澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液の粘性挙動

村上良一*

Viscous Behaviors of Colloidal Solution of Starch-Borate Complex

Ryoichi MURAKAMI

Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology
(4-22-1, Ikeda, Kumamoto 860, Japan)

The colloidal solution of starch-borate complex was prepared by heating the mixtures of starch and sodium tetraborate. The viscosity of the colloidal solution was considerably larger than that of starch alone and showed a maximum at a concentration of sodium tetraborate of 3×10^{-3} mol/g (starch), at which the mol ratio of anhydroglucose unit of starch to sodium tetraborate was 2:1. The relationship between $\log \eta$ and reciprocal of temperature ($1/T$) was divided into two straight lines in the range of 10–40 °C. However, it showed a linear line by the addition of sodium chloride. The addition of alkaline solution to starch-borate solutions increased viscosity linearly with the increase of pH.

ポリオキシ化合物はホウ酸塩と反応してホウ酸錯体を形成することが知られている¹⁾.

ホウ酸塩過剰下では (I) の型の錯体が²⁾, ポリオキシ化合物過剰下では (II) の型の錯体も形成されるといわれている。また、錯体の形成は水酸基の立体配置に大きく影響される。澱粉コロイド溶液に四ホウ酸ナトリウムを加えて加熱した場合にも、負の荷電を有するホウ酸錯体コロイド溶液ができる²⁾。その濃厚コロイド溶液は著しいチキソトロピーを示す³⁾。また、澱粉をヒドロキシエチル化して水可溶性とした後、ホウ酸錯体を形成させた希薄溶液は粘性測定において高分子電解質的挙動を示す⁴⁾。

本研究では、澱粉濃度 1% の錯体コロイド系についてその粘性挙動を種々調べた。また、澱粉とホウ酸とからなるコロイド溶液にアルカリ水溶液を添加し pH を変えた場合の溶液の粘性挙動についても検討した。

実験方法

1. 試料の調製

トウモロコシ澱粉 (極限粘度 $[\eta] = 138$ ml/g (ジメチルスルホキシド溶媒, 30°C), アミロース/アミロペクチン = 3/7, 和光純薬(株)) に所定量の四ホウ酸ナトリウム (和光純薬(株)) を加え、95°C で 1 時間加熱攪はんすることにより澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液を作製した。コロイド滴定法により評価すると、澱粉の無水グルコース単位約 20 個に 1 個の割合でホウ酸錯体の負荷電部が生成している²⁾。錯体コロイド溶液へ尿素および塩化ナトリウムを添加した場合の粘度の変化を調べる実験においては、それぞれを添加後室温にて 30 分間攪はんを行ったものを測定試料とした。

2. 粘度の測定

粘度の測定には、円錐平板型の回転式粘度計である E 型粘度計 (東京計器(株)) を使用した。測定ローター部 (円錐ローターの角度, $\phi = 1^\circ 34'$) にコロイド溶液 1.25 ml を注入し、ローター回転速度 2.5 ~ 100 rpm の範囲で測定した。測定部は循環式恒温槽を用い、所定温度に保った。

* 熊本工業大学工業化学科 (860 熊本市池田 4-22-1)

実験結果および考察

1. 錯体コロイド溶液の粘度と四ホウ酸ナトリウム添加量との関係

澱粉コロイド溶液は、澱粉濃度 0.5% 付近からずり速度の増加につれて粘度が低下する、いわゆる非ニュートン流動を示すようになる。澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液の粘度は澱粉コロイド溶液に比べて大きく、ずり速度依存性も大きい。一般にずり速度依存性は、せん断力による集合体の破壊のような構造変化に起因する⁵⁾と考えられているので、澱粉-ホウ酸錯体コロイド溶液では澱粉コロイド溶液に比較してコロイド粒子間により大きな相互作用が存在し集合体が形成されているものと思われる。錯体コロイド溶液の粘度は四ホウ酸ナトリウムの添加量によって変わる。澱粉濃度 0.5, 1.0 および 2.0% の場合のコロイド溶液の粘度 (ずり速度 $\log \dot{\gamma} = 2.6 \text{ sec}^{-1}$) と四ホウ酸ナトリウム添加量との関係を Fig. 1 に示す。澱粉濃度 1.0 および 2.0% の系では、四ホウ酸ナトリウ

Fig. 1. Effect of borate concentration on the viscosity, at 384 sec^{-1} , of the colloidal solution of starch-borate complex at various starch concentrations.

Fig. 2. Effect of temperature on the viscosity, at 384 sec^{-1} , of the colloidal solution of 1.0% starch or 1.0% starch-borate complex in the presence of urea or NaCl.

○, 1.0% starch; ●, 1.0% starch-borate complex; △, 1.0% starch-borate complex+NaCl ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$); ▲, 1.0% starch-borate complex+urea ($5 \times 10^{-2} \text{ M}$).

ムの添加により粘度は急激に増大し、添加量 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ (澱粉) で最大値を示した。また、粘度が最大値を示す四ホウ酸ナトリウム添加量は負荷電を有する錯体の生成量が飽和する点と一致している。粘度が最大を示す四ホウ酸ナトリウム添加量、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、からこのときの澱粉分子鎖の無水グルコース単位と四ホウ酸ナトリウムとのモル比は約 2:1 であった。

2. 錯体コロイド溶液の粘度の温度依存性

Fig. 2 は澱粉コロイド溶液 (1.0%) および錯体コロイド溶液 (澱粉濃度 1.0%, 四ホウ酸ナトリウム添加量 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ (澱粉)) の粘度の温度依存性を示したものである。澱粉コロイド溶液の場合、 $10 \sim 40^\circ \text{C}$ の温度範囲で、粘度の対数 $\log \eta$ と温度の逆数 $1/T$ の関係が直線で表され、粘性流動に対する Andrade 式 $\ln \eta = A + E/RT$ (A : 定数, E : 流動の活性化エネルギー) が

Fig. 3. Effect of pH on the viscosity, at 384 sec⁻¹, of the colloidal solution of 1.0% starch-borate complex at 25°C.

成立した。このプロットの傾きから流動の活性化エネルギーを求めると 19.2 kJ/mol であった。一方、錯体コロイド溶液の $\log \eta - 1/T$ の関係は 30°C 付近に屈折点が現れた。30°C より高温部における流動の活性化エネルギーは 11.5 kJ/mol で、低温部でのそれは 16.9 kJ/mol であった。これは 30°C 付近を境にコロイド溶液構造形成にあずかる相互作用が異なることによるものと考えられる。相互作用として水素結合、クーロン相互作用等が考えられる。そこで、錯体コロイド溶液に、水素結合解裂剤として知られている尿素を添加した系および電解質である塩化ナトリウムを添加した系の粘性挙動について調べた。尿素の添加によって溶液の粘度が増大した。これは、水素結合の解裂の結果分子鎖の広がりが増大したことによるものと考えられる。粘度の温度依存性にはほとんど変化が認められない。しかしながら、塩化ナトリウム添加の系では、30°C 以上で粘度が著しく低下し、屈折点は現れなかった。高分子電解質水溶液に低分子の塩を加えた場合、高分子イオンの間に低分子イオンが存在するようになり、これが高分子イオン間の相互作用を弱めることになるものと考えられる。このため高分子イオン間の斥力は弱まり、分子鎖の広がりが減少するので粘度は低下する。このことから、30°C 以上での相互作用として負荷電部によるクーロン相互作用が支配的であると考えるてよいであろう。

3. 錯体コロイド溶液の粘度と pH との関係

Fig. 3 は澱粉-ホウ酸コロイド溶液（ホウ酸添加量、 3×10^{-3} mol/g (澱粉)）に水酸化リチウム、水酸化ナ

リウム、水酸化カリウムおよびアンモニア等のアルカリを添加した溶液の一定のずり速度 ($\log \dot{\gamma} = 2.6 \text{ sec}^{-1}$) における粘度を pH に対してプロットしたものである。粘度は pH の増大と共に直線的に増大した。同じ値の pH では対イオンが NH_4^+ のとき粘度が最も大きく、2 価の Ca^{2+} または Ba^{2+} の共存下ではほぼ一定であった。これは、2 価金属イオンである Ca^{2+} または Ba^{2+} が負荷電部の対イオンとなるので、負荷電同士が Ca^{2+} あるいは Ba^{2+} によって結ばれ分子鎖の広がりが抑制されたことによるものであろう。

澱粉-ホウ酸コロイド溶液の粘度は澱粉コロイド溶液の粘度とはほとんど変わらない。これにアルカリを添加した場合、その粘度は徐々に増大し、約 2 時間ほどで一定値に達する。澱粉コロイド溶液にアルカリを添加した場合、pH 11.5 付近より急激な粘度の増大がみられる。これは分子鎖中の水酸基のイオン化によるとされている⁶⁾。

酸性あるいは中性溶液中での錯体構造は (III) あるいは (IV) の形をとっているとされている^{7,8)}。

(IV) の構造の電離定数は小と考えられるので、この状態では溶液の粘度はほとんど変わらないであろう。ところが、アルカリを添加した場合、たとえばアルカリとして水酸化ナトリウムを用いた場合、

の反応がおこり、電離定数は大となるので分子鎖中の負荷電部が増える。その結果、分子鎖中の広がりが大きくなり溶液の粘度が増大すると考えられる。

文 献

- 1) J. BOESEKEN : *Adv. Carbohydr. Chem.*, **4**, 189-192 (1949).
- 2) 村上良一 : 熊本工業大学研究報告, **7**, 35-39 (1982).

- 3) 村上良一 : 高分子論文集, **43** (7), 389-393 (1986).
- 4) 村上良一 : 熊本工業大学研究報告, **9**, 61-65 (1984).
- 5) I. M. KRIEGER and T. J. DOUGHERTY : *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137-142 (1959).
- 6) W. BANKS and C. T. GREENWOOD : in *Starch and Its Components*, Edinburgh University Press, Edinburgh, p. 175 (1975).
- 7) J. KNOECK and J. K. TAYLOR : *Analyt. Chem.*, **41**, 1730-1734 (1969).
- 8) J. M. CONNER and V. C. BULGRIN : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1953-1961 (1967).

(昭和 63 年 11 月 9 日受付, 平成元年 3 月 28 日受理)