炭水化合物系コ料の動的粘弾性

(昭和44年4月30日受理)

甘利 武司・中村 亦夫^{*1}

二重円筒式レオメーター、および可聴周波用レオメーターを用い、角周波数 $10^{-2} \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ でアルギン酸ナトリウムを中心に、各種炭水化合物系コ料の水溶液中における動的粘弾性を測定し、主として、その粘弾性機構について検討し、つぎのような知見を得た。

1) アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、およびカルボキシメチルセルロースなど炭水化合物系コ料の準濃厚溶液の可聴周波領域以下での粘弾性挙動は分子鎖間のからみあいなどによるものと思われる。

2) 緩和機構として水素結合などの二次結合を有するものは、比較的低周波域において、粘弾性挙動を観測することができる。

3) ビニル系コ料で、しかも分子量の大きいポリアクリル酸ナトリウムは他の炭水化合物系コ料と比較し、測定のタイムスケールが同じでも、ずっと緩和時間の短い粘弾性挙動が観測され、可聴周波領域では、すでにエントロピー弾性を示す。

1 緒 言

近年、産業部門に用途の広いコ料について、その作業適性および流動特性を、適確に把握することは、きわめて重要なことである。

コ料の流動学的性質に関する研究は黒岩らによって、かなり広汎におこなわれて、その非ニュートン粘性についても、詳細な報告がある¹⁻⁶⁾。したがって本報では、それをさらに深くほりさげ、その電解質的特性、および分子鎖を構成するかなり剛性率の高いグルコース環などに言及し、コ料独自の非ニュートン流動の本質をさぐるとともに、極低周波域から、可聴周波域にわたる広範囲の動的粘弾性を測定し、その緩和現象と分子鎖間のからみ合いの関係を検討した。そしてさらに可聴周波域における G' の濃度勾配より、その弾性機構を類推した。

2 試 料

炭水化合物系電解質コ料として、鴨川化学のアルギン酸ナトリウム（以下略して Alg）、溶媒法により自家製造したカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（CMC）、炭水化合物系非電解質コ料として信越化学のメチルセルロース（MC）、ビニル系電解質コ料として東亜合成のポリアクリル酸ナトリウム（PAA）を使用した。各試料はあらかじめ分別沈殿し、分子量分布の両端をカットしたものをを用いた。なお各試料の極限粘度数より求めた重合度は表1のとおりである。

表1 各試料の重合度^{a)}

試 料	重 合 度
Alg	630
CMC ^{b)}	250
MC ^{c)}	200
PAA	45000

a) Ostwald 粘度計による極限

粘度数より求めた。

b) エーテル化度 0.64。

c) 置換度 5.6~2.0。

以上の各コ料を蒸留水に溶解し、各濃度の水溶液とし、2 昼夜放置した後、粘弾性の測定に供した。また巨大分子鎖に付随するポリイオンの動的粘弾性におよぼす影響を検討するため、Alg を 0.5 N 食塩水に溶解し (Alg+NaCl)、種々の濃度の溶液とし、

これも2 昼夜放置し測定に供した。

3 測 定 装 置

3.1 低周波域測定機

角周波数 $10^{-2} \sim 10 \text{ sec}^{-1}$ の範囲における動的弾性率 G' ならびに動的粘性率 η' の測定は、岩本製作所製のレオメーターオールマイティー（同心二重円筒式レオメーター）によった。定常流粘性の測定もまたこれによった。

3.2 可聴周波域測定機

角周波数 $10^2 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ の可聴周波領域における測定には、Ferry⁷⁾ らによる電磁変換型レオメーターを改良した黒岩式可聴周波用レオメーター⁸⁾ を用いた。

4 結果および考察

4.1 炭水化合物系コ料の粘弾性機構

本報であつかう炭水化合物系コ料は、図1に示すとおり一般のビニル系の鎖状高分子物質とは、かなり異なっており、その緩和機構の周波数分散も特殊なものであると思われる。したがって、どのような要素がその粘弾性挙動を支配し、あるいは特徴づけるかここでとりあつかう可聴周波領域以下でのタイムスケールでそれを考えてみたい。

(1) 一般の鎖状高分子物質についても適用されることであるが、可聴周波領域以下での粘弾性挙動を支配するものは、マクロブラウン運動にもとづく主鎖のすべり、および分子鎖間相互のからみ合い、それと何らかの要因による二次結合の弱い網目の生成

図1 炭水化合物系コ料

*1 Takeshi AMARI, Matao NAKAMURA 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

- 1) 黒岩城雄，中村亦夫，工化，67，1617 (1964)。
- 2) 黒岩城雄，中村亦夫，工化，67，1624 (1964)。
- 3) 黒岩城雄，中村亦夫，工化，67，1629 (1964)。
- 4) 黒岩城雄，中村亦夫，工化，67，1634 (1964)。
- 5) 黒岩城雄，中村亦夫，高分子化学，22，385 (1965)。
- 6) 黒岩城雄，中村亦夫，高分子化学，22，394 (1995)。

7) J. D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, 20, 144 (1949)。

8) 黒岩城雄，小川 稔，中村亦夫，工化，70，1264 (1967)。

図 2 各種コ料 3.0% 水溶液の動的粘性率

○: Alg, ●: Alg+NaCl, ⊖: MC, ⊙: CMC, ▲: PAA

図 3 各種コ料 3.0% 水溶液の動的弾性率

○: Alg, ●: Alg+NaCl, ⊖: MC, ⊙: CMC, ▲: PAA

に、もとづくものなどである。

(2) 電解質高分子として分子鎖の有するポリイオンのため、分子鎖はつねに広がった配位をとろうとし、ここに振動変形が加えられると、それに応じ一時的に縮まった状態になり、もとの状態にもどろうとし弾性を示す。これが電解質高分子にみられる高弾性の原因ではないかと考えられる。さらに、鎖間にも斥力が働き、からみ合いは比較的生じにくいと思われ、ここに電解質コ料の粘弾性機構の特徴がうかがえる。

(3) Atkinson⁹⁾ も指摘しているように、高分子鎖の構成単位にグルコース環という剛性率の高い要素をもっており、かつ結合軸のまわりの回転がこれにより制限されるので、分子鎖全体としては、(2)の電解質の性質と相まって、かなり広がった形態¹⁾をとるのではないかと考えられる。

図 4 CMC および Alg の定常流粘性

(a): CMC (構造粘性のある場合) (b): Alg
図中の数字は濃度 C (g/100 ml)

をとるのではないかと考えられる。したがって一般のビニル系高分子物質と比較した場合、分子鎖構成単位の質的な違いにより、その緩和スペクトルは時間的に大きなズレがあり、ある測定タイムスケールに関し、対応する緩和機構は、かなり異なったものであることが予想される。

4.2 準濃厚溶液の粘弾性

図 2, 3 は Alg, Alg+NaCl, CMC, MC, PAA の 3% 水溶液の動的粘性率 η' と、動的弾性率 G' の周波数分散を示したものである。Alg については、これは低周波域で η' の周波数依存性がきわめて少なく、このことはまた定常流粘性の測定で、低せん断速度領域において構造粘性が少ないという結果と符号している。これと逆に低周波領域では G' の周波数依存性は大きく、ほぼ ω^2 に比例して増加している。一方、可聴周波域では、 η' は周波数とともに著しく減少し、 G' の増加もゆるやかになる。先にも述べたように、本実験のタイムスケール内での粘弾性挙動を支配するものは、主として分子鎖間のからみあいによるものと考え

9) E. B. Atkinson "Rheology", ed. by F. R. Eirich, Academic Press, Inc., New York, Vol. II, p. 237 (1958).

図5 各種コ料3%水溶液の緩和スペクトル
○: Alg, ●: Alg+NaCl, ◇: MC, ◎: CMC, ▲: PAA

られるが、各物質のからみ合い構造の差が、緩和時間の差となり、それが、おのこの粘弾性挙動を特徴づけるのではないと思われる。Alg のデータから考えられることは、他の物質に比べ、からみ合い機構の緩和時間は短いということで、したがって緩和現象は可聴域になってはじめて観測される。

これとよく比較されるのが CMC である。CMC はその構造が Alg とよく類似しているが、渡辺¹⁰⁾の研究結果が示すように、一般の CMC は $-OCH_2COO^-Na^+$ 基が高分子鎖中に均一に入らず偏在しているため、その疎の部分では $-OH$ 基による水素結合が生じ、これがきわめて緩和時間の長い緩和機構を生成し、Alg と異なった粘弾性挙動を示すと考えられる。

つぎに Alg 溶液に食塩を添加すると低周波域において η' に顕著な周波数依存性があらわれ、 G' もある程度高い値を示し、そこになんらかの緩和機構の変化が起きていることがうかがえる。その原因として、

図6 可聴周波域における η' の濃度依存性

(a): Alg, (b): Alg+NaCl, (c): MC, (d): CMC, (e): PAA

●: 60 (1/sec), ◇: 100 (1/sec)
●: 200 (1/sec), ○: 300 (1/sec)
◎: 500 (1/sec), □: 700 (1/sec)
■: 1000 (1/sec), ▲: 1500 (1/sec)

10) 渡辺鋼市郎, 中村亦夫, 工化, 69, 1984 (1966).

図 7 可聴周波域における G' の濃度依存性

(a): Alg, (b): Alg+NaCl,
(c): MC, (d): CMC, (e): PAA
●: 60 (1/sec), ○: 100 (1/sec),
●: 200 (1/sec), ○: 300 (1/sec),
○: 500 (1/sec), □: 700 (1/sec),
■: 1000 (1/sec), ▲: 1500 (1/sec)

つぎの3点が考えられる。

(1) ポリオンが中和され、分子鎖はその濃度に応じて自然に近接分子鎖との間からみ合いをおこす。

(2) ポリオンが中和され、その結果斥力が弱まり、同時に -OH 基による水素結合が容易になる。

(3) 過剰のナトリウムイオンを介し、静電的な結合による弱い網目の生成。

いずれにせよ、この粘弾性挙動は分子鎖間に形成された一時的な網目の生成によるものである。

非電解質炭水化物鎖の粘弾性挙動は MC の曲線にみる事ができる。本実験で使用した MC の置換度は 1.6~2.0 とかなり広くメチル化がおこなわれているものと思われ、-OCH₃ 基の存在のために -OH 基による構造が生じにくいと思われる。大体の

傾向は Alg と同じであるが、低周波域では Alg と比較してその重合度から考えられるより、 G' 、 η' の値が大きく、その周波数依存性も若干異なっている。両者の分子構造の差はあるが、これはむしろ、電解質鎖と非電解質鎖の相違にもとづくものではないかと思われる。すなわち、ポリオンを有しない MC の分子鎖は、Alg に比較し、自然と近接分子鎖との間からみ合いを生じ、したがってからみ合い点も多く、かつその緩和時間も Alg に比べ長いのではないかと推論される。

最後にビニル系コ料である PAA の粘弾性曲線を検討する。これは、あきらかに炭水化物系と異なった挙動を示している。特に η' の周波数依存性が大いことと、 G' の周波数依存性は小さいが高弾性を示していることなどで、このことは分子鎖構成要素のちがいがから、炭水化物鎖と比較し、自由な回転がゆるされ、また

分子鎖のとりうる形態が炭水化合物鎖に比べ著しく多いこと、および分子量が大きくなることで、以上のことから、本実験のタイムスケールで観測される挙動は Alg などと比べ、緩和スペクトルの短時間側の部分に相当しているのではないと思われる。図5には G'' より求めたあるいは近似の緩和スペクトルを示しているが、ここで対応するスペクトルの形のちがいかから、上に述べた理論の妥当性がうかがえる。

4.3 粘弾性の濃度変化

可聴域の各周波数ごとの $\log \eta' \sim \log C$, $\log G' \sim \log C$ の関係を図6, 7に示す。この濃度域では各プロットに、ほぼ直線関係が成りたつと見られる。ここでからみ合い、二次結合などの分子鎖間相互作用を検討する意味で $\log G' \sim \log C$ の直線部分に

$$G' \propto C^n \quad (1)$$

なる関係をあてはめ、この n の周波数依存性を求めた(図8)。一般の物質についてもいえることであるが、粘弾性測定の場合、その系に加えられた刺激の時間的变化に応じ、それぞれに対応した緩和時間を有する粘弾性機構の応答が観測される。すなわち、対応する粘弾性挙動について緩和スペクトルを想定すれば、その長時間側では、二次結合による弱い網目構造および分子鎖のからみ合いを含めたマクロブラウン運動による緩和機構が観測され、さらに短時間側に移行するにともない分子鎖のミクロブラウン運動によるエントロピー弾性的な挙動が観測される。

図8 G' の濃度勾配 (n) の周波数依存性

○: Alg, ●: Alg+NaCl, ⊙: MC, ⊗: CMC, ▲: PAA

G' の濃度勾配と構造生成の関係は、はじめ Ferry¹¹⁾ らによって検討された。その中で弾性機構を二つに分けており、一つはからみ合いによるものであり、他方は配向エントロピーによるものであるとしている。分子鎖のからみ合いなど、三次元的な弱い網目機構の存在する前者の場合は、弾性率は、濃度の3乗に比例し(すなわち $n=3.0$)、後者のように、セグメントの配向エントロピーによる場合は、それは単に濃度に比例するとしている。

また深田¹²⁾ らによるコラーゲンの実験で、振動数が $1.0 \sim 10.0$ c/s の間では、だいたい $n=3.3$ の値をとり、これがコラーゲン

分子の会合したタクトイドが三つに分かれ、橋かけ点となり網目をつくっているためとしている。さらに黒岩¹³⁾ は 100 c/s における Alg と MC の値を求め、それぞれ 3.20 , 2.84 の値を得ている。

図8は n の周波数依存性のグラフである。低周波域に近い範囲では、炭水化合物系コ料のほとんどの n の値が 3.0 あるいはそれ以上を示しており、この周波数帯における弾性機構は、多かれ少なかれ分子鎖間のからみ合いによるものと思われる。また、全体としての傾向は周波数とともにその値は下っており、タイムスケールの変化とともに、対応する緩和機構もからみ合い的な要素から、エントロピー的な要素に変化しつつあることが予想される。CMC, Alg+NaCl にみられるように、低周波域で示す高い n の値は水素結合、およびその他の二次結合が、比較的緩和時間の長い密な弱い網目構造をつくっているためと考えられる。

また、何らかの原因でからみ合いの生じにくい系では、分子鎖自体の性質も無視できなくなり、この場合の濃度依存性は比較的少ないものになるものと思われる。Alg の値が他の炭水化合物系コ料と比べ、全域を通じ低いのは、このためによるのではなからうか。

CMC についても、低周波域での高い n の値に対し、高周波域での n の値は MC, および Alg+NaCl に比べ小さくなっており、高周波域における分子鎖間相互作用の検討とともに、二次結合に基づく網目構造と、近接分子鎖とのからみ合いによる機構との緩和現象におよぼす質的相違および緩和時間の差などについても、さらに検討が必要とされる。

ビニル系電解質高分子の PAA の n は 1.0 に近い比較的一定した値を示している。この現象は Ferry による配向エントロピーの理論に基づくもので、ここからも、4.2 で述べたように炭水化合物系コ料と比較し、同じタイムスケールでも、すでにエントロピー的な挙動が観測されるという事実が説明される。

5 結 論

Alg, MC, CMC など一連の炭水化合物系コ料に関し、2種類のレオメーターを用い、低周波域から、可聴周波域にわたる周波数帯での動的粘弾性の周波数分散を測定し、さらに可聴周波数域における G' の濃度勾配を検討することにより、各種コ料の粘弾性機構についてつぎのような結論を得た。

1. 各種コ料の3%程度の準濃厚溶液の可聴周波域以下での粘弾性挙動は主として分子鎖のからみ合いによるものである。
2. おおのこの物質の特性に応じ、緩和機構としてのからみ合いの機構、密度および緩和時間が変化する。
特に電解質分子鎖については、そのからみ合いの密度は小さくかつその緩和時間は短い。
3. 可聴周波域における G' の濃度勾配 n の周波数依存性を検討した結果、緩和機構の変遷の様子がわかり、電解質鎖としての特質、および配向エントロピー効果を示す分子鎖の特質などが認められた。

(昭和44年3月31日、日本化学会第22年会発表)

11) J.D.Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1330 (1942).

12) 深田栄一, 伊達宗宏, 高分子化学, 11, 1284 (1962).

13) 黒岩城雄, 中村亦夫, 高分子化学, 22, 237 (1965).