

# ひも状ミセルの非線形レオロジーに及ぼす流路表面処理の効果

阪大院理 ○井上正志

**[緒言]** 界面活性剤にそれと強い親和性を持つ塩を加えた水溶液では、屈曲性に富んだひも状のミセルが形成され、このミセルのからみ合いによって顕著な粘弾性が観測される。ひも状ミセル系では、条件により、単一緩和型の線形粘弾性が観測される。このような特徴的な線形粘弾性に加え、高速で流動させた場合、溶液の白濁、相分離、液晶状態への転移、シアーブンドなど、種々の流動誘起構造が形成され、光散乱測定や流動の可視化などにより研究されている。これらの光学的測定では流路の材料としてガラスが使用されるが、最近の研究から流路の材質が非線形域の流動特性に影響することがわかってきた。本研究では、ガラス表面を化学処理によって変化させ、表面処理とひも状ミセルの非線形レオロジーと流動誘起構造との関係を調べた。

**[実験]** 界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩としてサリチル酸ナトリウムを使用し、それぞれの濃度は 0.1mol/l とした。直径 40mm、コーン角 0.75rad のガラス製コーンプレートと直径 25mm、コーン角 0.1rad のステンレス製コーンプレートを使用して、レオロジー測定を行った。ガラス製コーンプレートは、その表面を処理していないものと、市販の親水性処理剤を用いて化学処理したガラス板 A および B、さらにシランカップリング剤であるトリメチルクロロシランで処理したものを使用した。また、それぞれのガラス基板について、協和界面化学株式会社製 DM500 を用いて接触角測定を行い、表面自由エネルギーを求めた。流動の可視化は、自作の平行円盤型の装置で行った。

**[結果・考察]** 1. 粘度成長関数 粘度成長関数  $\eta^+(t)$  の測定結果を図 1 に示す。太い実線は線形粘度を、細い実線は未処理のガラス板を用いて測定した結果、点線は化学処理したガラス板 A を用いた結果を表す。図中の数字はずり速度  $\dot{\gamma}$  を示す。ガラス板 A を用いた場合、 $\dot{\gamma}/s^{-1} \geq 3$  では、 $\eta^+(t)$  は線形粘度から急激に増大し、ひずみ硬化型の挙動を示す。この挙動は、ミセルのからみ合い網目が伸びきるためと説明されている [1]。立ち上がり後に観測される  $\eta^+(t)$  の急減少は、応力の増大により溶液がガラス表面を滑り始めたためと考えられる。未処理のガラス板を用いた場合には、立ち上がりはきわめて弱い。 $\dot{\gamma}/s^{-1} = 3, 5$  の測定で得られたずり応力の最大値  $\sigma_{max}$  を比較すると、ガラス板 A による結果は、未処理の結果に比べ、3 倍以上大きくなった。すなわち、ガラス表面の状態により、ミセル溶液の治具表面での滑りが変化することがわかった。

2. 表面自由エネルギー測定 接触角測定を行い、Kaelble-Uy の理論を用いて、治具の表面の表面自由エネルギーを、分散成分  $\gamma^d$  と極性成分  $\gamma^p$  の二成分に分離して求めた。 $\gamma^d, \gamma^p$  を横軸に、 $\sigma_{max}$  を縦軸にとったグラフを Fig.2 に示す。図中の St, A, B, Nor, TMS はそれぞれ、ステンレス、ガラス板 A、ガラス板 B、未処理、トリメチルクロロシランで処理した基板を表す。Fig.2 から、少なくともガラス基板では、 $\sigma_{max}$  が  $\gamma^d$  の増加もしくは  $\gamma^p$  の減少と共に増加することがわかる。したがって、ガラス系の流路ではミセルの滑りを抑制するには  $\gamma^d$  を大きくすることがよいと考え

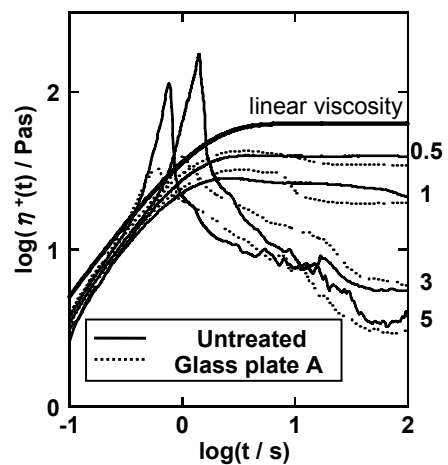


Fig. 1 Effect of surface treatment on viscosity growth function

られる。ステンレス板の結果がずれているとは、表面粗さの違いが関係していると考えられるが、まだ詳細な検討は行っていない。

**3. 構造観察** 表面処理が流動誘起構造へ及ぼす影響を調べるために、平行円盤型の流動可視化装置を用いて、ずり流動印加時の複屈折を観測した。Fig.3 に結果を示す。この図はずりの開始から約 10s 後の状態で、平行円盤型あるため、外側ほどずり速度は高い。未処理のガラス板では Maltese cross が観測されている。これはひも状ミセルが流動によって同心円状に一樣に配向していることを示している。一方、ガラス板 A を使用した結果では、Maltese cross がはっきりとは現れず、未処理のガラス板の結果と比較して配向が乱雑になっており、流動が不安定であることがわかる。以上のように、表面状態の差はひも状ミセル溶液の流動場中での構造発現に大きく影響を与えることがわかった。

Fig.3 の下の図では、流速の低い中心を除いた部分で、明暗がはっきりした構造が認められる。暗部は応力がゼロであることが示唆されるが、これはミセルの破断によるものであろう。ビデオ観察を行うと、秒単位では暗部は消滅しないことがわかる。ミセルが破断した部分は、ミセルが急速に収縮し、ミセルが枯渇した部分が発生している可能性がある。すなわち、ミセルの破断によって、濃度揺らぎが生じると考えられる。

流動開始直後の挙動は比較的再現性がよいが、流動開始後数十秒放置すると、場合によっては、前面がほぼ真っ暗になる場合があった。これは、すべりによって、溶液が変形をまったく受けていないか、あるいはひも状ミセルの形態が球状等に変化し、変形を受けても複屈折を発生しないようになったなどの理由が考えられる。前者はシアバンドと類似の現象であるが、応力が伸びきりによって生じた濃度揺らぎは長時間の寿命を持つため、流動による変形によって成長し、シアバンド類似の構造となるのかも知れない。

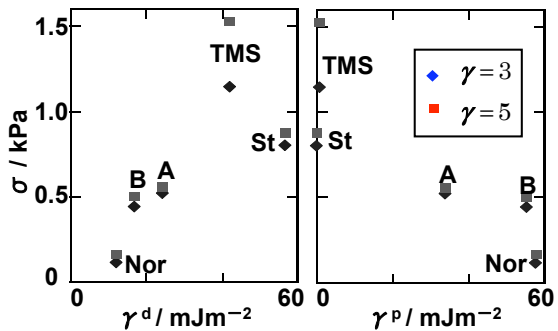


Fig. 2 Relationship between surface free energy and maximum shear stress.

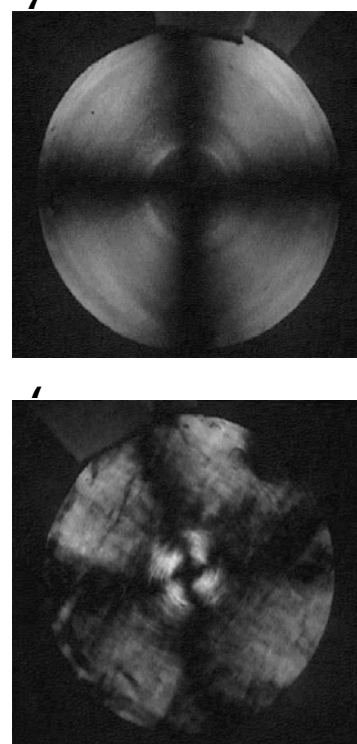


Fig.3. Birefringence observation of micellar solution between the parallel plates. Upper panel: untreated glass plates, lower panel: treated glass plates.

[1] Inoue, T.; Inoue, Y.; Watanabe, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 1201-1208