熱不可逆性ゲルのレオロジー的研究 ——こんにゃくマンナンアルカリゲルおよび 水様卵白ゲルの応力緩和——

渡 瀬 峰 男*

Rheological Studies of Thermoirreversible Gels
—Stress Relaxation of Konjak Mannan Alkaline
Gels and Egg White (Thin Albumin) Gels—

MINEO WATASE*

The Stress relaxation of konjak mannan alkaline gels and egg white (thin albumin) gels were investigated.

Stress relaxation curves up to 2 hr. were obtained for 4~9% konjak mannan gels at the temperature of 27 to 68°C.

The elastic modulus, E_1 , of the konjak mannan gel increased with rising of the temperature.

On the other hand, the E_1 of egg white gel decreased with increasing the temperature.

The *calculated* values of the apparent activation energy ΔH_1 obtained from the temperature dependence of τ_1 (the longest relaxation time) of the konjak mannan gels, were almost constant (8 kcal/mol in average) at these concentration levels of the gels.

It may be said, therefore, that the konjak mannan alkaline gel has a constant structure as being independent of its concentration.

(Received Mar. 20, 1975)

著者はこれまで熱可逆性ゲルについてのレオロジー的研究の一環としてゲルの三次元構造を構成する結合点を究明するために Chainomatic balance relaxometer を用いて応力緩和実験を行なってきた^{1)~3)}。

今回は熱不可逆性ゲルであるこんにゃくマンナンアルカリゲルと水様卵白ゲルについて応力緩和実験を行なった。得られた応力緩和曲線から、これまでの実験と同様にして3個の Maxwell 模型を並列にした6要素力学模型を用いて解析し、温度変化に対して弾性率及び緩和時間がどのように変わるかを調べた。

実 験

こんにゃく粉は静岡県浜松産(1974年産)を用いた。20°Cにおけるこんにゃく水溶液粘度を以下の方法で測定した。こんにゃく2gを水1lに溶解後、ガラスフィルター 17G3 を用いてろ過し、ろ液を約1°Cに保持し

た。粘度測定はウベローデ粘度計(純水, 20°C: 126.2秒)を用いた。濃度は乾燥法によって決定した。

こんにゃくマンナンアルカリゲル試料は次のようにして作った。正確に秤量したこんにゃく粉に約40°Cの水50mlを加えて充分攪拌し約40°Cに保って、空気が入らないようにして練ってから図1に示した円筒型のガラスシリンダー(直径約30mm, 高さ約10mm)に試料を入れ約1時間放置すると充分膨潤して均質のゲルになる。円筒中の試料はあらかじめ80°Cに加熱しておいた0.05N水酸化ナトリウム溶液中に押し出す(シリンダーとガラス板の接着剤はカミソリで容易にとれる)。0.05N水酸化ナトリウム溶液は沸騰しないように注意して約2時間加熱した。その後熱水中(70~80°C)に試料ゲルを入れて、約1時間試料ゲル中の過剰な水酸化ナトリウムを除去した。

水様卵白ゲル試料は以下のようにして作った。鶏卵は

* 静岡大学教養部化学教室(静岡市大谷 836)

Department for Liberal Arts, Shizuoka University. Ohya 836, Shizuoka-shi.

産卵後1週間以内のものを使用した。卵白は篩でもって濃厚卵白と水様卵白にわけた。図1に示した円筒型のガラスシリンダーの内部にゲルを取り出しやすくするためあらかじめ流動パラフィンを塗っておく。水様卵白約250 ml を各々のガラスシリンダーに流し込み、定温乾燥器を用いて60°C以上からは徐々に温度を上げていき、15分間90°Cに保持して水様卵白ゲル試料を作った。鎖式応力緩和計の装置、方法の詳細は既報¹⁾のとおりとした。

結果及び考察

1. こんにゃく水溶液粘度

図2から明らかにようにこんにゃくマンナンは高分子電解質であるから、こんにゃく水溶液が希釈されてくると反対イオンのしゃへい効果などのため電荷作用が弱められていた分子は周囲の反対イオンの減少で伸びた形にひろげられてくる。そのため還元粘度は増大してくる。図2から求めた極限粘度 $[\eta]$ は1.02 (l/g)であり、この値から求めた分子量はほぼ 1.7×10^6 であった $[\eta] = K_m M^\alpha$; $K_m = 6 \times 10^{-3} (\text{cc/g})^{1/2}$ 。

2. 応力とひずみの関係

6.3% こんにゃくマンナンアルカリゲルについての応力とひずみの関係を図3に示す。こんにゃくマンナンアルカリゲルはコロイド物質や高分子物質に多く見られる外見上ゴム様な挙動を示した。

3. 力学模型による解析

こんにゃく濃度 4.0, 5.5, 6.2, 7.0, 8.4 及び 9.0%

Fig. 1. Apparatus of the cylindrical mould of gell.

A: Chemical binding agent
B: Putty
C: Liquid paraffin

Fig. 2. Relationship between reduced viscosity (η_{sp}/C) and konjak concentration at 20°C

の6種のゲルについて鎖式応力緩和計を用いて応力緩和実験を行なった。また水様卵白ゲルについても同じ実験をした。4.0%と7.0%のこんにゃくマンナンアルカリゲル及び水様卵白ゲルの応力緩和曲線を図4(a)~(c)に例示した。

以上の応力緩和曲線については既報⁴⁾と同様3個のMaxwell模型を並列にした力学模型を用いて解析した。

$$E_r(t) = \sum_{i=1}^3 E_i \exp(-t/\tau_i)$$

ただし、 $\tau_i = \eta_i/E_i$, $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$

$E_1, E_2, E_3, \eta_1, \eta_2, \eta_3$ はそれぞれ各Maxwell要素の弾性率および粘性率であり、 τ_1, τ_2, τ_3 は各要素の緩和時間である。

Fig. 3. Relationship between stress and strain for 6.3% konjak mannan alkaline gel at 25°C

Fig. 4(a) Relaxation curves for 4.0% konjak mannan alkaline gels at various temperatures. ∇ : 27.1°C. Δ : 45.2°C. $\times$: 55.2°C. $\bullet$: 61.9°C. $\circ$: 67.5°C

なお瞬間弾性率 E_0 は

$$E_0 = \sum_{i=1}^8 E_i$$

で与えられる。

図4(a)~(c)の緩和曲線を解析した結果を表1(a)~(c)に示す。

Fig 4(b) Relaxation curves for 7.0% konjak mannan alkaline gels at various temperatures
▼: 27.0°C, △: 44.9°C, ×: 55.2°C, ●: 62.0°C, ○: 68.1°C

4. 弾性率 E_1 および緩和時間 τ_1 のこんにゃクマンナンアルカリゲルの濃度依存性

弾性率 E_1 は最長緩和時間を有する Maxwell 要素に属する弾性率であり、ゲルの主要三次元構造の弾性変形に対応するものである。 E_1 の濃度依存性を調べると図5にみられるように濃度約5.5%以上でほぼ2乗則が成立することが明らかになった。瞬間弾性率 E_0 について

Fig. 4(c) Relaxation curves for egg white (thin albumin) gels at various temperatures

Table 1. (a) Constants in the mechanical models, for 4% konjak mannan alkaline gels

Temp. (°C)	E_1	E_2	E_3	E_0	τ_1 (hr)	τ_2 (min)	τ_3 (min)
	(10 ⁴ dyn/cm)						
27.1	13.1	8.3	5.6	27.0	8.1	17.7	2.2
45.2	13.4	12.7	6.9	33.0	4.4	14.1	1.4
55.2	13.7	17.9	8.4	40.0	2.6	13.5	1.3
61.9	15.1	19.1	10.8	45.0	1.9	12.5	1.5
67.5	16.7	20.0	12.0	48.7	1.6	13.2	1.7

(b) Constants in the mechanical models, for 7% konjak mannan alkaline gels

Temp. (°C)	E_1	E_2	E_3	E_0	τ_1 (hr)	τ_2 (min)	τ_3 (min)
	(10 ⁴ dyn/cm)						
27.0	6.6	0.9	0.7	8.2	10.5	11.8	1.2
44.9	7.2	2.1	1.0	10.3	5.8	17.1	1.4
55.2	7.4	3.1	1.3	11.8	3.7	15.4	1.7
62.0	8.2	3.6	1.8	13.6	3.0	15.9	1.2
68.1	8.9	5.0	2.7	16.6	2.4	17.4	1.6

(c) Constants in the mechanical models, for egg white (thin albumin) gels

Temp. (°C)	E_1	E_2	E_3	E_0	τ_1 (hr)	τ_2 (min)	τ_3 (min)
	(10 ⁵ dyn/cm)						
18.1	11.7	7.0	6.1	24.8	9.1	20.9	1.9
25.2	11.3	6.8	6.4	24.5	7.8	22.0	1.6
45.0	9.8	7.2	5.8	22.8	6.0	21.8	1.8
55.0	8.2	5.5	5.8	19.2	4.7	23.3	1.9
65.1	7.6	5.6	5.6	18.8	3.4	23.8	1.9

Fig. 5. Dependence of the instantaneous elastic modulus, E_0 , and the elastic modulus, E_1 , on concentration for konjak mannan alkaline gels

a: $E_0 \neq k_1 c^{1.9}$ b: $E_1 \neq k_1 c^{1.8}$ c: $E_1 \neq k_1 c^{2.6}$

Fig. 6. Dependence of the longest relaxation time, τ_1 , on concentration for konjak mannan alkaline gels at various temperatures

も濃度4%以上で2乗則が成立している。

ゲルの主要三次元構造における緩和過程に対応するとみられる最長緩和時間 τ_1 も、濃度の増加に対してわずかに増大する傾向を示す(図 6)。

E_1 の温度依存性を図 7(a)(b) に示す。図 7(a)と図 7(b)

Fig. 7(a) Dependence of elastic modulus, E_1 , on temperature for konjak mannan alkaline gels at various concentrations

Fig. 7(b). Dependence of elastic modulus, E_1 , on temperature for egg white (thin albumin) gels

Fig. 8. Variation of relative modulus $E_1/E_{1,0}$ with temperature for konjan mannan alkaline gels at various concentrations
 ○: 4.0%. ◇: 5.5%. □: 6.2%. ◐: 7.0%. ◑: 8.4%. ◒: 9.0%

Table 2. Apparent activation energy; ΔH_1

Gel	ΔH_1 (kcal/mol)
Konjak mannan	
4.0	8.1
5.5	7.6
6.2	8.0
7.0	8.0
8.4	8.1
9.0	8.3
Average	8.0
Egg White (Thin albumin)	5.1

は明らかに温度の上昇に対して、 E_1 の変化が逆に現われていることがわかる。

こんにゃくマンナンアルカリゲルは温度が上昇すると、 E_1 は増大する。温度が45~55°C以上になる E_1 との増大する傾向は急激になる(図7(a))。他方水様卵白ゲルは、温度が上昇すると E_1 はほぼ直線的に減少する。以上の関係は図8を見ると一層はっきりする。6種のこんにゃくマンナンアルカリゲル濃度に対して25°Cにおける E_1 を100%とした場合、温度を変えていくと E_1 はどのように変わるかを示したものである。

5. 見掛けの活性化エネルギー

最長緩和時間 τ_1 の温度依存性から見掛けの活性化エネルギーが求められる。

$$\Delta H_1 = R \partial \ln \tau_1 / \partial (1/T)$$

こんにゃくマンナンアルカリゲル濃度4.0~9.0%および水様卵白ゲルの τ_1 の温度変化から求めた見掛けの活性化エネルギー ΔH_1 は表2に示されているように、こんにゃくマンナンアルカリゲルの濃度に依存することなくほぼ8 Kcal/molを示した。

考 察

図4(a)~(c)から明らかなようにこんにゃくマンナンアルカリゲルと水様卵白ゲルの緩和曲線が相違していることがわかる。こんにゃくマンナンアルカリゲルの場合、40分から1時間のあたりで緩和曲線が交差している。この応力緩和曲線縦軸を $(298/T)E_1(f)$ に換算して曲線を時間の対数軸に沿って移動させ298°K(25°C)の曲線に重ね合わせる合成曲線、すなわち時間-温度重ね合せの原理は成立しない。

表1(a)(b)と(c)を比較すると弾性率 E_1 が温度変化に対して全く逆の傾向を示すことである。 E_1 は温度が上昇すると、水様卵白ゲルの場合はほぼ直線的に減少する。水様卵白ゲルの温度に対する E_1 の減少傾向はアルギン酸ゲル⁵⁾、ペクチンゲル³⁾、寒天ゲル¹⁾及びゼラチンゲル¹⁾と類似する。しかしこんにゃくマンナンアルカリゲルは水様卵白ゲルの場合とは逆に温度の上昇につれて E_1 は増大し、55°Cを越すと増大する傾向は一層急激になる。

緩和時間は、こんにゃくマンナンアルカリゲルおよび水様卵白ゲルとも温度上昇に対して減少する傾向を示したことは既報¹⁾³⁾のゲルの場合に類似する。

こんにゃくマンナンアルカリゲルの場合、濃度の増加につれて瞬間弾性率 E_0 および E_1 が増大していくが、 τ_1 は5.5%以上ではほとんど変化が見られないということは、こんにゃくマンナンアルカリゲルの鎖状分子間の結合している部分の数密度は増加していくがその結合している部分の構造的性質において変化がないということであり、この濃度範囲では一定構造を有するというものである。以上のことは見掛けの活性化エネルギー ΔH_1 が全試料ゲルを通じて約8 Kcal/molの一定値を示すということと対応している。

要 約

4~9%の6種のこんにゃくマンナンアルカリゲル及

び水様卵白ゲルについて、鎖式応力緩和計を用いて2時間までの応力緩和曲線を求めた。

緩和曲線は3個のMaxwell模型を並列にした力学模型で解析し、その結果について考察を行なった。

ゲルの主要三次元構造に対応するとみられる最長緩和時間を有するMaxwell模型に属する弾性率 E_1 は、こんにゃくマンナンアルカリゲルの場合温度上昇につれて増大する。一方水様卵白ゲルの場合はこれとは逆に温度が上昇するとほぼ直線的に減少する傾向を示した。

τ_1 の温度依存性から求めた活性化エネルギーはこんにゃくマンナンアルカリゲルの場合、全試料ゲルを通じてほぼ8 Kcal/molの一定値を示した。水様卵白ゲルの場合は約5 Kcal/molを示した。

以上の結果、こんにゃくマンナンアルカリゲルの場合、この濃度範囲内では一定構造を有することが明らかになった。

文 献

- 1) 渡瀬峰男・荒川 泓：日化，88，317 (1967)；89，383 (1968)；90，658，996 (1969)；91，324 (1970)；92，37 (1971)；94，1353 (1973)。
- 2) WATASE, M. and ARAKAWA, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 472 (1967)；41, 1830 (1968)。
- 3) 渡瀬峰男：食品工誌，17，252 (1970)；20，104 (1973)。
- 4) 平井西夫：日化，75，248 (1954)。
- 5) 渡瀬峰男：食品工誌，17，148 (1973)。

(昭和50年3月20日受理)