論文

Dynamic Viscoelasticity of Aqueous Disperse Systems
of Carboxymethylcellulose

by

Kimio MASHIKO*¹ and Takayoshi MATSUMOTO*²^{*1} Japan Tobacco Incorporated, Hiratsuka Research Institute of Engineering,
1-31 Kurobeoka, Hiratsuka, Kanagawa 254
and^{*2} Department of Polymer Chemistry, Kyoto University,
Kyoto 606

Weight average molecular weight (M_w) of sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) has been determined by the light scattering in the solution of triethylenediamine cadmium hydroxide (cadoxene). The relation between M_w and the limiting viscosity number $[\eta]$ in 0.1N NaCl aqueous solution has been obtained and it has been found that the Staudinger's relationship $[\eta]=KM_w$ can be applied for these systems.

Dynamic viscoelastic properties of aqueous disperse systems of NaCMC have been measured by means of a cone-and-plate type rheometer. Using three series of NaCMC in the range of substitution (carboxymethyl residue/glucose unit) 0.5 to 1 with various degree of polymerization, the effects of the degree of substitution (DS), the degree of polymerization and the concentration upon rheological properties have been investigated. The influence of DS is marked in the long time-scale region. NaCMC of low DS remarkably shows a second plateau which is a characteristic property of the heterogeneous system. On the other hand, NaCMC of high DS behaves like homogeneous polymeric liquid.

カルボキシメチルセルロース-水分散系の動的粘弾性

益子 公男*・松本 孝芳**

(原稿受理：1986年3月5日)

1. 緒言

天然多糖類及びその誘導体は、食品、製紙及び繊維工業をはじめ多くの分野で、増粘剤、接着剤、分散安定剤等として利用されている。特に、セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩 (NaCMC) は、品質の均一安定性、多様性及び価格等の点から利用度は高く、工業的に重要な役割を果たしている。

しかし、NaCMC の工業的利用に当たって、そのレオロジー特性の把握は必要、かつ重要であるにもかかわらず、カルボキシメチル基の置換度 (エーテル化度)、重合度及び濃度等を広範囲に系統的に変えて行った研究例は少ない。このため、利用目的に

応じた処方、調整法は、勘に頼る部分が多かったものと考えられる。

これらの理由の一つとして、NaCMC の高分子電解質としての複雑性を挙げることができる。すなわち、NaCMC の水中における電離の程度が分散濃度や塩の存在等、条件によって複雑に変化するばかりでなく、エーテル化度に大きく支配されているため、これらの因子とレオロジー特性の関連づけが困難であった。

一方、希薄溶液の粘度測定については、いくつか報告例はみられるが^{1)~7)}、その重要な因子である電離基密度、すなわちエーテル化度、及び重合度を考慮した系統的な測定例は殆どみられない^{8)~10)}。

ここでは、NaCMC 希薄溶液の極限粘度の測定も含め、工業的利用に当たって重要である濃厚水分散系の動的粘弾性に及ぼすエーテル化度、重合度及び濃度の影響について報告する。

* 日本たばこ産業株式会社平塚生産技術研究所 〒254 神奈川県平塚市黒部丘1-31

** 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

2. 試料及び実験

2.1 試料

用いた試料は、単一種のパルプから溶媒法により作成した種々の重合度及びエーテル化度の NaCMC である。これらは第一工業製業株式会社より供試を受けた。供試試料は 80% エタノール-水溶液で 24 時間抽出、濾過、洗浄を二度くり返した後、室温で 5 日間真空乾燥した。

後述する方法により測定した NaCMC のエーテル化度 DS 、重量平均分子量 M_w 、重量平均重合度 P_w 、及び数平均重合度 P_n を表 I に示す。

レオロジー測定に用いた NaCMC 水分散系は、NaCMC と所定量の蒸留水を混合した後、充分吸水膨潤させ、混練をくり返し、さらに密閉容器で 7 日間安定化した後、測定に供した。

2.1.1 エーテル化度

エーテル化度は、灰化滴定法によって測定した¹¹⁾。

エーテル化度 $DS=1.0$ の場合の NaCMC の化学式を下に示す。

エーテル化度は、無水グルコース単位当たりの置換体（カルボキシメチル基）と反応した水酸基の平均数値であり、最大 3 である。

エーテル化度の分布が分散系のレオロジー特性に大きく影響するという定性的な報告もあるが^{9),12)}、分布の測定は困難であるため、ここでは平均値で表示した。

2.1.2 重量平均分子量及び重合度

重量平均分子量 (M_w) は、NaCMC のカドキセン (trimethylenediamine cadmium hydroxide) 溶液について、低角度レーザー光散乱光度計 (Chromatix 社製, KMX 6) を用い、散乱角 6~

7 deg で測定した。NaCMC-カドキセン溶液¹³⁾の dn/dc は、示差屈折率計 (UNION 社製, RM-101) を用いて測定した。ここで、 n は溶液の屈折率、 c は NaCMC の濃度である。

重量平均重合度 (P_w) は、次式によって算出した。

$$P_w = M_w / (162.1 + 80.0 DS) \quad (1)$$

2.1.3 固有粘度及び数平均重合度

NaCMC のような高分子電解質の希薄溶液の還元粘度 η_{sp}/c (ここで、 η_{sp} は比粘度、 c は高分子濃度) は、非電解質高分子の溶液と異なり、特異な挙動を示し、 $\eta_{sp}/c \sim c$ の測定による極限粘度数 $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ の決定は困難である^{14),15)}。この現象は、高分子電解質に含まれる電離基の作用によるもので、低分子塩の添加によって押えられるが、添加塩濃度の低い範囲では、 $\eta_{sp}/c \sim c$ の関係が極大がみられる。しかし、比較的高濃度の塩の添加によって、非電解質高分子と同様、 $\eta_{sp}/c \sim c$ 曲線の $c=0$ への外挿により $[\eta]$ の測定が可能になる。

試料とした NaCMC の $[\eta]$ は、0.1N NaCl 水溶液を分散媒として、Ubbelohde 型粘度計により測定した。また、 $[\eta]$ から数平均重合度 (P_n) を算出するに当たっては、香川ら¹⁶⁾が 2N NaOH を溶媒として浸透圧法による P_n 値との関係から求めた式

$$[\eta]_{2N \text{ NaOH}} = K_m P_n \quad (K_m \text{ エーテル化度に依存する定数}) \quad (2)$$

をもとに、Fujita らが NaCl 溶液の $[\eta]$ と関係づけた式¹⁴⁾

$$[\eta]_{0.1N \text{ NaCl}} = 16.6 K_m P_n \quad (3)$$

を用いた。

2.2 粘弾性

粘弾性の測定には、円錐-円板型レオメーター (Rheometric 社製メカニカルスペクトロメーター) を用いた。円錐直径 5 cm, 円錐角 1.7 deg で、歪 10%, $10^{-2} \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$ の周波数範囲で、27, 40, 60°C において、貯蔵剛性率 G' 、損失剛性率 G'' を測定し、時間-温度の重ね合わせを試みた。なお、歪 10% ではすべての系は線形粘弾性を示す。

3. 結果と考察

3.1 分子量と $[\eta]$ の関係

0.1N NaCl 水溶液を分散媒とした NaCMC の $\eta_{sp}/c \sim c$ 、及び $(\ln \eta_r)/c \sim c$ の関係 (ここで、 η_r は相対粘度) を Fig. 1 に示した。両者とも、NaCMC のエーテル化度 DS にかかわらず直線性を示す。この図より $c=0$ の外挿値として、 $[\eta]$ を求めることができる。ただし、 $DS \approx 0.5$ の CM1, CM13, CM25 は 0.1N NaCl 水溶液に分散させた時、透明な溶液にならず、 $[\eta]$ を求めることはできなかった。

$[\eta]$ の値と、カドキセン溶媒を用いて光散乱法によって測定した重量平均分子量 (M_w)、及び式(1)から求めた重量平均重合度 (P_w) との関係、Fig. 2 (a, b) に示す。

$[\eta] \sim M_w$ 、 $[\eta] \sim P_w$ の関係とも DS の値により 2 区分に分けられるが、いずれも勾配 1 の直線に近似される。すなわち、次の Staudinger の粘度式が成立する。

$$[\eta] = K P_w \quad (4)$$

セルロースの誘導体に対しては、ほぼこの関係が成立するといわれている。 K は DS に依存し、

Table I. Code of NaCMC, degree of substitution, molecular weight, degree of polymerization and specific refractive index increment.

Sample	DS	$M_w \cdot 10^{-5}$	P_w	P_n	dn/dc (ml/g)
CM1	0.50	—	—	200 ± 30	
CM13	0.51	1.87	922	437	0.150
CM25	0.57	2.51	1209	750 ± 50	0.146*
CM4	0.91	1.45	618	178	0.126*
CM16	0.88	2.06	886	301	0.128
CM15	0.80	2.15	951	349	0.133*
CM34	0.92	7.90	3357	956	0.126*
CM18	1.13	2.22	880	314	0.110
CM36	1.31	5.85	2193	1569	0.110

* Interpolated from the plot of dn/dc and DS .

Fig. 1 Extrapolations of η_{sp}/c and $\ln \eta_r/c$ to zero concentration for NaCMC in 0.1N NaCl aqueous solution.

Fig. 2 Logarithmic plots of limiting viscosity number against weight average molecular weight (a) and weight average degree of polymerization (b).

$$\begin{aligned} DS=0.8\sim 1.0 \text{ 未満} & \quad K=5.01 \times 10^{-3} \text{ dl/g} \\ DS=1.0 \text{ 以上} & \quad K=6.68 \times 10^{-3} \text{ dl/g} \end{aligned}$$

である。

3・2 粘弾性

3・2・1 エーテル化度の影響

Fig. 3 に CM13 ($DS=0.51$, $P_w=922$) について、高分子含有率 15 wt% 分散系の $27\sim 60^\circ\text{C}$ における G' , G'' の周波数依存性を示す。低エーテル化物 CM13 の動的剛性率は、測定周波数の範囲では周波数依存性は小さく、また測定温度範囲では、温度依存性も比較的小さい。各温度の曲線は周波数軸に沿って水平移動することによって、一本の合成曲線に重ね合わせることが出来る。

Fig. 3 Frequency dependence curves of storage and loss moduli for 15 wt% aqueous disperse system of CM13.

Fig. 4 Storage modulus (a) and loss modulus (b) plotted against frequency for four NaCMC aqueous disperse systems.

すなわち、時間-温度の重ね合わせが成立する。他の試料すべてにおいても、時間-温度の重ね合わせは成立するので、後は 40°C を基準温度とした合成曲線を用いて議論を進める。

Fig. 4 (a, b) に重合度 (P_w) が殆ど同じ (880~951) で、エーテル化度がそれぞれ異なる 4 種類の NaCMC の 15 wt% 分散系の G' 及び G'' の周波数依存性を示す。エーテル化度が低下するにつれて、 G' , G'' ともに高くなる。この傾向は特に長時間側で著しい。すなわち、エーテル化度の最も大きい CM18 の分散系の G' , G'' はほぼ無定形高分子溶液と同様、高周波数側で平坦部を示し、低周波数側で流動領域を示す。しかし、エーテル化度の低下につれて、低周波数側で G' , G'' とも平坦になる傾向がある。いわゆる第二平坦部を示すようになる。これは固体粒子分散系をはじめ不均質系に特有な挙動である。

Na-カルボキシメチル基は水中で次のように解離する。

この解離基が水親和性を示し、水中での NaCMC 分子の分散性を向上させる。すなわち、グルコース残基当たりの解離基の数を表す DS 値の高い試料ほど分子分散性が良くなる傾向にあり、分子が動き易くなっていく。従って、エーテル化度の影響は、分子全体の動きに関係する長時間側での挙動に特に著しく現われると考えられる。

Fig. 5 は、Fig. 4 に示した系の直交偏光子下における偏光顕微鏡写真である。いずれの系でもセルロースの未反応物が一部残存しているが、 DS の大きい CM18 では、その残存量はわずかで、ほぼ等方性液体になっている。 DS の低下とともに残存量は多くなり、最も DS の小さい CM13 では、50~100 μ 程度のセルロース結晶粒子の分散系とみなせる。これが CM13 分散系が固体粒子分散系に近い性質を示している一因と考えられる。ただし、肉眼での観察では、CM13 の場合、分散濃度が高くなっても系はほぼ透明であり、比較のために別途 CM18 にセルロース粉末を分散した系では、セルロース含有率が 1% でも白く濁り、不透明であった。

このことは、 DS が低い試料でも全く未反応のセルロース固体

Fig. 5 Photomicrographs under crossed polarizer for four NaCMC aqueous disperse systems. Polymer concentration is 15 wt%.

Fig. 6 Storage modulus (a) and loss modulus (b) plotted against frequency for three NaCMC aqueous disperse systems. These polymers have about the same DS (~ 0.5) but different P_w .

Fig. 7 Storage modulus (a) and loss modulus (b) plotted against frequency for three NaCMC aqueous disperse systems. These polymers have about the same DS (~ 0.9) but different P_w .

が存在しているのではなく、反応は不均一でもセルロース結晶の周囲はエーテル化反応に関与し、均質溶液相とセルロース結晶を結びつける役を果たしているものと考えられる。この点が G' 、 G'' における CM13 の短時間側の平坦部が、他の試料より高くなる原因であろう。

一方、CM13 を除いた他の三つの試料における短時間側の平坦部の高さが同じであることは、この平坦部が主に NaCMC-水分散系の均質部分、すなわち分子分散している部分のからみ合いに依存するいわゆるゴム状平坦部に相当することを意味する。

3・2・3 重合度の影響

エーテル化度はほぼ同じで、重合度の異なる試料の G' 、 G'' の周波数依存性曲線を Fig. 6 (a, b), Fig. 7 (a, b) に示す。Fig. 6 には低エーテル化物 ($DS=0.5\sim0.57$)、Fig. 7 には中程度のエーテル化物 ($DS=0.88\sim0.92$) のデータを示す。

P_w が高くなるに従って、 G' 、 G'' も高くなっていくが、低エーテル化物では剛性率の周波数依存性は小さく、 P_w の低い CM1 でも低周波数側での流動を起こさない。これに対し、中程度エーテル化物においては G' 、 G'' の周波数依存性は重合度に大きく左右され、高重合物では比較的平坦であり、低重合物では流れやすい性質を示している。

前述したように、水との親和性、分子の分散性の指標を示す DS が $0.5\sim0.57$ と非常に低い試料は、低 P_w の試料でも分子分散性がそれほど改善されずに、依然として分子としての動きに制限が加えられているため、長時間側でも不均質系特有の挙動を示しているときとみなせる。この点は、Fig. 8 に示す偏光顕微鏡写真からも分かるように、低い P_w である CM1 でも未反応物質が依然として多数存在していることによって推定される。

これに対し、中程度の DS の試料は、分子分散性が完全とはいえなくても、かなりよいため、長時間側の挙動に関与する分子個々の性質がより顕著になる。すなわち、長い鎖は動きにくく、短い鎖は動きやすく流れやすい、という P_w の効果が明確になってくるものと考えられる。なお、低エーテル化度、高重合度の試料である CM25 では、 $G''\sim\omega$ 曲線は幅広いピークを示し、 $\omega=1\sim0.1$ 付近に特異な緩和機構が現われている。これは後述する濃度

Fig. 8 Photomicrographs under crossed polarizer. Polymer content is 15 wt%.

の効果の検討と併わせて、興味ある現象である。

3・2・4 濃度の影響

エーテル化度の異なる 3 種類の試料、CM13, CM34 及び CM18 について、いくつかの濃度における G' 及び G'' の周波数依存性

Fig. 9 Logarithmic plots of G' and G'' against frequency in various contents of CM13.

Fig. 10 Logarithmic plots of G' and G'' against frequency in various contents of CM34.

Fig. 11 Logarithmic plots of G' and G'' against frequency in various contents of CM18.

曲線を Fig. 9~11 に示した。

低エーテル化物 CM13 (Fig. 9) の場合、高分子濃度 5 wt% でも粘弾性曲線は不均質系の特徴を示し、依然として流れにくいことがわかる。

一方、Fig. 10 に示す CM34 について、CM34 が CM13 よりはるかに高分子量であるにもかかわらず、 DS が比較的高いため、低濃度でやや流れやすく、低周波数側の第二平坦部も不明瞭である。

高エーテル化物である CM18 (Fig. 11) では、一般の高分子液体の粘弾性関数のゴム状平坦部から流動領域における同様の周波数依存性を示し、比較的流程やすいことが分かる。

これら三つの試料を比較すると、いずれの試料とも濃度の変化による曲線の形の変化は少ない。すなわち、すべての試料とも濃度変化による粘弾性の変化は、 G' , G'' とともに値のレベルは変えても曲線の傾向、形は殆ど変えない。このことはこれらの NaCMC では測定濃度範囲で、濃度差による溶解度の変化等に起因する分

子内及び分子間の粘弾性機構の変化が殆どないことを示している。

さらに、CM13 の 20 wt% の G'' において、 $\omega=1\sim0.1 \text{ sec}^{-1}$ で幅広いピークを示し、何らかの緩和機構の存在を示すのに対し、CM18 では 25 wt% でもこの存在が認められない。この現象は、前出の CM25 の 15 wt% の場合、及び CM34 の 15 wt% におけるかすかな変化と比べ合わせると興味深い。すなわち、分子の動きを規制する性質が強い方に行くほど、すなわち低エーテル化度、高重合度になるほど、この緩和は低濃度側に現われる。この緩和機構の原因については不明であるが、CM18 の 15 wt% 水分散系にパルプ粉を 20~30% 分散させた系では、この緩和が観察されないことから判断するなら、一つの可能性として、セルロース結晶粒子と均質溶液部分の中間相、あるいはそれらの界面における分子運動をあげることができる。

以上、NaCMC の水分散系のレオロジー特性に関して、電離基密度であるエーテル化度が非常に重要な要因であるのが分ったが、このことは試料の本来の電離基密度だけでなく、外部から電離の程度を左右する添加イオンの種類、濃度によっても系のレオロジー特性が影響を受けることを示唆している。

文 献

- 1) 黒岩城雄, 中村亦夫, 工化誌, **67**, 1624 (1964).
- 2) 黒岩城雄, 中村亦夫, 高分子化学, **22** (237), 9 (1965).
- 3) 黒岩城夫, 中村亦夫, 高分子化学, **22** (243), 395 (1965).
- 4) 甘利武司, 中村亦夫, 工化誌, **73**, 781 (1970).
- 5) Riande, E., and J.M. Pereña, *Die Makromol.*, **175**, 2923 (1974).
- 6) Elliot, J.H., and A.J. Ganz, *Rheol. Acta*, **13**, 670 (1974).
- 7) 国府田悦男, 平田光男, 岩井信次, 高分子論文集, **32**, 235 (1975).
- 8) 代田忠, 平佐興彦, 工業技術院繊維工業試験所報告, **60**, 57 (1962).
- 9) 渡辺綱市郎, 中村亦夫, 工化誌, **69**, 1983 (1966).
- 10) Kuroiwa, S., M. Ogawa, and M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **40**, 2195 (1967).
- 11) 食品添加物公定書.
- 12) 平佐興彦, 代田忠, 中島富士雄, 工業技術院繊維工業試験所報告, **71**, 43 (1965).
- 13) Brown, W., D. Henley, and J. Öhman, *Makromol.*, **62**, 164 (1963).
- 14) Fujita, H., and T. Homma, *J. Polym. Sci.*, **15**, 277 (1955).
- 15) Terayama, H., and F.T. Wall, *J. Polym. Sci.*, **16**, 357 (1955).
- 16) 香川毓美, 福田 守, 工化誌, **54**, 97 (1951).