

アガロースゲルの圧縮クリープ挙動におよぼす濃度および糖添加の影響

中村 邦男*・金田 勇*

The Influence of concentration and addition of Sugar on Creep Behavior in Compression for Agarose Gels

Kunio NAKAMURA* and Isamu KANEDA*
(Accepted 5 December 2019)

I. 緒 言

アガロースは寒天の主成分であり、重要なゲル化剤として広く使用されている。寒天の物理化学的研究は古くから広範囲に行われてきた。ゲルの大変形・破壊挙動は、高分子科学として興味ある問題ばかりでなく、食品の実用としての問題、すなわち咀嚼やフレーバー・リリースと関連して本質的な役割を担うものである¹⁾。バクテリアの産生する多糖類にはジェランが知られている²⁾。このジェランゲルの高さ 10 mm 円柱試料について定速度圧縮実験(1000 mm/min) で圧縮すると水平に対して 45°C の方向に破断する。圧縮速度が 0.005 mm/min では 9 mm 圧縮しても壊れずに水が流出する。所要時間は約 30 時間となる。これをゲル煎餅ということもある。これらの中間の速度では水の流出を伴い胴回りに複数の縦割れ破壊が観察される。この縦割れ破壊では離水を伴うことから流動破壊とよぶことにする。今回は円柱状のゲルを広範囲の荷重を用いてクリープ

挙動を調べた結果について報告する。

II. 実 験

1. ゲル化温度の測定

アガロースは市販の agarose type IV (シグマ社製) の粉末をそのまま用いた。粉末を濃度範囲 0.3-3.0 wt.% の溶液を調製した。各濃度の水溶液を 87°C で 30 分間攪拌しながら溶解させた。溶解した溶液はほぼ透明であった。高温の溶液をあらかじめ用意した内径 1.15 cm, 長さ 10 cm の試験管に採取した。恒温槽の温度を下げては直径 0.3 cm のテフロン球を投入した。テフロン球が流下しないで、静止した温度をゲル化温度とした。結果を Table 1 に示した。溶媒が水、糖水溶液系共にアガロースの濃度の増加とともにゲル化温度は上昇した。また、糖水溶液系のゲル化温度は水ゲルよりいくらか高い。また、糖の種類による (Tg) 差異はあまり顕著ではなかった。

Table 1 Concentration dependence gelation temperatures (Tg) for various agarose solutions. The solvents used were water, 1 M sucrose, 1 M fructose, and 1 M glucose solutions, respectively.

Agarose concentration/%	Tg/°C, water	Tg/°C, 1 M sucrose solution	Tg/°C, 1 M fructose solution	Tg/°C, 1 M glucose solution
0.3	18.0	32.0	22.6	24.6
0.5	25.0	32.4	32.7	32.3
1.0	31.0	38.0	33.1	37.6
1.5	31.5	39.0	40.5	38.5
2.0	32.0	40.0	42.1	40.0
2.5	40.0	42.0	44.0	40.4
3.0	45.0			

* 酪農学園大学大学院酪農学研究科食品栄養学科学専攻
Graduate School of Dairy Sciences, Rakuno Gakuen University, 582 Bunkyo-dai-Midorimachi, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan
Correspondence : 中村邦男 s91981011@stu.rakuno.ac.jp

2. クリープ測定

圧縮クリープ測定試料については、各濃度におけるゲル化温度に急冷し、一昼夜ゲル化させた。得られたゲルを超音波カッター（山電 USC-3305）で高さ 10 mm に切断した。糖溶液についてはアガロースの粉末を 1M の sucrose, glucose, fructose 水溶液に各々溶解した。アガロースの濃度は一定で 1.5 wt.% とした。

調製したゲルは試験器インストロン（ミニ 55 型）により、一定荷重における圧縮変形による高さの時間発展を調べた。測定を室温 ($21.5 \pm 1^\circ\text{C}$) において行った。各測定は少なくとも 5 回ずつ行い、その平均値を用いて物性値を評価した。

Ⅲ. 結果と考察

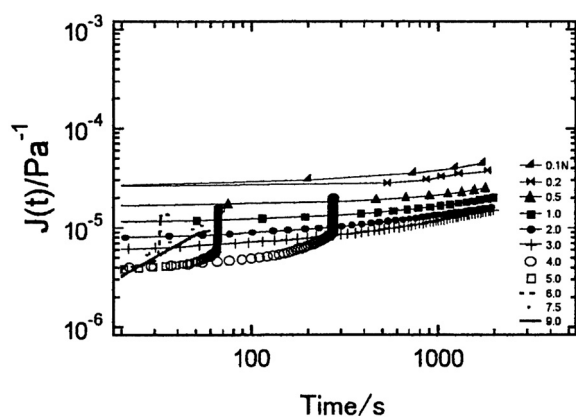


Fig. 1 Creep compliance of 2.5 wt.% agarose gel plotted against time for various loads.

1. 大変形圧縮クリープ挙動

Fig. 1 に 2.5 wt.% アガロースゲルの種々の圧縮荷重におけるクリープ曲線の一例を示した。図中に圧縮荷重の値を示した。低荷重ではゲルは破壊現象が観測されずに圧縮された。このとき、荷重が充分小さいと非常に長い時間を要するため、測定時間は 2000 秒を目安とした。荷重を大きくしていくとゲルは一度耐久し、ある時間を過ぎると破壊に至る。この現象をクリープ破壊と呼ぶことにする。

種々の濃度におけるゲルのクリープ測定の結果から、クリープコンプライアンス, $J(t)$ は荷重の大きさにより 4 つの領域に分類することができる。

- 1) 荷重が小さく、線形粘弾性を示す領域（図中の荷重 0.1, 0.2 N）
- 2) $J(t)$ が線形のものより低下し、クリープ測定中に離水伴いながら大きく破壊せずに圧縮される領域（0.5, 1.0, 2.0, 3.0 N）
- 3) $J(t)$ がある時間から急激に増大し、耐久時間

を超えると大きな破壊に至る、クリープ破壊の生じる領域（4.0, 5.0, 6.0 N）

- 4) $J(t)$ が時間とともに直線的に増大し、耐久時間が観測されないまま破壊が生じる領域（7.5, 9.0 N）

以上の 4 領域に分類された。

2. クリープ破壊の観察

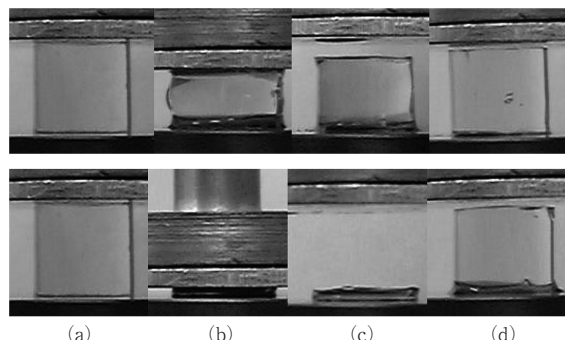


Fig. 2 Photographs of 1.0% agarose gel for difference in compression load. Top: 10 N, Bottom: 2 N.

- (a) undeformed gel,
- (b) compressed gel,
- (c) compressed gel after removing load,
- (d) gel of soaked in water for 24 hours

Fig. 2 に 1.0 wt.% ゲルについて圧縮荷重 2 N（下段）および 10 N（上段）については圧縮した時の形態を写真で示した。2 N 荷重の場合ではゲルの破壊が観測されずに高さ 1.0 mm まで圧縮された。得られたゲルを水中に 24 時間放置したところ、高さが 9 mm まで回復した。上段に 10 N の荷重における破壊の始まる前のゲルの形態写真を示した。ゲルの右側面の膨張は見られない。しかし左側面に大きな膨らみが観測された。このような非対称な膨張挙動はクリープ測定では多数観測された。Fig. 1 において示した耐久時間内において、ゲルの局所的な膨張部へ水が移動し、膨張部を起点として縦割れが発生した。いずれにしても耐久時間の間にどのように破壊とかわるかについては不明な点が多い。

3. 破壊荷重および耐久時間の濃度依存性

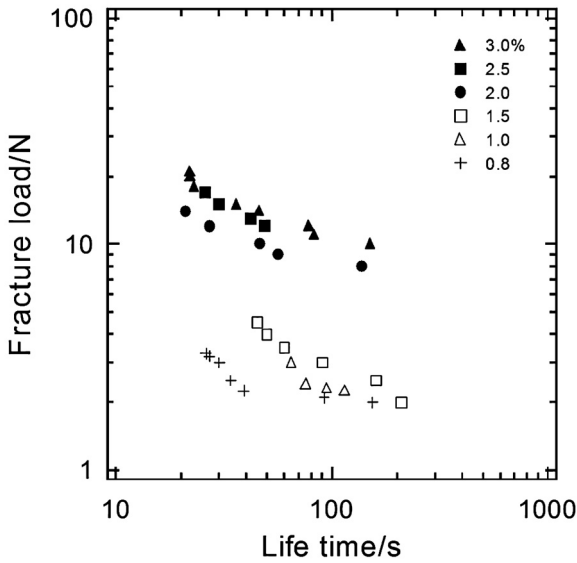


Fig. 3 The fracture load-life time curves for agarose gels in various concentrations.

クリープ破壊の領域における破壊荷重 N_b と耐久時間 T_b との関係について調べた。圧縮荷重を大きくすると、各濃度において左上がりのグラフになり耐久時間は短くなった。また濃度を高くすると、破壊荷重は高荷重側に移行し、耐久時間は長くなった。

4. 濃度換算則

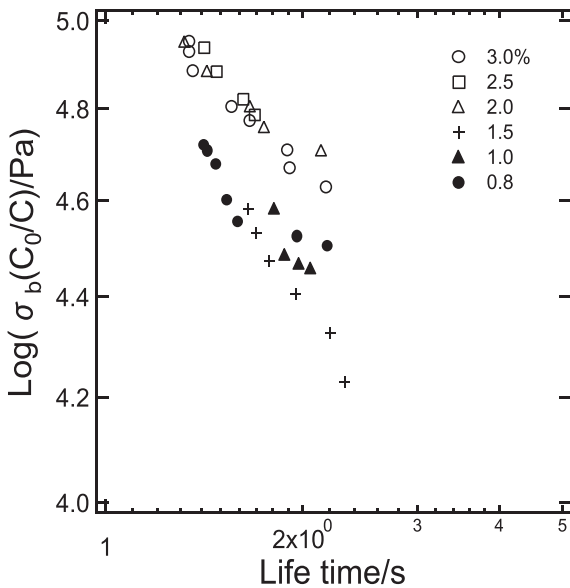


Fig. 4 The reduced fracture stress-life time curves for agarose gels in various concentrations.

クリープ測定の際にはグラフの重ね合わせによる解析が行われている³⁾。ここで、1.5%を基準濃度 C_0 とし、縦軸を濃度補正した。アガロースゲルでは、破壊応力 (σ_b)・耐久時間曲線は濃度によって傾きが異なっており、濃度が増大するとその傾きは緩くなっている。すなわち、濃度0.8-1.5%ゲルの曲線群と、濃度2.0-3.0%ゲルの曲線群に大別できる。アガロースゲルでは測定全濃度領域において重ね合わせができず、濃度時間換算則が不成立となった。これは、二つの濃度ゲルにおいて、構造的に異なることを示している。

5. 破壊圧縮距離と荷重との関係

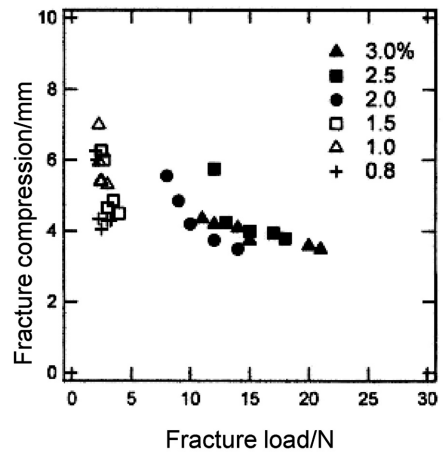


Fig. 5 Fracture compression plotted against fracture load for agarose gels in various concentrations.

Fig. 5 に破壊時のゲルの高さとの荷重の関係を示した。高さとの傾きは柔らかさの大きさ、すなわち弾性係数の逆数を表す。濃度範囲0.8-3.0 wt.%のゲルの弾性・強度の特徴は次のようになる。まず1.5 wt.%と2.0 wt.%との間で不連続な変化が生じている。

すなわち濃度2.0 wt.%を越えると破壊荷重が急激に増大し、同時に破壊時の伸長が4 mm程度に維持された。換言すると伸びの大きな高弾性ゲルが生成することが分かった。この力学的性質の大きな変化は、ジェランと同様のコイルからヘリックスへの形態転移を基本としたゲル化理論では説明が難しかった²⁾。そこで高濃度側では室温付近においてスピノダル分解の領域にあることを実験的に示した⁴⁾。今後アガロース類似の食品高分子が出現するとゲルの研究分野にとって望ましいことである。

6. 糖添加の効果

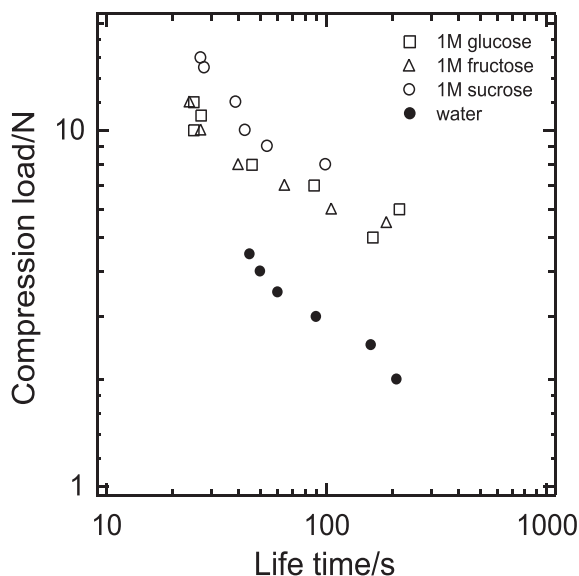


Fig. 6 The fracture load-life time curves for agarose gels containing 1 M sucrose, 1 M glucose or 1 M fructose, respectively. Agarose concentration was 1.5 wt%.

sucrose, glucose, fructose を添加したアガロースゲルについて、圧縮荷重と耐久時間との関係を Fig. 6 に示した。溶媒が水のゲルと比較すると、糖を添加したゲルの方が荷重は大きくなった。すなわ

ち、糖添加によるクリープ破壊強度は、次の順列に従って低下した。

$$\text{sucrose} > \text{glucose} \sim \text{fructose} \gg \text{water}$$

糖添加したアガロースゲルでは、無添加のゲルよりも大きな圧縮荷重を要し、耐久時間は長くなった。クリープ測定においては、圧縮速度が比較的遅く、そのため溶媒の離水を伴うので粘性の影響が考えられる。糖溶液は水よりも粘性率が高く、溶液が網目を通る際に水が溶媒のときよりも大きな摩擦が生じる。得られた効果に関する順列が溶媒の粘性率と平行であった。今後、溶媒がゲル内部を移動する際の摩擦は大きな研究課題と考えている。

参考文献：

- 1) 西成勝好. 池田新矢 2004. 連載・高分子科学最近の進歩 高分子 **53**. 430.
- 2) 中村邦男. 1999. 食品ゲルの圧縮強度におよぼす変形速度の影響 日本バイオレオロジー学会誌 **13**. 112-117.
- 3) Raob M. J. Janacěk, 1971 indentation life time of swollen poly (β -hydroxyethyl methacrylate) network. Rheol. Acta **10**. 280-288.
- 4) Morita T. T. Narita. M. Tokita 2006 Spinodal decomposition of agarose gel 55th SPSJ symposium on Macromolecules. 3226-3227.

Abstract

The fracture behaviors of agarose gels were investigated by the measurements of creep in compression. Creep compliance in compression $J(t)$ were also measured as a function of compression load in the range from 0.1 N to 20 N for the cylindrical gels of agarose by using the Instron tester. $J(t)$ behavior was separated in four classes in the order of load; 1) linear viscoelastic region, 2) $J(t)$ is lower than linear $J(t)$, and increases with increasing creep time, where a gel is compressed with releasing water without a break, 3) $J(t)$ increases abruptly with creep time over a certain time (life time t_b), where a gel is broken, 4) $\log J(t)$ increases linearly with $\log t$, where a gel is instantly broken. In the region 3), Load at fracture L_b decreases with t_b . L_b - t_b curve shifts to higher t_b with increasing agarose concentration, but cannot construct the master curve by reduced variables method. The influence of concentration and addition of sugar on the creep behaviors was discussed.