

ねじれ振動子型レオメータによる メチルセルロース希薄水溶液の動的粘弾性

A study of Viscoelastic Properties of Dilute Aqueous Solution of Methylcellulose
by Means of Torsional Method with Crystal Resonator

甘 利 武 司*・中 村 亦 夫*
Takeshi AMARI and Matao NAKAMURA

1. 序 言

先に著者¹⁾らは、水溶液用に改造された接合水晶振動子、巨大水晶振動子など各種の振動子を用いたねじれ振動子法によってアルギン酸ナトリウム希薄水溶液の超音波領域における動的粘弾性を測定し、その濃度依存性、あるいは極限濃度における複素固有剛性率を求めることによって水溶液中の分子鎖の形態などに関するいくつかの知見を得たが、最近、同じ炭水化物系高分子の非電解質高分子であるメチルセルロースの希薄水溶液について超音波領域における動的粘弾性を測定し、特異な温度依存性を示す分子鎖の形態あるいは分子鎖間相互作用などに関する二、三の結果が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法および試料

動的粘弾性の測定は既報と同様、和田²⁾らによる水晶ねじれ振動子法によった。用いた振動子は上半分に電極が蒸着してある水溶液用のもので、サンプル溶液は下1/4に浸す。今回は特に測定の内率化、測定点の数を増すために、従来、主として用いられた水晶棒に関する二次の振動モードの他に一次および六次のモードによる測定をこころみた。それらの定数を第1表に示す。変換定数 K_1 , K_2 の値は本実験が振動子全体の1/4しか溶液に浸さないという変則的な方法をとっているため、既報と同様、エチレングリコールの測定値からこれらを決定した。また振動子の電極はシリコンオイルの2%トルエン溶

液で処理し、防湿性をもたせた。液体に浸した水晶振動子の電氣的インピーダンスの測定には既報と同様、鳥飼、根岸³⁾らによる位相検波器を用いた。測定値から力学的インピーダンスは次式によって求まる。

$$R_M = (\pi f \rho \eta_s)^{1/2} + (R_P - R_s) / K_1 \quad (1)$$

$$X_M = (\pi f \rho \eta_s)^{1/2} + (f_s - f) / K_2 + C \quad (2)$$

ここで η_s は溶媒の粘度、 ρ は密度、 f は測定周波数、 R_P , R_s は溶液および溶媒にひたした場合の振動子の電気抵抗、 f_P , f_s は溶液および溶媒にひたした場合の共振周波数をあらわす、 C は振動子表面の粗さに関する補正項でこの値は経験的に決められる。これらにより、複素剛性率の実数および虚数部分、および動的粘性率は次式によって求まる。

$$G' = (R_M^2 - X_M^2) / \rho \quad (3)$$

$$G'' = 2R_M X_M / \rho \quad (4)$$

$$\eta' = G'' / \omega = 2R_M X_M / \omega \rho \quad (5)$$

ただし ω は角周波数をあらわす。

メチルセルロースとしては信越化学のメトローズ SM 8000 (分子量約 110,000, メトキシ基含有率 29.5%) を用いた。後述するように本実験の濃度域では残留塩分の結果におよぼす影響が無視できぬため、試料はあらかじめメタノールによりソックスレー抽出器を用い 10 時間以上煮沸洗浄し、不純物を完全に除去した。測定濃度域は $5.0 \times 10^{-4} \text{ g/cc} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ g/cc}$ で測定温度は 10 °C, 25 °C, 40 °C で行なった。また η_s および $[\eta]$ の測定は Ostward 粘度計によった。

Table 1 Constant of Crystal Resonators

Resonator	Length(mm)	Diameter(mm)	Electrode(mm)	modes	f_0^* (kHz)	R_0 (kΩ)	$L \times 10^{-3}$ (H)	$K_1 \times 10^{-3}***$	K_2^{**}			
Mono Crystal	150	10	75	1st	13.0649	71.4	6.897	10.25	0.130			
				2nd	26.1450	6.89	2.378	2.045	0.194			
				6th	78.5761	8.85	2.389	2.145	0.269			
	50	5	25	2nd	78.9130	20.0	1.065	1.201	0.370			
				30	5	15	2nd	131.085	8.7	0.7018	0.908	0.530
Jointed Crystal	100	5	50	2nd	39.3162	5.15	2.490	2.747	0.279			
				6th	117.846	9.34	2.294	3.659	0.356			
	100	5	25	2nd	78.7560***	12.0	2.854	2.280***	0.263***			

* measured at 25°C

** calculated from the measured values for ethylenglycohol

*** the level of the solution was at the lowest nodal plane of the resonator

* 東京大学生産技術研究所 第4部

3. 結果および考察

1) 水分子の会合の影響

水では水素結合による会合があり、模型的にいうと水は会合分子と単独分子からできている。高分子水溶液でとりわけ希薄溶液での動的粘弾性を論ずる際、この会合の影響を無視することはできない。これは特に水分子のクラスターの破壊という観点から問題になる。特に電解質ポリマーの希薄溶液では振動子の等価抵抗が溶媒としての水そのものよりも高分子を若干量溶かした溶液に対する方が小さいということが観測された¹⁾。これらの現象はいずれも電離した Na^+ イオンの影響によるものと思われる。Fig. 1 は水溶液中の食塩の濃度を变化させ、

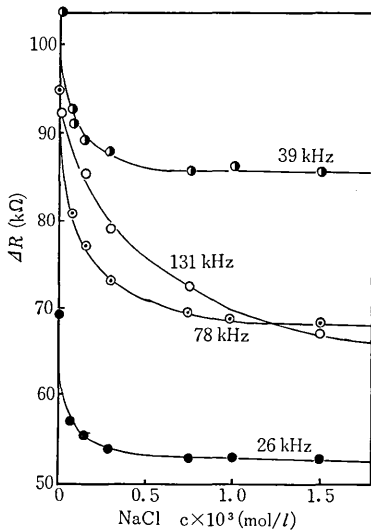


Fig. 1 Plots of effective electrical resistance of crystal resonators against the amount of NaCl in water.

等価抵抗を測定した結果である。食塩を添加することにより、等価抵抗の値は大幅に変化するが、ほとんどの周波数で食塩濃度が 0.001 mol/l の範囲でほぼ平衡値に達している。本実験でかりに灰分が 0.5% であった場合、高分子濃度が 5.0×10^{-4} g/cc から 1.0×10^{-3} g/cc に変化することにより等価抵抗は 10 kΩ 以上減少することとなり、結果に対する重大な誤差源となる。

2) 動的粘弾性の濃度依存性

メチルセルロース水溶液の有限濃度域での動的粘弾性は著しく温度の影響を受け、これは主としてメチルセルロースの水に対する特異な溶解機構にもとづくものであることはすでに発表した^{4,5)}とおりであり、これらの現象は各温度の粘弾性関数の濃度依存性に最も特徴的に現われることも指摘した。

Fig. 2, 3, 4 に 13 kHz, 39 kHz, 117 kHz における G' , $G'' - \omega\eta_s$ の濃度依存性を示す。メチルセルロース

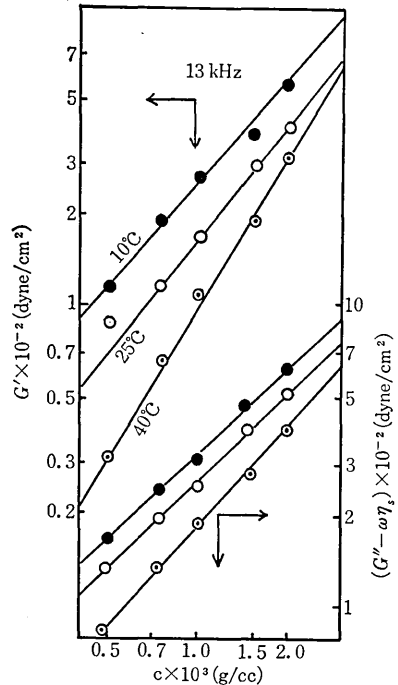


Fig. 2 Concentration dependences of G' and $G'' - \omega\eta_s$ at 13 kHz at various temperatures.

水溶液においては一般に G' の濃度依存性は測定周波数の低いものほど著しくまた温度の高いものほど著しいことが 200 Hz 以下の低周波数域で確認されているが、本実験においても 13 kHz の測定の方が 39 kHz におけるものより濃度依存性は大きく、測定温度間のちがいははっきりしている。すなわち、 G' に関しては 10°C で濃度の 1.1 乗、25°C で 1.3 乗、40°C で 1.65 乗と測定温度が高くなるにしたがい濃度依存性は増しており、この傾向は低周波領域におけるものと符号する。しかしながら対応する機構が主として分子鎖のからみ合いなどによる低周波領域における著しい濃度依存性とは同一視することはできない。ところで 100 kHz 以上になると G' , $G'' - \omega\eta_s$ ともに濃度に単純に比例し、特に $G'' - \omega\eta_s$ に関しては温度による値の差ははっきりしなくなる。これらはいずれも測定のタイムスケールに対応する緩和機構に基くものと思われる。

3) 極限濃度での動的粘弾性

希薄溶液の動的粘弾性の値から無限希釈状態に外挿した極限值を求め、それらを粘弾性分子論と比較し、高分子鎖の形態を研究する手法が田中ら⁶⁾によって開発され、各種の無極性高分子溶液で成功をおさめている。しかしながら水溶性高分子に関する、この種の研究は十分でなく、特にメチルセルロース水溶液に関してのこれらの研究報告はない。そこで本報ではメチルセルロース鎖の水溶液中での形態と温度との関係について極限濃度にお

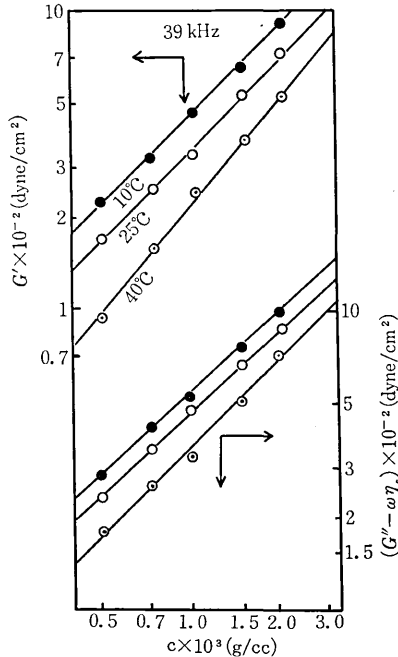


Fig. 3 Concentration dependences of G' and $G'' - \omega\eta_s$ at 39 kHz at various temperatures.

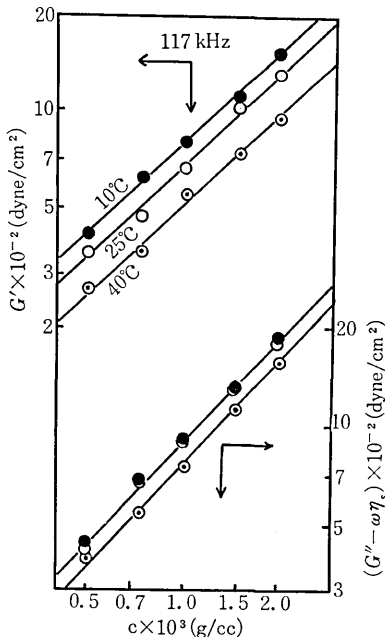


Fig. 4 Concentration dependences of G' and $G'' - \omega\eta_s$ at 117 kHz at various temperatures.

る値を通し検討してみたい。

Fig. 5 に各温度の 39 kHz における $G'/c, (G'' - \omega\eta_s)/c$ の濃度依存性を一例として示す。Fig. 3 から予想されるように各濃度におけるこれらの値はほぼ一定した値を示し、極限值を求めるのはそれほど困難ではない。

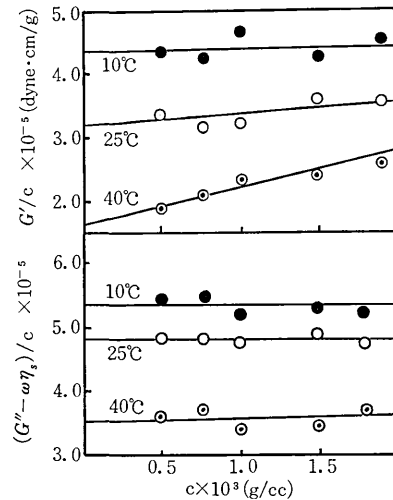


Fig. 5 Plots of G'/c and $(G'' - \omega\eta_s)/c$ against c at 39 kHz at various temperatures.

ランダムコイル型分子に関する粘弾性分子論は素抜け理論の Rouse⁷⁾、水力学的相互作用を考慮した非素抜け理論の Zimm⁸⁾らによって大きく発展した。この水力学的には両極端にある二つの理論を Tschoegl⁹⁾は折衷し部分的素抜け理論をうちたてた。この Tschoegl 理論によると、あらゆる高分子溶液の粘弾性量、およびその周波数依存性は、非ガウス鎖パラメータ ϵ 、および水力学的相互作用の強さを表わす因子 h 、を適当に選ぶことにより、量的に表わしうるとされている。また同理論において ϵ の値は Stockmayer-Fixman プロットにおける回帰直線の切片 a 、傾き b から次式で求まるとしている。

$$\epsilon = (M^{1/2}b/a) / [(3M^{1/2}b/a + 0.497) + 2.308(3M^{1/2}b/a + 0.497)^{1/3}] \quad (6)$$

各温度のメチルセルロース希薄水溶液における Stockmayer-Fixman プロットを Fig. 6 に示す。これらの関係から各水溶液に対する ϵ の値は 10°C が 0.085、25°C が 0.135、40°C が 0.195 と決定される。このように温度の上昇とともに ϵ の値が増加するのは、温度とともに aggregation が進行し、分子鎖内あるいは分子鎖間になんらかの構造が形成され、溶液中の分子鎖およびその広がりガウス鎖近似から徐々に逸脱するためであろう。

各温度のメチルセルロース水溶液における規格化された固有剛性率の周波数特性を Tschoegl の理論⁹⁾と比較したのが Fig. 7, 8, 9 である。

Fig. 7 は 10°C に対するもので、実験値は $\epsilon=0.085$ とした場合、 $h=0$ とした素抜け仮説の Rouse-like の理論曲線とかなりよい一致を示した。25°C における実験値は $\epsilon=0.135$ 、 $h=0.3$ 、40°C における実験値は $\epsilon=0.195$ 、 $h=2.0$ の理論曲線とそれぞれ量的にかなりよ

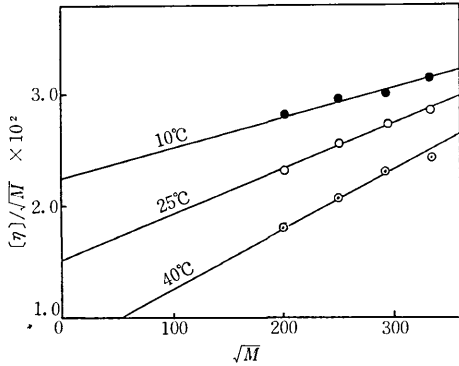


Fig. 6 Plots of $[\eta]/M^{1/2}$ against $M^{1/2}$ for aqueous solutions of methylcellulose at various temperatures.

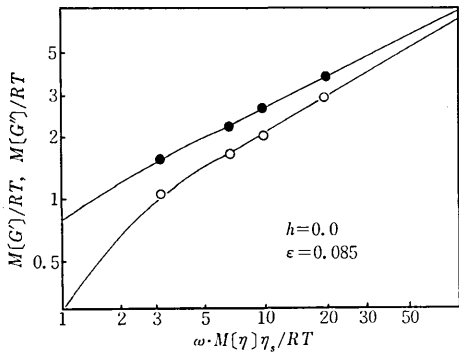


Fig. 7 Dimensionless plots of intrinsic rigidities against angular frequency for an aqueous solution of methylcellulose at 10°C. \circ , the real part of the complex intrinsic rigidity; \bullet , the imaginary part; —, the theoretical curves calculated from Tschoegl theory with $h=0$, $\epsilon=0.085$.

い一致がみられる。以上のことから、温度の上昇とともに対応する水力学的相互作用を表わす因子は増加し、粘弾性挙動はわずかながら Rouse-like から Zimm-like の方向に移行するのがみられる。しかしながら同程度の分子量を有する無極性溶媒中での他の高分子（たとえばポリスチレンの α -クロロナフタリン溶液など）に比較し、たとえそれが良溶媒であったとしても、 h の値はメチルセルロース水溶液の方がはるかに小さい。

以上の結果から、メチルセルロース水溶液において温度の上昇とともに水力学的相互作用の因子 h の値は増加するが、他の炭水化物系高分子であるハイドロキシエチルセルロース水溶液、あるいはアルギン酸ナトリウム水溶液に 0.03 mol/l 程度の食塩を添加した場合などの結果と考え合わせた場合、ピラノース環よりなるこれら炭水化物系高分子の水溶液中での形態は、無極性溶媒中での線状高分子のそれと比較し、かなり広がったものであるということがうかがわれる。

最後に位相検波器を作るにあたり、有役な御助言をた

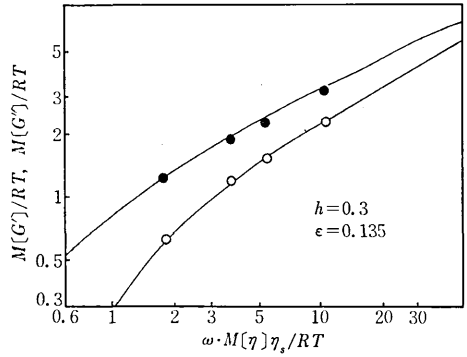


Fig. 8 Dimensionless plots of intrinsic rigidities against angular frequency for an aqueous solution of methylcellulose at 25°C. \circ , the real part of the complex intrinsic rigidity; \bullet , the imaginary part; —, the theoretical curves calculated from Tschoegl theory with $h=0.3$, $\epsilon=0.135$.

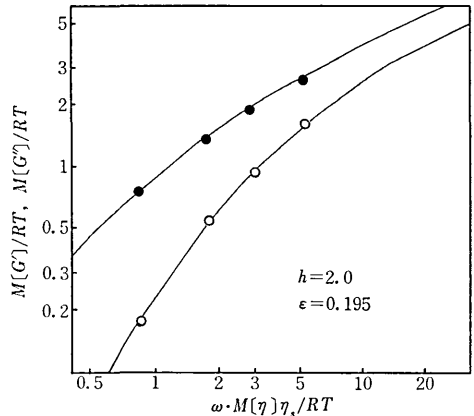


Fig. 9 Dimensionless plots of intrinsic rigidities against angular frequency for an aqueous solution of methylcellulose at 40°C. \circ , the real part of the complex intrinsic rigidity; \bullet , the imaginary part; —, the theoretical curves calculated from Tschoegl theory with $h=2.0$, $\epsilon=0.195$.

まわりました根岸勝雄助教に感謝の意を表します。

(1973 年 10 月 15 日受理)

参考文献

- 1) 甘利, 中村, 材料, **22**, 430 (1973)
- 2) Y. Wada, H. Sasabe and M. Tomono: Biopolymer, **5**, 887 (1967)
- 3) 烏飼, 根岸, 応用物理, **25**, 158 (1956)
- 4) T. Amari and M. Nakamura, J. Appl. Polym. Sci., **17**, 589 (1973)
- 5) T. Amari and M. Nakamura: J. Appl. Polym. Sci., in press.
- 6) H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Kaneko and J. Furuchi: J. Polym. Sci., Part C, **15**, 317 (1966)
- 7) P. E. Rouse: J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953)
- 8) B. H. Zimm: J. Chem. Phys., **24**, 269 (1956)
- 9) N. W. Tschoegl: J. Chem. Phys., **40**, 473 (1964)