, Dahman SJ, Pearson DS, *Langmuir*, **10**, 3470(1994) .
- 4) Wheeler WK, Izu P, Fuller GG, *Rheol Acta*, **35**, 139(1996) .
- 5) Wheeler WK, Fischer P, Fuller GG, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **75**, 193(1998) .
- 6) Fuller GG, *J Rheo*, **33**, 761(1989) .
- 7) 高橋勉, Fuller GG, 日本レオロジー学会誌, **24**, 111(1996) .