

化学修飾セルロース水溶液の粘弾性挙動

○四方俊幸, 佐川直也, 新井健悟

東京農工大学大学院農学研究院 [〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8]

1. 緒言

通常の力学的手法では測定が困難な程に低い粘弾性をもつ液状試料の粘弾性挙動を、散乱光強度の時間的なゆらぎを観測する動的光散乱法 (DLS) を応用することによって、広い周波数範囲で観測する手法の確立を我々は目指している。本研究では、本来水に不溶なセルロースに化学的処理を施して水溶性を付加した化学修飾セルロースの低濃度水溶液が有する低い粘弾性挙動を、DLS を用いた新規な測定手法で検討した結果を報告する。

2. 実験方法

天然セルロースのグルコース環にある三つの水酸基の内1.9個をメトキシ基 (-OCH₃)、0.25個をヒドロキシプロポキシ基 (-OCH₂CH(OH)CH₃) に置換して水溶性を与えた平均分子量75000の化学修飾セルロースChMC(1.9-0.25-75)の水溶液を濃度 $c=0.3\sim 3.0$ wt% の範囲で調製した。得られた水溶液に、粒径 $d = 0.1 \mu\text{m}$ の poly(styrene) latex 粒子を分散させた懸濁液試料を調製した。

懸濁液試料のDLS測定は、波長 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ の He-Ne レーザを入射光源に用い、散乱角 $\theta = 30\sim 120^\circ$ の範囲で温度 25°C において行った。また、 25°C における ChMC 水溶液の定常流粘度測定をレオメータ (MCR301, Anton Paar) を用いてずり速度 $\dot{\gamma} = 10^0 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲で行った。

3. 実験結果と考察

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の自己相関関数 $g_2(t)$ は、懸濁粒子の Brown 運動で生じる散乱光電場 $E(t)$ の自己相関関数 $g_1(t)$ と次式によって関係付けられる。

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

ここで、 β は測定装置に依存する定数である。また、 $g_1(t)$ は散乱角 θ と入射光の波長 λ で決まる散乱ベクトルの大きさ q と懸濁粒子の並進拡散係数 D を用いることで、(2) 式の様に表わせる。

$$g_1(t) = \exp(-q^2 D t) \quad (2)$$

さらに、Stokes-Einstein の関係式を用いると、粒子の拡散係数 D は Boltzmann 定数 k_B と絶対温度 T を介して、次式のように粒子直径 d と液体の粘性率 η に関係付けられる。

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d \eta} \quad (3)$$

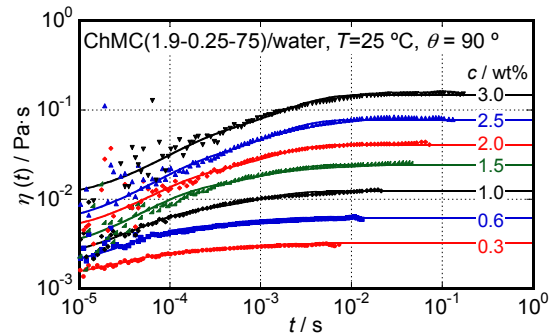


Fig.1 Dependencies of $\eta(t)$ on t for aqueous solution of ChMC(1.9-0.25-75) at several concentrations determined at 25°C and a scattering angle $\theta = 90^\circ$.

本研究では粒径 d が既知なので、試料懸濁液の $g_2(t)$ が示す t 依存性から試料液体の粘性率が有する時間依存性 $\eta(t)$ を決定した。様々な散乱角 θ において測定された純水の $\eta(t)$ は、 t 依存性を示さず文献値に近い $0.9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

Fig. 1 は、様々な濃度の ChMC(1.9-0.25-75) 水溶液から得られた $\eta(t)$ の t 依存性を示す。高濃度の水溶液の $\eta(t)$ は t に強く依存して増加した後、一定値 ($\eta(\infty)$) に至った。また、 $\eta(\infty)$ の値は、定常流粘度測定によって得られたゼロずり粘性率 η_0 と一致した。ChMC(1.9-0.25-75) の固有粘性率の逆数から見積もられる重なり合い濃度 c^* が約 $0.3 \text{ wt}\%$ なので、 $1 \text{ wt}\%$ 以上の水溶液では、からみ合いを生じると考えられる。一方、 $0.3 \text{ wt}\%$ 程度の希薄な水溶液が示す $\eta(t)$ の t 依存性は弱かった。

DLS 測定で得られた $\eta(t)$ の t 依存性が、時刻 $t = 0$ でずり流動を開始した後に観察される粘性率の時間変化と同じ物理的意味をもつと仮定して、式(4)に示す Maxwell 模型の和で $\eta(t)$ を再現した結果が、Fig.1 中の実線である。

$$\eta(t) = \eta_\infty + \sum_{p=1}^2 G_p \tau_p \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right] \quad (4)$$

式(4)中の η_∞ は高周波数極限粘性率、 G_p と τ_p は緩和モード p の緩和強度と時間である。以上の結果から、ChMC(1.9-0.25-75) の低濃度水溶液が有する低い粘弾性挙動が、精度良く測定されたと結論付けられる。

謝 辞

化学修飾セルロース試料は、信越化学工業 (株) より提供された。