Article

A Viscoelastic Study of Dilute Aqueous Solution of Chemically Modified Cellulose Ethers Using Dynamic Light Scattering Techniques

Naoya SAGAWA*, Nao YAMANISHI**, and Toshiyuki SHIKATA***,†

*United Graduate School of Agricultural Science, Tokyo University of Agriculture and Technology,
3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

**Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,
3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

***Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,
3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

We have established a new system to measure viscoelastic behavior for liquid, which shows too low viscoelasticity to be measured precisely with conventional mechanical rheometers, using modified dynamic light scattering (DLS) techniques. The DLS viscoelastic measurements were carried out for dilute aqueous solutions of chemically modified cellulose ethers (ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)) with the degree of substitution by methoxy groups of 1.9, that by hydroxypropoxy groups of 0.25 and the nominal weight average molecular weight of $M_w = 75000$, 300000 and 380000 containing a small amount of poly(styrene) latex (PL) beads with the radius of 0.05 μm . The dependence of creep compliance ($J(t)$) on time (t) was evaluated from the auto-correlation function of fluctuating scattered light intensity because of Brownian motions of dispersed PL beads. The viscoelasticity obtained from $J(t)$ data revealed that ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)s do not behave as flexible polymer chains, but rigid rod-like molecules with the length of 130, 320 and 360 nm, respectively.

Key Words: Chemically modified cellulose ether / Dynamic light scattering / Dynamic viscoelasticity / Creep Compliance

動的光散乱法を用いた化学修飾セルロース希薄水溶液の粘弾性挙動に関する研究

佐川 直也*, 山西 なお**, 四方 俊幸***,†

(原稿受理: 2016 年 11 月 1 日)

1. 緒 言

比較的高い粘性あるいは弾性を有する物質の粘弾性測定においては、試料に応力を印加することで生じるひずみを測るか、逆にひずみを印加して応力を測る力学的手法で評価されるのが通常で、得られる測定精度も高い^{1,2)}。しかし、低濃度の溶液試料等を扱う場合においては、低い粘性率の溶媒とさほど変わらない粘弾性挙動をもつケースが多く、通常の力学的手法では正確な粘弾性測定が困難な状況にしば

しば遭遇する。その様な低い粘弾性を有する液状試料に対しても、正確な動的粘弾性測定が広い周波数範囲で実行できる手法を確立することができれば、液状物質の物理化学的性質についての議論を精密化する上での極めて有効な研究手法となり得る。

本研究では、ひずみと応力を直接測定する通常の力学的手法では測定ができない程低い粘弾性をもつ液状試料の動的粘弾性挙動を、力学的手法とは全く異なる光の散乱を利用した方法で測定が可能なシステムの構築を第一の目的とする。水の中に分散した大きさが分からない試料粒子がもつ流体力学的半径を決定する動的光散乱法 (DLS) と呼ばれる手法がある。この手法は、水の中で水の粘性率を感じながら Brown 運動する試料粒子が散乱する光強度の時間的な揺らぎを観測し、その自己相関関数の時間に対する減衰挙動から粒子の水中での自己拡散定数を評価し、水の粘性率を既知として、粒子が有する流体力学的半径を計算する。³⁾ この手

* 東京農工大学大学院連合農学研究科環境資源共生科学専攻,
〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

** 東京農工大学農学部,
〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

*** 東京農工大学大学院農学研究科環境資源科学物質科学部門,
〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

† Tel/Fax: 042-367-5730, E-mail: shikata@cc.tuat.ac.jp

法を逆手に取り、半径が分かっている粒子を液体試料に懸濁させ、粒子から散乱される光の揺らぎを観測することを考える。その散乱光が時間に伴って揺らぐデータの中には、液体試料の有する粘性率（一般的には粘弾性）を感じながら生じる粒子の Brown 運動に関する情報が含まれ、最終的にそのデータから粘弾性についての情報を引き出すことができる。この動的散乱法を応用した粘弾性測定法の詳細と有効性をこの論文の前半で論じる。

一方、後半では水溶性の化学修飾セルロースエーテル試料が希薄水溶液中で示す粘弾性挙動について、DLS を用いた粘弾性測定法で測定した結果を紹介する。セルロースは、植物細胞の細胞壁を構成する主成分であり、植物が折れずに高く（長く）成長できる強度を与える重要な多糖類である。自然界に存在する植物総量（乾燥重量）の 40 – 70 % に相当する量がセルロースであると言われている。⁴⁾ 従って、毎年膨大な量が植物によって生成されるが、その多くは有効な使用用途も無く焼却されているのが現状であり、バイオマスの有効利用の観点からはいささか寂しい状況にある。

セルロースは、グルコピラノース環を繰り返し単位にもち β -1,4- グリコシド結合によってつながった分子量の非常に高い天然多糖である。グルコピラノース環に存在する三つの水酸基が分子内及び分子間で強力な水素結合を形成するため、天然状態では「セルロース I 型」と呼ばれる頑強な結晶構造を有するため水に全く溶解せず、他の多くの有機溶媒に対する溶解性も低い。^{4,5)} しかし、最近では幾つかの特殊な溶媒やイオン液体にはセルロースが溶解することが見出され、溶液論的な研究⁶⁾や溶液のレオロジーについての研究⁷⁾が盛んになりつつある。この特殊な溶媒にしか溶けないと言う低い溶解性が原因で、豊富な天然資源であるにも関わらず、実用上の用途が限定されている。セルロースの実用範囲を広げる目的で、様々な化学処理を施した化学修飾セルロースが開発されている。^{4,8)} 今回、我々が注目したのは、グルコピラノース環に存在する三つの水酸基 -OH をメトキシ (-OCH₃; MO) 基或いはヒドロキシプロポキシ (-OCH₂CH(OH)CH₃; HP) 基に置換することで水溶性を与えた化学修飾セルロースエーテル (ChMC) である。これらの ChMC は、室温程度、あるいはそれよりも低温域で高い水溶性を示すが、昇温に伴い曇点を迎えて白濁不溶化する。この研究では、室温において良く溶解した ChMC 希薄水溶液の動的粘弾性挙動を議論し、水溶液中での分子の形態について考察を行った。

2. 実 験

2.1 試料

DLS を応用した粘弾性測定法の有効性を確かめるために、公称平均分子量 20000 のポリエチレングリコール PEG20 (和光純薬) の水溶液を、濃度 $c = 1.0 - 10$ wt% の範囲で調整した。実験に用いた水は、純水製造機 (Direct-Q 3UV, 日本ミリポア) を用いて比抵抗 18 M Ω cm 以上に精製した高度脱イオン水であった。

信越化学工業 (株) から提供された化学修飾度合いが同じで、公称平均分子量が異なる化学修飾セルロースエーテル試料 ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) を実験に用いた。試料コードの括弧内の三つの数字は、順にグルコピラノース環に存

在する三つの水酸基の内 MO 基に置換された数、HP 基に置換された数、さらに重量平均分子量 M_w を 10^3 単位で示す。 M_w と分子量分布の目安である M_w/M_n の値は、それぞれ 75000, 300000, 380000, さらに 2.0, 3.0, 3.0 程度であった。⁹⁾ ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) の水溶液を濃度 $c = 0.01 - 3.0$ wt% の範囲で調製した。

準備された試料水溶液に、平均半径 $R = 0.05 \mu\text{m}$ の球状ポリスチレン粒子 (Polystyrene Beads, Aldrich) を約 0.001~0.003 wt% で分散させた懸濁液試料を調製した後に DLS 測定に供し、得られた結果が粒子濃度に依存しないことを確認した。この球状ポリスチレン粒子の有する粒径分布についての情報は公表されていないが、後に述べる様に純水中での DLS 測定結果が一つの拡散定数を用いて表すことができた。この事実から、実験に用いたポリスチレン粒子は極めて狭い粒径分布を有すると判断した。

2.2 測定

懸濁液試料の DLS 測定は、波長 632.8 nm の He-Ne レーザを光源として搭載する動的散乱測定装置 DLS7000 (大塚電子) の光学系を用い、散乱光の自己相関関数はフォトンカウンティングユニット (C9744, 浜松ホトニクス) と光子相関システム (カウンティングボード M9003-01 および計算ソフト、浜松ホトニクス) を用いて行った。散乱角 θ は 90°, 測定温度は 25 °C であった。

3. 解析理論

試料中の懸濁粒子の Brown 運動による位置変化が原因で、散乱光電場 $E(t)$ は時間 t に依存した干渉を起こして変化する。しかし、我々が直接観測できるのは $E(t)$ ではなく、散乱光強度の時間変化 $I(t)$ ($\propto E^*(t) \cdot E(t)$, ここで $E^*(t)$ は、 $E(t)$ の複素共役) である。また、Siegert によると時間 t の関数として観測される懸濁液試料からの散乱光強度 $I(t)$ の自己相関関数 $g_2(t) = \langle I(0) \cdot I(t) \rangle / \langle I(0) \rangle^2$ は、 $E(t)$ の自己相関関数 $g_1(t) = \langle E^*(0) \cdot E(t) \rangle / \langle E^*(0) \cdot E(0) \rangle$ と次式によって関係付けられる。^{3,10)}

$$g_2(t) = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \quad (1)$$

ここで、 β は測定装置の光学的な条件に依存する 1 程度の定数である。時間経過に伴い懸濁粒子が存在位置 $\mathbf{r}(t)$ を変えると、徐々に $E(t)$ が $E^*(0)$ とは無関係な値に変わるので $g_1(t)$ は減衰する。一方、散乱角 θ と入射光の波長 λ , さらに試料溶液の屈折率 n で決まる散乱ベクトルの大きさ $q = (4\pi n/\lambda) |\sin(\theta/2)|$ を用いると、 $g_1(t)$ は懸濁粒子の時間 t における平均二乗変位 $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle$ と q^2 の積の値が増加するに従い (2) 式で与えられる様に指数関数的に減衰する。

$$g_1(t) = \exp \left(- \frac{\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle q^2}{6} \right) \quad (2)$$

ところで、Mason ら¹¹⁾ は懸濁粒子の半径 R が既知の場合、Laplace 或いは Fourier 変換された粒子の平均二乗変位 $\langle \mathbf{r}^*(i\omega) \rangle$ と複素弾性率 $G^*(i\omega)$ の関係が、一般的に $i\omega R \pi \langle \mathbf{r}^*(i\omega) \rangle G^*(i\omega) = k_B T$ なる関係で与えられることを導いた。ここで、 i は虚数単位を、 k_B と T は Boltzmann 定数と絶対温度を表わす。

従って、DLS 測定で得られる $\langle r(t)^2 \rangle$ から $\langle r^2(i\omega) \rangle$ が計算できれば、 $G^*(i\omega)$ を求めることができる。一方、Xu ら¹²⁾ は媒体である試料溶液の線形粘弾性特性を表するクリープコンプライアンスの時間依存性 $J(t)$ が、(3) 式の様に粒子の平均自乗変位 $\langle r(t)^2 \rangle$ と直接関係することを理論的に導いた。さらに (2) 式を用いると、 $J(t)$ は $g_1(t)$ と結び付けられる。

$$J(t) = \frac{\pi R \langle r(t)^2 \rangle}{k_B T} = -\frac{6\pi R \ln\{g_1(t)\}}{q^2 k_B T} \quad (3)$$

$k_B T$ の熱エネルギーをもつランダムな熱揺動が起こす Brown 運動では、あらゆる方向に懸濁粒子が移動する。従って、粒子の Brown 運動をクリープ測定として考えると、 $k_B T R^3$ がずり応力、 $\langle r(t)^2 \rangle R^2$ はずりひずみに対応すると言える。具体的に本研究で用いた球形ポリスチレン粒子については、25 °C において 30 Pa 程度の応力を与えられた状況下でのクリープ測定が行われていることに相当する。(1) 式を (3) 式に代入すると下の (3)' 式が得られるので、結局、懸濁液の $g_2(t)$ 測定結果から $J(t)$ が求められる。

$$J(t) = -\frac{3\pi R [\ln\{g_2(t) - 1\} - \ln \beta]}{q^2 k_B T} \quad (3)'$$

得られた $J(t)$ を Fourier 変換すると、周波数 ω を変数とする粘弾性関数である複素コンプライアンス $J^*(i\omega) (= J' - iJ'')$ を求めることができる。^{1,2)} さらに、 $J^*(i\omega)$ から複素弾性率 $G^*(i\omega) (= J^*(i\omega)^{-1} = G' + iG'')$ を計算することが可能である。^{1,2)} 本研究では DLS 測定が時間域の測定であることを考慮して、最初に時間域の線形粘弾性関数である $J(t)$ を正確に求め、それを Fourier 変換して $J^*(i\omega)$ を計算し、最終的に $G^*(i\omega)$ を求める方法を採用した。

4. 結果と考察

4.1 純水と PEG 水溶液

純水に球状ポリスチレン粒子を分散させた懸濁液の DLS 測定から得られた粒子の平均二乗変位 $\langle r(t)^2 \rangle$ に定数 $\pi R(k_B T)^{-1}$ を乗じて計算されたクリープコンプライアンスの時間依存性 $J(t)$ を Fig. 1 に示す ((3) 及び (3)' 式参照)。純水中での球液粒子の拡散定数 D は、純水の粘性率を η_w とすると Stokes-Einstein の関係式 $D = k_B T(6\pi\eta_w R)^{-1}$ で与えられる。また、球状粒子の平均自乗変位は、 $\langle r(t)^2 \rangle = Dt$ なる関係に従うので、半径 R に分布が無ければ、 $\langle r(t)^2 \rangle$ は時間 t に比例して単調に増加する。一方、 R に分布が存在すれば、 $\langle r(t)^2 \rangle$ の t 依存性は単純な比例関係から明らかにずれる。Fig. 1 は両対数プロットなので、傾き 1 の直線は $\langle r(t)^2 \rangle \propto J(t) \propto t$ の関係が満たされることを意味する。特に、純水で得られたこの関係は、球状ポリスチレン粒子の半径 R にほとんど分布が無いことを意味する。また、時間 t が 10^{-5} s よりも短い領域では、観測された $J(t)$ が大きくなばつきを見せることから、本研究に用いた測定システムで精度を保ちながら到達できる最短時間域が 10^{-5} s 程度であることが分かる。測定された試料液体が粘弾性体であれば、そのクリープコンプライアンスには何らかの遅延過程が観察されるはずである。しかし、水は完全粘性体でありその粘性率 η_w を用いると、クリープコン

プライアンスの時間依存性が $J(t) = t/\eta_w$ と表される。Fig. 1 に示した純水中での実験結果は、半径の公称平均値である $R = 0.05 \mu\text{m}$ を用いて計算されたものである。この純水の実験結果が示す図中の直線が与える切片の値から η_w を計算すると、0.90 mPa·s が得られた。この値は文献値 0.89 mPa·s¹³⁾ とよく一致したので、プローブ粒子として懸濁させた球状ポリスチレン粒子の半径は、 $R = 0.05 \mu\text{m}$ であると判断した。

幾つかの濃度の PEG20 水溶液から得られた $J(t)$ も Fig. 1 に重ねて示す。全てのデータで $J(t) \propto t$ なる関係が保たれ、PEG20 水溶液が測定された時間域では完全粘性体の様に振る舞うことが分かる。同じ時刻で比べると、濃度 c の増加に伴い $J(t)$ の値が減少するので、粘性率がわずかつ増加していると説明できる。実験に用いた PEG20 の固有粘性率 $[\eta]$ は $36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 程度の値¹⁴⁾ なので、 $[\eta]^{-1}$ から計算される重なり濃度の目安は 3.0 wt% 程度である。従って、Fig. 1 の $J(t)$ から読み取られる PEG20 水溶液の粘性率の値は、濃度 $c = 1.0$ と 3.0 wt% の水溶液については孤立状態での値を反映している。PEG20 は高分子物質なので、その水溶液は幾らかの粘弾性挙動を呈するものと期待される。鎖状高分子物質の希薄溶液に適用することができる Zimm 理論^{2,15)} を用いて希薄な PEG20 水溶液の最長緩和時間を概算すると、 1.1×10^{-7} s 程度の値が求まる。この値は、本研究に用いた DLS の測定システムが到達できる最短時間よりも極めて短い値なので、PEG20 水溶液は完全粘性体として振る舞ったと考えることができる。

ここまでの議論から、以下の様な結論が得られる。即ち、本研究に用いた DLS 粘弾性測定システムを用いることで、水程度の低い粘性率を有する液体試料のわずかな粘性率変化が正確に測定される。DLS 測定から得られたクリープコンプライアンスには遅延過程が観察されず、粘性率が一定値であるという完全粘性体の特性が、精度良く再現された。また、本研究に用いた DLS 粘弾性測定システムで到達できる短時間域は、 10^{-5} s 程度である。

Fig. 1. Time, t , dependencies of creep compliance, $J(t)$, which is proportional to $\langle r(t)^2 \rangle$, at 25 °C calculated from autocorrelation functions of scattered light from probe particles suspended into pure water and aqueous solution of poly(ethylene glycol), PEG20, with the average molar mass of 20000 at several concentrations ranged from 1.0 to 10 wt%.

4.2 ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 水溶液

ChMC(1.9-0.25-300) 水溶液 ($c = 0.6$ wt%) の DLS 測定から得られたクリープコンプライアンスの時間依存性 $J(t)$ を典型的な例として Fig. 2 に示す。Fig. 1 で観られた完全粘性体が呈する時間依存性とは異なり、単純な $J(t) \propto t$ の関係を満たさないことが明らかである。粘弾性体のクリープコンプライアンスを一般的に表現する方法として、一般化 Voigt モデルが良く知られている。^{1,2)} 本研究で我々が注目している粘弾性液体は、応力がかけられた瞬間に弾性的応答する瞬間コンプライアンスを有するとは考えられないので、ここでは瞬間コンプライアンスの寄与を除いた一般化 Voigt モデル (4) 式) を用いて議論する。

$$J(t) = \frac{t}{\eta_0} + \sum_p J_p \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_p}\right) \right\} \quad (4)$$

ここで、式中の η_0 は試料液体のゼロ周波数粘性率、 λ_p と J_p はモード p の遅延過程の遅延時間と強度をそれぞれ表わす。(4) 式によるといかなる遅延過程も長時間後には一定値の J_p に漸近するので、Fig. 2 に示された $J(t)$ の長時間側に観られる $J(t) \propto t$ の関係は、 $J(t) = t/\eta_0$ の挙動を表わす。そこで、 η_0 を見積った後に $J(t) - t/\eta_0$ を計算して同じ Fig. 2 に重ねてプロットした。得られた $J(t) - t/\eta_0$ は明瞭な遅延挙動を呈したので、二つの遅延モード ($p = 1$ と 2) の和で実験結果を再現した曲線を図中に実線で示した。この様な $J(t)$ の解析法は、濃度や分子量の異なる全ての ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 水溶液で実行可能であった。しかし、低濃度試料の場合は遅延過程が一つのモードで十分表現できる場合もあった。

線形粘弾性理論に基づく、 $J(t)$ を Fourier 変換することによって周波数 ω の粘弾性関数である複素コンプライアンス $J^*(\omega)$ に変換される ((5) 式参照)。^{1,2)}

$$J^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty J(t) e^{-i\omega t} dt \quad (5)$$

また、(4) 式で与えられた指数関数型の遅延過程は容易に Fourier 変換でき、最終的に (5) 式が得られる。^{1,2)}

Fig. 2. Dependencies of $J(t)$ on t at 25 °C calculated from autocorrelation functions of scattered light from probe particles suspended into aqueous solution of chemically modified cellulose ether, ChMC(1.9-0.25-300), with the average molar mass of 300000 at the concentration of $c = 0.6$ wt%.

$$J^*(\omega) = \sum_{p=1} \frac{J_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} - i \left(\sum_{p=1} \frac{J_p \omega \lambda_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} + \frac{1}{\eta_0 \omega} \right) \quad (5')$$

Fig. 2 の $J(t) - t/\eta_0$ を再現するのに用いた二組の遅延過程のパラメータと η_0 の値を (5') 式に代入して計算された ChMC(1.9-0.25-300) 水溶液 ($c = 0.6$ wt%) の複素コンプライアンスの実部 J' と虚部 J'' を周波数 ω の関数として Fig. 3 にプロットする。合わせて、 $J^*(\omega)$ から計算された貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の ω 依存性も重ねて Fig. 3 にプロットする。

$J^*(\omega)$ と $G^*(\omega)$ は、同じ粘弾性の性質を異なる表現法で表しただけで、等価な意味をもつのでどちらを用いた議論も可能である。しかし、実験結果と比較すべき理論的モデルの多くが、緩和時間と強度を用いた表現になっている。従って、本研究では、 G' と G'' の ω 依存性を用いて動的粘弾性挙動を議論することとする。Fig. 3 に示された G' は $\omega \sim 2 \times 10^2$ s⁻¹ よりも低い周波数域で、 $G' \propto \omega^2$ に従って急激に減少することから、この水溶液の平均緩和時間は $\tau_w \sim 5 \times 10^{-3}$ s 程度の値をもち、高周波数域極限弾性率は $G_\infty \sim 60$ Pa 程度の値を有する。 $J^*(\omega)$ が二つの遅延モードを有していたことに対応して、 $G^*(\omega)$ は二つの緩和モードを有する (6) 式で表現できる。

$$G^*(\omega) = \sum_{j=1}^2 \frac{G_j \omega^2 \tau_j^2}{1 + \omega^2 \tau_j^2} + i \left(\sum_{j=1}^2 \frac{G_j \omega \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} + \eta_\infty \omega \right) \quad (6)$$

ここで、 τ_j と G_j ($j = 1, 2$) は各モードの緩和時間と強度であり、 η_∞ は周波数 ω 依存性をもたない高周波数域極限粘性率である。測定結果の τ_j と G_j を求め、平均緩和時間 τ_w と平均弾性率に相当する定常状態コンプライアンスの逆数 J_e^{-1} を、 $\tau_w = (\tau_1^2 G_1 + \tau_2^2 G_2) / (\tau_1 G_1 + \tau_2 G_2)$ 及び $J_e^{-1} = (\tau_1 G_1 + \tau_2 G_2)^2 / (\tau_1^2 G_1 + \tau_2^2 G_2)$ なる関係式を用いて $\tau_w = 4 \times 10^{-3}$ s 及び $J_e^{-1} = 20$ Pa と算出した。ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料の M_w/M_n が 2.0 – 3.0 程度の値を有する事実から、その分子量分布は決して狭くない。従って、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 水溶液が本来

Fig. 3. Frequency, ω , dependencies of complex compliance, $J^*(\omega) (= J' - iJ'')$, and modulus, $G^*(\omega) (= G' + iG'')$, calculated from the $J(t)$ curve of aqueous solution of ChMC(1.9-0.25-300) at $c = 0.6$ wt% shown in Fig. 2.

有するはずのかなりブロードな緩和時間分布が、本測定手法では近似的に二つの緩和時間の存在で表現できたものと推定される。

同じ解析手法を用いて、測定されたすべての ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 水溶液の平均緩和時間 τ_w と定常状態コンプライアンスの逆数 J_e^{-1} を濃度 c の関数として Fig. 4a と b にそれぞれ示す。分子量 M_w が同じ試料水溶液についてみると、 τ_w は低濃度側で (M_w に依存した) 一定値 τ_w^0 に漸近する様な挙動を呈し、濃度上昇に伴い濃度 c 依存性が強くなった。一方、 J_e^{-1} の値は全ての濃度域で概ね $J_e^{-1} \propto c$ なる関係を満たす。これらの挙動は、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料が M_w に依存した特性濃度以下の条件では孤立状態に至り、それぞれの M_w に依存した特徴的な分子運動を有することを示唆する。Fig. 4a 中の矢印は、それぞれの試料の重なり濃度の目安になる固有粘性率の逆数 $[\eta]^{-1}$ を示すが、それらの値付近で τ_w が平坦になる挙動が確認される。また、その分子運動が試料溶液

の弾性率に与える寄与は、分子同士の接触やからみ合いの有無に依らず全濃度域においてほぼ濃度 c に比例することが分かる。

低濃度側で得られた緩和時間の一定値 τ_w^0 と $J_e^{-1}M_w(cRT)^{-1}$ の値を M_w に対して両対数プロットしたものを Fig. 5a と b に示す。それぞれのプロットの傾きから、 $\tau_w^0 \propto M^{1.8}$ と $J_e^{-1}M_w(cRT)^{-1} = 0.45 \pm 0.1$ の関係が得られる。これらの粘弾性パラメータの M_w 依存性を、まず既に良く研究されている屈曲性高分子鎖の挙動^{2,14)}と比較してみる。屈曲性高分子鎖の孤立状態では、 $\tau_w^0 \propto M_w^{-1.5}$ であることが実験事実²⁾として良く知られているので、Fig. 5a に観られる挙動は屈曲性高分子鎖のものよりも幾らか強い M_w 依存性をもつように見える。ところで、粘弾性測定で得られる溶液の平均緩和時間 τ_w に対応する高分子の最長緩和時間 τ_r は、その高分子の溶液内での回転緩和時間に相当する。また、回転緩和時間は 1 分子の溶液中での体積である $[\eta]M_w/N_A$ の値に比例するので、 $\tau_r \propto [\eta]M_w$

Fig. 4. Concentration, c , dependencies of the average relaxation times, τ_w , (a) and that of the reciprocal values of the steady state compliance, J_e^{-1} , (b) for aqueous solution of ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)s. Arrows indicated in Fig. 4(a) mean approximate overlap concentrations for each ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)s.

Fig. 5. The weight average molar mass, M_w , dependencies of the limiting average relaxation times determined at sufficiently low concentrations, τ_w^0 , (a) and the reduced values, $J_e^{-1}M_w(cRT)^{-1}$, (b) for aqueous solution of ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)s.

と概算される。^{2,16)} ここで、 N_A は Avogadro 定数を意味する。屈曲性高分子鎖の希薄溶液中で成立することが知られている Zimm モデルでは、 $[\eta] \propto M_w^{0.5}$ なる関係が成立するので、 τ_w^0 に対応する $\tau_r \propto M_w^{1.5}$ が確かに与えられる。一方、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料の水溶液中での固有粘性率 $[\eta]$ を本実験から得られた η_0 から評価すると、 $[\eta] \propto M_w^{-1.0}$ の M_w 依存性が得られた。以前に行われた ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 水溶液の研究では、 M_w の指数が 0.8 や 1.0 を超す値が報告されており、本実験で得られた指数 ~ 1.0 はそれらの中間の値であった。^{17,18)} この 1.0 程度の指数は、屈曲性高分子鎖の特徴的な指数である 0.5 $\sim$ 0.6 に近いと言うよりも、かなり剛直な棒状高分子特有な指数に近い値と判断される。ここで、得られた $[\eta]$ の指数を用いて形式的に最長緩和時間 τ_r を上の式で計算すると、 $\tau_r \propto M_w^{-2.0}$ が得られた。この関係は、本研究で得られた τ_w^0 の M_w 依存性かなり近い。

次に、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) が示す固有粘性率 $[\eta]$ の高い M_w 依存性を考慮して、棒状高分子の希薄溶液中での挙動と比較を試みる。完全に剛直な棒状高分子で、その長さが $L \propto M_w$ の関係をみ出す場合には、 $[\eta] \propto M_w^2 (\ln M_w)^{-1}$ (本研究の分子量範囲では $\sim M_w^2$) なる固有粘性率と $\tau_r \propto [\eta] M_w = M_w^3 (\ln M_w)^{-1} \sim M_w^3$ の (最長) 緩和時間、さらに平均的な弾性率である J_e^{-1} に対しては分子量に依存せず $J_e^{-1} M_w (cRT)^{-1} = 0.6$ の関係が理論的に導かれている。¹⁶⁾ 溶液の弾性率が分子の数密度 cN_A/M_w に単純に比例して $J_e^{-1} M_w (cRT)^{-1}$ が一定値になる関係が、からみ合いを生じるか否かに依らず全濃度域で成立する点は、棒状高分子溶液の大きな特徴である。固有粘性率 $[\eta]$ の指数が 2 よりも小さい値をもつ事実から、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料は完全な剛直棒状分子であるとは考えられない。しかし、定常状態コンプライアンスが濃度 c に依らず (即ち、からみ合いの有無に依存せず) $J_e^{-1} M_w (cRT)^{-1} = 0.45 \pm 0.1$ の関係を保つ事実は、棒状高分子の特徴を示している (Fig. 4b 及び 5b 参照)。以上の考察から、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料は完全剛直棒状分子ではないが、それに近い特性を有する分子であろうと結論付けられる。

液体中での剛直棒状分子の最長緩和時間に対応する回転拡散時間 τ_r は、理論的に次の (7) 式で与えられている。

$$\tau_r = \frac{\pi \eta_w L^3}{18 \left(\ln \left(\frac{L}{b} \right) - \gamma \right) k_B T} \quad (7)$$

ここで、 b は棒状分子の直径、 γ は流体力学的相互作用の強さを表す。¹⁶⁾ $\tau_w^0 = \tau_r$ の関係に (7) 式を採用すると、それぞれの ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料の水溶液中での長さ L が評価できる。簡単化のために $\gamma = 0$ 、さらに水和層の厚さも加味して直径 $b = 5$ nm であることを仮定して L を求めると、分子量順に 130, 320, さらに 360 nm が得られる。ところで、それぞれの ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 分子の伸び切り長さ L_c を繰り返し単位であるグルコピラノース環の長さ (0.55 nm) と平均重合度から計算すると、200, 800, さらに 1010 nm が求まる。その結果、 L/L_c の値が 0.65, 0.4, さらに 0.35 と求まり、ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) 試料は直線状に伸び切った棒状構造を水溶液中で保持せず、何らかの「折りたたみ構造」を有していることが分かる。さらに、 L/L_c の値が一定値ではない事実は、 $L \propto M_w$ の関係を満たす完全な剛直棒ではない折りたたみ構造の特徴を表わしている。仮に分子量 M_w に依存することなく、(例えばグルコピラノース環 2 個おきに折りたたまれる様な) 常に同じ折りたたみ方を保持すれば、 L/L_c は一定値になるはずである。得られた L/L_c の分子量 M_w 依存性を概ね説明できる一つの考え方として以下のものがある。

天然或いは再生セルロースが分子内と分子間の水素結合を介して分子が直線的に伸びた I 型や II 型の結晶を容易に形成する事実^{4,5)} を考慮すると、化学修飾を施され水溶性を得た ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$) でも局所的に見れば直線的に伸びた形態で水中に溶解し易いと考えられる。しかし、伸び切った単一分子の形態がエントロピー的に不利であることと、残存する水酸基間に水素結合形成を生じる可能性があることを考えると、分子がところどころでヘアピンの様に折れ曲がった構造を取ることが予想される。その様な構造を取ることができれば、比較的伸びた形状を保持しながら対面する部分で分子内水素結合形成が可能になりエネルギーの利得が得られる (Fig. 6 参照)。このヘアピン折れ曲がり回数 n の平均値が、分子量 M_w に依存して $M_w = 75000$ では 1 回、 $M_w = 300000$ や 380000 では 2 回であると考えると、 L/L_c の分子量 M_w 依存性が概ね説明できる。

5. 結 言

粘弾性液体中に分散した半径既知の球状プローブ粒子の Brown 運動を動的散乱法を用いて追跡し、得られた散乱光の自己相関関数から液体のクリープコンプライアンスを求める方法を用いて粘弾性を測定するシステムを構築した。その測定システムを用いれば、一見水に近い様な低い粘弾性を有する液体の力学挙動を時間域 $10^{-5} - 10^{-1}$ s (周波数域では $10^1 - 10^5$ s⁻¹) の範囲で正確に測定できる。

化学修飾によるメトキシ基置換度が 1.9 及びヒドロキシプロポキシ基置換度が 0.25 で異なる 3 種類の分子量を有するセルロースエーテルを低濃度で溶解した水溶液の粘弾性挙動を構築された動的散乱法に基づく手法で測定した。得られた孤立状態での平均緩和時間は分子量の 2 乗程度に比例することが分かった。一方、平均弾性率に相当する定常状

Fig. 6. Schematic depiction representing folding structure of ChMC(1.9-0.25- $M_w/10^3$)s depending on M_w proposed to account for the M_w dependence of L/L_c value (see text).

態コンプライアンスの逆数は、からみ合いの有無に関わらず分子の数密度に比例して増加した。これらの挙動は、試料のセルロースエーテルが水溶液中でかなり剛直な棒状高分子として振る舞うことを示唆した。さらに、剛直な棒状構造を形成する一つの可能性として、ヘアピン型折りたたみ回数が分子量に依存する「折りたたみ構造」を提案した。

謝 辞

化学修飾セルロースエーテル試料とそれらに関する分子量とその分布に関するデータを提供頂いた信越化学工業株式会社に感謝する。本研究の一部は、信越化学工業株式会社の支援により行われた。また、本研究の一部は、科学研究補助金基盤研究(B)(一般)課題番号 26288055 を用いて行われた。さらに、本研究の一部は、特別研究員奨励費課題番号 15J07440 を用いて行われた。

REFERENCES

- 1) The Society of Rheology, Japan Ed, “*Shinkouza-Reorogi*”, (2014), The Society of Rheology, Japan, Kyoto.
- 2) Ferry JD, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, 3rd Ed, (1980), John Wiley Sons, New York.
- 3) Berne BJ, Pecora R, “*Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*”, (2000), Dover Publications, New York.
- 4) Isogai A Ed, “*Serurohsu no Kagaku*”, (2003), Asakura Shoten, Tokyo.
- 5) Sugiyama J, Horikawa Y, *Mokuzai Gakkaishi*, **54**, 49-57 (2008).
- 6) Maeda A, Inoue T, Sato T, *Macromolecules*, **46**, 7118 (2013).

- 7) Lu F, Song J, Cheng BW, Ji XJ, Wang LJ, *Cellulose*, **20**, 1343 (2013).
- 8) Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W, “*Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 2 Functionalization of Cellulose*”, (1998), Wiley-VCH, Weinheim.
- 9) Technical data on chemically modified cellulose ethers kindly provided by Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.
- 10) Siegert AJF, *MIT Rad Lab Rep*, **56**, (1943).
- 11) Mason TG, Weitz DA, *Phys Rev Lett*, **74**, 1250 (1995).
- 12) Xu J, Viasnoff V, Wirtz D, *Rheol Acta*, **37**, 387 (1998).
- 13) Kestin J, Sokolov M, Wakeam WA, *J Phy Chem Ref Data*, **3**, 941 (1978).
- 14) Kashmola TO, Kamil ES, *Iraqi J Chem Petrol Eng*, **15**, 23 (2014).
- 15) Zimm BH, *J Chem Phys*, **24**, 269 (1956).
- 16) Doi M, Edwards SF, “*The Theory of Polymer Dynamics*”, (1986), Oxford University Press, London.
- 17) Kato T, Tokuya T, Takahashi A, *Kobunshi Ronbunshu*, **4**, 293 (1982).
- 18) Rose RC, *J Pharm*, **32**, 116 (1980).

日本語で書かれた書籍の日本語表記

- 1) 日本レオロジー学会編, “新講座・レオロジー”, (2014), 日本レオロジー学会, 京都.
- 4) 磯貝明編集, “セルロースの科学”, (2003), 朝倉書店, 東京.