総合論文

Dynamics of CTAB/NaSal Threadlike Micellar Network

Norio NEMOTO^{*1}, Akihiro KOIKE^{*2}, Mitsue KUWAHARA^{*2}, and Kunihiro OSAKI^{*2}^{*1}Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812, Japan^{*2}Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto 611, Japan

This article summarizes recent experimental studies on dynamics of CTAB/NaSal micellar network performed with dynamic viscoelasticity, forced Rayleigh scattering, and dynamic light scattering methods. The unique dynamical behavior of this threadlike micelle system is discussed in terms of mechanical relaxation time τ_M , steady viscosity η , self diffusion coefficient D , cooperative diffusion coefficient D_c , and first cumulant Γ_e or its reciprocal $\Gamma_e^{-1} = \tau_s$ obtained over wide ranges of surfactant concentration C_D , ratio of salt concentration C_s to C_D , and temperature T .

Key Words : CTAB/NaSal threadlike micelle/Dynamic viscoelasticity/Forced Rayleigh scattering/Dynamic light scattering

CTAB/NaSal ひも状ミセル網目のダイナミックス

根本紀夫^{*1}・小池晃広^{*2}・桑原三恵^{*2}・尾崎邦宏^{*2}

(原稿受理:1995年2月10日)

1. 緒 言

多くの界面活性剤が塩を含む水溶液中で、球状および平面状ミセル以外の新しい形態としてひも状ミセル形態をとることは、最近の研究により明らかとされている^{1)~5)}。カチオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)が、サリチル酸ナトリウム(NaSal)水溶液中で形成する長いひも状ミセルはその代表的な例である。四方らは、非常に広い界面活性剤濃度 C_D および塩濃度 C_s 範囲にわたり CTAB ひも状ミセルの粘弾性挙動を詳細に調べ、特にミセル網目の粘弾性が高分子からみ合い網目の粘弾性とまったく異なることを明確に示した^{6)~8)}。

筆者らのグループは、動的粘弾性法および強制レイリー散乱などの動的散乱法を用い、高分子からみ合い網目のダイナミックスを長年研究しており、高分子鎖のトポロジーがどのように鎖の運動を規定するかについて多少なりとも明らかにしてきた^{9)~13)}。四方らの結果によれば、分子間力で構築されているひも状ミセル網目は幽霊網目であり、ひも状ミセルは互いにすり抜けることが原理的に可能である点に共有結合で連結した高分子鎖と本質的な

差異がある。また、Cates¹⁴⁾ は、ひも状ミセルは切断・再結合をたえず繰り返しながら網目中をレプテーションしていると考え、ミセル網目が示す遅い分子運動の理論的解釈を試みた。Cates 理論は NaBr のような単純塩を高濃度加えたときに形成されるひも状ミセル網目の粘弾性は説明できるが^{15), 16)}, CATB/NaSal ミセル網目のより複雑な挙動は説明できず、ひも状ミセルの特異性を完全に考慮した統一理論は現状では存在しない。以上のような状況を踏まえ、からみあい網目の研究において有効であった光散乱技術を主として用い、CATB/NaSal ひも状ミセル網目のダイナミックスを詳細に調べた結果^{17)~24)}をまとめたのが本報告である。

次章で試料ならびに実験方法に関し簡単に述べた後、3・1節では CATB/NaSal ミセル網目の粘弾性が界面活性剤濃度、塩濃度および温度を変えることにより劇的に変化することを示す。3・2節では強制レイリー散乱法による網目中でのミセルの最も遅い運動である並進拡散運動の研究結果につき述べ、3・3節では動的散乱法による網目の局所的な拡散運動およびひも状ミセルの分子内緩和運動の詳細を、さらに粘弾性網目の緩和に付随する濃度揺らぎの遅い緩和過程が存在することを述べる。第4章はまとめである。

^{*1}九州大学工学部応用理学教室 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1^{*2}京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

2. 実験

2.1 試料

ひも状ミセルはカチオン性界面活性剤である CTAB(Nacalai Tesque), 塩として NaSal(Nacalai Tesque)および溶媒として水を用いて調整した。CTAB は, メタノール・アセトン混合溶液を用いて再結晶したものを, NaSal は特級のものをそのまま使用した。水はイオン交換した dust-free の純水(抵抗 $>16\text{M}\Omega$)を用いた。CTAB 水溶液に NaSal 塩を加え 40°C で攪拌した後, Millipore フィルター(nominal pore size, $0.22\mu\text{m}$)を用いゴミを取り除いた。さらに, 均一なミセル網目形成のため試料溶液を室温で少なくとも 1 週間放置した。より長時間放置しても動的粘弾性ならびに動的光散乱データに変化がみられないことを確認した。測定に供した試料溶液の界面活性剤濃度 C_D , 塩濃度 C_S と C_D の比, C_S/C_D , および測定温度 T の範囲を測定方法とともに Table I に示す。

Table I Surfactant concentration C_D , ratio of salt concentration C_S to C_D of CTAB/NaSal threadlike micelle systems studied at various temperatures T with three methods.

Series	C_D/M	C_S/C_D	$T/^\circ\text{C}$	Method
1	0.01~5	1	25	DVE, FRS, DLS
2	0.006	1~66	25	DLS
3	0.01	1~41	25~60	DVE, FRS, DLS
4	0.02	1~21	25	DLS
5	0.1	0.8~6	25~60	DVE, FRS, DLS

DVE : Dynamic viscoelasticity, FRS : Forced Rayleigh scattering, DLS : Dynamic light scattering

強制レイリー散乱(FRS)測定用試料は, 波長 488nm の Ar イオンレーザーで可逆的に光漂白される光感受性色素(4-ブロモメチルアゾベンゼン)でラベル化したセチルジメチルアミン(L-CDA)を少量 CTAB 中に混入した界面活性剤を用いて調整した。L-CDA の割合を最大 6% までの範囲で変化させても同一データが得られたので, L-CDA の混合によるミセルの性質の変化はないと判断した。FRS 測定に用いた試料の C_D , C_S/C_D および測定温度範囲を Table I に示す。

2.2 実験方法

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, 貯蔵ずり弾性率 $G'(\omega)$ および損失ずり弾性率 $G''(\omega)$ の角周波数 ω 依存性を $\omega = 1 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^1 \text{ rad/s}$ の範囲で調べた。

強制レイリー散乱測定は既報の装置を用いて行った²⁵⁾。ひも状ミセル中の L-CDA の光漂白には波長 488nm の Ar イオンレーザー光を用いた。生じた光学格子(格子幅 $d = 2\pi/q$, q : 散乱ベクトル)が試料中のミセルの拡散運動により消滅していく過程を, 検出光として波長 633nm の He-Ne レーザー光を使用しブラッグ角での回折光の減衰曲線として測光した。

動的光散乱には, 新たに設計・製作した装置を用いた²⁶⁾。Ar イオンレーザーからの波長 488nm の単色光を入射光源とし, 溶液からの散乱光強度の時間相関関数を光子相関計(Malvern, 大塚

電子)により散乱角 $\theta = 10 \sim 150^\circ$ の範囲で求めた。

3. 結果ならびに考察

3.1 動的粘弾性

CTAB/NaSal ひも状ミセルは CTAB 濃度 C_D が 10^{-3}M 程度の低い濃度で形成され, さらに $C_D > 6 \times 10^{-3}\text{M}$ ではひも状ミセルは互いに重なり合って網目を形成し, 高分子系と同様に顕著な粘弾性を示す^{6)~8)}。塩濃度 C_S を $C_S/C_D = 1$ と固定し $C_D = 0.1 \sim 0.5\text{M}$ の範囲で CTAB/NaSal ひも状ミセル網目の動的粘弾性を調べた最初の報告¹⁷⁾では, 貯蔵ずり弾性率 $G'(\omega)$, 損失ずり弾性率 $G''(\omega)$, の角周波数 ω 依存性は四方らの結果と一致し, 単一緩和の Maxwell 模型により記述できることを示した。

$$G'(\omega) = \frac{G_N \omega^2 \tau_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2}, \quad G''(\omega) = \frac{G_N \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (1)$$

式(1)の特性パラメーターである平坦緩和弾性率 G_N は C_D^2 に比例

Fig. 1 Angular frequency dependence of storage shear modulus G' and loss shear modulus G'' of samples with $C_D = 0.01\text{M}$ at various C_S/C_D values at $T = 25^\circ\text{C}$. Symbols for C_S/C_D are (O)1, ($\diamond$)2, ($\square$)4, ($\triangle$)10, (+)20, and (∇)41²²⁾.

し、からみ合い高分子系の G_N と同一の濃度依存性を示した。一方、緩和時間 τ_M は $C_D = 0.2M$ 付近で極小をもつという特異な CTAB 濃度依存性を示した。

塩濃度ならびに温度の粘弾性挙動への効果を検討するために、 $C_D = 0.01M$ および $0.1M$ の2つの系について測定を行った。Fig. 1 に、 $C_D = 0.01M$ の系の G' , G'' が、塩濃度比 C_S/C_D の増加にともないその ω 依存性を変化させていく様子を $T = 25^\circ C$ のデータで例示する^{21), 22)}。塩濃度の最も低い $C_S/C_D = 1$ では、測定周波数範囲では広い平坦域のみがみられ、流動域は観測されない。 $C_S/C_D = 2$ では、流動域がみられるようになり、 $C_S/C_D = 4$ ではさらに高周波数側に流動域がシフトする。 $C_S/C_D = 10$ になると、再び流動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 $C_S/C_D = 20$ では、流動域が、高周波数側にシフトして平坦域がわずかに観測され、 $C_S/C_D = 41$ になると測定周波数範囲では流動域しか見られない。このような複雑な塩濃度依存性に比べ温度依存性は単純であり、温度が上昇するにしたがい、流動領域は高周波数側へ単調にシフトし、平坦領域の幅は減少する。

$C_S/C_D = 1 \sim 20$ における G' , G'' の値は、平坦域よりも高周波数側ではば一致し、 ω とともに増大しており、塩濃度によらない緩和機構の存在を示唆している。高周波数域での緩和モードは測定温度の異なるデータにも見られた。換算因子 a_T を溶媒粘度の温度変化として求め温度-時間換算則を適用すると、データは同一の高 ωa_T 域ですべて互いに重なる。この緩和機構に対応する分子運動に関しては動的光散乱の項で再考察する。

$C_S/C_D = 2, 4, 10, 20$ では平坦域が終わると流動域が直ちに始まっており、よくからんだ単分散高分子系の粘弾性挙動に類似している。したがって、流動域を特徴づける定常流ずり粘度 η および終端緩和時間 τ_M を、式(2)より評価した。

$$G' = \eta \tau_M \omega^2, G'' = \eta \omega \quad (2)$$

Fig. 2, 3 に測定温度 $T = 25, 33, 40, 50^\circ C$ での η および τ_M の塩

Fig. 2 Dependence of zero shear viscosity on C_S/C_D at four temperatures of (○)25, (◇)33, (□)40, and (△)50°C at $C_D = 0.01M$ ²²⁾. Solid curves are drawn for guidance of eye.

Fig. 3 Dependence of mechanical relaxation time τ_M on C_S/C_D at four temperatures of (○, ●)25, (◇)33, (□)40, and (△)50°C at $C_D = 0.01M$ ^{18), 22)}. Solid curves are drawn for guidance of eye.

濃度依存性をそれぞれ示す。 η は $T = 25^\circ C$ 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。温度上昇にともない η の塩濃度による変化は小さくなるが、極大・極小の位置は $T = 33, 40^\circ C$ では同じである。 $T = 50^\circ C$ では、 $25^\circ C$ とは明らかに異なる挙動を示している。 τ_M も $T = 25, 33, 40^\circ C$ では、 η と同様に $C_S/C_D = 4$ および 10 付近で極小および極大を示し複雑かつ強い塩濃度依存性が見られる。しかしながら、高塩濃度では定常状態コンプライアンス J_e が塩濃度とともに増大するため ($\tau_M = J_e \eta$)、 τ_M と η の塩濃度依存性は異なっており、 $T = 50^\circ C$ では τ_M は極小のみを示すようになる。

τ_M と η がなぜこのような複雑な塩濃度依存性を示すのか、またどのようなモデルで説明できるのかについては、3・2節で強制レイリー散乱測定データを提示後考察する。

界面活性剤濃度 $C_D = 0.1M$ の系の、 $T = 33^\circ C$ における G' , G'' 対 ω 曲線をFig. 4に示す²⁴⁾。 $C_D = 0.01M$ の系との相違は明らかであり、 $C_S/C_D = 0.8 \sim 4$ の範囲では、 G' は低周波数域での流動域と高周波数側での平坦域のみから成っており、式(1)のMaxwellモデルで記述できる。 G'' は明瞭な極大を示しており、高周波数側での増大はあるものの、低周波数側での挙動から式(1)を用いて G_N , τ_M の評価が可能と思われる。 $C_S/C_D = 6$ では流動域のみが観測されたため、式(2)により $G_N (= 1/J_e)$, τ_M を求めた。Fig. 5に $T = 25, 33, 40, 50, 60^\circ C$ の5つの温度で得られた τ_M の塩濃度依存性を示す。 $C_D = 0.01M$ の系と同様に、 τ_M は塩濃度の増加とともにいったん減少し極小を取った後増加するが、 $C_S/C_D > 2$ で極大を取り再び急激に減少している。 $T = 25^\circ C$ で、測定塩濃度範囲での τ_M の変化は3オーダー以上である。温度上昇とともに τ_M の変化の程度、あるいは極小の深さ、極大の高さは小さくなり、また極小・極大が観測される C_S/C_D 値は高塩濃度側にシフトする。 $T = 60^\circ C$ では、データ点の不足もあり、極小・極大の存在は確認できなかった。

Fig. 4 Angular frequency dependence of storage shear modulus G' and loss shear modulus G'' of samples with $C_D=0.1M$ at various C_S/C_D values at $T=33^\circ C$. Symbols for C_S/C_D are (○)0.8, (△)1, (+)1.2, (◇)1.5, (□)2, (▽)3, (●)4, and (×)6²⁴⁾.

Fig. 5 Dependence of mechanical relaxation time τ_M on C_S/C_D at five temperatures of (○)25, (□)33, (△)40, and (◇)50°C and (▽)60°C at $C_D=0.1M$ ²⁴⁾. Solid curves are empirically drawn as a guide for the eye.

た. 図には示さないが, 温度補正した G_N の値, $(T_0/T)G_N$ は塩濃度にも温度にも依存せず一定値 $60 \pm 8 Pa$ であった. この界面活性剤濃度ではひも状ミセルは良く発達した網目構造をとっており, 塩濃度を変えても網目のメッシュサイズに変化がないことが分かる.

3・2 強制レイリー散乱

強制レイリー散乱(FRS)法によって得られる回折強度 $I_d(t)$ の減衰曲線は, 全ての測定試料に対し減衰モードが一つの場合の式(3)で表すことができた.

$$I_d(t) = \{A \exp(-\Gamma t) + B\}^2 + C^2 \quad (3)$$

B , C は干渉性および非干渉性の散乱光電場による寄与を表す量であり, 本実験では B は十分小さく $B=0$ として無視することができた. 格子幅 d , すなわち散乱ベクトル $q(=2\pi/d)$ を変えて減衰速度 Γ を求め, 式(4)が成立することを確認し拡散係数 D を求めた.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (4)$$

塩濃度比 C_S/C_D を 1 に固定し, $T=25^\circ C$ で D の界面活性剤濃度依存性を調べたところ, D は $C_D=0.01M$ での値 $1.4 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$ から C_D とともに増大し, $C_D=0.15M$ 付近で極大値 $8.2 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$ をとり, さらに高 C_D では減少した¹⁸⁾. D の C_D 依存性を粘弾性測定より得られた力学緩和時間 τ_M の C_D 依存性と比較すると, D の増大(減少)が τ_M の減少(増大)と対応しており, また極値を与える C_D も等しい. このことは, ミセルの拡散機構と力学緩和機構が同一の分子運動によることを強く示唆している.

$C_D=0.01M$ の試料に対し塩濃度および温度が D に及ぼす効果を調べた結果を Fig. 6 に示す²¹⁾. $T=25^\circ C$ のデータが示すように, 塩濃度の増加にともない D に極大・極小が観測されるのがこのひも状ミセル系の特徴である. 温度上昇とともに D は単調に増

Fig. 6 Self diffusion coefficient D of CTAB/NaSal micelles in aqueous solution plotted against C_S/C_D at six temperatures of (○)25, (◆)33, (□)40, and (▽)50°C, (●)55, and (△)60°C at $C_D=0.01M$ ²¹⁾. Solid curves are empirically drawn as a guide for the eye.

Fig. 7 Self diffusion coefficient D of CTAB/NaSal micelles in aqueous solution plotted against C_S/C_D at $C_D=0.1\text{M}$ and $T=25^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾.

加し, $T>50^\circ\text{C}$ の高温では極大・極小は消失する傾向を示す. Fig. 3 に示した, 同一試料への粘弾性測定より得られた力学緩和時間 τ_M の塩濃度・温度依存性データと比較すると良い対応関係があることが分かる. Fig. 7 は $C_D=0.1\text{M}$ の試料の D の $T=25^\circ\text{C}$ での塩濃度依存性データであり¹⁸⁾, Fig. 5 の τ_M データとの間に低塩濃度側では良い対応関係があることが分かる. しかしながら, 高塩濃度では D の極小は τ_M の極大位置よりかなり高塩濃度側にシフトしており, 対応関係は成立していない.

CTA^+ カチオンと Sal^- アニオンとが 1:1 のコンプレックスを形成して安定なひも状ミセルとなる本系においては, 塩濃度を高くし C_S/C_D 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^- は塩折効果をもたらすミセルの屈曲性を減少させる一方で, 過剰分がミセル内部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, 屈曲性の増大や平均ミセル鎖長の減少が考えられ, これが低 C_S/C_D での D の増大および τ_M の減少の原因と考えられる. 極大を過ぎた後での D の減少および対応する τ_M の増大は塩折効果によるものであろう. 高塩濃度ではひも状ミセルの切断がおり, ミセルの運動が容易になり, 再び D は増大し τ_M は減少することになる.

四方らは, CTAB/NaSal ミセルの粘弾性挙動を考える上で, ミセル内部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⁾. 彼らは, C_S^* に対し τ_M をプロットすると, C_D , C_S/C_D によらない 1 本のマスターカーブが形成されることを示し, 交差・すり抜けモデルを提唱した. このモデルによれば, 力学緩和は 2 本のミセルが交差し, 融合した後, 構成要素を交換しすり抜けることで起こる. この際, 水中に遊離した Sal^- イオンは反応の触媒のような役割をはたし, 交差・すり抜け反応の速度定数は C_S^* のみの関数で表される.

$T=25^\circ\text{C}$ の D データは, 測定 C_D および C_S/C_D 範囲では C_S^* のみの関数として表すことができ, 1 本のマスターカーブが得られ¹⁸⁾, 交差・すり抜けモデルを支持する結果となった.

一方, Figs. 2, 3, 6 にそれぞれ示した $C_D=0.01\text{M}$ 試料の η , τ_M および D の温度上昇にともなう絶対値の変化には, 塩濃度依存性があり, 特に高塩濃度での極大あるいは極小の消失として現れている. このような曲線の形の変化の原因が, 分子間力で構築されているひも状ミセルにおいては, 温度が高くなるにつれ激しくなる分子運動により, 平均鎖長が短くなり, また屈曲性が増すためと考えるのは妥当であろう. したがって, 交差・すり抜けモデルのみで η , τ_M および D の塩濃度および温度依存性を解釈する前に, 他のモデルを考える必要もあると思われる.

我々はデータ解析が容易な棒状分子モデルを採用し, $C_D=0.01\text{M}$ 試料の粘弾性・拡散挙動が棒の長さ L の塩濃度および温度による変化で説明可能かどうかを調べた²¹⁾. このモデルでは, FRS 測定より得られた D は棒状ミセルの並進拡散係数 D_t であり, 粘弾性測定より得られた τ_M は棒状ミセルの回転緩和時間 τ となり, 式(5)~(8)でそれぞれ与えられる.

$$D_t = D_{t,0} / 2 \quad (5)$$

$$\tau = 1 / 6 D_r = (n L^3)^2 / 6 \beta D_{r,0} \quad (6)$$

$$D_{t,0} = k_B T \ln(L/d) / 3 \pi \eta_s L \quad (7)$$

$$D_{r,0} = 3 k_B T \ln(L/d) / \pi \eta_s L^3 \quad (8)$$

ここで $D_{t,0}$, $D_{r,0}$ は長さ L , 直径 d の棒状分子の無限希釈での並進拡散係数, 回転拡散係数, n は棒の数密度, η_s は溶媒粘度, β は比例定数であり 1340 と評価されている²⁷⁾. 各塩濃度, 温度での D および τ_M の積を求め, 式(5)~(8)から L を計算した. 得られた L ($=700\sim1500\text{nm}$) と式(5), (6)を用い, D_t および τ を再評価したところ, $T \geq 33^\circ\text{C}$, $C_S/C_D \geq 4$ では実験値を再現した. 定常状態コンプライアンス $J_e (= \tau_M / \eta)$ は, 棒状分子モデルでは $n / k_B T$ に等しく, モデル計算の妥当性を検討するのに好都合である. 実験値と計算値を比較したところ, 上記領域では良く一致した. したがって, この低 C_D 領域でのひも状ミセルの遅い分子運動は棒状分子モデルである程度記述できると結論される. しかしながら, このモデルを $T=25^\circ\text{C}$ のデータに適用すると, 実験値と計算値は 2~5 倍程度異なり, 交差・すり抜けというミセル特有の輸送機構を考慮した理論が必要と思われる.

Fig. 1 の高周波領域での G' , G'' 挙動から明らかなように, このミセルは決して固い棒ではなく, 半屈曲性鎖の範疇にはいる. 希薄溶液中での CTAB/NaSal ミセルのひろがりから持続長を求めると数十 nm 程度の固さである. 半屈曲性高分子鎖の希薄溶液粘弾性測定結果によれば^{28)~30)}, 孤立鎖は分子全体の回転緩和モードと Zimm 型スペクトルをもつたわみ変形モードの, 少なくとも 2 つの緩和モードを示す. 半屈曲性高分子鎖が互いに重なり合い, 網目を形成する準濃厚溶液では, 変形モードの緩和時間はさほど変わらず, 回転緩和モードが低周波数側に大きくシフトする. したがって, 半屈曲性高分子鎖は Fig. 1 に示した G' , G'' の ω 依存性と矛盾しない. 式(5)~(8)より求められた L は中心軸に沿ってのミセル長と持続長とで決まる有効な棒の長さと考えれば良い.

3・3 動的散乱

動的散乱は, 平衡状態で生じている濃度揺らぎの減衰過程から, 溶液中の分子の拡散運動・緩和運動を調べる方法である. 具体的には, 試料溶液からの散乱光強度 $I_q(t)$ の規格化された時間相関関数 $A_q(t) (= \langle I_q(0) \cdot I_q(t) \rangle / \langle I_q(0) \rangle^2)$ を求め, $A_q(t)$ の時間減衰を特徴づける減衰速度 Γ およびその分布をデータ解

析して求める。分子量の高い高分子の準濃厚溶液にこの方法を適用すると、からみ合い網目を保持したままの高分子鎖の局所的な拡散運動、いわゆるゲルモードが観測され、共同拡散係数あるいはゲル拡散係数、 $D_c = \lim_{q \rightarrow 0} (\Gamma/q^2)$ が得られる³¹⁾。ここで q は散乱ベクトルであり、散乱角 θ および溶液中での入射光の波長 λ と、 $q = |\mathbf{q}| = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ の関係がある。

非常に低い C_D 濃度で網目を形成する CTAB/NaSal ひも状ミセル溶液の場合には、ゲルモード以外に、網目を構成している部分鎖の分子内緩和運動も検出できる可能性がある。実際に、試料溶液からの散乱光強度 $I_q(t)$ より $A_q(t)$ を求め、キュムラント法により一次のキュムラント Γ_e を評価したところ、 $C_D \geq 0.05\text{M}$ では Γ_e は q に依存せず一定となり、 $C_D < 0.05\text{M}$ では、 Γ_e は q に依存する、すなわち分子内緩和モードからの寄与があるとの結果が得られた。 Γ_e の散乱ベクトル依存性の大きな相違に加え、 $C_D \geq 0.05\text{M}$ では、 $A_q(t)$ に非常にゆっくりと減衰する別のモードが存在することが判明した。以下、動的散乱から分子運動に関して得られる知見を、前2節で既に述べた結果と比較検討しながら話を進める。

Fig. 8 に $C_S/C_D = 1$ の条件下での D_c の C_D 依存性を示す²⁵⁾。 D_c は C_D の増加にともない一度減少した後、 $0.3\text{M} \geq C_D \geq 0.01\text{M}$ の範囲で $C_D^{0.45}$ に比例して増加する。Makhloufi ら³²⁾は、CTAC の D_c が $C_S/C_D = 0.6$, 0.1M NaCl の存在下で $C_D = 0.01\text{M}$ 付近で極小をとり、より高濃度では $D_c \propto C_D^{0.77}$ のべき則に従うと報告している。指数 0.77 は屈曲性高分子準濃厚溶液が良溶媒中で示す値に近く、CTAB/NaSal ミセルの指数値 0.45 より大きい。 D_c に動的スケールリング則、式(9)が適用できると仮定する。

$$D_c = D_{t,0}(C_D/C_D^*)^\alpha \quad (9)$$

今、ミセルが棒状であるとすれば、式(7)から、 $D_{t,0}$ は $\ln(L/d)/L$ に比例し、 C_D^* は L^{-2} に比例するから、 D_c が L に依存しないことを要請すると、指数 α は 0.45 に非常に近い値をとることが容易に分かる。ミセルは半屈曲性鎖であり、上記の議論はかなり荒っぽく実験との一致は見かけの可能性もあり、さらなる検討が必要かと思われる。

$C_D = 0.01\text{M}$ では、 Γ_e は高角度側では散乱ベクトル q に強く依

Fig. 8 C_D dependence of cooperative diffusion coefficient D_c of CTAB/NaSal micellar solutions at $C_S/C_D = 1$ and $T = 25^\circ\text{C}$ ²³⁾.

Fig. 9 C_S/C_D dependence of cooperative diffusion coefficient D_c of CTAB/NaSal micellar solutions with $C_D = 0.01\text{M}$ at three temperatures of (○)25, (□)40, and (△)60°C^{20), 33)}.

存するが、低 q では Γ_e/q^2 はほぼ q に無関係となり D_c を求めることができる。 $T = 25, 40, 60^\circ\text{C}$ における D_c の塩濃度依存性を Fig. 9 に示す。強制レイリー散乱法により得られた Fig. 6 の D と対応する D_c を比較すると、 D_c のほうが、 D より一桁以上大きく、動的散乱法で検出される D_c がミセル網目の局所的な濃度揺らぎの減衰過程を見ていることが分かる。 D_c の温度依存性は単調増加という単純なものであるが、多数のデータ点がある $T = 25^\circ\text{C}$ での挙動をみても分かるようにその塩濃度依存性は極めて複雑である。 C_S/C_D の増加とともに、 D_c は減少し $C_S/C_D = 10$ 付近に極小、 $C_S/C_D = 20$ 付近に極大を持つことはおそらく間違いないと思われる。 $T = 40, 60^\circ\text{C}$ では、 $C_S/C_D = 3$ 付近にも極小がみられる。極大を越えての D_c の減少は、多量の Sal^- の存在によりひも状ミセルが切断されて短くなり、網目のバルク弾性率 M が小さくなるためであり、Fig. 6 に示した D の増大と良い相関がある。

極小での C_S/C_D 値が界面活性剤濃度とともにどう変わるのかを明らかにするため、 $C_D = 0.006\text{M}$ および 0.02M の系の動的散乱測定を行った³³⁾。 $C_D = 0.006\text{M}$ では $C_S/C_D = 8 \sim 10$ 、 $C_D = 0.02\text{M}$ では $C_S/C_D = 3$ および 10 付近に極小が観測された。 D_c が $C_S/C_D \sim 10$ で界面活性剤濃度にほぼ無関係になぜ極小をとるのか、現在明らかではない。この塩濃度比で散乱光強度の増大が観測されることから、いわゆる臨界現象における拡散係数の“Critical Slowing-down”に類似したことが起きている可能性がある。さらに、電気泳動散乱により移動度 μ および電気泳動下での拡散係数 D_{ep} の測定を上記の3つのシリーズの試料溶液に対して行った³⁴⁾。 μ は $C_S/C_D = 1$ で正であり、また最も大きい値をとった。塩濃度増加にともない μ は減少し、高塩濃度側では常に負となった。 μ が零となる C_S/C_D 値は C_D の増加とともに減少し、およそ 10, 6 および 4 であった。同時測定より得られた D_{ep} は塩濃度増加にともない極小を示し、極小での C_S/C_D 値は、各 C_D 濃度で μ が零となる C_S/C_D 値と一致した。電気泳動散乱実験では、セル室への試料の注入、また電場による網目構造への摂動があ

Fig. 10 Reduced plot of $\Gamma_e/q^2 D_c$ against $q\xi_H$ for all data of solutions with $C_D=0.01\text{M}$ and $C_S/C_D=1\sim 41$ measured at $T=25, 40$, and 60°C to show applicability of the dynamic scaling law in the q space²⁰⁾. The solid curve is the theoretical prediction of eqs. (11) and (12).

り、熱的揺らぎのみの平衡状態での動的散乱とは異なるため、 $D_c \neq D_{ep}$ であっても矛盾はない。低塩濃度での D_c の複雑な挙動は疑似ゲル網目の構造すなわち M の C_S/C_D 依存性によるものと考えられる。

分子内運動の寄与によるものと考えられる Γ_e の q 依存性データは、Fig. 10 に示される換算プロット、 $\Gamma_e/q^2 D_c$ 対 $q\xi_H$ プロットを行うと上手く整理できることが分かった²⁰⁾。ここで ξ_H は式(10)で与えられる流体力学相関長である。

$$\xi_H = k_B T / 6\pi\eta_s D_c \quad (10)$$

溶媒粘度 η_s としては添加塩による粘度増加を考慮した値を用いた。図から明らかなように、 $C_D=0.01\text{M}$, $C_S/C_D=1\sim 41$, $T=25, 40, 60^\circ\text{C}$ で得られた全データは $q\xi_H < 0.4$ のばらつきを除いて、広い $q\xi_H$ 領域にわたり 1 本のマスターカーブを形成する。 D_c の塩濃度依存性は非常に複雑であるが、塩濃度変化にともなうひも状ミセル鎖の屈曲性および鎖長の変化、また網目構造の変化を流体力学相関長 ξ_H の変化として表してしまえば、網目を構成する部分鎖の分子内緩和運動が塩濃度・温度によらず全て同一の基準運動モードで表せることを上記結果は意味している。からみ合い高分子系の準濃厚溶液ではこれまで観測不可能であった動的スケール則が、ひも状ミセル準濃厚溶液を試料として用いることにより、その成立が初めて確認されたことになる。

図中の実線は、準濃厚域における屈曲性高分子の Γ_e の q 依存性に関する理論曲線であり、式(11), (12)で与えられる。

$$\Gamma_e/q^2 D_c = F(q\xi_H) \quad (11)$$

$$F(x) = (3/4x^2)(1+x^2+(x^3-x^{-1})\tan^{-1}x) \quad (12)$$

スケール関数 $F(x)$ は、最初は低分子液体の二成分溶液の臨界点近傍でのダイナミックスの理論研究において得られた式であり³⁵⁾, $x \rightarrow 0$ で $F(x)=1$, $x \gg 1$ で $F(x)=3\pi x/8$ の性質をもつ。

図から明らかなように、実験データはこの理論により定量的に記述されることが分かる。ここで注意すべきことは、理論が、網目構造は保持された状態での短時間スケールの鎖のダイナミックスの記述のみに有効である点にある。前にも述べたように、Cates はミセルが絶え間無く切断・再結合を繰り返しながらレプテーション運動すると考えた。今、切断・再結合の特性時間を τ_b とすると、 $t > \tau_b$ の時間領域での動的散乱測定は分子内緩和運動ではなく、ひも状ミセルの切断・再結合の過程を検出することになる。低角度での最も遅い動的散乱測定の遅延時間は約 50ms であるから、 $\tau_b > 50\text{ms}$ となる。したがって、Fig. 1 の $\omega > 20\text{rads}^{-1}$ での G' , G'' の立ち上がりは、Fig. 10 の光散乱測定結果を参照して、網目を構成している部分鎖の緩和運動と考えるのが妥当となる。

$C_D=0.01\text{M}$ 以外の低 C_D 試料に対し、動的スケール則を調べた結果を Fig. 11 に示す。測定温度は 25°C 、試料溶液は $C_D=0.006\text{M}$, $C_S/C_D=1\sim 66$ の 9 試料および $C_D=0.02\text{M}$, $C_S/C_D=1\sim 42$ の 9 試料の 2 シリーズである³³⁾。2 つの試料を除き、他の溶液の全ての $\Gamma_e/q^2 D_c$ データは 1 本のマスターカーブを構成し、しかも理論式(11), (12)が与える実線に乗っている。この結果から、動的スケール則は低 C_D のひも状ミセル網目に対して一般的に成立すると結論できそうである。 $C_D=0.006\text{M}$, $C_S/C_D=3$ ならびに $C_D=0.02\text{M}$, $C_S/C_D=10.5$ の溶液のデータが異常な挙動を示す理由は現在明らかでない。いずれの溶液の Γ_e も低角度側でかなり急激に減少して小さな D_c を与えるのが原因である。

界面活性剤濃度の増加と共に、 Γ_e/q^2 の q 依存性は徐々に小さくなり、 $C_D \geq 0.05\text{M}$ では Γ_e/q^2 は一定値 D_c をとるようになる。 D_c は T/η_s を通じて温度依存性を持つので、網目の構造を論じるには式(10)より得られる ξ_H を使用するほうがよい。Fig. 12 は C_D

Fig. 11 Reduced plot of $\Gamma_e/q^2 D_c$ against $q\xi_H$ for all data of solutions with $C_D=0.006\text{M}$ and $C_S/C_D=1\sim 66$ ($\circ$, $\bullet$) and with $C_D=0.02\text{M}$ and $C_S/C_D=1\sim 21$ ($\square$, $\blacksquare$) at $T=25^\circ\text{C}$ ^{23), 33)}. Two solutions with $C_D=0.006\text{M}$ and $C_S/C_D=3$ ($\bullet$) and with $C_D=0.02\text{M}$ and $C_S/C_D=10.5$ ($\blacksquare$) deviate from the theoretical prediction shown as the solid curve.

Fig. 12 Plot of dynamical correlation length ξ_H against C_S/C_D . Symbols for T are (○)25, (□)33, and (△)40°C²⁴⁾.

$=0.1\text{M}$, $C_S/C_D=0.8\sim 6$ の 8 つの溶液の $T=25, 33, 40^\circ\text{C}$ での ξ_H データを C_S/C_D に対してプロットしたものである²⁴⁾.

$C_S/C_D \geq 1$ では, ξ_H は $10.5 \pm 1.5\text{nm}$ の一定値をとり, $C_D=0.01\text{M}$ の系での D_c あるいは ξ_H の強い塩濃度および温度依存性と対照的である. $C_D=0.1\text{M}$ 程度の界面活性剤濃度になると, ひも状ミセルは充分重なり合って安定な網目を形成し, 短時間域での分子運動は塩濃度を少々変えても, また温度を上昇させてもほとんど影響を受けないと結論される.

$C_D \geq 0.05\text{M}$ では一方, 低 C_D 域では観測されなかった遅いモードが見いだされた. すなわち, 時間相関関数は $\Gamma_e = q^2 D_c$ の減衰速

Fig. 13 Comparison of the characteristic relaxation time τ_s of the slow mode with τ_M at three temperatures of (○)25, (□)33, and (△)40°C²⁴⁾. Filled symbols are for τ_s and open ones for τ_M . Solid curves are empirically drawn as a guide for eye.

度でいったん減少した後平坦値をとり—速いモード—, 再びゆっくりと減衰しベースライン値 1 をとる—遅いモード. 遅いモードを特徴づける減衰速度 Γ_s が散乱ベクトル q に依存しないことから, このモードは緩和モードと考えられ, $\tau_s = \Gamma_s^{-1}$ として特性緩和時間を評価した. Fig. 13 に, $T=25, 33, 40^\circ\text{C}$ における τ_s の塩濃度依存性を示す. τ_s は, $T=25^\circ\text{C}$ では塩濃度の増加と共に急激に減少し $C_S/C_D=1.2$ で極小をとり増大に転じ, $C_S/C_D=2$ で極大をとった後再び減少する. $T=33, 40^\circ\text{C}$ と温度を上昇させても, τ_s の極小・極大の特徴的な塩濃度依存性に変化はみられず, 極大の位置が高塩濃度側に動くのみである. 同一試料に対し動的粘弾性測定より得られた力学緩和時間 τ_M も Fig. 5 に示したように同様な塩濃度依存性をもつことから, Fig. 13 に τ_M のデータを再プロットし比較した. 図から明らかなように, 両者は良く一致しているといえる. このことから, 粘弾性網目の緩和と濃度揺らぎの減衰が互いにカップリングしていることが分かった.

遅いモードの存在は, 貧溶媒を用いた高分子準濃厚溶液の動的散乱研究において既に見いだされており, Adam と Delsanti の報告以来弾性網目と関連させて議論されている^{36), 41)}. 理論解釈としては現在 2 通りの考え方があり, Wang は高分子と溶媒間の部分の比容の相違が濃度揺らぎと密度揺らぎの間にカップリングを生じさせ, 粘弾性モードが動的散乱データに現れると主張している^{42), 43)}. もう一つの考え方は Brochard と de Gennes によるものであり^{44), 45)}, 短時間域ではゲルの振る舞いをする溶液中での濃度揺らぎは粘弾性網目を変形させ, 生じた弾性力が緩和するにともない濃度揺らぎがゆっくりと減衰するため遅いモードが現れることを予測する. Wang の理論は低 C_D のひも状ミセル網目には適用され難く, また観測されたとしても緩和時間はもっと短いと予想される. 我々は, 後者の考え方にレプテーションによる運動機構を組み入れた最近の理論⁴⁶⁾を用いてデータ解析を行った. 網目の力学緩和挙動が単一緩和時間 τ_M で記述できるとき, 理論結果は単純となり式(13)で与えられる.

$$A_q(t) = A \exp(-\Gamma_f t) + A_s \exp(-t/\tau_M) \quad (13)$$

上式は, 時間相関関数 $A_q(t)$ が 2 つのモードを持つことのみならず, 速いモードが拡散過程であり, $-\Gamma_f = q^2 D_c$, また遅いモードが $1/\tau_M$ の q に存在しない緩和過程であることを示しており, 実験結果と良く一致している. 相対強度比 $A_s/(A_f + A_s)$ も実験から求められた量から理論計算が可能であるので計算を行った. 計算値は $q, T, C_S/C_D$ に無関係に一定値 0.17 となるが, 実験データは q とともに減少しており, $T=25^\circ\text{C}$, $C_S/C_D=1$ の低角度側でのみ 0.17 に近い値となる. 理論と実験の同様の不一致は, 我々が最近行った PVA/Borax 網目の動的散乱結果でもみられており⁴⁷⁾, 再考察の余地が残っている.

上の結果から, これまでに提出されたモデルの内, $C_D=0.1\text{M}$ 程度の C_D 域でどのモデルが適当かの考察が可能となる. Cates の, ミセルが切断・再結合を繰り返しながらレプテーションするモデルでは, 濃度揺らぎは力学緩和が起こるよりもっと短時間側で減衰すると思われるので, Cates モデルは不適当である. 棒状モデルはミセルが良溶媒中で回転拡散を行っていると暗黙裡に仮定しており, 良溶媒中では浸透圧による弾性力が網目の弾性力よりずっと大きく遅いモードが検出されないとの予想に反する. 一方, 交差・すり抜けモデルではこのような矛盾はなく, 高 C_D 域では現在このモデルが最も有効と考えられる.

4. まとめ

本報告では, CTAB/NaSal ひも状ミセル網目のダイナミックスを動的粘弾性, 強制レイリー散乱, 動的光散乱法を用いて研究した結果をまとめて述べ, ミセル網目の特異な挙動を明示することを試みた. 実際, ひも状ミセルは界面活性剤, 塩, 溶媒の種類を変えるとまったく異なった挙動を示すことが多い^{48), 49)}. ひも状ミセルのこのような多様性, その動的振る舞いについては別の稿で述べてみたい⁵⁰⁾.

謝 辞

本研究を遂行するにあたっては, 小高忠男教授, 四方俊幸博士, 井上正志博士, 姚明龍博士, 山村武氏, 平山泰生氏に有益なご助言, あるいは実験援助を頂いた. ここに厚く感謝いたします.

参考文献

- Porte G, Appell J, *J Phys Chem*, **84**, 3105 (1980).
- Candau SJ, Hirsch E, Zana R, *J Colloid Interface Sci*, **105**, 521 (1985).
- (a) Thrn H, Lobl M, Hoffmann H, *J Phys Chem*, **89**, 517 (1985); (b) Rehage H, Hoffmann H, *ibid*, **92**, 4712 (1988).
- (a) Imae T, Kamiya R, Ikeda S, *J Colloid Interface Sci*, **108**, 215 (1985); (b) Imae T, Ikeda S, *J Phys Chem*, **90**, 5216 (1986).
- Shikata T, Sakaiguchi Y, Urugami H, Tamura A, Hirata H, *J Colloid Interface Sci*, **119**, 291 (1987).
- Shikata, T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **3**, 1081 (1987).
- Shikata, T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **4**, 354 (1988).
- Shikata, T, Hirata H, Kotaka T, *Langmuir*, **5**, 398 (1989).
- Nemoto N, Kojima T, Inoue T, Kishine M, Hirayama T, Kurata M, *Macromolecules*, **22**, 3793 (1989).
- Nemoto N, Kishine M, Inoue T, Kurata M, *Macromolecules*, **23**, 659 (1990).
- Nemoto N, "Polymer Rheology and Processing", Collyer AA, Utracki LA, ed (1990), Elsevier, London, Chap 1, p3.
- Nemoto N, Kishine M, Inoue T, Osaki K, *Macromolecules*, **24**, 1648 (1991).
- 根本紀夫, 井上正志, 尾崎邦宏, 岸根真佐寛, 児島誉治, 倉田道夫, 日本レオロジー学会誌, **19**, 181 (1991).
- Cates ME, *Macromolecules*, **20**, 2289 (1987).
- Candau SJ, Hirsch E, Zana R, Adam M, *J Colloid Interface Sci*, **122**, 430 (1988).
- Kern F, Lemarchal P, Candau SJ, Cates ME, *Langmuir*, **8**, 437 (1992).
- 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).
- Nemoto N, Yamamura T, Osaki K, Shikata T, *Langmuir*, **7**, 2607 (1991).
- 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).
- Nemoto N, Kuwahara M, *Langmuir*, **9**, 419 (1993).
- Nemoto N, Kuwahara M, *Colloid Polym Sci*, **272**, 846 (1994).
- 桑原三恵, 根本紀夫, 平山泰生, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **22**, 57 (1994).
- Koike A, Yamamura T, Nemoto N, *Colloid Polym Sci*, **272**, 955 (1994).
- Nemoto N, Kuwahara M, Yao M-L, Osaki K, *Langmuir*, **11**, 36 (1995).
- 井上正志, 根本紀夫, 児島誉治, 網島良祐, 倉田道夫, 日本レオロジー学会誌, **16**, 72 (1988).
- Nemoto N, Koike A, Osaki K, Koseki T, Doi E, *Biopolymers*, **33**, 551 (1993).
- Teraoka S, Ookubo N, Hayakawa R, *Phys Rev Lett*, **55**, 2712 (1985).
- Warren TC, Schrag JL, Ferry JD, *Biopolymers*, **12**, 1905 (1973).
- Nemoto N, Schrag JL, Ferry JD, *Polymer J*, **7**, 195 (1975).
- Rosser RW, Nemoto N, Schrag JL, Ferry JD, *Biopolymers*, **16**, 1031 (1978).
- de Gennes PG, "Scaling Concepts in Polymer Physics" (1979), Cornell University Press, Ithaca, N. Y. Chap 7.
- Makhloufi R, Hirsch E, Candau SJ, *J Phys Chem*, **93**, 8095 (1989).
- 小池晃宏, 根本紀夫, 未発表.
- 根本紀夫, 小池晃宏, 北岸恵子, 赤木真理矢, 投稿準備中.
- Kawasaki K, "Critical Phenomena", Green MS, ed (1971), Academic Press, NY, p342.
- Amis EJ, Han CC, *Polym Commun*, **23**, 1043 (1982).
- Mathies P, Mouttet C, Weisbuch GJ, *J Phys (Paris)*, **41**, 519 (1980).
- Nemoto N, Makita Y, Tsunashima Y, Kurata M, *Macromolecules*, **17**, 2629 (1984).
- Adam M, Delsanti M, *Macromolecules*, **18**, 1760 (1985).
- Brown W, Nicolai T, Havdlt S, Stepanek P, *Macromolecules*, **23**, 357 (1990).
- Nicolai T, Brown W, Hvidt S, Heller K, *Macromolecules*, **23**, 5088 (1990).
- Wang CH, *J Chem Phys*, **95**, 3788 (1991).
- Wang CH, *Macromolecules*, **25**, 1524 (1992).
- Brochard F, de Gennes PG, *Macromolecules*, **10**, 1157 (1977).
- Brochard F, *J Phys France*, **44**, 39 (1983).
- Doi M, Onuki A, *J Phys II France*, **2**, 1631 (1992).
- Koike A, Nemoto N, Inoue T, Osaki K, *Macromole-*

- cules*, **28**, 2339 (1995).
48) Hoffmann H, Ebert G, *Angew Chem*, **27**, 902 (1988).
49) 根本紀夫, 高分子, **43**, 218 (1994).
50) 四方俊幸, 根本紀夫, 投稿準備中.