

アガロース-エチレングリコール-水系ゲルの熱的およびレオロジー的性質

渡瀬 峰男, 西成 勝好*

(平成3年2月4日受理)

Thermal and Rheological Properties of Agarose-Ethylene Glycol-Water Gels

Mineo Watase and Katsuyoshi Nishinari*

(Received February 4, 1991)

Effects of ethylene glycol (EG) on the thermal and rheological properties of aqueous agarose gels were examined in order to clarify the relation between the structure of gels and the functional properties. The endothermic peak accompanying gel-to-sol transition in heating DSC curves shifted to lower temperatures with increasing mole fraction of EG. The storage Young's modulus E' and the endothermic enthalpy ΔH of agarose gels as a function of EG mole fraction showed a maximum at a certain EG mole fraction. It was suggested that the region of the ordered structure increased with increasing EG below a certain EG mole fraction, and decreased with increasing EG above that mole fraction. Those phenomena were discussed on the basis of a reel-chain model and a zipper model approach. Values of E' and ΔH may increase with increasing the number of junction zones or molecular zippers, which don't affect so much on the gel-to-sol transition temperature.

1. 緒言

寒天はアガロース (AG) とアガロヘクチン (AP) の2成分からなる。特に、AGは寒天の主成分であり、さらに寒天の力学的挙動の大部分を支配している。AGはD-ガラクトースおよび3,6-アンヒドロ-L-ガラ

クトースからなり、ほとんど硫酸基を含んでいない。寒天をアルカリ前処理すると分子中の硫酸基は脱エステル化される。その上、C6位の位置の硫酸基の脱エステル化によってD-ガラクトースと3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースの交互の繰り返しの規則性が高められる。アルカリ前処理は寒天のゲル形成能を著しく高めることが知られている^{1),2)}。寒天のゲル化機構は以下のように考えられている。高温では寒天水溶液中のAG分子はランダムコイル状であるが、寒天水溶液を徐々に冷却していくとAGが二重らせん分子をつくり、さらに水素結合によって二重らせん分子の凝集あるいは会合が生じ、この部分を架橋領域として3次元的な網目構造のゲルが形成される³⁾。AGのゲル形成能を規定する要因として、硫酸基含量およびD-ガラクトースと3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースとの交互の繰り返しの規則性の他に分子量が考えられる⁴⁾。しかし、二重ら

静岡大学教養部化学教室：静岡市大谷836〒422

*農水省食品総合研究所：つくば市観音台2-1-2
〒305

Chemical Research University, Faculty of Liberal Arts, Shizuoka University, Ohya, Shizuoka 422, Japan

*Laboratory of Food Rheology, National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tsukuba 305, Japan

せんでなく一重らせんが形成されるとするなどの説もあり、AGのゲル化機構はまだはっきりしていない⁵⁾。単一溶媒でAGをゲル化させるのは水だけであるが、AGを溶解する有機溶媒-水系ゲルについての熱的およびレオロジー的性質を調べることは、AGのゲル化機構を究明するために、新たな知見を提供するので重要であると考えられる。著者らは先にアガロースと κ -カラギーナンのゲル形成能に対するグリセリン、エチレングリコール(EG)の影響についてレオロジー的、熱的研究を行った。その結果、これらの多糖ゲルの弾性率を多価アルコール濃度の関数としてみると、ある多価アルコール濃度で極大を示すこと、また多価アルコール濃度の増加に伴い、 κ -カラギーナンの融点は高温側へ移動するのに対し、アガロースゲルの融点は低温側へ移動すること、多価アルコール添加に対し、アガロースゲルの融点は低温側へ移動すること、多価アルコール添加に対し、弾性率の温度依存性は κ -カラギーナンのアガロースで逆の挙動を示すことなどが明らかになった⁶⁾。本研究においては、AG-EG-水ゲルについて、AG濃度およびEGのモル分率を変化させた場合のゲルの融解温度 T_m 、ゲル化温度(セッティング温度) T_{gel} および貯蔵弾性率 E' の変化を調べた。また、ゲル形成能が溶媒にどのように影響されるかを調べるために、EG-水系について、低温DSC測定を行った。

2. 試 料

AGは以下の方法で抽出した。伊豆須崎産(1987年8月)マクサ海藻を一昼夜水洗いした。水洗いした海藻を乾燥後、6%NaOH水溶液により約70℃で約60分加熱した。このようなアルカリ前処理した海藻を水洗いして過剰のアルカリを除去した。その後、海藻を水の中に浸漬し、オートクレーブを用いて130℃で抽出した。抽出後、ケイソウ土を使用して濾過し、不溶解部分を除去した。濾液にアクリノールを粉末のまま入れ、激しく攪拌した。APと考えられる電解基を多く含有した部分はアクリノールとコンプレックスを作る。APはケイソウ土に吸収され、濾液はAGとなる。まだ、ゲル化しないうちに、遠心分離してAGとAPに分けた。ゲル化したAGのアクリノールを除去するために、ゲルを糸状に切断し圧縮した後、凍結・解凍の操作を繰り返してから、AG中のアクリノールを除去し、最後にアルコールでアクリノールを完全に除去した。その後、これらの試料を真空乾燥した。得られたAGの硫酸基密度は $0.003(\text{mol}/\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$ であった。また、

フルクトースを基準物質として比色定量して得られた3,6-アンヒドロ-L-ガラクトース含量は43.1%であった。

AG分子量は東ソー(株)GPCゲル濾過専用装置(HLC-8020, UV-8000, CP-8000)を使用した。一定量のAG試料を採取後、蒸留水を加えて50℃で約15分間膨潤させた。その後、100℃で完全に溶解させてから、約45℃まで温度を下げて測定した。AGの分子量は 7.85×10^5 であった。分子量測定の標準試料としてフルランを使用した。EGは和光純薬工業(株)製試薬特級を使用した。試料ゲルは既報²⁶⁾と同様にして、作成した。ゲル濃度は3wt%-20wt%の範囲で測定した。

3. 測 定

3.1 示差走査熱量測定(DSC)

セイコー電子工業(株)製、高感度DSC-10を使用した。高温DSC測定は以下の方法で行った。容器は70 μl の銀製密封容器を使用した。試料ゲル濃度は3wt%-20wt%の4種である。試料ゲルは $45 \pm 0.1\text{mg}$ 採取した。基準物質として同重量の水を使用した。2℃から2℃/minの速度で昇温し、ゲルの融解に伴う鋭い吸熱ヒックを観測した。融解ヒック温度 T_m より10~15℃高い温度で、約10分間保持してから、2℃/minの速度で降温した。降温すると、ゲル化に伴って鋭い発熱ヒックが出現した。この温度をゲル化温度 T_{gel} とした。また、ゲルの融解に伴う吸熱ヒック面積から吸熱エンタルピー ΔH を求めた。

低温DSC測定は以下のように行った。15 μl アルミニウム密封容器を用いてEG水溶液および試料ゲルを $15 \pm 0.1\text{mg}$ 採取した。室温から-120℃まで4℃/minの速度で降温した。-120℃で約10分間保持してから、2℃/minの速度で昇温した。基準物質として同重量の α -アルミナを使用した。試料ゲル濃度は10wt%および20wt%とした。

3.2 動的粘弾性測定

3, 4, 5, 6および7wt%の5種の濃度のゲルについて動的粘弾性測定を行った。直径20mm、長さ30mmの円柱型に成型したゲルについて、縦振動(2.5Hz)を与え、貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan\delta$ を決定した。温度はシリコンオイルバスで調節し、15℃から10℃間隔で65℃まで測定した。測定は各測定温度に達してから、約1時間後に行った。

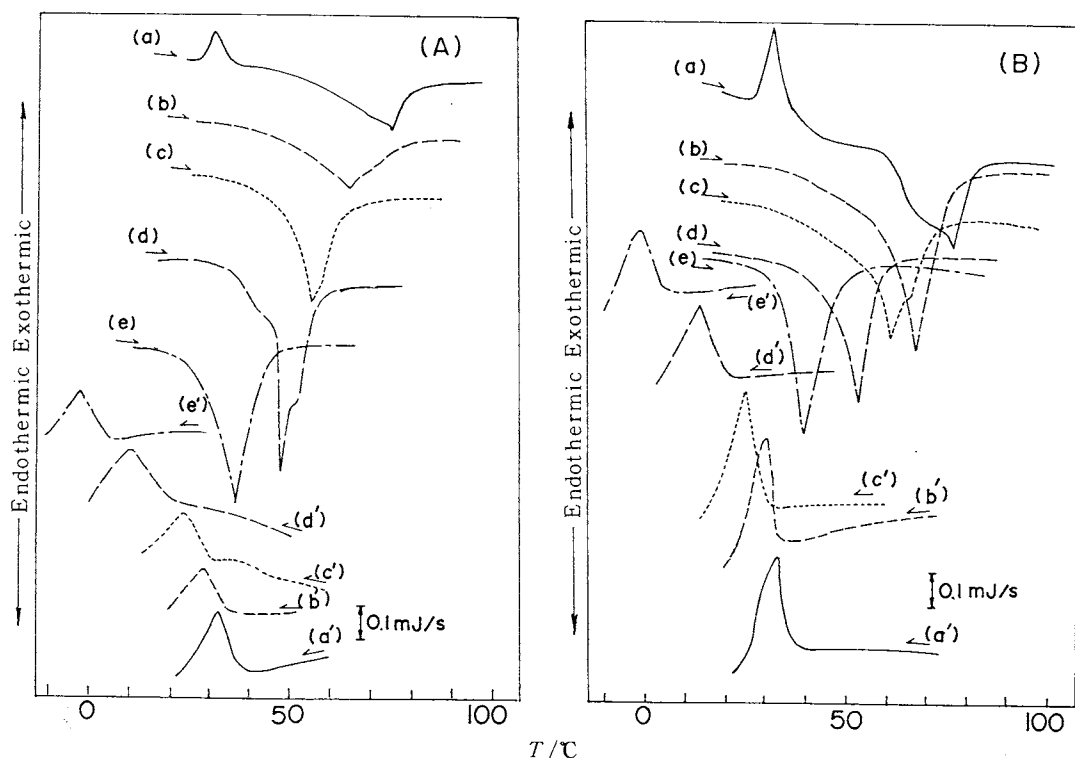


Fig. 1-1 Heating and cooling DSC curves of 3wt% and 5wt% AG-EG-water gels.

A: 3wt%AG, (B): 5wt%AG

(a) ~ (e): heating curves, (a') ~ (e'): cooling curves, Heating and cooling rate: 2°C/min, EG mole fraction: (a) (a'), 0 mf; (b) (b'), 0.087mf; (c) (c'), 0.222 mf; (d) (d'), 0.458mf; (e) (e'), 0.656 mf.

4. 結果および考察

4.1 T_m , T_{gel} および ΔH 測定

Fig. 1 (a) および (b) に種々の濃度の AG ゲルの昇温および降温 DSC 曲線を示す。EG を含まない AG ゲルの昇温 DSC 曲線 (a) (Fig. 1-1, 1-2 における) は 30~35°C 付近に小さい発熱ヒックを示す。このヒックの起因については、まだよくわかっていないが、おそらく昇温過程中に AG 分子がより規則的な構造に向かって再配列するからであると推測される。なお、一度融解温度 T_m 以上まで加熱した後冷却し、再び加熱した場合にはこの発熱ヒックは観測されない。これについては、後でまた検討する。吸熱ヒック温度 T_m および発熱ヒック温度 T_{gel} はともに EG モル分率の増加

と共に低温側へ移動する。これらの傾向は AG 濃度によらない。4 種の濃度のゲルについて、 T_m と EG モル分率の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から明らかなように、 T_m は EG モル分率 0.458 まで、EG モル分率が増加するにつれてゆるやかに減少する。この減少傾向は、AG 濃度の増加とともにわずかに緩慢になる。しかし、0.458 以上の EG モル分率では T_m の減少する傾向が急激になる。AG-EG-水ゲルの昇温および降温過程にはかなりの差異があるものと考えられる。したがって、 T_m と T_{gel} の温度差が AG-EG-水ゲルでどのように変化するかを調べた。それを、Fig. 3 に示す。Fig. 3 から明らかなように、 $\Delta T = T_m - T_{gel}$ は EG モル分率約 0.2 に極小値を示し、それ以上の EG モル分率では、EG モル分率の増加とともに増大し、極大値を示す。 ΔT が

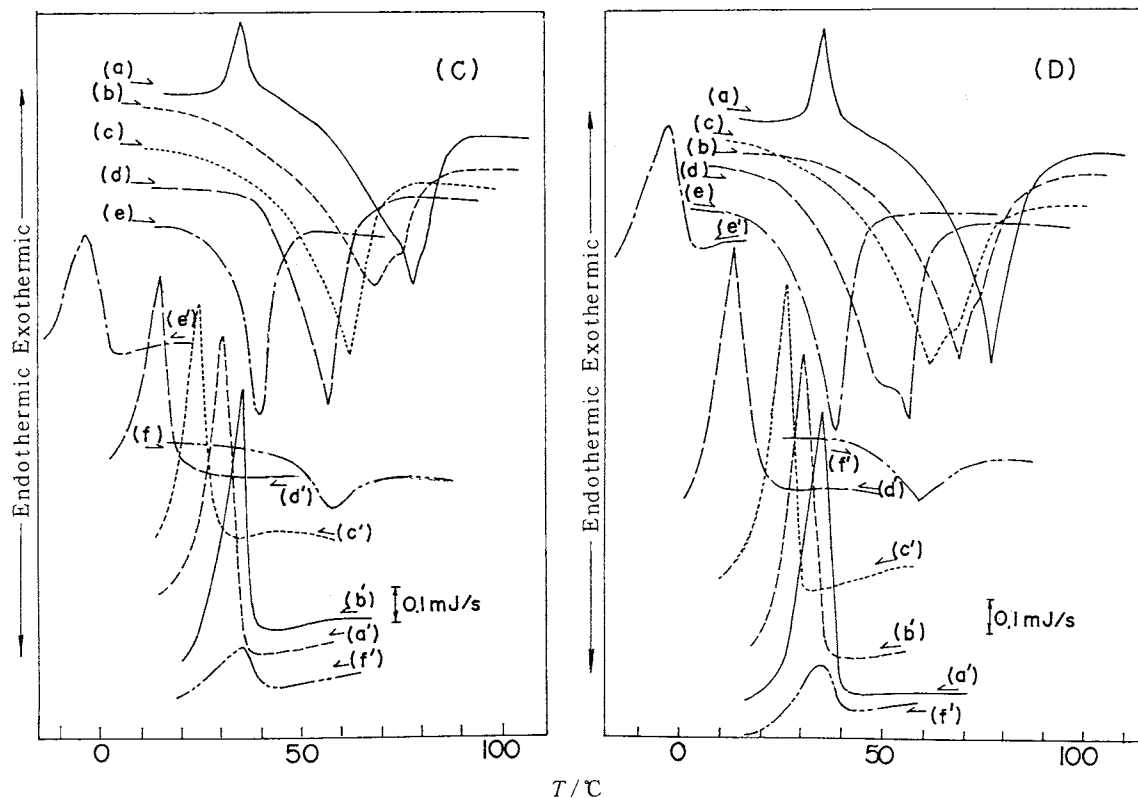


Fig. 1-2 Heating and cooling DSC curves of 10wt% and 15wt%AG-EG-water gels.

(C) 10wt%AG, (D) 15wt%AG

(a) ~ (f) ; heating curves, (a') ~ (f') ; cooling curves, Heating and cooling rate : 2°C/min.

EG mole fraction is shown by the same way as in Fig. 1-1 for (a) (a') ~ (e) (e'), (f) (f'), □, 1 mf,

極小値となるEGモル分率はAG濃度にほとんどよらないが、 ΔT が極大値となるEGモル分率はAG濃度10wt%以下では、AG濃度の減少とともにEGモル分率の増加する方向に移動する。 ΔH はEGモル分率約0.15-0.2において極大値を示す(Fig. 4)。 ΔH の極大値と ΔT ($=T_m - T_{gel}$)の極小値とはほぼ同じEGモル分率において観測される。また、Fig. 1-1および1-2のEG無添加のAGゲルは約30°Cに発熱ピークを示す。このピークはAG濃度の増加と共に増大する。この辺りの温度の発熱ピークから、以下のことが考えられる。AG分子は多くのOH基を含有するために、AGゲル中に分子間の水素結合によって微結晶領域が形成

されている。昇温過程においてゲルの融解が始まる前に、AG分子間の凝集による再配列が生じ、従って発熱ピークが出現したものと考えられる。また、少量のEGをAGゲルに添加した場合、この発熱ピークは消失する。この原因としてEG分子がAG分子と相互作用をしてAG分子のコンホメーションを変化させたか、あるいは、溶媒としての水の構造をEGが変化させ、それによってゲルの構造を変化させたか、が考えられるが今のところどちらの方が重要な因子であるのか不明である。

濃厚AG水系は弾性率の大きいゲルを形成するが、濃厚AG-EG系はゲルを成型できない。一般に、ゲル

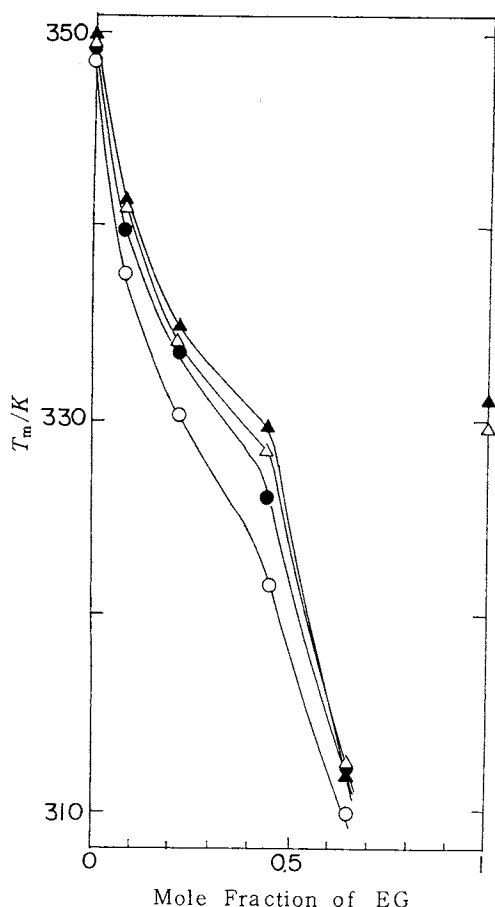


Fig. 2 Relation between the mole fraction of EG and T_m of AG-EG-water gels of various agarose concentrations. Concentration of agarose gels : $\circ$, 3wt% ; $\bullet$, 5wt% ; $\triangle$, 10wt% ; $\blacktriangle$, 15wt%.

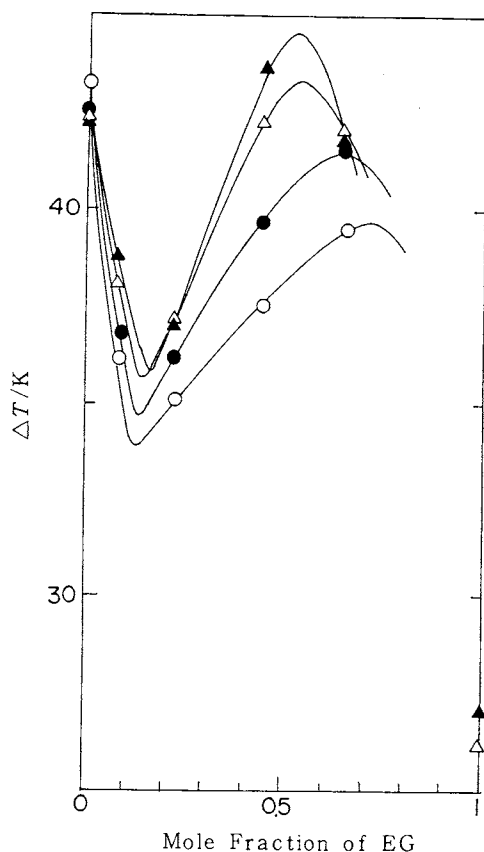


Fig. 3 Relation between the mole fraction of EG and $\Delta T (= T_m - T_{gel})$ of AG-EG-water gels of various agarose concentrations : symbols in this figure are the same as in Fig. 2

は結晶性と非結晶性の一定の均衡関係からなっていると考えられている^{7),8)}。AG ゲルの結晶性 (または非溶解性) と非晶性 (または溶解性) の均衡関係は EG の添加により溶解性の方向に移行するとみられる。従って、 T_m は EG 濃度の増加と共に低温側へ移動する。EG モル分率が 0.45 までは EG-水の相互作用は増加し“自由な”水分子は減少していく⁹⁾。“自由な”水が減少して行くことにより、ゲルの濃度が増加する (ゲルの結晶性の増加) 方向に均衡関係が移行するものとみられる。しかし、EG モル分率が 0.45 以上になると“自由な”EG 分子が増加すると考えられる。EG のモル分率が 0-0.45 の範囲では、両者の競合関係 (“自由な”水分子の減少と EG-水相互作用の増加) が AG ゲル形成能に

影響を与えるとみられる。従って、このモル分率範囲では、 T_m と T_{gel} および E' にかなりの差異が生じる。Fig. 2 では、 T_m は AG 濃度にほとんど無関係に EG モル分率の増加と共に減少している。しかし、 T_{gel} の挙動は T_m と異なるために、Fig. 3 に示されるように、EG モル分率が 0.2 辺りに $\Delta T = T_m - T_{gel}$ の極小値が現れる。先に述べたように、 ΔH では、ほぼ同じ EG モル分率において極大値が出現する (Fig. 4)。この理由は、以下のように考えられる。EG モル分率約 0.2 までは “自由な”水の減少のため、EG モル分率の増加と共に T_{gel} の減少が T_m より少ない。即ち、 T_m の減少より高い温度でゲル化している。しかし、EG モル分率 0.2 以上では、EG モル分率の増加と共に、 T_{gel} の減少する割合は T_m より大きくなる。AG 溶液が温度の低下と共

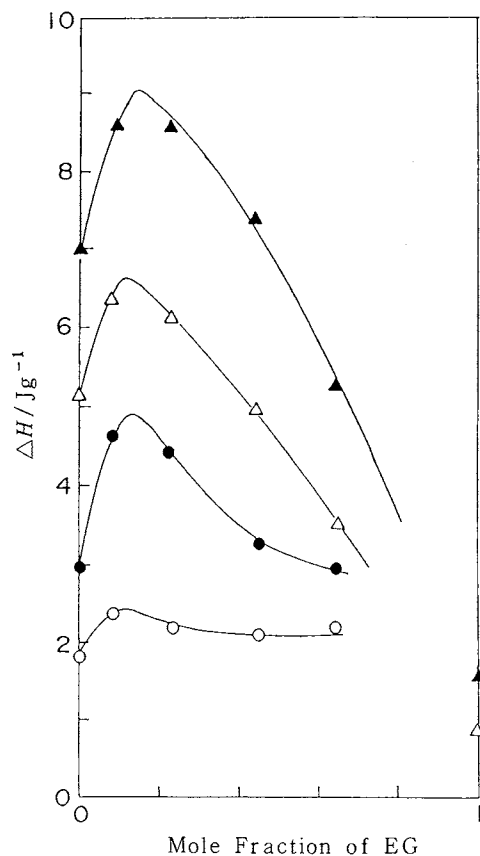


Fig. 4 Relation between the concentration of EG and ΔH of AG-EG-water gels of various agarose concentrations: symbols in this figure are the same as in Fig. 2

にゲル化していく過程(T_{gel} の出現)は、温度の上昇とともにゲルが融解する過程(T_m の出現)と明らかに異なる。著者らは既報¹⁰⁾において、AG水溶液ゲルではAG濃度の増加に比例して ΔH が増加することを認めた。しかし、有機溶媒-水系では状況が異なることは、AG分子のコンホメーションが変わっていることを示唆している。Fig. 2, 3および4から以下のことが明白になった。EGモル分率0.2までは、“自由な”水分子の減少に伴うゲルの結晶性が増加すると考えられ、0.2以上では、“自由な”EG分子の増加によりゲルの溶解性が増加すると考えられる。従って、EGモル分率0.2を境として、それ以上のEGモル分率では、AGのコンホメーションの第一の変化が起こり始めるものとみられる。そして、0.4以上になると、AGがゲルを形成するためのコンホメーションをとりにくくなるものと考え

られる。このモル分率(0.4)においてコンホメーションの第二の変化が起こると考えられる。AGのコンホメーション変化として、EGモル分率が0.2以上に増加するときAG分子がヘリックス状態をとりえても、これらのヘリックスが会合することがEGにより妨げられるということが考えられうる。さらにEGモル分率が0.4以上になるとヘリックス状態をとりにくくなることも考えられる。以上のようなメカニズムを解明するため、今後、構造分析的研究法の発展が期待される。本研究でのAG濃度におけるヘリックス含量は推定できないものの、希薄溶液状態において旋光分散測定などにより、EG濃度を変化させるときのヘリックス含量を測定することを検討中である。

以上の挙動は、AG-ジメチルスルホキシド(DMSO)-水ゲルの場合¹¹⁾とかなり異なる。AG-DMSO-水ゲルでは、 T_m をDMSO濃度の関数としてプロットすると、DMSOモル分率0.01-0.15において極大値が出現した。AG-EG-水ゲルとAG-DMSO-水ゲルの差異は溶媒としてのEG-水およびDMSO-水の相互作用の強さの相違に起因するものと考えられる。0.45以上のEGモル分率では、“自由な”EG分子の増加と共にAGゲルの溶解性は増加し、 T_m および ΔH も減少する。

4.2 低温 DSC

上記のことをさらに詳しく調べるために、EG-水混合物について、低温DSC測定を行った。その結果をFig. 5に示す。 -120°C で凍結した混合溶液(AGを含まない)を $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温すると、凍結した溶媒の融解に伴う吸熱ピークが出現する。凍結した溶媒の融解温度 T_{mf} より、AG-水の相互作用の程度が推察される。さらに、吸熱ピーク面積から、 -120°C で凍結した溶媒および凍結しない溶媒の割合を水およびEGの融解熱を用いて計算した。EG-水系の T_{mf} および ΔH_{mf} とEGモル分率の関係をFig. 6に示す。AG水溶液にEGを添加して行くと、凍結する溶媒の量は減少していき、EGモル分率約0.35で T_{mf} および ΔH_{mf} は最小値を示す。その後、EG濃度の増加と共に T_{mf} および ΔH_{mf} は増加する。0.3mf以下でEGモル分率の増加と共に T_{mf} および ΔH_{mf} が減少するのは“自由な”水分子の減少とEG-水複合体の増加によるものとみられる。一方、約0.35以上のEGモル分率でEGモル分率の増加と共に T_{mf} および ΔH_{mf} が増加するのは、“自由な”EG分子の増加とEG-水複合体の減少によるものとみられる。このEGモル分率(0.35)前後の濃度では、上に述べたようにAGのコンホメーションの第一およ

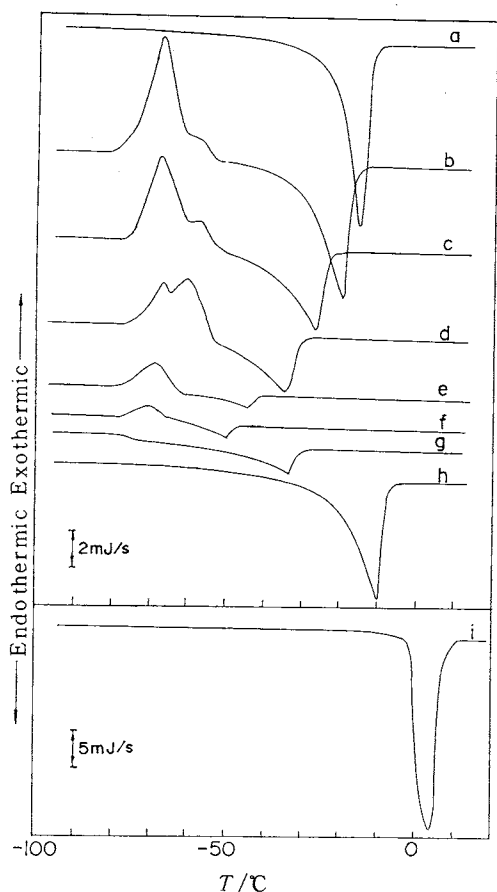


Fig. 5 Cooling DSC curves for EG-water systems. EG mole fraction (mf) : a, 1 ; b, 0.877 ; c, 0.794 ; d, 0.668 ; e, 0.458 ; f, 0.298 ; g, 0.222 ; h, 0.087 ; i, 0

び第二の変化が出現する。この理由は、EG-水の相互作用がDMSO-水の相互作用に比べてかなり弱いからであると思われる。また、Fig. 5において、約0.3以上のEGモル分率になると、 $-60 \sim -78^\circ\text{C}$ に発熱ピークが出現するが、約0.3以下の濃度では発熱ピークは出現しない。このことから、約0.3を境として混合溶媒の性質がかなり変わることが推察される。そこで、0.3以上のEGモル分率におけるAG-EG-水ゲルでAG濃度および昇温速度を変えた場合この発熱ピークがどのように変わるかを調べた。発熱ピークは昇温速度の増加に伴い、高温側へ移動した (Fig. 7)。また、発熱ピークはAG濃度の増加に伴い、僅かに高温側へ移動した (Fig. 8)。これは、ゲルがいかに溶媒の性質に影響されるかを示すものである。発熱ピークは凍結したEG-水混合

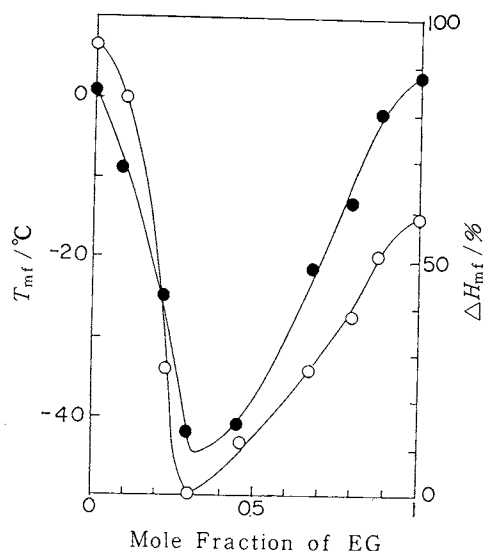


Fig. 6 Relation between the mole fraction of EG and T_{mf} and ΔH_{mf}
○; T_{mf} , ●; ΔH_{mf}

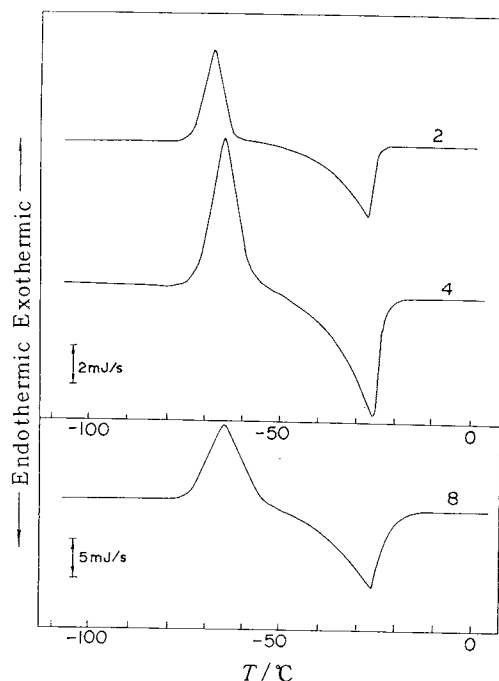


Fig. 7 The effect of heating rate on DSC curves for 20wt% AG-EG-water. Mole fraction of EG is fixed as 0.877mf. Figures beside each curve represent the heating rate in $^\circ\text{C}/\text{min}$

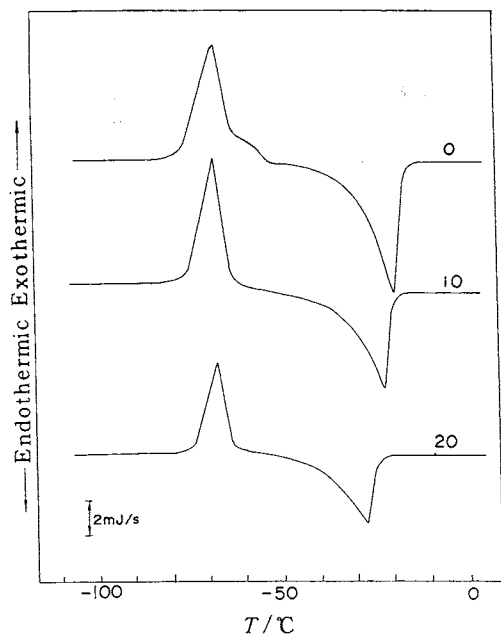


Fig. 8 The effect of AG concentration on heating DSC curves for AG-EG-water systems. Mole fraction of EG is fixed as 0.877mf. Figures beside each curve represent the AG concentration in wt%. Heating rate: $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

溶媒の融解前の分子再配列によるものとみられる。Fig. 5から明らかなように、水だけの場合およびEGだけの場合は発熱ピークが出現しないことから、この発熱ピークは明らかにEG-水相互作用に起因するものとみられる。

4.3 動的粘弾性

3～7 wt%のAG濃度のAG-EG-水ゲルの5種について、動的粘弾性測定を行った。その結果をFig. 9およびFig. 10に示す。Fig. 9はそれぞれのAG濃度についての貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性を示す。一方、Fig. 10はそれぞれの温度における E' のAG濃度依存性を示す。Fig. 9から明らかなように、3 wt%および4 wt%AGゲルでは、EGモル分率0.098まで、また、AG濃度6 wt%以上ではEGモル分率0.22まで、約 40°C 以下の温度で、 E' は温度の関数として増加する。しかし、0.22以上のEGモル分率では、温度の上昇とともに E' は減少する。

熱可逆性ゲルの弾性率は主として、架橋領域の数密度、架橋領域間を結ぶ鎖状分子のコンホメーションな

どによって支配されるものと考えられる。熱可逆性ゲルの弾性率の温度依存性は単位体積中の鎖状分子数 N 、架橋領域からセグメントがほどけ出するのに必要な結合エネルギー ϵ 、架橋領域間を結ぶ鎖状分子の平均的長さ r_m 、解放セグメント上限数 ν によって記述される。ここで、セグメントがある数以上架橋領域からほどけ出るとゲル-ゾル転移が起こり、それ以上ほどけ出たセグメントは弾性率に寄与しなくなると考えられるが、その上限数が ν である¹²⁾。パラメータ N 、 r_m 、 ν が同じで (a) ϵ が大きい場合には、弾性率は温度上昇とともに増加する (ゴム弾性)。 (b) ϵ が小さい場合には、弾性率は温度上昇に伴い、単調に減少する。 (c) この中間の ϵ の範囲で、弾性率は温度の関数として極大を示す¹³⁾。アガロース濃度3 wt%および4 wt%のゲルにおいて、EGモル分率0.087以下では、上記の三種の挙動のうち、(c)の挙動を示すのは、 ϵ あるいは r_m がちょうどそのような挙動を示させるような値をとっているからであると考えられる。EGモル分率が0.087以上になると、 ϵ が減少するかあるいは r_m が減少するかして、ゲルの弾性率は温度上昇に伴い単調減少するようになると考えられる。この関係は、Fig. 10からはっきりする。約 40°C 以下では、EGを添加したゲルの E' は無添加のゲルの E' より高い値を示すが、温度の増加と共にこの傾向は逆転する。これらの傾向は、DMSOの場合とよく対応している。熱可逆性ゲルの熱的挙動 (昇温DMSOの融解挙動) は主として架橋領域の熱的安定性、つまり二重らせん分子の凝集がほどけ出するのに必要なエネルギー ϵ 、架橋領域の末端にあるリンクの回転の自由度 G 、二重らせん分子の会合を形成するリンクの数、などによって支配されるものと考えられる¹⁴⁾。

約0.1～0.2以下のEGモル分率範囲において、EGの添加によりAG-EG-水ゲルの単位体積中のジッパー数 $\mathcal{N}$ (あるいはゲルを三次元的網目構造と考えるとき、これは架橋点の数と等価である) は増加し、 ΔH が増加する。 T_m はEGの添加により低温側へ移動するので、エネルギー ϵ が減少するか、回転の自由度 G が増加すると考えられる。また、 E' を温度の関数としてみると、このEGモル分率範囲においては、EGの添加により(c)の挙動から(a)の挙動へと移動し、 ϵ 、 ν 、 r_m のいずれかが増加することを示唆する。DSCの結果より ϵ の増加や r_m の増加はありえない (ジッパー数が増加すれば、ジッパー間の平均距離 r_m は減少するであろう) から、 ν が増加したと考えられる。

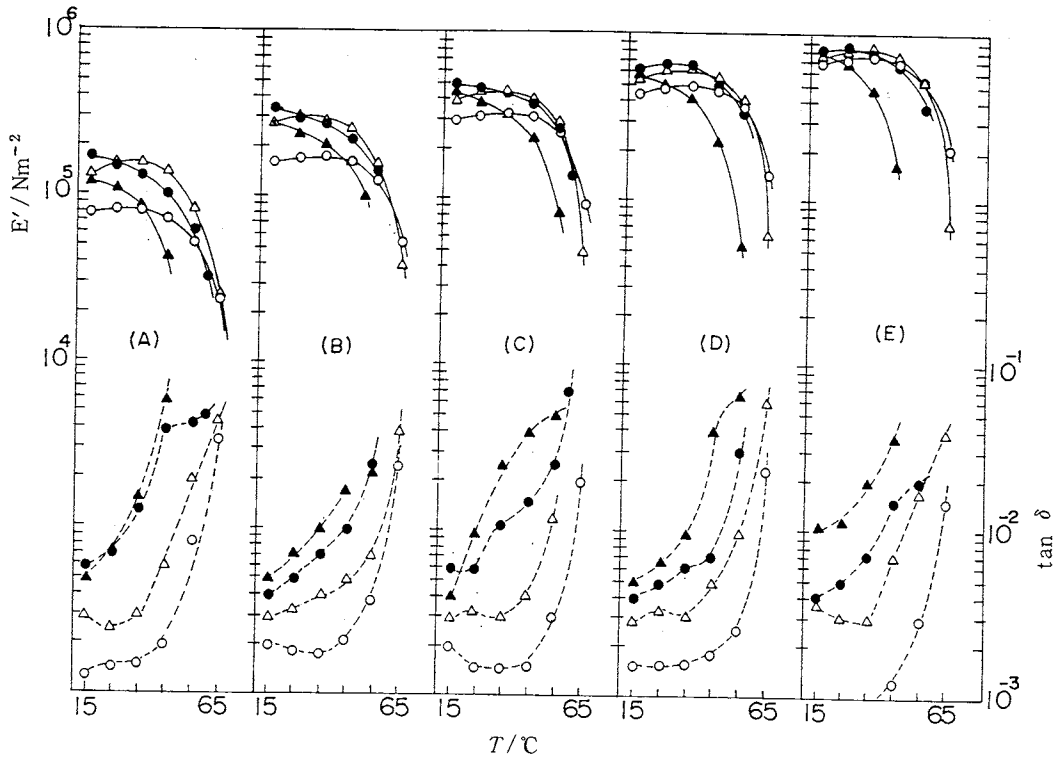


Fig. 9 Temperature dependence of storage Young's modulus E' (solid line) and mechanical loss $\tan\delta$ (broken line) for AG-EG-water gels of various AG and EG concentrations. AG concentration (wt%): (A), 3; (B), 4; (C), 5; (D), 6; (E), 7. Solid line; E' , broken line; $\tan\delta$ EG concentration (mf): $\circ$, 0; $\triangle$, 0.087; $\bullet$, 0.222; $\blacktriangle$, 0.458.

約0.1~0.2以上のEGモル分率範囲においては、EGの添加によりAG-EG-水ゲル中のジッパ-数 $\mathcal{N}$ は減少し、 ΔH が減少すると考えられる。 T_m はEGの添加により低温側へ移動するので、 ε が減少するか、 G が増加すると考えられる。 E' の挙動はEGの添加により(c)の挙動から(b)の挙動へ移動するので、 ε 、 ν 、 r_m のいずれかが減少するものと考えられる。 $\mathcal{N}$ が減少すれば r_m はむしろ増加すると考えられるので、 ε か ν が減少するものと考えられる。

ΔH も E' もEGモル分率が0.1~0.2まではEG濃度の増加に伴い増加し、それ以上のEG濃度ではEG濃度の増加に伴い減少するのみに、 T_m はEG濃度の増加に伴い減少するのみである。 ΔH や E' は主として $\mathcal{N}$ の増加により増加するが、 $\mathcal{N}$ は T_m には影響を及ぼさ

ない。

5. 結 論

濃厚AG-EG-水ゲルの熱的およびレオロジー的研究を行った。EGモル分率が0.02までは、AGのゲル形成能は“自由な”水分子の減少による影響がEG-水の相互作用の増加による影響よりも強く現れた。このため、この濃度範囲では、EGモル分率の増加に伴いAGゲル濃度が増加する方向、即ち、ゲルの結晶性の増加する方向に移行したのと考えられる。EGモル分率が0.2~0.45の範囲ではEG-水の相互作用が強くなるために、AGゲルの溶解性が增大した。しかし、0.45以上のEGモル分率では、“自由な”水分子は存在しないために、AGゲルを成型できなかった。また、DSC測

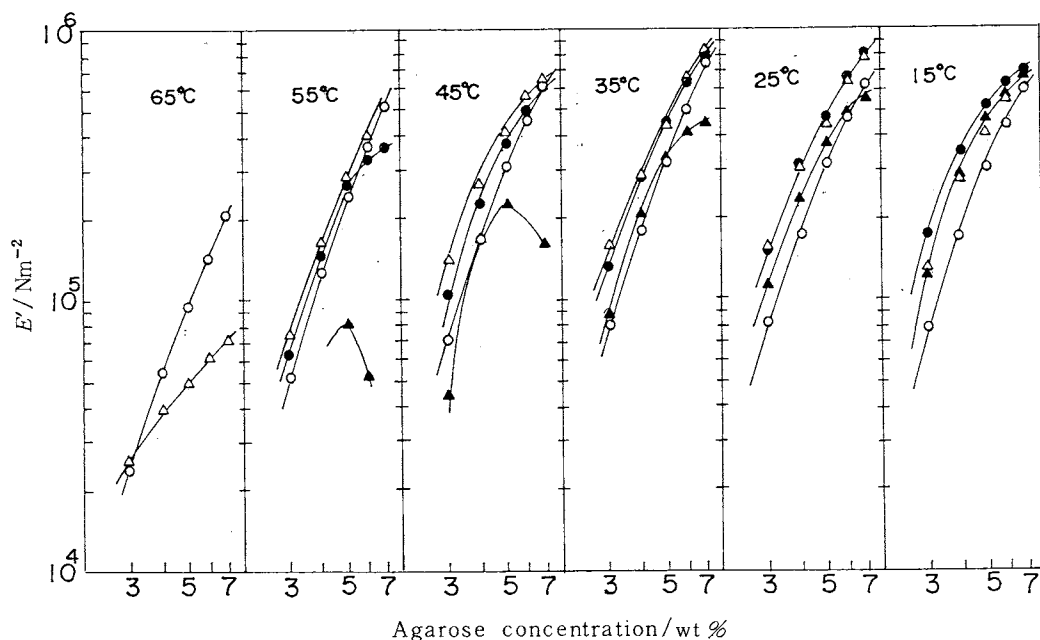


Fig. 10 Storage Young's modulus E' of AG-EG-water gels as a function of AG concentration at various temperatures: symbols in this figure are the same as in Fig. 9.

定から、AGゲルは溶媒の性質にかなり影響されることが明らかにされた。すなわち、溶媒中でのAG分子のコンホメーションはゲル形成能に大きく影響を与えるものとみられる。以上のことから、AGのゲル形成能は“自由な”水とEG-水複合体の量的比率およびEG-水の相互作用の強さの程度に主として影響されることが明らかにされた。AGゲルはわずかな有機溶媒の添加でゲル形成能が弱められる。言い換えれば、溶媒の水に僅かの有機溶媒を添加するだけで、AG分子のコンホメーションは変わる。このことは、AGゲルの昇温DSC曲線における30℃付近の発熱ピークの消失、 T_m 、 T_{gel} の変化、 E' の変化で確認される。

文 献

- 1) M. Glicksman, "Gum Technology in the Food Industry", Academic Press, New York (1969)
- 2) M. Watase and K. Nishinari, *Rheol. Acta* **20**, 155 (1981)
- 3) D. A. Rees, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **24**, 267 (1969)
- 4) M. Watase and K. Nishinari, *Rheol. Acta* **22**, 580 (1983)
- 5) A. H. Clark and S. B. Ross-Murphy, *Adv. Polym. Sci.* **83**, 57 (1987)
- 6) K. Nishinari and M. Watase, *Agric. Biol. Chem.* **51**, 3231 (1987)
- 7) 香川毓美, 科学 **26**, 243 (1956)
- 8) 中川鶴太郎, "レオロジー", 岩波 (1960), p. 68
- 9) J.-Y. Huot, E. Battistel, R. Lumry, G. Villeneuve, J.-Y. Lavallee, A. Anusiem and C. Jolicoeur, *J. Solution Chem.* **17**, 601 (1988)
- 10) M. Watase, K. Nishinari, A. H. Clark and S. B. Ross-Murphy, *Macromolecules* **22**, 1196 (1989)
- 11) M. Watase and K. Nishinari, *Polym. J.* **20**, 1125 (1988)
- 12) K. Nishinari, S. Koide and K. Ogino, *J. Phys. (France)* **46**, 793 (1985)
- 13) 西成勝好, 日本レオロジー学会誌 **17**, 100 (1989)
- 14) K. Nishinari, S. Koide, P. A. Williams and G. O. Phillips, *J. Phys. (France)* **51**, 1759 (1990)

要 旨

ゲルの構造と機能特性との関係を解明するために、アガロース-水系ゲルの熱的・レオロジー的性質に対するエチレングリコール (EG) の影響を調べる。昇温 DSC 曲線におけるゲル→ゾル転移に伴う吸熱ピークは EG 濃度の増加に伴い低温側へ移動した。アガロースゲルの貯蔵ヤング率 E' と吸熱エンタルピー ΔH は EG モル分率の関数としてみると、ある EG モル分率

で最大となった。ある EG モル分率以下では EG モル分率とともに秩序的な構造領域が増加し、それ以下の EG モル分率では EG モル分率とともに秩序的な構造領域は減少する。リール・チェーンモデルおよびジッパーモデルに基づいてこれらの現象を検討した。 E' と ΔH は架橋領域の数あるいはジッパー数の増加に伴い増加するが、ゲル→ゾル転移温度はこれらの数にはあまり影響されないと考えられる。

国際会議のお知らせ

24th International Vacuum Microbalance Techniques Conference

Date : November 1st to 3rd, 1991

Place : Hotel Vénus, Hammamet, Tunisia

The scientific programme will cover all aspects of mass and force determination in vacuum and controlled atmosphere including applications (e.g. sorption, thermogravimetry, suzeptibility). An exhibition and short courses will be arranged during the conference.

Program Chairman

Prof. M. Jemal
Département de Chimie
Faculté des Sciences
Université de Tunis
Campus Universitaire
TN-1060 Tunis
Tel. : 216-1-512600,
FAX : 216-1-500666
Telex : FACSIT 13162 TN

Information

Dr. S.A.A. Jayaweera
Division of Chemical and Biotechnological
Sciences School of Science and Technology
Teesside Polytechnic
GB-Middlesbrough TS1 3BA, UK
Tel. : 44-642-342466,
FAX : 44-642-226822
Telex : 51-587537 TP LIB