メチルセルロース水溶液の流動性におよぼすアルコール類添加の影響

(昭和 45 年 4 月 13 日 受理)

平 佐 興 彦・林 正 敏^{*1}

不均一エーテル化メチルセルロースの水溶液は、加熱によってゲル化をおこす。このゲル化温度は、無機塩のような脱水剤を添加することによって低くなる。ここでは脱水作用と溶媒作用をかねそなえているアルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン）を添加した場合の影響について検討した。一価アルコールと多価アルコールとは異った影響を与え、一価アルコールでは最初は脱水と効果が大きく、アルコールの濃度、アルキル基の長さが増加するにしたがって溶媒効果が著しくなり、ゲル化しなくなる。一方多価アルコールでは、脱水と効果と水酸基を介しての橋かけ分子間二次結合がつくれ、ゲル化温度を低下させると考えられる。

また特異現象として、無限ズリ速度における粘度 (η_∞) の温度依存性において 50~60°C で変曲点をもち、流動の活性化エネルギーが低温での 2~3 倍になることが観測され、高温ではメチルセルロース分子とアルコールの相互作用が大きいことが推定された。

1 緒 言

工業用として用いられている水溶性高分子のうち、セルロース誘導体は広く用いられているものの一つである。これら水溶液の流動特性については、古くから物性論の立場で多くの研究がなされている。本報告で用いたメチルセルロースについても同様のことがいえる。メチルセルロースは、エーテル化が不均一である場合には加熱によって脱水をおこし、ゲル化する。この場合、無機塩等の脱水剤の添加によるメチルセルロース分子の水和の減少、濃度増加による分子間接触の確率の増加等によりゲル化温度は低くなることはよく知られている。

本報告では脱水効果と溶媒効果の両作用をもつアルコール類を添加した場合のメチルセルロース水溶液の流動性、およびゲル化におよぼす影響について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

メチルセルロース：マーボローズ M-25 (松本油脂製) を 75 vol% メタノール水溶液にてあらひ、硝酸銀溶液でろ液がにじらないのをたしかめたのち乾燥して使用した。分子量は Neely の方法²⁾にしたがって粘度から求めた。平均分子量 81,600, メトキシ含量は 29~32% である。

アルコール類

メタノール：試薬一級品を常法により精製。

エタノール：試薬一級品を常法により精製。

1-プロパノール：試薬一級品を常法により精製。

エチレングリコール：試薬特級品をそのまま使用。

グリセリン：試薬特級品をそのまま使用。

2.2 実験方法

定常法におけるレオロジー測定には装置として島津ユニバーサルレオメータ UR-1 型を用いた。測定試料のメチルセルロース水溶液は熱湯に高分子を十分に分散させたのち、冷蔵庫に入れ、0°C にて二昼夜放置し、集合の影響を除いたものを用い、温度は昇温、回転は低速より高速へと変化させ、ヒステリシスの効果を

防いだ。メチルセルロース濃度は 5.0 g/100 ml である。メチルセルロース溶液が完全にゲル化した時は、回転によってゲルとボブまたはカップとの間にスリップがおり、測定が不可能になる。

測定データは回転数と内筒の回転角として得られ、Krieger の方法²⁾に従って次のように解析した。一般に非ニュートン流体の流動関数は次のような形で表わされる。

$$D(S)/S = \varphi_a [1 + \Delta(S)] \quad (1)$$

ここで、 D ：ズリ速度、 S ：ズリ応力、 φ_a ：みかけの流動度、

$\Delta(S)$ ：非ニュートン補正項

ズリ応力、みかけの流動度 φ_a は次のようにして求める。

$$S = q_1 q_2 \theta \quad (2)$$

$$\varphi_a = q_3 N / S \quad (3)$$

ここで、 q_1 ：針金のねじれ定数に關係のある定数

q_2, q_3 ：内筒および外筒についての装置定数

N ：回転数、 θ ：ねじれ角

これより内筒を一種類用いる解析法では、(1)式における非ニュートン補正項 $\Delta(S)$ は次のようになる。

$$\Delta(S) = q_4 (d \log \varphi_a / d \log S) + q_5 (d \log \varphi_a / d \log S)^2 \quad (4)$$

ここで、 q_4, q_5 ：内筒と外筒の半径の比に關係のある定数

(4)式にしたがって $\Delta(S)$ を得るためには $(d \log \varphi_a / d \log S)$ を求めることが必要であるが、 $\log \varphi_a \sim \log S$ の曲線を図上微分したものと、求める点とその前後2点間における勾配の平均値をとることによって、その点の微係数、 $d \log \varphi_a / d \log S$ とするとして作成したプログラムを用い、電子計算機により計算した結果を比較し、同一結果を得ることができたため、以後はすべて電子計算機によりデータ処理を行ない、ズリ速度 D 、ズリ応力 S 、流動関数 $D(S)/S$ を求めた。

3 結果および考察

3.1 メチルセルロース水溶液の温度変化

高分子濃厚溶液の非ニュートン流動を表わす式は数多くあるが、最も単純な形として用いられているものに n 乗則があり、(5)式で表わされる。

$$D = K S^n \quad (5)$$

*1 Okihiko HIRASA, Masatoshi HAYASHI 工業技術院繊維高分子材料研究所：横浜市神奈川区沢渡 4.

1) W. B. Neely, *J. Polym. Sci., A*, 1, 311 (1963).

2) M. I. Krieger, S. M. Maron, *J. Appl. Phys.*, 25, 72 (1954).

図1 メチルセルロース水溶液の n 乗則への適応性
(メチルセルロース濃度 5.0 g/100 ml)

図2 みかけ粘度のズリ速度依存性
(メチルセルロース濃度 5.0 g/100 ml)

○: 30°C, ●: 41.8°C, ⊙: 35°C, △: 46.5°C

ここで, D :ズリ速度, S :ズリ応力, K, n :定数

$\log D \sim \log S$ をプロットすると, 図1のとおり, 低温では直線になり, (5) 式を満足する。しかしながら, 温度が高くなると直線からはずれ, 低ズリ速度においてゲル化がおこりはじめていることがわかる。図1の直線から定数 K, n が求まり, 高温においてゲル化がおこった場合には, K, n の異なるいくつかの直線にて近似すると, (6) 式によってみかけ粘度のズリ速度依存性が求まる。

$$\eta = \partial S / \partial D = n^{-1} K^{-1/n} D^{1/n-1} \quad (6)$$

n は系がニュートン流動を示す時は1になり, チクソトロピーを示す時には1より大きくなる。図2にみかけ粘度のズリ速度依存性を示した。高温ではゲル化がおこり, 非ニュートン性がいちじるしい。

(6) 式から一定のズリ速度におけるみかけ粘度を求め, その温度依存性を図3, 4に示した。

セルロース低級アルコールエーテル, すなわちメチルセルロー

図3 みかけ粘度の温度依存性
(メチルセルロース 5.0 g/100 ml)

○:ズリ速度 3 sec⁻¹, ●:ズリ速度 30 sec⁻¹, ⊙:ズリ速度 300 sec⁻¹

図4 みかけ粘度の温度依存性
(エタノール 0.5 mol/100 ml 添加)

○:ズリ速度 3 sec⁻¹, ●:ズリ速度 30 sec⁻¹, ⊙:ズリ速度 300 sec⁻¹

ス, エチルセルロースは他のセルロース誘導体と異って, その水溶液では温度を上昇することにより低温において生成した水和物, またはオキシニウムヒドロキシドが高温になるにしたがって分解し, 脱水和がおこり, 高分子鎖間の相互作用により集合し, ゲル化がおこるとされている^{3,4)}。

この集合がおこる温度, すなわちゲル化温度は, 高分子の濃度の増加による分子相互の接触の確率の増加, 無機塩の添加による脱水和等によって低下することが知られている。図3のように, 温度の上昇にしたがって, みかけ粘度は最小値をもつ曲線となり, ゲル化点が存在する。また図4に示したようにアルコール濃度が高い場合には, 温度が上昇するにしたがってメチルセルロースとエチルアルコールとの相互作用が大きくなり, 一度できか

3) Heuser, Von Neuerstein, *Cellulose Chem.*, 3, 94 (1922).

4) Staudinger, Reinecke, *Ann.*, 535, 47 (1938).

ったゲルも再びゾル状態に変化すると考えられる。

今みかけ粘度が最小値を示す温度をゲル化温度とすると、これはズリ速度に依存すると考えられる。みかけ粘度の温度依存性を(7)式で表わすと

$$\log \eta = a/T + c/(1/T - b)^m + d \quad (7)$$

T : 絶対温度, a, b, c, d : 定数

ゲル化温度 (以下 T_G とする) は (7) 式が最小値を示す温度であるから, (7) 式を $1/T$ で微分し, $\partial \log \eta / \partial 1/T = 0$ とおくと,

$$a \left(\frac{1}{T_G} - b \right) = 1 / \left(\frac{1}{T_G} - b \right)^m \quad (8)$$

(8) 式を (7) 式に代入すると

$$\log \eta_G = \frac{a(m+1)}{m} \frac{1}{T_G} - \left(\frac{ab}{m} - d \right) \quad (9)$$

η_G : ゲル化温度におけるみかけ粘度

各ズリ速度における η_G と $1/T_G$ とをプロットすると図 5, 6 のようになり, (9) 式が成立していることがわかる。

また (6) 式において粘度はズリ速度に依存することから, $\log \eta_G$ と $\log D$ とをプロットすると, このズリ速度範囲では直線になることから (図 7), (6) 式と (9) 式より

$$\frac{1}{T_G} = \frac{mn}{a(m+1)} \log D + \frac{m}{a(m+1)} \log K + \frac{b}{m+1} - \frac{md}{a(m+1)}$$

$$\frac{m}{a(m+1)} = k_1, \quad \frac{m}{a(m+1)} \log K + \frac{b}{m+1} - \frac{md}{a(m+1)} = k_2$$

図 5 ゲル化点粘度とゲル化温度との関係
(数字はエタノール濃度 mol/100 ml)

ズリ速度 (sec⁻¹) ○: 3, ●: 10, ⊖: 30, ⊕: 100, ⊙: 300

図 6 ゲル化点粘度とゲル化温度の関係
(アルコールの種類の影響)

C: 無添加, M: メタノール, E: エタノール, P: 1-プロパノール
EG: エチレングリコール, G: グリセリン
ズリ速度 (sec⁻¹) ○: 3, ●: 10, ⊖: 30, ⊕: 100, ⊙: 300

図 7 ゲル化点粘度のズリ速度依存性

○: 無添加, ●: メタノール, ⊖: エタノール, ⊗: N-プロパノール
⊕: エチレングリコール, ⊙: グリセリン

図 8 ゲル化温度のズリ速度依存性
(エタノール濃度の影響) (mol/100 ml)

○: 無添加および 0.01, ●: 0.05, ⊖: 0.1, ⊕: 0.2, ⊙: 0.3

図 9 ゲル化温度のズリ速度依存性
(アルコールの種類の影響)

○: 無添加, ●: メタノール, ⊖: エタノール, ⊕: 1-プロパノール
⊗: エチレングリコール, ⊙: グリセリン

とおくと

$$1/T_0 = k_1 \log D + k_2 \quad (10)$$

となり、 $1/T_0 \sim \log D$ は直線関係があり、図 8, 9 は測定されたズリ速度範囲では、この結果を満足していることを示している。

3・2 無限ズリ速度におけるみかけ粘度 (η_∞) の温度依存性とアルコール添加の影響

無限ズリ速度におけるみかけ粘度 (以下 η_∞ とする) はみかけ粘度 (以下 η とする) をズリ速度の逆数 ($1/D$) に対してプロットすると図 10 に例示したとおり、 $1/D$ を零に外挿した値として求められる。

無限ズリ速度では、分子間相互作用によって形成された構造はすべて破壊されるとすると、 η_∞ の温度依存性は図 3 にみられるようなゲル化を示す最小値をもたなくなると考えられ、図 11, 12 の結果はこれを支持している。またこの図において、高いゲル化温度を示した試料では $50 \sim 60^\circ\text{C}$ にかけて屈折し、 η_∞ が急激に減少している。低分子物質の $\ln \eta \sim 1/T$ において、アスファルトや水のような強い会合や溶媒和をおこしていると考えられる物質

図 10 みかけ粘度とズリ速度の逆数との関係

1-プロパノール 0.2 mol/100 ml 添加
○: 25°C, ●: 35°C, ◐: 45°C, ◑: 55°C, ◒: 65°C

図 11 η_∞ の温度依存性とエタノール濃度の影響

○: 無添加, ◐: 0.2 mol/100 ml, ●: 0.5 mol/100 ml

では、直線関係からずれ、低温では活性化エネルギーが大きく、高温では小さくなることが知られており、脱溶媒和、脱会合等による内部の結合状態の変化によるものとされている⁵⁾。エチルアルコールと水の混合物の粘度でも Bingham らのデータ⁶⁾をプロットすると、低アルコール濃度では水の場合と同じ挙動を示し、高アルコール濃度、およびエチルアルコールでは逆に高温での活性化エネルギーが大きくなるが観察される。

これらの勾配より求めた無限ズリ速度におけるみかけの流動の活性化エネルギーを表 1 に示す。

低温 (屈折点以下) では、みかけの流動の活性化エネルギー (以下 E_L とする) は $5 \sim 6$ kcal/mol で、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶液の動的測定による値^{7,8)}と似た値となる。また 50°C 以上では活性化エネルギー (以下 E_H とする) は低温の場合の $2 \sim 4$ 倍になり、このことから屈折温度以上ではメチルセルロースとアルコールの相互作用が大きくなり、流動の活性化エネルギーを大きくすると考えられる。

E_L へのアルコール濃度の影響について図 13 に示した。低温ではアルコール濃度の増加にしたがって E_L は一度減少し、最小

図 12 η_∞ の温度依存性とアルコール類の影響

アルコール濃度 0.2 mol/100 ml

○: 無添加, ●: メタノール, ◐: 1-プロパノール
●: エチレングリコール, ◐: グリセリン

表 1 無限ズリ速度におけるみかけの流動の活性化エネルギー

エチルアルコール濃度 (mol/100ml)	活性化エネルギー (kcal/mol)		アルコール種類 (0.2mol/100ml)	活性化エネルギー (kcal/mol)	
	低 温 (E_L)	高 温 (E_H)		低 温 (E_L)	高 温 (E_H)
無 添 加	6.17	—	メタノール	5.16	—
0.01	5.71	—	エタノール	5.73	12.34
0.05	5.30	—	1-プロパノール	6.17	15.30
0.1	4.57	—	エチレングリコール	5.71	—
0.2	5.73	12.34	グリセリン	6.17	—
0.3	6.03	16.69			
0.5	6.17	24.23			

5) 中川鶴太郎, レオロジー, 岩波全書 (1960), p. 109.

6) Bingham, Jackson, *Bull. Bur. Std.*, 14, 59 (1918~1919).

7) 代田, 平佐, 織工試研究報告, No. 60, 57 (1962).

8) 平佐, 代田, 中島, 織工試研究報告, No. 71, 43 (1965).

値を示したのち無添加の場合と同じになる。またアルコールの種類においてもアルコールの炭素数との間に同様の関係がみられ、 E_L はアルコールの種類よりかむしろ、添加した量に依存すると考えられる。この場合先ずアルコールを添加することにより、メチルセルロース分子の脱水和がおこり、 E_L は減少し、次に濃度が増加するにつれてアルコールによる溶媒和が増し、 E_L は水溶液の場合と同じ値になると考えられる。また、無限ズレ速度においては分子間相互作用による構造はすべて破壊されていると考え

図 13 低温における流動の活性化エネルギーとアルコール濃度との関係

○: エタノール, P: 1-プロパノール, G: グリセリン
M: メタノール, EG: エチレングリコール

図 14 高温における流動の活性化エネルギーとアルコール濃度との関係

○: エタノール, ●: 1-プロパノール

図 15 エチルアルコール/水濃合溶液の流動の活性化エネルギーとアルコール濃度の関係

E_L : 0~40°C, E_H : 50~80°C

られ、多価アルコールとしての橋かけ形成の効果はなく、エタノールとエチレングリコール、1-プロパノールとグリセリンは同じ値となる。

高温におけるみかけの流動の活性化エネルギー (以下 E_H とする) は、測定条件のため高いゲル化温度を示す試料のみしか求められなかったが、図 14 に示したように、アルコール濃度 E_H ととの間に直線関係がある。一方エチルアルコールと水の濃合物においても Bingham らのデータ⁶⁾から求めた E_L および E_H は、図 15 に示したようにアルコール濃度の増加にしたがって最大値をもつ曲線を示し、高アルコール濃度以下では $E_L > E_H$ であり、高温と低温では溶液の構造に変化があり、水素結合等の分子間相互作用は、高温の方が小さくなることを示している。アルコールを添加したメチルセルロース溶液では、添加アルコール濃度が高い場合には、 $E_H > E_L$ であり、高温では、アルコールとメチルセルロースとの相互作用は低温よりもいちじるしく、濃度の増加とともに大きくなり、 E_L そのものも増加すると考えられる。

一方実際の試料ではゲル化のため測定できなかったが、アルコール濃度を零に外挿した値は 4.2 kcal/mol となり、低温における 6.17 kcal/mol より小さく、高温では水素結合等のメチルセルロースと水との相互作用が小さくなり、流動の活性化エネルギーが少なくてすむためと考えられ、メチルセルロース水溶液が温度を上げることにより脱水和をおこすといわれていることをうらづけている。

3.3 非ニュートン流動式への適応とパラメータの温度依存性

Goodeve⁹⁾は擬塑性系の粘度を粒子自体の流体力学的作用による項と粒子相互作用による項の和として表わされるとした。

$$\eta = \eta^* + \alpha \quad (11)$$

η : みかけ粘度

η^* : ニュートン効果による粘度

α : 粒子間相互作用による粘度

一方 Gillespie¹⁰⁾はこれにもとづいてエネルギー散逸の見地から次の式をみちびいている。

$$\eta = \eta^* + \frac{C_1}{C_2 + D} \quad (12)$$

$$C_1 = \frac{E_A N}{4} (K_1 N - \beta_1)$$

$$C_2 = \frac{\beta_0}{\beta_1}$$

E_A : 網目の結合エネルギー

N : 単位体積当りの高分子の数

$K_1 D$: ズリによる網目生成の速度定数

$\beta_1 D$: ズリによる網目切断の速度定数

β_0 : 熱運動による網目切断の速度定数

D : ズリ速度

η : みかけ粘度

η^* : ニュートン効果による粘度

無限ズレ速度におけるみかけ粘度を η_∞ とすると

(12) 式において $D \rightarrow \infty$ から $\eta_\infty = \eta^*$

(12) 式を変形すると

$$\frac{1}{\eta - \eta_\infty} = \frac{C_2}{C_1} + \frac{1}{C_1} D \quad (13)$$

9) C. F. Goodeve., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 242 (1939).

10) T. Gillespie, *J. Polym. Sci.*, 46, 383 (1960).

図 16 $1/(\eta-\eta_{\infty})$ とズリ速度 (D) との関係
エチレングリコール 0.2 mol/100 ml 添加

図 17 $1/(\eta-\eta_{\infty})$ とズリ速度 (D) との関係
エタノール 0.5 mol/100 ml 添加

$1/(\eta-\eta_{\infty}) \sim D$ は直線関係があり、勾配より C_1 、切片より C_2 が求まる。図 16 に例示したように低温においてはよい直線性を示すが、温度が上昇し、ゲル化が始まると直線からはずれるが、ゲル化が完全になると再び直線関係を示す。また図 17 のようにアルコール濃度が高く、高温においてもゲル化が行われない場合には直線の勾配は同じになる。Gillespie¹⁰⁾はメチルセルロース水溶液において K_1 、 β_1 はメチルセルロースの濃度には依存しないことをみだしている。温度に対しても K_1 、 β_1 は独立であると考えると、図 17 の勾配 $1/C_1 = 4/E_A N(K_1 N - \beta_1)$ は、 E_A の温度依存性が小さいため、ゲル化をおこさない場合にはほとんど一定となる。

また図 16, 17 においてズリ速度を零に外挿することにより、零ズリ速度粘度 (以下 η_0 とする) が求まる。このようにして求めた η_0 の温度依存性を図 18, 19 に示した。 η_0 も温度に依存して最小値をもつ曲線となり、この最小値を示す温度を、零ズリ速度におけるゲル化温度 (以下 T_G^0 とする)、その時の粘度を零ズリ速度ゲル化粘度 (以下 η_G^0 とする) とすると、図 20 から $1/T_G^0$ は、1 価アルコールの場合にはアルコールの濃度とともに減少、すなわちゲル化温度は上昇する。アルコール濃度が高い場合にはゲル化がこの温度範囲では観測されなくなる。また、多価アルコールの場合にはアルコール濃度または水酸基の数が多くなるにつれて逆にゲル化温度は低くなっている。1 価アルコールの場合には、添加したアルコールとメチルセルロースとの相互作用が

図 18 零ズリ速度粘度の温度依存性とエタノール濃度の影響
エタノール濃度 (mol/100 ml) 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5

図 19 零ズリ速度粘度の温度依存性とアルコールの種類の影響

C: 無添加, M: メタノール, E: エタノール, P: 1-プロパノール
EG: エチレングリコール, G: グリセリン

図 20 零ズリ速度ゲル温度へのアルコール添加の影響

○: エチルアルコール, M: メタノール, P: 1-プロパノール
EG: エチレングリコール, G: グリセリン

アルコール濃度とともに大きくなり、また 1-プロパノール添加試料が特に低いことから、メチルセルロースに相互作用したアルコールのアルキル基の立体障害効果も多少ゲル形成のための集合を妨げていると推測される。

一方多価アルコールの場合には、いづれも無添加のものに比較してゲル化温度が低下することから、1 価アルコールに比較して

図 21 零ズリ速度ゲル化粘度へのアルコール添加の影響

○: エタノール, M: メタノール, P: 1-プロパノール
EG: エチレングリコール, G: グリセリン

脱水和能の大きいことと、溶媒和したアルコールの水酸基を介してのメチルセルロース分子間二次結合を形成する可能性があり、このためゲル化温度が低下すると推定できる。

また図 21 に η_0^0 のアルコール濃度依存性を示した。 η_0^0 はズリを加えない状態での温度上昇による脱溶媒和(脱水和)によるゲル形成がはじまる粘度と考えられる。藤重¹¹⁾はメチルセルロース水溶液の流動複屈折について検討し、アルコールを添加した場合には、水溶液を長時間老成した場合と同じ挙動を示すようになることをみだし、これは脱水和によるミセル状集合体が形成されるためと考えているが、その溶液のみかけ粘度がアルコール添加の場合いちじるしく高くなることから、これはミセル状集合体のちみつきの相違によるものと考察している。図 21 において、1 価アルコールの場合には、アルコール濃度の増加とともに一度 η_0^0 は減少し、ついで増加する。このことから η_0^0 を与える溶液の構造がどのようなものであるかは別にしても、メチルセルロースに対するアルコールの相互作用には脱水和効果と溶媒和効果の二つが存在することが推定できる。

多価アルコールの場合には、いずれも無添加のものより大きくなることは、図 20 の場合と同様に多価アルコールを介しての分子間二次結合の形成によるものと推測できる。

一方 (13) 式を変形すると

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} - 1 = \frac{1}{C_2} D \quad (14)$$

$$C_2 = \frac{\beta_0}{\beta_1}$$

のようになる。

Cross¹²⁾はこれと類似の式を提出している。

$[(\eta_0 - \eta_\infty)/(\eta - \eta_\infty)] - 1 \sim D$ をプロットすると直線が得られ、勾配より $C_2 = \beta_0/\beta_1$ が求まる。

図 22 に示したように低温で系が脱水和による集合をつくらない場合、 $[(\eta_0 - \eta_\infty)/(\eta - \eta_\infty)] - 1 \sim D$ プロットは一本の直線で示されるが、温度が上がり、脱水和による集合がつくられると、ゾルからゲルへの変化の過渡現象として二本の直線で表わされる。すなわち系にはゾル構造を形成する結合とゲル構造を形成する結合

図 22 $(\eta_0 - \eta_\infty)/(\eta - \eta_\infty)$ と D との関係 (無添加試料) 図 23 C_2 の温度依存性とエタノール濃度の影響
濃度 mol/100 ml

の二つが存在することを示している。

一方 Gillespie¹⁰⁾は、熱運動による結合切断の速度定数(以下 β_0 とする)は溶液濃度が増加するにしたがって減少することをみだし、これは分子の拡散係数が減少することによるとしている。

このことより、温度が上昇すると拡散係数は増加するため、一般に β_0 は温度の上昇とともに増加する。またゲル化がおこれば拡散係数は減少し、 β_0 は小さくなる。(14) 式の勾配の逆数 $C_2 = \beta_0/\beta_1$ を温度に対してプロットすると図 23, 24 のようになる。今 β_1 が一定とすると、 C_2 は β_0 に依存する。図からわかるように C_2 が最大値を示す温度はエタノール濃度の増加とともに少し低下する傾向がみえ、以後、再び高くなり、高アルコール濃度では、温度とともに C_2 は増加する。この結果は、図 20 に示した $1/T_0^0$ のアルコール濃度依存性と低濃度における挙動を異にするが、図 20 の η_0 、すなわち零ズリ速度粘度は構造形成による粘度だけでなく、ニュートニアン効果による因子も含むことと、図

11) 藤重昇永, *Nature (London)*, 189, 653 (1961); 織工試研究報告, No. 58, 9 (1961).

12) M. M. Cross, *J. colloid Sci.*, 20, 417 (1965).

図 24 C_2 の温度依存性とアルコールの種類の影響

23, 24 の C_2 は β_1 が温度に対して独立であるとの仮定が入っており、高温においては、メチルセルロースとアルコールの相互作用が大きくなると考えられることから、集合の構造が問題となり、 β_1 がはたして温度に対して独立であるかどうか等を検討する必要があるが、図 23 からは、アルコールを少し添加した場合には無添加のものに比較して低温で構造がではじめると考えられる。

次にアルコールの種類については、1 価アルコールではアルキル基が長くなるにしたがって C_2 つまり β_0 の最小値を示す温度は高くなり、多価アルコールでは低くなる。

これらの結果と、無限ゼリ速度における流動の活性化エネルギーの結果、 η_{G^0} のアルコール濃度依存性等から、1 価アルコールについては、アルコール濃度の増加にしたがって、最初は脱水と効果が相対的に大きく作用し、熱運動による二次結合切断の速度定数を小さくするが、アルコール濃度が高くなるにつれて、メチ

ルセルロースとアルコールとの相互作用が大きくなり、分子間二次結合が妨げられ、 β_0 はついには温度とともに増加、つまりゲル化はおこらなくなると考えられる。

一方多価アルコールの場合は、1 価アルコールにくらべて脱水能が大きいことと、多価の水酸基を介しての分子間二次結合の形成により、ゲル化温度は無添加のものに比較して低温でおこると考えられる。

4 総 括

メチルセルロース水溶液にアルコールを添加した場合の流動特性、およびゲル化への影響について検討した結果、1 価アルコールと多価アルコールでは異なった影響を与える。

(1) 1 価アルコールでは、アルコール濃度の増加は、零ゼリ速度ゲル化粘度を一度低下させ、次いで上昇させる。これは低アルコール濃度では、アルコールの脱水と効果が相対的に大きく作用し、高濃度では、メチルセルロース分子へのアルコールの溶媒としての相互作用が大きくなり、ゲル形成を妨げる。またアルコールの炭素数が増加した場合にも同様のことがいえる と推測した。

(2) 多価アルコールの場合では、ゲル化温度は無添加のものより低くなる。この効果は、無限ゼリ速度における流動の活性化エネルギー、零ゼリ速度におけるゲル化粘度、 β_0 の温度依存性等から脱水と効果と多価アルコールの水酸基を介しての分子間二次結合に起因すると考えた。が今後生成したゲルの構造とアルコール添加の関係について明らかにする必要があると考える。

終りに本研究に当り、データ処理用プログラムを作成下さった当研究所、システム研究室、伴 菊夫氏、また終始御指導、御鞭撻下さいました化工研究室長、代田 忠氏に厚く御礼申し上げます。