論 文

Viscoelasticity of CTAB:NaSal/W Detergent Micelles.

Salt and Temperature Effects.

Mitsue KUWAHARA^{*1}, Norio NEMOTO^{*1}, Taisei HIRAYAMA^{*2}, and Kunihiro OSAKI^{*1}^{*1}Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto 611, Japan^{*2}Rigaku Corporation, Shinjuku, Tokyo 160, Japan

Dynamic viscoelasticity is measured for threadlike micelles from cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous sodium salicylate (NaSal) solutions at temperatures $T=25, 33, 40$, and 50°C . The CTAB concentration of the solutions is fixed at $C_D=0.01\text{M}$ and a ratio of NaSal concentration C_S to C_D , C_S/C_D , is varied from 1 to 41.

Effects of both C_S/C_D and T on frequency dependence of storage and loss shear moduli, $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$, are described in this paper in detail. Characteristic features of this micelle system may be summarized as (1) at 25 and 33°C , the steady viscosity η and the mechanical relaxation time τ_m both show a minimum at $C_S/C_D \sim 4$ that is followed by a maximum at $C_S/C_D \sim 10$ as C_S/C_D increases. (2) The η and τ_m monotonically decrease with increasing T in the range of C_S/C_D from 1 to 20, but the maximum itself gradually disappears as T increases. (3) The steady state compliance J_e is independent of T and decreases at lower C_S/C_D . A rapid increase in J_e is observed at higher T and C_S/C_D ends. (4) An additional viscoelastic relaxation process is observed at the high frequency side. This mode appears in the same ω range independent of the salt concentration and exhibits the T dependence such as a type of the local friction factor, η_s/T . The discussion is mainly devoted to the applicability of a couple of models proposed so far.

Key words: CTAB:NaSal/W/Threadlike micelles/Viscoelasticity/Mechanical relaxation/Local friction

CTAB:NaSal/W 界面活性剤ミセルの粘弾性,

塩濃度ならびに温度効果

桑原三恵^{*1}・根本紀夫^{*1}・平山泰生^{*2}・尾崎邦宏^{*1}

(原稿受理:1993年4月15日)

1. 緒 言

カチオン系界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウム臭素塩(CTAB)の水溶液に, サリチル酸ナトリウム(NaSal)を加えるとCTAB濃度 C_D が 10^{-3}M 程の低い濃度で長いひも状ミセルが形成される¹⁾.

さらに, C_D が $6 \times 10^{-3}\text{M}$ 程になるとひも状ミセルは互いに重なり合って網目を形成するようになる¹⁾. そのため本系(CTAB:NaSal/W)は, 高分子系と同様に顕著な粘弾性を示す^{1)~5)}.

ひも状ミセルと高分子は外見上同様なひも状構造をとるが, 構造形成にあずかっている力には本質的な差異がある. 高分子鎖は共有結合でつながっているため, 分子鎖の長さが固定している. そこで, ある濃度以上で網目が形成されると, からみ合いというトポロジカルな束縛が生じ, これが系の挙動に顕著な影響を及ぼ

^{*1} 京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄^{*2} 理学電機株式会社新事業開発室 〒160 東京都新宿区西新宿 4-15-3

す。一方、ひも状ミセルは分子間力のみでつながっているため、ひもの長さ、あるいは分子量は界面活性剤濃度とともに変化し一定ではない。また、網目状態においてもミセルの切断・再結合あるいは交差・融合・擦り抜けなども可能である。ひも状ミセルの屈曲性や長さを変える因子としては、界面活性剤濃度、塩濃度、温度などが考えられ^{1)~14)}、ひも状ミセル系の粘弾性は高分子系と比較してより複雑になると予想される。

ひも状ミセルを形成する界面活性剤と塩の組み合わせは種々知られているが^{1), 5), 10), 12)~15)}、本系の特徴は、 CTA^+ と Sal^- イオンとがコンプレックスを形成することである。CTAB:KBr/W系など単純塩添加系においても、ひも状ミセルが形成されるが、KBrがミセル形成に及ぼす影響はNaSalの場合とは異なるものである^{6), 8), 9)}。 Br^- イオンは、 CTA^+ 間の静電的相互作用を弱め CTA^+ の凝集を促すが、 CTA^+ とコンプレックスを形成することはない。そこで、CTAB:KBr/W系のひも状ミセルは、 CTA^+T が会合しただけの比較的ルーズな構造をもつと考えられる。CTAB:KBr/W系の拡散あるいは粘弾性挙動についても調べられており^{5), 8), 9)}、その挙動は準濃厚域での高分子鎖の挙動と類似していることがわかっている。

これに対し、本系において添加塩として加えられているNaSalは疎水基であるベンゼン環をもつためCTABとコンプレックスを形成する。さらに、このひも状ミセルは CTA^+ イオンと Sal^- イオンとの比を1:1として安定化することがNMR²⁾、また蛍光寿命測定¹⁶⁾よりわかっている。

本系の粘弾性挙動の塩濃度依存性については、四方ら^{1)~4)}により、次のような結果が得られている。CTAB濃度 C_0 を一定にし、NaSalの濃度 C_s を高くしていくと粘弾性挙動には三つの特徴的な領域が現れる。 C_s が低い領域では、高分子の希薄溶液に類似した挙動を示す。塩濃度が増加すると、高分子の濃厚溶液の挙動に近いものとなる。さらに、NaSal濃度 C_s とCTAB濃度 C_0 の比 C_s/C_0 が1より大きくなると、単一の緩和時間をもつMaxwellモデルでほぼ記述されるようになる。

これまでの報告^{5)~7)}では、測定温度は25℃とし、 C_s/C_0 を1として C_0 を変えた場合あるいは、 C_0 を0.01M、0.1Mに固定して C_s/C_0 を変えた場合の拡散挙動と粘弾性挙動とを比較考察してきた。25℃において C_s/C_0 を1より大きくしていくと、拡散係数および粘弾性関数が C_s/C_0 の変化に伴い極大・極小を示すような複雑な塩濃度依存性を示すことは前回⁹⁾報告した。 C_s/C_0 が1より大きくなると、過剰なNaSalがミセルに入り込みミセルの屈曲性が増加すること、あるいは塩析効果でその逆に屈曲性が減少すること、ミセルの長さが変化することなどが考えられる。このような相反する要因が複雑な塩濃度依存性をもたらしたものと考えられる。

今回は C_0 を0.01Mに固定し、 $C_s/C_0=1\sim 41$ の6種の試料の粘弾性の温度依存性について調べた結果を報告する。温度の上昇とともにミセル中のCTAB分子の分子運動が活発になり、屈曲性が増大すること、ミセルの長さが短くなることにより挙動がどのように変化するかを調べるのが主題である。また、今回はこれまでの測定^{4), 5)}と比べより高周波数側の測定も行った。その結果、高周波数側に塩濃度・温度にほとんど依らない新たな緩和過程が存在する可能性が示唆された。

2. 実験

2・1 試料

CTABの精製は次のようにして行った。CTAB (Nacalai Tesque) をメタノール・アセトン混合溶媒を用いて再結晶後、純水に溶かしフィルター濾過した溶液を凍結乾燥した。NaSal (Nacalai Tesque) は特級のものをそのまま用いた。溶媒の水にはイオン交換した純水(抵抗 $>16\text{M}\Omega$)を使用した。CTAB水溶液にNaSal塩を加え40℃で攪拌した試料溶液を調整した。測定試料はCTAB濃度 C_0 を $1.0\times 10^{-2}\text{M}$ に固定し、NaSal濃度 C_s とCTAB濃度 C_0 の比 C_s/C_0 を1, 2, 4, 10, 20, 41とした6試料である。なお、試料溶液については、調整後常温で2日間放置すれば、さらに長時間放置しておいた試料とデータが一致することを考慮して、少なくとも2日間放置した。

2・2 粘弾性測定

動的粘弾性測定には、回転円筒型レオメーター (レオメトリックス社製フルードスペクトロメーターRFSII)を用い、測定温度は25, 33, 40, 50℃とした。測定角周波数 ω の範囲は 10^{-2} から $6\times 10\text{rad/s}$ である。

3. 結果

3・1 塩濃度依存性

Fig. 1に、一定温度25℃において、塩濃度の異なる試料に対して得られた貯蔵ずり弾性率 G' および損失ずり弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性を示す。25℃においては、 C_s/C_0 が1から20の試料については、絡み合い網目を形成している高分子系に特徴的なゴム状平坦領域が見られ、CTAB網目の形成が考えられる。しかし、平坦域の幅、流動領域のはじまる角周波数 ω には、塩濃度依存性があることがわかる。塩濃度の増加に伴い粘弾性挙動は、次のように変化していく。塩濃度の最も低い $C_s/C_0=1$ では、測定周波数範囲で広い平坦域が見られ、流動領域は見られない。 $C_s/C_0=2$ では、流動領域が見られるようになり、 $C_s/C_0=4$ ではさらに高周波数側に流動領域がシフトする。 $C_s/C_0=10$ になると、再び流動領域が低周波数側にシフトし、平坦域が広がる。さらに塩濃度の高い $C_s/C_0=20$ では、流動領域が高周波数側にシフトして平坦域がわずかに観測される。塩濃度が最も高い $C_s/C_0=41$ になると、測定周波数範囲で流動領域しか見られない。

$C_s/C_0=1\sim 20$ における G' 、 G'' の値は、平坦域よりも高周波数側ではほぼ一致している。この領域にデータ点の少ないので確定的ではないが、この一致は、塩濃度に依らない同一の緩和機構の存在を示唆している。今回の粘弾性測定においては、これまでよりも高周波数側に測定範囲を広げたため新たな緩和過程の測定が可能となった。 $C_s/C_0=2, 4, 10, 20$ では平坦域が終わると直ちに、 $G'\propto\omega^2$ 、 $G''\propto\omega^1$ の流動領域がはじまりあたかも単分散高分子系であるかのように見え、鋭いcut-offをもつ箱型スペクトルにより、低周波数域での G' 、 G'' の ω 依存性は記述できそうである。33℃になると、 $C_s/C_0=1$ の場合にも流動領域が測定周波数範囲に現れるようになる。また、33, 40℃と温度が上昇するに従い、どの塩濃度においても流動領域はより高周波数側にシフトする。

さらに、温度を上げて50℃になると、いずれの塩濃度においても流動領域しか現れなくなる。

3・2 温度依存性

Fig. 2 に, 測定の一例として $C_s/C_D=2$ における G' , G'' の ω 依存性が測定温度により変化する様子を示す. 横軸は, 換算因子 a_T を用いて補正した ωa_T である. CTAB 濃度 C_D が 0.01M である本系は, CTAB 網目を形成している準濃厚溶液であると考えられる. 準濃厚域において, 分子が流体中を運動するときに受ける局所的な摩擦 (屈曲性高分子鎖の場合はセグメント摩擦係数, 半屈曲性鎖では中心軸に沿って単位長さ当たりの摩擦係数 ζ) の温度依存性は, 通常溶媒粘度 η_s の温度依存性で置き換えられると考えられる. そこで換算因子としては, 式 (1) で与えられる a_T を

用いた.

$$a_T = \zeta_T T_0 / \zeta_{s0} T = \eta_{sT} T_0 / \eta_{s0} T \quad (1)$$

ここで, ζ_T は $T^\circ\text{C}$ での摩擦係数, η_{sT} は $T^\circ\text{C}$ での溶媒粘度をあらわしている. 基準とした温度 T_0 は, 25°C とした.

各塩濃度における温度依存性は, 次のとおりであった. 図には示さなかったが, $C_s/C_D=1$ では, $25, 33, 40^\circ\text{C}$ において平坦領域が認められた. 33°C 以上で流動領域が見られるようになり, これは温度の上昇とともに高周波数側にシフトしていった. $C_s/C_D=2$ では, $25, 33^\circ\text{C}$ で平坦域が認められる. $C_s/C_D=4$ では, 25°C にお

Fig. 1 Frequency dependences of storage modulus G' and loss modulus G'' at $T=25^\circ\text{C}$ for the samples with $C_D=0.01\text{M}$ at various C_s/C_D values. Symbols for C_s/C_D are (O)1, (◇)2, (□)4, (△)10, (+)20, and (▽)41, respectively.

Fig. 2 G' and G'' for the sample with $C_s/C_D=2$ are plotted against reduced frequency ωa_T at four temperatures of (O)25, (◇)33, (□)40, (△)50°C.

いてもほとんど平坦領域がなくなり、33℃以上では流動領域しか見られなくなった。 $C_s/C_D=10$ になると、25、33℃でわずかに平坦域が認められた。 $C_s/C_D=41$ になるとすべての温度で流動領域しか見られなかった。

$G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の塩濃度依存性は、塩濃度の変化に対して単調ではないが、温度依存性は単調であることがわかる。さらに、 $C_s/C_D=1\sim10$ では、平坦域よりも高周波数側に G' , G'' が ω とともに増大する領域があり、この領域では 25, 33, 40℃ のデータ点が重なってくる (Fig. 2 参照)。これは、これらの塩濃度において温度依存性が η_{ST}/T の形で与えられる同一の緩和機構が存在することを示すと考えられる。先ほど塩濃度依存性を示した場合に述べたことを考え合わせると、平坦域より高周波数側に、高分子準濃厚溶液と同様の温度依存性をもつ塩濃度に依らない緩和過程が存在すると考えられる。なお、いずれの塩濃度の場合も、 $T=50^\circ\text{C}$ では、流動領域しか見られず他の温度との比較は困難であった。

3・3 粘弾性諸量と塩濃度・温度依存性

流動領域の G' , G'' から定常状態コンプライアンス J_e とゼロせん断粘度 η を求め、緩和時間 τ_M を $\tau_M = \eta J_e$ として求めた。

Fig. 3 に $T=25, 33, 40, 50^\circ\text{C}$ での η の C_s/C_D 依存性を示す。

Fig. 3 Dependence of zero shear viscosity η on C_s/C_D at four temperatures of (○)25, (◇)33, (□)40, (△)50℃. Solid curves are drawn for guidance of eye.

η は $T=25^\circ\text{C}$ では、塩濃度の増加とともにはじめ減少し、 $C_s/C_D=4$ 付近で極小をとった後、 $C_s/C_D=10$ 付近で極大を示す。 $1 \leq C_s/C_D \leq 41$ の範囲で η の絶対値は約3オーダー程度大きく変化する。 $T=33^\circ\text{C}$ になると、絶対値は小さくなるが、塩濃度の変化に伴う挙動は $T=25^\circ\text{C}$ の場合と同様の傾向を示す。温度上昇に伴い $C_s/C_D=10$ 付近でみられた極大が消えていき、 $T=50^\circ\text{C}$ では、 η の塩濃度による変化は小さく、25℃とは明らかに異なる挙動を示している。

Fig. 4 に、 J_e , J_N の塩濃度ならびに温度依存性を示す。ここで、 J_e は流動領域より求めた定常状態コンプライアンスであり、 J_N は平坦弾性率 G_N の逆数として求めた平坦コンプライアンスであ

る。測定周波数範囲内で $G'(\omega)$ に平坦領域が現れる場合にのみ G_N 、したがって J_N を求めることができる。黒印で示した J_N を求めることができる場合は、図に示した場合に限られていた。四方からも指摘しているように、 J_e は J_N より大きい値を示している。 J_e は $1 < C_s/C_D < 10$ では温度に依存せず塩濃度の増加に伴い減少するが、減少の程度は τ_M , η の C_s/C_D 依存性に比べ小さい。また $C_s/C_D > 10$ では塩濃度の増加にともない増大し、高温ほど増大の

Fig. 4 Dependence of steady-state compliance J_e (unfilled one), and plateau compliance J_N (filled one) on C_s/C_D at four temperatures of (○, ●)25, (◇, ◆)33, (□, ■)40, and (△, ▲)50℃.

Fig. 5 Dependence of mechanical relaxation time τ_M on C_s/C_D at four temperatures of (○)25, (◇)33, (□)40, and (△)50℃. Black circles are data from reference 7. Solid curves are drawn for guidance of eye.

割合は大きくなっている。四方らは, CTAB 濃度が 0.01M, $T=25^{\circ}\text{C}$ の場合について $C_s/C_0=0.6\sim 8$ の範囲で J_e を求めており, $C_s/C_0>1$ において J_e は一定値をとると報告している¹⁾。

Fig. 5 に, $T=25, 33, 40, 50^{\circ}\text{C}$ での緩和時間 τ_M の塩濃度依存性を示す。 $T=25, 33^{\circ}\text{C}$ では, η と同様 τ_M は $C_s/C_0=4$ で極小をとり, $C_s/C_0=10$ で極大をとる。図中黒丸は, 四方らの 25°C のデータであり, 白印は今回得られた結果である。両者を比べると, 緩和時間の絶対値においては大小関係が一定しており, 最大で 2 倍程度の相違があるが, 極小・極大を示す傾向, ならびに極値をとる位置はよい一致を示している。緩和時間 τ_M とゼロせん断粘度 η で異なる点は, τ_M では, $C_s/C_0=41$ での温度依存性が他の C_s/C_0 の場合と比べ, 逆転していることである。これは, 先ほど述べたように, 低塩濃度側でほぼ一定であった J_e が高塩濃度側で増大するためであり, そのような変化が高温ほど顕著になるためである。 $T=40^{\circ}\text{C}$ では塩濃度の増加とともにはじめ単調に減少し, $C_s/C_0>4$ では, ほぼ一定値となる。 $T=50^{\circ}\text{C}$ では, $C_s/C_0<10$ で減少, $C_s/C_0>10$ で増大の塩濃度依存性を示す。

4. 考 察

本系では, 塩として NaSal を加えているが, 前回の報告⁹⁾では, 比較対照のため NaSal を KBr でおきかえた CTAB:KBr/W 系の拡散挙動も報告した。CTAB:NaSal/W 系と CTAB:KBr/W 系とでは, ひも状ミセルの構造に本質的な違いがあることがわかっていない。緒言ですでに述べたように KBr を塩として用いると, Br^- は CTA⁺ の凝集を促すが, ミセルの中へは入り込まない。CTAB:KBr/W 系においては, 粘度 η , 力学緩和時間 τ_M などは, 一定の C_0 において塩濃度の増加に伴い単調に増大し, 温度の上昇に伴い単調に減少する。Candau らは CTAB:KBr/W 系について, Cates によるミセルの切断・再結合を考慮したレプテーションモデル^{19)~20)}での説明を試みている¹¹⁾。彼らは, CTAB 濃度が 0.3M 以上, 温度が 40°C 以下の範囲で, ミセルの自己拡散係数 D_s あるいは力学緩和時間 τ_M の界面活性剤濃度依存性から, その範囲でひも状ミセルの溶液は, 良溶媒系における高分子準濃厚溶液のようにふるまうものと考えている。彼らは, さらに界面活性剤濃度が低い領域においてもこれらの関係式が成り立つことを CTAC:NaSal:NaCl/W 系で確かめている¹⁰⁾。しかし, 本系のように複雑な界面活性剤濃度および塩濃度依存性を示す系に, Cates の理論を適用することはできない。

CTA⁺ と Sal⁻ とが 1:1 のコンプレックスを形成した場合に安定となる本系においては塩濃度を高くし, C_s/C_0 を 1 より大きくしていくと, 過剰な塩は, 次のように相反する効果をもたらすと考えられる。Sal⁻ は塩析効果をもたらすミセルの屈曲性を減少させる一方で, 過剰分がミセル中へ入り込むと, ミセル構造は不安定化する。不安定化したミセルでは, 屈曲性が増大したり, 平均長が減少することが考えられ, これが低 C_s/C_0 での η および τ_M の減少の原因と考えられる。また τ_M , η の増大は塩析効果によるものであろう。今回は得られたデータは複雑な塩濃度依存性を示しているが, これは添加塩 NaSal とした場合に特有のものである。本系と同様の塩濃度依存性を示す系に CPyCl:NaSal/W 系がある¹⁴⁾。

四方らは, CTAB:NaSal/W 系の挙動を考える上で, ミセル中に取り込まれずに水中に遊離した Sal⁻ イオンの濃度 C_s が重要な

パラメーターであることを見いだした^{2),4)}。彼らは, C_s に対し緩和時間 τ_M をプロットすると, 1 つのマスターカーブを形成することを示し, 交差・擦り抜けモデルを提唱した。このモデルによる解釈は, 次のとおりである。力学緩和は 2 本のミセルが交差し, 融合した後, 構成要素を交換し擦り抜けることで起こる。この際, ミセル中に取り込まれずに水中に遊離している Sal⁻ イオンは, 反応の触媒のような役割を果たし, 反応の速度定数は C_s^* のみの関数で表される。

τ_M , η は, 各塩濃度において温度上昇にともない単調に変化している。しかし, 温度変化にともなう絶対値の変化には, 塩濃度依存性がある。これは, $C_s/C_0=10$ 付近の極大が消えていくことに現れている。高温における η , τ_M の曲線の形が変化していること, また, 高温で J_e の増加がみられることから, このような条件下ではミセルの形態が変化しているものと考えられる。そのため, $25, 33^{\circ}\text{C}$ 付近では, 交差・擦り抜け反応が起こっている可能性があるが, 高温における緩和過程は, 25°C における緩和過程とは異なると考えられる。

本系の 10^{-3}M 程の希薄な溶液での電子顕微鏡写真をみると, ミセルはかなり棒状に近いと考えられる。また, 0.5M 程の高濃度になると液晶構造をとるようになる。そこで, ミセル構造全体をみる空間的・時間的スケールでは近似的に棒状と考えることが現実に近い可能性もある。これについては, 強制レイリー散乱測定による自己拡散係数 C_s の結果と合わせて次報で考察する²¹⁾。

また, 本系に対しては, 動的散乱測定も行ってきた²²⁾。以下動的散乱の結果について述べ, これを参考にして今回の粘弾性測定で高周波数側にみられた緩和過程に関して考察する。CTAB 濃度 C_0 が 0.01M の場合, 動的散乱では網目の局所的な拡散ならびに分子内緩和運動による濃度ゆらぎの減衰過程を観測することができた。濃度ゆらぎの減衰速度には分布があるため, キュムラント解析により平均の減衰速度に相当する一次のキュムラント Γ_e を求めた。 Γ_e の散乱ベクトル $\mathbf{q} \rightarrow 0$ への外挿値として協同拡散係数 D_c が求まる。また, D_c がわかると濃度ゆらぎの大きさの尺度である動的相関長 ξ_h を求めることができる。 D_c や ξ_h には, 複雑な塩濃度・温度依存性がみられた。動的散乱では Γ_e/q^2 の散乱ベクトル $\mathbf{q}$ の依存性から濃度ゆらぎの引き起こしている分子運動を知ることができる。塩濃度・温度の異なるすべてのデータを ξ_h でスケールし, $\Gamma_e/D_c q^2$ 対 $q\xi_h$ の換算プロットを行った結果, 全データは 1 本のマスターカーブを形成し, 動的スケールング則が成立することがわかった。特に $q\xi_h>1$ の領域では, Γ_e は q^3 に比例し, 網目を構成するひも状ミセル部分鎖の分子内緩和運動を観測することができた。今回の粘弾性測定における高周波数域のタイムスケールは, 動的散乱の低角度側 ($q\xi_h<1$) でのタイムスケールにほぼ等しい。したがって, 高周波数側での G' , G'' が, ξ_h より小さな空間領域での分子内運動を反映しているとは考えにくく, ξ_h より大きな空間でのミセル分子の緩和運動に関係しているものと推測される。ただし動的散乱は浸透圧により生じる濃度ゆらぎの減衰過程をみている一例えば, ミセル内外の電荷のゆらぎにより生じる局所的な分子運動一であり, ゆらぎに関する運動がずり変形により生じる応力をささえる分子鎖に直接関係づけられるかどうか明確でないことに注意しておく必要がある。

CTAB:NaSal ミセルは, 希薄溶液中では, 持続長さ 10nm の

半屈曲性鎖として特徴づけられる。半屈曲性高分子鎖の希薄溶液粘弾性測定結果によれば²⁹⁾、孤立鎖は分子全体の回転モードと Zimm 型スペクトルをもったわみ変形モードの、少なくとも二つの緩和モードを示す。強電解質高分子鎖も鎖に沿っての電荷反発力のため延びた形態をとり、半屈曲性高分子鎖と同様の二つの緩和モードを示すことが知られている。たわみ変形の第一モードの緩和時間 τ_1 は、 $(k_B T / \eta_s)(L^4 / Q \ln(L/d))$ に比例する。ここで L は中心軸に沿ってのミセルの長さ、 d はミセル径、 Q は持続長である。準濃厚溶液中でもこの比例関係が成立すると仮定すれば、実験結果 $\tau_1 \eta_s / k_B T = \text{一定}$ より、 C_s / C_D ならびに T の変化に伴い L^4 / Q がほぼ一定となるよう L と Q が変化することになる。例えば温度が上昇すると屈曲性は増大し Q は小さくなり、また平均ミセル長 L も減少する。 L 、 Q が測定できない以上、しかしながら、この推論の正当性を確かめることはできない。

高周波数側にみられる緩和過程は、 $\eta_{s,T} / T$ の温度補正のみで異なる温度のデータ点が重なり、切断・再結合反応が起こる際予想される強い温度依存性は示していない。したがって、少なくとも高周波数域での緩和機構は、切断・再結合反応によるものではない。

5. 結 論

本研究では、CTAB 濃度 C_D を 0.01M とし、NaSal 濃度 C_s と CTAB 濃度 C_D の比 C_s / C_D を 1 から 41 の範囲で変化させ、さらに温度を 25°C から 50°C まで変えて動的粘弾性測定を行った。緩和時間 τ_m およびゼロせん断粘度 η は、25°C においては塩濃度の増加に伴ない極小・極大を示し複雑な塩濃度依存性をあらわす。しかし、温度上昇に伴い極大が消えていき塩濃度依存性が変化する。また高温・高塩濃度になると J_e が急に増大することから、そのような条件下でミセルはひずみやすい形、すなわち屈曲性が増大したり、また平均長が短くなるといった形態的变化を起こしているものと考えられる。そのため、25°C における粘弾性データの解釈に有利と思われる交差・擦り抜けモデルを、高温のデータに対してそのまま適用するのは少し問題があると考えられる。今回、これまでよりも高周波数側の測定を行ったため、 $G'(\omega)$ の平坦域よりも高周波数側に温度依存性が $\eta_{s,T} / T$ の形で表され、塩濃度に依存しない緩和過程が存在することがわかった。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費(No.03453113)により行われた。ここに、謝意を表する。

(第 41 回 レオロジー討論会 1993 年 9 月 (山形大学) にて講演)

参 考 文 献

- 1) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- 2) Shikata T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354 (1988).
- 3) Shikata T, Hirata H, Takatori E, Osaki K, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **28**, 171 (1988).
- 4) Shikata T, Ph. D. Thesis, Osaka University (1988).
- 5) 山村武, 日下敏嗣, 高取永一, 井上正志, 根本紀夫, 尾崎邦宏, 四方俊幸, 小高忠男, 日本レオロジー学会誌, **19**, 45 (1991).
- 6) 山村武, 根本紀夫, 四方俊幸, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **19**, 140 (1991).
- 7) Nemoto N, Yamamura T, Osaki K, Shikata T, *Langmuir*, **10**, 2607 (1991).
- 8) Candau SJ, Hirsch E, Zana R, *J Colloid Interface Sci*, **105**, 521 (1985).
- 9) Candau SJ, Hirsch E, Zana R, Adam M, *J Colloid Interface Sci*, **122**, 430 (1988).
- 10) Makhouloufi R, Hirsch E, Candau SJ, Binana-Limbele W, Zana R, *J Phys Chem*, **93**, 8095 (1989).
- 11) Kern F, Zana R, Candau SJ, *Langmuir*, **7**, 1344 (1991).
- 12) Imae T, Ikeda S, *J Phys Chem*, **90**, 5216 (1986).
- 13) Imae T, *J Phys Chem*, **94**, 5953 (1990).
- 14) Rehage H, Hoffmann H, *J Phys Chem*, **92**, 4712 (1988).
- 15) Hashimoto K, Imae T, Nakazawa K, *Colloid Polym Sci*, **270**, 249 (1992).
- 16) 四方俊幸, 私信.
- 17) Cates ME, *Macromolecules*, **20**, 2289 (1987).
- 18) Cates ME, *J Phys France*, **49**, 1593 (1988).
- 19) Cates ME, Candau SJ, *J Phys:Condens Matter*, **2**, 6869.
- 20) Granek R, Cates ME, *J Chem Phys*, **96**, 4758 (1992).
- 21) Nemoto N, Kuwahara M, submitted to *Colloid & Polym Sci*.
- 22) Nemoto N, Kuwahara M, *Langmuir*, **9**, 419 (1993).
- 23) 根本紀夫, 日本レオロジー学会誌, **7**, 3 (1979).