

# 非イオン性界面活性剤濃厚溶液の粘弾性

黒 岩 茂 隆\*

Shigetaka KUROIWA: Visco-Elasticity of the Highly Concentrated  
Aqueous Solutions of Non-Ionic Surface Active Agents

(1960年9月1日受理)

## 緒 言

非イオン性界面活性剤なるものが工業化され、実用に供されるようになってからまだ間もない。しかし非イオン性界面活性剤はその名が示すように、溶液中でイオンに解離しないために、その性質も電解質の影響をうけがたく、種々のイオン性界面活性剤と混用することもでき、しかも疎水基に対し親水基の大きさ(重合度)を自由にかえることによつて、任意の性能を有するものが得られるなど、イオン性界面活性剤にはみられない幾多の長所があるので、その進歩もめざましく、将来性あるものとして大いに期待されている。

ところが、非イオン性界面活性剤は一般にその親水基がかなりの大きさを有して、空間にひろく分布するので、ミセルの性状、溶液の構造などに関しては、イオン性界面活性剤の場合とは異なつた、別な角度からの見方が要請される。また非イオン性界面活性剤の濃厚水溶液が非常に粘稠で、場合によつてはほとんどゲルに近い性質を示すもののあることも、非イオン性界面活性剤の化学構造に由来する一つの特性である。しかも、こうしていつたんゲル化したものは、もはやそのままでは水を加えてもとけにくくなるなどで、実際に非イオン性界面活性剤を取り扱う上にまことにやつかいなことがある。したがつてその機構解明は最近業界各方面で強く要望するところとなつた。本研究は、この現象と非イオン性界面活性剤の性質との関係、ならびに濃厚溶液の構造を究明するために、ポリオキシエチレン基の重合度を異にする数種の試料につき、オシレイショナルレオメーターを使用し、それぞれ30~80%水溶液の粘弾性、およびその温度による変化を測定し検討したものである。

## 実 験 試 料

本実験に用いた非イオン性界面活性剤は次の6種である。

### 実 験 試 料

番 号	略 記 号	種 類	親水基の平均 重合度 $\bar{n}$
1.	C <sub>12</sub> -4	Polyoxyethylene dodecyl-ether C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	{ 4 7 12
2.	C <sub>12</sub> -7		
3.	C <sub>12</sub> -12		
4.	C <sub>9</sub> ph5	Polyoxyethylene nonylphenyl-ether C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H	{ 5 8.5 17
5.	C <sub>9</sub> ph8.5		
6.	C <sub>9</sub> ph17		

\* 信州大学繊維学部繊維化学科人造繊維化学教室

これらの試料はいずれもミヨシ油脂株式会社研究室において合成ならびに精製されたもので、実験にあたり、これらをさらに減圧蒸留(約 200°C, 15 mm Hg で数時間), エーテルまたは無水アルコール抽出法によつて精製し, 未反応物および無機触媒を除去して実験の試料とした。

試料溶液の調製は次のようにした。すなわち, いずれの場合もその所定量を約 60°C にて蒸留水にとかし, まず 80% 溶液を調製, 室内に放置して徐冷する。そしてこれについて測定を行なつたなら, ふたたび約 60°C にて必要量の蒸留水を混和し, 70% 溶液をつくり測定を行なう。60%, 50%, 40% および 30% 溶液についても同様である。ただし, 測定はすべて溶液を調製してから 1 昼夜以上放置後に行なつた。それは溶液調製後測定にいたるまでの時間の影響をさけるためである。

粘弾性の温度変化の測定は, C<sub>9</sub>ph 8.5 および C<sub>9</sub>ph 17 の 2 種の試料について, それぞれ 80%, 60% および 30% の各濃度で行なつた。

### 実験方法

測定装置としては, 竹中の考案によるオシレイシヨナルレオメーターを使用し, 位相差法<sup>(1)~(6)</sup>によつて溶液の動的な粘性率および剛性率を測定した。

#### (1) 測定の原理

いま第 1 図に示すように, 内径  $2r_2$  の外筒内に試料溶液を入れ, この中に外径  $2r_1$ , 慣性性能率  $I$  なる内筒を, ねじり定数  $k$  なる針金にてつり, 上端に回転振動の変位

$$\theta = \theta_0 \sin \omega t \quad (1)$$

を与えて強制振動させたとする。このとき内筒の運動方程式は

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\varepsilon \frac{d\theta}{dt} + n_e^2\theta = L \sin \omega t \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} 2\varepsilon &= R/I \\ n_e^2 &= (k+E)/I \\ L &= k\theta_0/I \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

のようになると考えられる。ここに  $\theta$  は内筒の変位,  $R$  および  $E$  はそれぞれ試料の粘性抵抗係数および弾性抵抗係数である。この強制振動の定常状態は(2)の特殊解

$$\theta = \frac{L}{\sqrt{(n_e^2 - \omega^2)^2 + 4\varepsilon^2\omega^2}} \sin(\omega t - \phi) = A \sin(\omega t - \phi) \quad (4)$$

によつてあらわされる。ただし  $\phi$  は  $\theta$  と  $\theta$  との位相差で,

$$\tan \phi = \frac{2\varepsilon\omega}{n_e^2 - \omega^2} \quad (5)$$

また

$$A = \frac{L}{\sqrt{(n_e^2 - \omega^2)^2 + 4\varepsilon^2\omega^2}}$$

ここで

$$\frac{A}{\theta_0} = m \quad (6)$$

とおけば,

$$\omega = 2\pi/T$$

なるゆえ、(3)および(5)式の関係を用いて、

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{k}{I\sqrt{(n_e^2 - \omega^2)^2 + 4\varepsilon^2\omega^2}} \\
 &= \frac{k}{2I\varepsilon\omega\sqrt{(n_e^2 - \omega^2/2\varepsilon\omega)^2 + 1}} \\
 &= \frac{k}{2I\varepsilon\omega\sqrt{\cot^2\phi + 1}} \\
 &= \frac{k \sin\phi}{2I\varepsilon\omega} \\
 &= \frac{k T \sin\phi}{2\pi R} \\
 \therefore R &= \frac{k T \sin\phi}{2\pi m} \tag{7}
 \end{aligned}$$

また同様に、

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{k}{I(n_e^2 - \omega^2)\sqrt{1 + \tan^2\phi}} \\
 &= \frac{k \cos\phi}{k + E - 4\pi^2 I/T^2} \\
 \therefore E &= k\left(\frac{\cos\phi}{m} - 1\right) + \frac{4\pi^2 I}{T^2} \tag{8}
 \end{aligned}$$

となる。ただし  $T$  は与えられた強制振動の周期である。

一方試料の粘性率  $\eta$  および剛性率  $G$  と  $R$  および  $E$  との間には、それぞれ次の関係があることが知られている<sup>(6)(7)</sup>。

$$\left. \begin{aligned}
 \eta &= \frac{R}{4\pi l} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \\
 G &= \frac{E}{4\pi l} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right)
 \end{aligned} \right\} \tag{9}$$

$l$  は内筒の試料に浸つた部分の長さ (第1図) である。したがつて、実験によつて  $\phi$  および  $m$  を測定すれば、(7) および (8) 式よりそれぞれ  $R$  および  $E$  が計算され、結局(9)式によつて  $\eta$  および  $G$  を求めることができる。

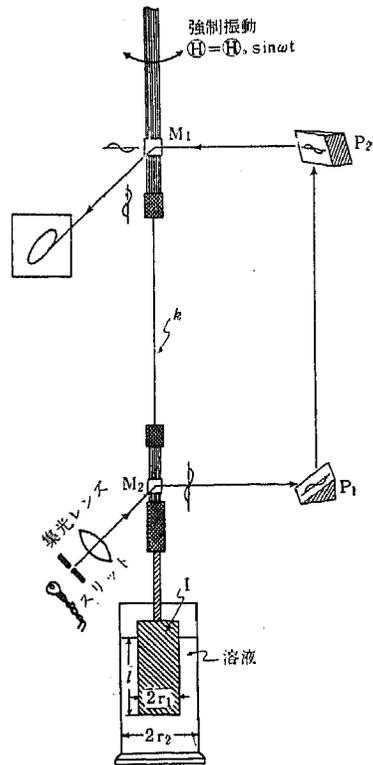
(2) 測定装置および  $\phi$  と  $m$  の求め方

$\phi$  と  $m$  はリサージュ-図法<sup>(8)~(9)</sup>により測定した。いま強制振動  $\theta = \theta_0 \sin \omega t$  と、それによる内筒の振動  $\theta = A \sin(\omega t - \phi)$  とをそれぞれ直角軸上に合成すると、両者の周期は等しいので、第2図に示すように一般に楕円のリサージュ-図をうる。図より位相差  $\phi$  は簡単に、

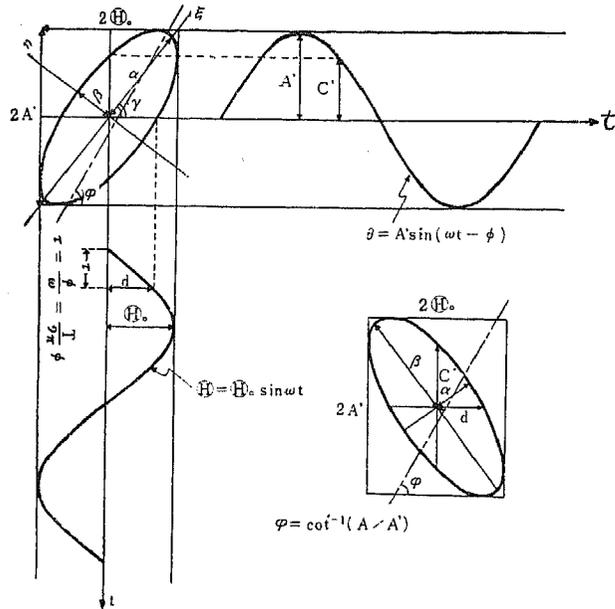
$$\sin\phi = \frac{d}{\theta_0} = \frac{C'}{A'} \tag{10}$$

ただし  $\phi$  の大きさは得られたリサージュ-楕円の長軸のむきによつて異なり、第2図左上のような場合には、

$$0 \leq \phi \leq \frac{\pi}{2}$$



第1図 レオメーター



第 2 図

また右下のような場合には,

$$\frac{\pi}{2} \leq \phi \leq \pi$$

である。

第1図は測定装置の主要部を略図によつて示したものである。図において、光源からの光は内筒の軸にとりつけられた小さな鏡  $M_2$  によつて反射され、プリズム  $P_1$  および  $P_2$  を通り、上部の軸にとりつけられた鏡  $M_1$  に達する。光はここでふたたび反射されて、スクリーン上にスリットの像を結ぶ。 $M_1$  も  $M_2$  もともに同じ方向に振動するが、 $M_2$  の像は軸に対し直角方向にまげられて  $M_1$  にうつるようにプリズムが組まれているので、二つの振動はここで互に直交するように合成される。したがつてスクリーンの位置に写真乾板または印画紙をおけば、リサージュ図をうる（写真乾板と印画紙とは、リサージュ図が互に表裏の関係になることに注意）。

第2図はこうして得たリサージュ楕円である。スクリーンの位置を装置から遠ざければ、それだけリサージュ図は拡大されるが、いずれにしても本装置では、二つの鏡  $M_1$  および  $M_2$  からスクリーンまでの光路の長さが違うので、二つの振動の拡大率が異なる。このことを考慮して第2図には  $A'$  なる記号を用いたが、これに対する補正は次のようにした。すなわち、針金と円筒をとりはずして、かわりに  $M_2$  と同じ位置にもう一つの小さな鏡  $M_3$  を有する太い金属棒をとりつけ、振動させると、 $M_1$  と  $M_3$  は同位相同振幅で振動するから、一本の斜線をうる。この斜線の横軸とのなす角を  $\phi$  (第2図) とすると、 $m$  は

$$m = \frac{A}{\Theta_0} = \frac{A'}{\Theta_0} \cot \phi \tag{ii}$$

で与えられる。なお  $M_2$  を固定して  $M_1$  のみを動かすと横軸を、逆に  $M_1$  を固定して  $M_2$  のみを動かすと縦軸をうる。

(3) 実験

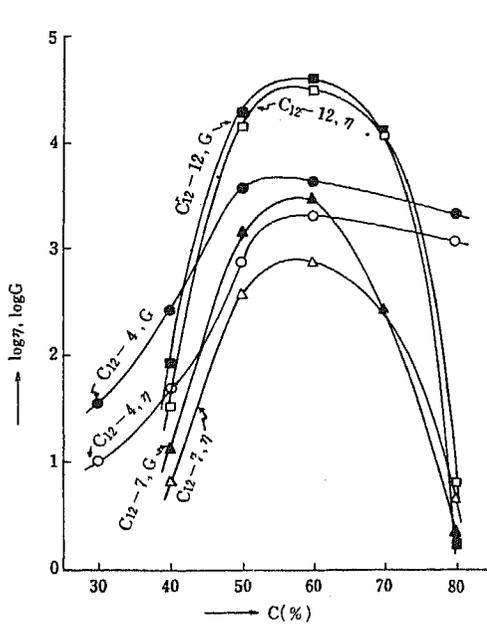
上述の方法による粘弾性の測定は、すべて試料の慣性抵抗を無視した運動方程式(2)から出発しているので、実験はなるべく極低周波領域 ( $T=5$  秒以上) で行なうよう留意した。また上述のリサージュ図法による  $\phi$  および  $m$  の測定は、試料の粘弾性が線型であるという仮定の上に成り立っているが、実際に得られたリサージュ楕円はいずれの場合もひずみがなく、理想的な図形をえがいたので、ここではこの条件がほぼ満足されているとみなした。本実験は、ただ非イオン性界面活性剤濃厚溶液の粘性率および弾性率の濃度による変化の傾向をつかむのがその目的であるので、このように考えてもさしたる支障はない。

内筒をつる針金は直径 0.12~1.58mm の種々の太さのピアノ線、または焼入鋼鉄線を用いた。そのねじり定数  $k$  は、これに慣性能率  $I_0$  のわかつた重り (この慣性能率は二本つり法により測定) を下げて、自由振動させ、その周期  $T_0$  を実測して、

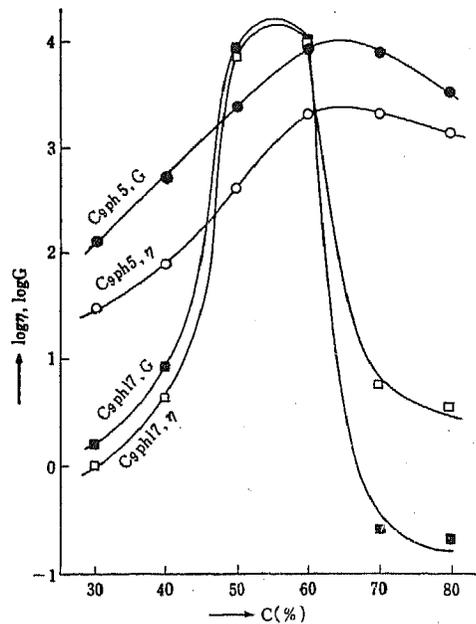
$$k = \frac{4\pi^2 I_0}{T_0^2} \tag{12}$$

により求めた。円筒の慣性能率は逆に  $k$  のわかつた針金を用いて同様にして求めた。その結果は  $I = 321 \text{ g}\cdot\text{cm}^2$  であつた。

測定は、「粘弾性の濃度依存性」においては、すべて  $13^\circ\sim 15^\circ\text{C}$  の室温で行なつた。また次に行なつた「粘弾性の温度依存性」における測定温度は  $60^\circ, 50^\circ, 40^\circ, 30^\circ, 20^\circ$  および  $11^\circ\sim 12.5^\circ\text{C}$  (室温) であつて (はじめ  $60^\circ\text{C}$  で測定を行ない、順次温度をさげて測定)、室温以外は溶液



第3図 ドデシルエーテル



第4図 ノニルフェニルエーテル

を入れた外筒（硝子製。第1図）のまわりにジャケットをとりつけ、それぞれその温度に調節した恒温水槽よりギヤーポンプによつて温水を送り込み、測定の際溶液の温度が一定になるようにした。

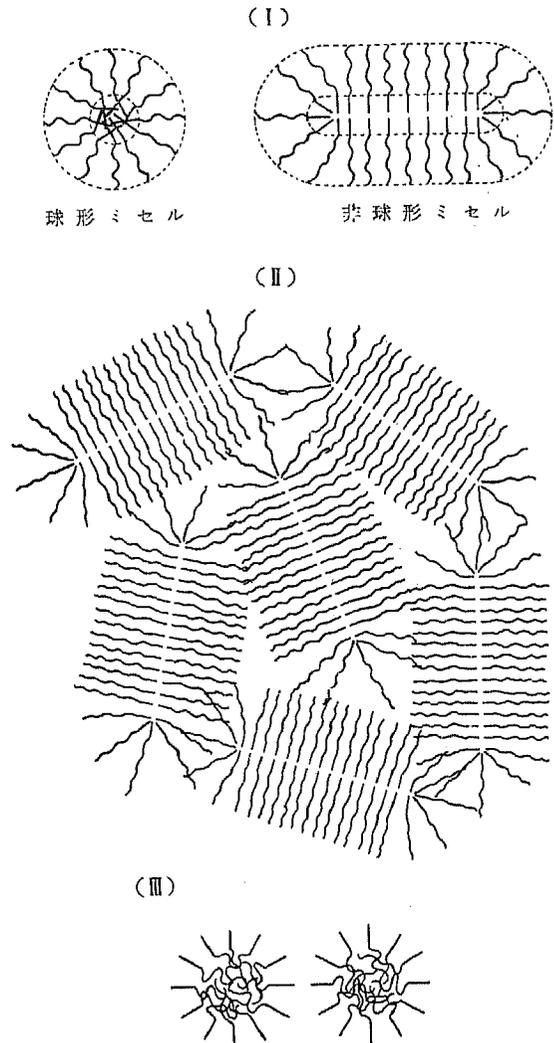
### 実験結果および考察

上記試料のおのおのにつき、その濃厚水溶液の粘弾性を各濃度、および各温度で測定した結果をそれぞれ図によつて示す。これら試料溶液の粘性率 $\eta$  (poise) および剛性率 $G$  (dyne/cm<sup>2</sup>) は、いずれもその濃度および温度による変化が著しいので、それぞれその対数をとって、それを濃度 $C$  (%) または温度 $t$  (°C) に対しプロットした。

#### (1) 粘弾性の濃度依存性

$C_{12}-4$ 、 $C_{12}-7$  および  $C_{12}-12$  についての実験結果を第3図に、 $C_9ph5$  および  $C_9ph17$  についてのそれを第4図に示す。これらの結果より、一般に非イオン性界面活性剤溶液の粘性率および剛性率はともに、濃度が大きくなるにつれて著しく増大し、約60%附近で極大に達し、後比較的ゆるやかに低下するものであることがわかる。

界面活性剤がその種類によつて定まるある臨界濃度（すなわちCMC）をこえると、分子会合を起していわゆるミセルを形成するという点については、もはや論を要しないが、その濃度がさらに増大すると、ミセルは互に接近し、そしてついにミセル間には水の薄層があるにすぎないような濃度になると、流動は著しくさまたげられる。この場合非イオン性界面活性剤にあつては、既述したように、その親水基がかなりの大きさをもっており、ミセルの外側に長くひろがつているので、それが第5図(II)に示すように、互にからみ合つて（水を媒介として）いわゆる網目構造をつくるようになり、水は全く不動化されるであろう。非イオン性界面活性剤の濃厚溶液が、一般に濃度とともに粘性率および剛性率を著しく増大するのは、このような構造が次第に形成されることにもとず



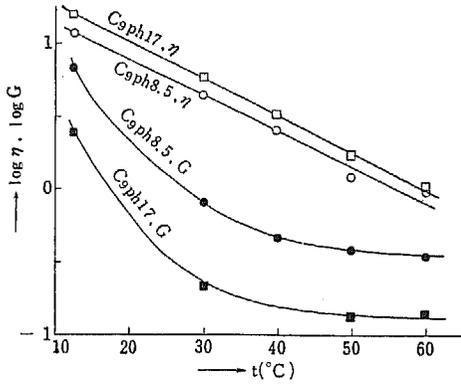
第 5 図

く現象と考えられる。

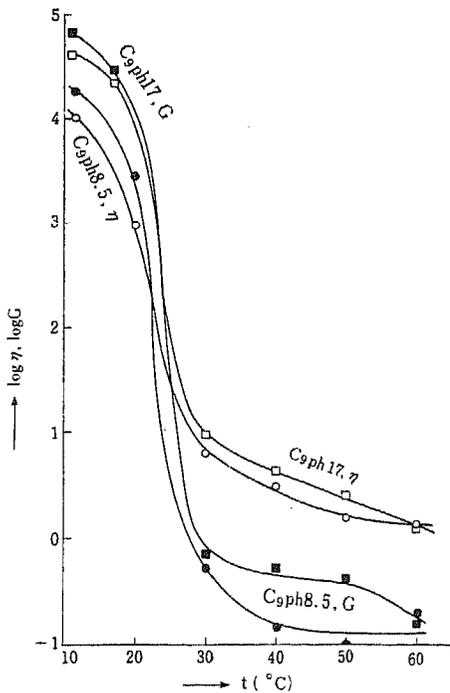
濃度が60%以上になると、溶液の粘弾性は次第に低下するという結果を得たが、オクチルフェニルエーテルについて行なつた Greenwald ら<sup>(8)</sup>の実験によると、水溶液の比容積は濃度80~90%の領域で最小となり、そして水の偏分子容は界面活性剤の濃度が60%をこえると急に低下しはじめ、その低下率は70~80%で最大となる。また溶液の蒸気圧は濃度が75%以下のときは純水のそれに近いが、75%以上になると著しく減少するという。これらのことを考慮するならば、本実験によつて得た上述の結果は、濃度増大（したがつて水分量の減少）による溶液構造の変化に帰せられ、おそらくそれは、

第5図(Ⅲ)に示すように、水をその内部に抱き込んだいわば逆型ミセルへの構造の推移に基づく現象ではないかと思考される。

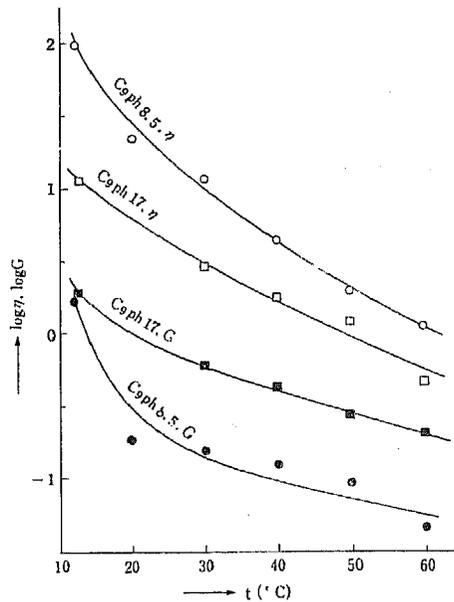
非イオン性界面活性剤濃厚溶液の構造をこのように考えると、親水基の重合度の大きなものではそれだけ水溶性で、したがつてミセルの大きさもむしろ小さく、低濃度においては粘弾性も余り顕著ではないが、しかし溶液濃度増大にともなう上述のような網目構造の形成、そして水の不動化、さらには逆型ミセ



第6図 濃度80%の場合



第7図 濃度60%の場合



第8図 濃度30%の場合

ルへの構造の変化の傾向は、かえつて著しいものと推考される。40%以下の比較的低濃度領域では、親水基の重合度の大なる非イオン性界面活性剤水溶液の粘度が、重合度の小なるもののそれより低いことは、Greenwaldら<sup>10)</sup>の実験結果にもみられるところであるが、第3図および第4図をみると、粘弾性の濃度による変化が親水基の重合度の大なるものほど急激であり、本実験試料のうちとくにC<sub>12</sub>-12またはC<sub>9</sub>ph17が60%附近でほとんどゲルに近い性質を示し、極大点における $\eta$ およびGの値も他の試料のそれらにくらべてはるかに大であることは、ともに上述の考えを支持するものである。

また第3図および第4図よりは、C<sub>12</sub>-7、C<sub>12</sub>-12およびC<sub>9</sub>ph17の粘性率曲線および剛性率曲線が、いずれの場合も濃度60~70%附近で交叉しており、60%以上の高濃度になると、濃度増大による剛性率の低下の方が粘性率のそれより急であることがうかがえる。これは、上述の考えによれば、溶液の弾性的性質は主としてポリオキシエチレン基のからみ合いによる網目構造形成に起因し、ミセルの性状ならびに網目構造形成にともなう水の不動化は、溶液の粘度的性質に対し支配的であることを暗示するものと思われる。すなわち溶液濃度が60%をこえてさらに増大すると、ミセルは逆型ミセルへと構造をかえるが、これはミセル自体からみれば、その形態が変化するだけで、したがって粘性率の低下に対してはそれほど著しい効果を与えない。しかしこれによつて、ミセルの外側には疎水基がくるようになるので、ミセル間の結合、したがって網目構造は急激に破壊されることになり、溶液の弾性的性質は著しく減少する。その結果剛性率の方が粘性率より急速に低下するという現象がみられるものと推論される。

なお第3図および第4図に示した実験結果において、試料C<sub>12</sub>-4およびC<sub>9</sub>ph5に対する粘性率および剛性率の濃度による変化が、いずれの場合も他の同族試料のそれに比して著しくゆるやかであることがとくに目立つ。非イオン性界面活性剤の場合は、親水基の重合度の低いものほど水に対する溶解度は小さく、ついには水分散型になるが、C<sub>12</sub>-4およびC<sub>9</sub>ph5について得たかかる実験結果は、この非イオン性界面活性剤の溶解性と関連して注目すべきことである。

## (2) 粘弾性の温度依存性

粘弾性の温度変化の測定は、C<sub>9</sub>ph8.5およびC<sub>9</sub>ph17の2種の試料について行なつた。これらの80%、60%および30%水溶液に対する実験の結果をそれぞれ第6図、第7図および第8図に示す。これらの結果より、一般に非イオン性界面活性剤濃厚溶液の粘弾性は、温度を上昇すると20°C附近から著しく低下し、高温では濃度による差がそれほど顕著でなくなることが明らかである。著者は上述したように、非イオン性界面活性剤濃厚溶液が粘弾性を示すのは、親水基のからみ合いによる網目構造の形成、およびそれにともなう水の不動化によるものとしたが、この推論によれば、非イオン性界面活性剤の親水基（ポリオキシエチレン基）は温度をあげていくと脱水和される性質を有するので<sup>10)~12)</sup>、この網目構造は加熱によつてしだいに破壊され、水分子は遊離するようになり、そのため、溶液の粘弾性は著しく低下すはずである。第6~8図の実験結果はこれを支持している。

次にこれらの実験結果を試料別および濃度別にながめてみると、濃度30%では、親水基の重合度の低いC<sub>9</sub>ph8.5溶液の $\eta$ の方が、親水基の重合度の高いC<sub>9</sub>ph17溶液のそれより総体的に大であるが、濃度が60%あるいはそれ以上になると逆になること。また剛性率Gについては、この反対に60%まではC<sub>9</sub>ph17の方がC<sub>9</sub>ph8.5より大であるけれども、80%ではそれが逆になることが注目される。そしていずれの試料についても、低濃度における粘性率および剛性

率は、濃度60%のとき最大で、したがって温度上昇による低下もまた急激である。

これらのことは上述の考えにもとずいて(第5図)、次のように説明することができる。すなわち  $C_{9ph17}$  では、親水基の重合度が大きいので、 $C_{9ph8.5}$  にくらべればはるかに水溶性で、そのためミセルのデイメンションも小さいが、しかし、上述のような網目構造を形成しようとする傾向は、親水基が大きいだけにかえつて大なるものと思われる。このため、濃度30%では  $C_{9ph17}$  の粘性率は  $C_{9ph8.5}$  のそれより小さいが、剛性率においては逆に大きい。濃度がさらに増大して60%前後になると、網目構造は完全に形成され、それとともにまた水は全く不動化されるので、粘性率も剛性率ともに著しく増大するが、その効果は当然親水基の大なるものほど大であることは容易に考えうるところであろう。水の不動化は粘性率を著しく増大するが、濃度が60%になると、 $C_{9ph17}$  の粘性率の方が  $C_{9ph8.5}$  のそれより逆に上回るのはこのためである。さらに高濃度になると、逆型ミセルへの転移が行なわれるものと思われるが、この場合も親水基の大きな  $C_{9ph17}$  では、それだけ親水的なるがゆえに、水の含有量が低下すると、網目構造からこの逆型ミセルへの構造の転移がむしろ促進され、このため剛性率がまたかえつて  $C_{9ph8.5}$  のそれより低下するという現象がみられるものと推察される。

さきにも述べたように、温度の上昇は親水基の水和をとりのぞき、網目構造を破壊するものと考えられるが、第8図からは、30%溶液の  $\log G$  が温度上昇とともに  $20^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$  あたりから直線的に低下することがうかがえる。一方、網目構造が逆型ミセルへ転移しようとする高濃度(80%)のものでは、第6図より、 $\log \eta$  の低下が直線的であり、 $\log G$  の方ははじめ急激に低下し、 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$  附近から温度軸に平行となつて、その値がほぼ一定になろうとする傾向にあることがうかがえる。これらの詳細は不明であるが、上述したことと考え合せ興味深いものがある。

ただここで注意するのは、低温度における非イオン性界面活性剤濃厚溶液の粘弾性は、とくに溶液を調製してから測定にいたるまでの時間の影響を受けやすいことである。したがってこの研究においては、 $60^{\circ}\text{C}$  から順次温度をさげながら測定するという条件で実験を行なつたことは、とくに明記されなければならない。

## 総 括

親水基(ポリオキシエチレン基)の重合度を異にする非イオン性界面活性剤、ドデシルエーテルおよびノニルフェニルエーテル計6種の試料につき、30~80%の各濃度および $10^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の各温度における水溶液の粘弾性を測定し、その濃度変化および温度変化を調べた。その結果、

(1) 一般に、溶液の粘性率および剛性率は濃度とともに著しく増大し、約60%前後において極大になること、

(2) さらに濃度の高いところでは、概して剛性率の方が急激に低下することが明らかにされた。

(3) また親水基の重合度の異なるものでは、濃度による粘弾性の変化がより著しく、しかも極大の濃度附近では、ゲルに近い性質を示することもわかつた。

(4) これらの実験結果をもとに、非イオン性界面活性剤濃厚溶液の構造について種々考察した。

(5) 粘弾性の温度変化については、一般に非イオン性界面活性剤濃厚溶液の粘弾性は、温度が $20^{\circ}\text{C}$ 以上になると著しく低下し、濃度による差があまり顕著でなくなることが明らかにさ

れた。

(6) また、濃度30%のときは、粘性率においては、親水基の重合度の高いものより低いものの方が大であるけれども、60%以上になるとそれが逆になること。

(7) 剛性率ではこの反対で、60%までは、親水基の重合度の高いものの方が低いものより大であるが、80%になるとそれが逆になること。および、

(8) とくに高濃度(80%)溶液の剛性率の温度変化については、温度上昇とともにはじめ急激に低下し、40°~50°C附近からほぼ一定になろうとする傾向にあることなどが注目された。

終りに試料合成に手をわずらわしたミヨシ油脂株式会社研究室の方々に深謝する。また実験に御助力頂いた小池明・北原英臣・生島正子の諸氏に感謝の意を表する。

## 文 献

- (1) 久 山：科学，16，149 (1946)
- (2) 中 川：日化，72，759 (1951)
- (3) T. NAKAGAWA, M. SENO: Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 471 (1956)
- (4) 中 川：“実験化学講座” 8 高分子化学(下)，263頁 (1957)；妹尾：“高分子の物性Ⅲ” 高分子実験学講座 5，211頁 (1958)
- (5) 中川・神戸：“レオロジー”，220頁，239頁，550頁 (1959)
- (6) E. HATSCHKE: “The Viscosity of liquids” (London) (1928)
- (7) TH. SCHWEDOFF: J. de phys., [2] 8, 341 (1889)
- (8) H. L. GREENWALD, G. L. BROWN: J. Phys. Chem., 58, 825 (1954)
- (9) K. BOEDEKER: Kolloid-Z., 94, 161 (1941)
- (10) C. F. JELINEK, R. L. MAYHEW: Textile Research J., 24, 765 (1954)
- (11) W. N. MACLAY: J. Colloid Sci., 11, 272 (1956)
- (12) M. N. FINEMAN, G. L. BROWN, R. J. MYERS: J. Phys. Chem., 56, 963 (1952)

## Summary

(1) Viscosities and elasticities of the highly concentrated aqueous solutions of several non-ionic surface active agents were measured at various concentrations of 30~80 wt. %. The experimental results illustrated that visco-elasticity of the solution increased rapidly with the increase of concentration up to about 60% where both viscosity and elasticity attained maximum values, and that, as the concentration increased over this point, the decrease of elasticity was generally more rapid than that of viscosity. The solutions of the non-ionic surface active agent which had a large degree of polymerization of ethylene oxide showed remarkable dependence of visco-elasticity upon concentration, and nearly gelatinized in vicinity of 60%. On the basis of these experimental results, the structure of the highly concentrated solution was discussed.

(2) Visco-elasticity of the highly concentrated solutions of non-ionic surface active agents was measured at the varying temperatures (10°~60°C) for 30, 60 and 80 wt. % aqueous solutions of polyoxyethylene nonylphenyl ether, the polymerization degree of oxyethylene group of which was about 8.5 and 17. It was evidenced, consequently, that, as the temperature was elevated over 20°C, visco-elasticity lowered extremely and its dependence upon concentration decreased gradually, and that in more concentrated solution than 60% the

rate of lowering with increasing temperature was greater in rigidity than in viscosity. In 30% solution, moreover, nonylphenyl ether of the smaller polymerization degree of oxyethylene group was above that of the larger degree in viscosity, but in more concentrated solution than 60% the inverse relation was obtained. In contrast with this, elasticity of the solution below 60% was higher in larger polymerization degree than in smaller degree, and in 80% solution this relation inverted. These experimental results were discussed in detail.