炭水化物系希薄水溶液の動的粘弾性*

中 村 亦 夫** 甘 利 武 司**

Viscoelastic Properties of Dilute Aqueous Solutions of Carbohydrate

by

Matao NAKAMURA and Takeshi AMARI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

The viscoelastic properties of dilute aqueous solutions of sodium alginate at ultrasonic frequencies were investigated by means of a torsional method with crystal resonators. The new type resonators such as a huge crystal resonator and a jointed resonator used in this study enabled us to cover the frequency range from 26 KHz to 131 KHz.

In order to examine the configuration of carbohydrate in an aqueous solution, the complex intrinsic rigidity which was obtained from the present data by extrapolation to zero concentration was quantitatively compared with those obtainable from the existing molecular theories at infinite dilution. In this study, the concentration dependence of the normalized loss shear moduli was found to be non-linear, so that Fuoss-Strauss equation was used to obtain the intrinsic values.

In an aqueous solution of sodium alginate which is assumed to take a "stringlike" configuration, the measured values and their frequency dependences could not be predicted by any of the existing theories. However, with the addition of NaCl, the experimental values approached the theoretical curves given by the Kirkwood's theory for "rodlike" polymer. It was supposed that some electrostatic structures, which can be dissociated with the addition of urea, were formed in the presence of NaCl.

(Received Jan. 17, 1973)

1 結 言

一般的に希薄溶液の動的粘弾性は超音波領域のような比較的高い周波数域で問題とされ、その領域での種々の測定技術が開発されつつある。その代表的なものの一つに水晶ねじれ振動子法があるが、これは電極を付した振動子全体を測定溶液に浸すため、非導電性の無極性液体を中心に開発されてきた。そこでわれわれはこれを水溶液用に改造し、さらに巨大水晶振動子、接合水晶振動子など特殊な振動子による測定法を開発したのでここに報告する。一方高分子電解質の希薄溶液において、粘性効果、とりわけ換算粘度と濃度の関係には著しいものがあることが古くから知られており、いわゆる“糸状”に伸びきっているといわれる溶液中の高分子鎖の形態にその原因が求められてきた。したがって本報ではこれらの関係を炭水化物系高分子であるアルギン酸ナトリウム水溶液について超音波領域での動的粘弾性のデータをもとに検討した。

2 実験方法

2・1 超音波領域における動的粘弾性の測定法

動的粘弾性の測定は、おおむね W. F. Masson および和田らによる水晶ねじれ振動子法¹⁾によった。水溶液用として用いられる振動子は電極部分が全体の 1/2 であるため、従来用いられていた振動子と同じ周波数のデータを得るためには 2 倍の長さが必要とされる。本実験で最も低い周波数 (26 KHz) の測定に用いられる振動子は 15 cm の長さがあるが、一般にこの種の水晶を入手することは非常に困難である。そこで接合振動子の使用が考えられるが、2 本の水晶棒を接着する場合、最も注意することは軸を合わせ、かつ接着面が振動の腹になるよう接着することである。Fig. 1 にその一例を示した。図にはこの振動子をトルエン中で振動させ、浸液長を変化させた場合の等価抵抗および共振周波数の変化も示してある。これによると予想される振動の節の部分で、おのおのの値の一時的な平衡値をとることがわかる。また液面を A, B, C の各節の位置に設定した場合の共振特性と単一振動子の共振特

* 原稿受理 昭和48年1月17日

** 東京大学生産技術研究所 東京都港区六本木

Fig. 1. Effect of the depth of immersion of a jointed crystal resonator on the increase of effective electrical resistance and the resonant frequency shift.

Fig. 2. Comparison between the conductance curves for a jointed crystal resonator and those for a monocrystal resonator.

性とを比較したのがFig. 2である。図中の数字は半値幅を表す。

浸液長が増すに従い共振周波数は低下し、等価抵抗も増加し、半値幅が大きくなる。ところでAの状態では、半値幅は単一振動子よりも小さく、共振の幅がせまくなっているが、抵抗に関する変換定数 K_1 は 2.28×10^3 と単一振動子の 1.21×10^3 に比較し、約2倍になっており、測定精度上やや問題が残るが、実用上支障となる値ではない。一方最も高い周波数(131 KHz)の測定に用いられる振動子は3 cm と小さいが、この周波数域では位相検波器の位相特性が問題となる。本実験で用いられた測定回路は一般に用いられていると同様で、液体に浸した場合の振動子のコンダクタンスを測定する Phase sensitive detector には鳥飼、根岸らによる位相検波器を用いたが、測定周波数が100 KHz以上になると位相のズレが無視できなくなるため、適宜、回路の補正が必要であった。

2.2 解析法

これらの解析法に関してはすでに充分紹介されているので割愛するが、われわれの方法では振動子全体の1/4を溶液に浸すという方法をとっているので、 K_1 , K_2 などの変換定数は基準液体の測定により経験的に定め、試料液体の蒸気圧による影響を相殺するため、(1), (2)式で示される Rouse, Sittel⁴⁾ らの方法によって力学的インピーダンスを求めた。

$$R_M = (\pi f_s \rho \eta_s)^{1/2} + (R_P - R_S) / K_1 \quad (1)$$

$$X_M = (\pi f_s \rho \eta_s)^{1/2} + (f_s - f_P) / K_2 + C \quad (2)$$

ここで η_s は溶媒の粘度、 ρ は密度、 f_s , f_P は溶媒および溶液に浸した場合の振動子の共振周波数、 R_P , R_S は溶液および溶媒に浸した場合の振動子の等価抵抗を表す。Cは振動子表面の粗さに関する補正項でこの値は経験的に決定される。

2.3 試料

炭水化物系高分子としては純正化学のアルギン酸ナトリウム ($\bar{M}_w = 1.10 \times 10^5$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.2$) を用いた。一連の粘弾性測定濃度域は0.175%~0.700%で添加塩濃度は0.5規定で行なった。

3 結果および考察

3.1 有限濃度での動的粘弾性

Fig. 3, 4は塩無添加系、0.5規定塩添加系およびこれに尿素を加えた系について各濃度における G' , ($G'' - \omega \eta_s$) についての角周波数依存性を示したものである。一般に極性の強い尿素は溶液中の静電的相互作用をおさえ水素結合を破壊する働きがあると考えられ

Fig. 3. Frequency dependence of G' for aqueous solutions of Alg at various concentrations.

Fig. 4. Frequency dependence of $G'' - \omega \eta_s$ for aqueous solutions of Alg at various concentrations.

ており、本実験では、100 cc 中に約 0.06 g の尿素を加え、その効果をも検討してみる。塩無添加系においては、濃度による $G'' - \omega\eta_s$ の値の変化が少ないのが特徴的である。また 0.175% 程度の濃度域では G' および $(G'' - \omega\eta_s)$ は ω の約 2/3 乗に比例しており、濃度の増加により ω 依存性は、やや少なくなる。これに食塩を添加すると、特に低濃度での値の減少が目立ち、濃度による差も広がってくる。また特に G' の ω 依存性も溶液が希薄になるに従い、わずかながら減少しているのがわかる。これに尿素を加えると 0.175% の希薄溶液では食塩のみを加えたものより、全体的に大きな値を示し、 G' の ω 依存性も濃度の濃いものの方が小さくなっている。全体をととして、つぎのことが考えられる。分子鎖の電解質的な性質は溶液濃度がうすいほど顕著で主として粘性効果に現われ、対イオンの効果も大きい。また 0.7% 程度の濃度になると塩を添加し分子鎖のひろがりを抑制しても分子鎖間相互作用は無視できない。

3・2 極限濃度での粘弾性

高分子電解質の溶液粘度が中性高分子溶液におけるものと著しく異なっていることは良く知られており、特に高分子濃度の減少とともに換算粘度は急激に上昇し極限粘度 $[\eta]$ の決定は中性高分子ほど容易ではない、Fuoss, Strauss⁵⁾ らは換算粘度と濃度の関係について経験的に(3)式を導いている。

$$\eta_{sp}/c = A/(1 + B\sqrt{c}) + D \quad (3)$$

Fig. 5 は塩無添加系の $\eta_{sp}/c - c$ および $1/(\eta_{sp}/c - D) - \sqrt{c}$ の関係を示してある。後者の関係にかなりよい直線性が成り立っており、ここから $[\eta]$ を決定することができる。この結果、 $[\eta] = 160$ となり極限濃度における最長緩和時間 $[\tau_1]$ が求められる。一方超音波領域においては塩無添加系での $MG'/cRT - c$

Fig. 5. Plots of reduced viscosity (η_{sp}/c) vs. concentration (c) and $1/(\eta_{sp}/c - D)$ vs. $\sqrt{c}$ for aqueous solutions of Alg.

c , 塩添加系での $MG'/cRT - c$, $M(G'' - \omega\eta_s)/cRT - c$ の間には直線関係が成り立ち、 $c \rightarrow 0$ の極限值 $M[G']/RT$, $M[G'']/RT$ の値を求めるのは容易である。ところがやはり粘性効果は先の換算粘度の場合と同様、 $M(G'' - \omega\eta_s)/cRT - c$ の間に直線関係が得られなかった。これについて Fuoss プロットを試みた結果、Fig. 6 に示されるように直線関係が得られ、これによって $M(G'')/RT$ の値が決定された。Fig. 7 はアルギン酸ナトリウム水溶液の規格化された固有剛性率 $[G']$, $[G'']$ の値を田中らと同様な方法により規格化された時間軸に対しプロットしたもので、実線は Kirkwood による棒状分子、点線は Zimm による鎖状高分子に対する理論曲線を表わす。結果は $[G'']$ に対する値が Kirkwood の理論曲線とよい一致を示すが $[G']$ に対する値は周波数依存性があり、理論曲線と質的に異なっている。Fig. 8 は塩添加系に対する同様な結果で、実験値は棒状分子の理論曲線にかなり近くなっておりこれは分子内自由度に制限を与える剛直性をもった構造が新たに生成されたためであろうと考

Fig. 6. Plots of $cRT/(G'' - \omega\eta_s)$ vs. $\sqrt{c}$ for aqueous solutions of Alg at various frequencies.

Fig. 7. Dimensionless plots of intrinsic rigidities for an aqueous solution of Alg. $\odot$, the real parts of the intrinsic rigidities; $\bullet$, the imaginary parts; —, the theoretical curves calculated from Kirkwood's theory; ---, the theoretical curves calculated from Zimm's theory.

Fig. 8. Dimensionless plots of intrinsic rigidities for an aqueous solution of Alg with addition of NaCl. ○, the real parts of the intrinsic rigidities; ●, the imaginary parts; —, the theoretical curves calculated from Kirkwood's theory; ---, the theoretical curves calculated from Zimm's theory.

Fig. 9. Dimensionless plots of intrinsic rigidities for an aqueous solution of Alg with addition of NaCl and urea. ○, the real parts of the intrinsic rigidities; ●, the imaginary parts; —, the theoretical curves calculated from Kirkwood's theory; ---, the theoretical curves calculated from Zimm's theory; - · -, the theoretical curves calculated from Rouse's theory.

えられる。この系に尿素を加え水素結合をおさえると Fig. 9 のような結果になる。図には新たに Rouse の理論曲線を示してある。実験値は前二者とはかなり異なった傾向を示しており、比較的 Rouse の理論曲線に近い。この結果、食塩を加えることによってできた剛直性をもった構造が極性の強い尿素の働きによって破壊され、全体として鎖状高分子に近い挙動を示すようになったのであろうと考えられる。

(昭和47年10月17日 第20回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Masson, W.P., Trans. ASME, 69, 359 (1947).
- 2) Wada, Y., H. Sasabe, and M. Tomono, Biopolymer, 5, 887 (1967).
- 3) 島飼安生, 根岸勝雄, 応用物理, 25, 158 (1956).
- 4) Rouse, P. E., and K. Sittle, J. Appl. Phys., 24, 690 (1953).
- 5) Fuoss, R.M., and U.P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246 (1948).
- 6) 田中秀次郎, 坂西明郎, 古市二郎, 材料, 15, 436 (1966).
- 7) Kirkwood, J.G., and P.L. Auer, J. Chem. Phys., 19, 281 (1951).
- 8) Zimm, B.H., *ibid*, 24, 269 (1956).
- 9) Rouse, P.E., *ibid*, 21, 1272 (1953).

(417頁より)

91. Mechanism of Shear-Induced Structural Changes in Liquid Crystals-Cholesteric Mixtures, J.M. Pochan and D.G. Marsh, 1193.
92. Elasticity Theory. II. Metrix Method for a Confined Circular Chain, B.E. Eichinger, 1356.
93. Normal Stress Effects in Cholesteric Mesophases, P. F. Erhardt, J. M. Pochan, and W. C. Richards, 3596.

Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 37

94. Dynamic Surface Tension: Prediction of Surface Viscosity Relaxation Effects on Capillary Ripple Properties, J.A. Mann and G. Du, 2.
95. Interfacial Shear Viscosity Phenomena in Solutions of Macromolecules, A.J. Pintar, A.B. Israel, and D.T. Wasan, 52.
96. The Theory of Absolute Surface Shear Viscosity. IV. The Double Ring Couette Surface Viscometer, F.C. Goodrich and L.H. Allen, 68.

(437頁へ)