HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究：第1報 アルギン酸ソーダ溶液の粘性挙動
Author(s)	加藤, 健司
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(1), 76-81
Issue Date	1953-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22793
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1)_P76-81.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡に関する研究

第1報　アルギン酸ソーダ溶液の粘性挙動 *

加　藤　健　司
（海藻化学教室）

STUDIES ON COLLOIDAL EQUILIBRIUM IN DILUTED ALGIN SOLUTION
I. VISCOSITY BEHAVIOR OF SODIUM ALGINATE SOLUTION

Kenji KATO

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

As yet few investigations have been made on the colloidal equilibrium in diluted algin solution, especially in very diluted condition. Therefore the author investigated the equilibrium of algin solution with various physicochemical methods being applied to clarifying the colloidal behavior of polyelectrolyte in aqueous solution.

In the present paper was reported the variation in viscosity of the solution with concentration of algin. The η_{sp}/C-C curve was very characteristic as a polyelectrolyte, and gave the critical concentration in minimum value of η_{sp}/C, about 0.33 g/dl, where the colloidal state of algin molecule would be transformed from the sol to the gel.

On the other hand, the amount of hydrated water or the apparent volume of algin molecule in the solution were presumed in accordance with calculation following Einstein's formula from the value of intrinsic viscosity. According to the above presumption, an enormous amount of water would be hydrated with the algin molecule in the diluted solution. The viscosity behavior of algin solution would be influenced by the hydrated water.

I. 緒　　言

アルギンは天然産高分子電解質として最も典型的なもので、その水溶液の膠質学的性質については高橋[1]、遠藤[2]及び清山[3]らの研究が行われているが、未だ多くの解決すべき問題を残して居り、殊に極めて低濃度の溶液に関する研究はその数も極めて尠い。

アルギンの稀薄溶液に於ては、その濃度により分子の形状や電離性を異にする数段階の分散状態の存在が示唆されているが、それらの分散状態の濃度変化に対する平衡関係を中心とした膠質学的研究は未だ行われていない。而してこれらの膠質学的分散状態が相互に変移する特異的な濃度、即ち限界濃度（Critical Concentration）を吟味し、更にこの限界濃度附近におけるアルギンの膠質学的分散状態の転移の問題を中心として、アルギン稀薄溶液の膠質学的平衡関係を究明するために本研究を始めた。

Mc Bain[4]は石鹸溶液の膠質学的平衡関係の研究に当つて、膠質分子の挙動を明かにするために、24以上の相異る物理化学的測定法を試みたと述べているが、一般に高分子電解質溶液の平衡関係は極

* 昭和27年4月、日本水産学会大会（東京）にて発表。

めて複雑であるから、その研究に際しては一、二の測定法のみを以ては到底正確を期待することは困難である。茲において著者はアルギン稀薄溶液における膠質学的平衡関係を研究するに当つて、数多くの物理化学的測定法を併用し、これらの測定結果に基づき総合的検討を試みたが、第1報においてはこれら各種の測定法の実施に先立ち、アルギン酸ソーダ溶液の高分子電解質的特性の大要を知るために、その濃度変化に伴う溶液の粘性挙動を究明し、爾後の物理化学的研究に資した。

II. アルギン酸ソーダの抽出及び精製

試料たるアルギン酸ソーダの調製にあたつては、抽出濾過操作が容易で、しかも純良な高粘性アルギンを得ることが出来る鈴木法[5]を採用した。

北海道日高産一等検三石昆布 *Laminaria angustata Kjellm.* 500gに水7.5lを加えて30分間煮沸して、可溶性成分を除去した後、5%$CaCl_2$溶液7.5l中に原藻を浸漬し、更に30分間煮沸する。この際原藻に含まれている遊離型のアルギン酸の大部はCa-塩となり、またCa^{++}のため色素層も固定され爾後の抽出操作において色素層が崩壊溶出して、抽出したアルギンを着色させることを可及的防止し得る。$CaCl_2$処理した原藻は次に10%NaCl溶液7.5l中に移し、20分間煮沸すると、原藻は膨潤する。この時加熱を止め、50gのNa_2CO_3を溶液に添加して放置すると、含有されているアルギンはアルギン酸ソーダとして溶出して来る。この際原藻は予め$CaCl_2$処理を施してあるので、原藻の表皮及び色素層は固定されたまゝ剝離し、細胞内容物たるアルギンが溶出するため布濾することによつて、容易に表皮、色素層其他繊維質の残滓の大部を除去することが出来る。この布濾したアルギン液は極めて容易にパルプ層を通して濾過出来る。この濾液は清澄で、殆ど着色も少いが、更に活性炭を用いて精製すると完全に脱色される。以上の如く精製されたアルギン酸ソーダ溶液に塩酸を加えて、酸性とし塩酸濃度を1Nに保つときはアルギン酸が凝析して来る。これをガーゼで布濾し、50～55°Cの温湯を以て再三洗滌し、塩素反応の消失するまで行う。このアルギン酸は更に苛性ソーダ溶液で中和溶解した後、塩酸でアルギン酸を凝析させる操作を反覆して充分に精製してアルギン酸を作り、更に再蒸溜水で透析を行う。この精製アルギン酸を苛性ソーダ溶液で中和溶解し、等量以上のエタノール中に注加してアルギン酸ソーダのゲルを析出させ、これを絹布で布濾し、更にエタノール及びエーテルを以てそれぞれ洗滌した後、室温で風乾してエーテル及びアルコールを揮散せしめ、真空デシケーター中で減圧乾燥して、アルギン酸ソーダ18gを得た。このアルギンは純白色羽毛状で、水分12.35%を含む。実験に際しては、すべてアルギンを再蒸溜水に添加した後一昼夜或はそれ以上放置してアルギンの分散を完全にならしめたものを供試液とした。

III. アルギン酸ソーダ溶液の粘度の測定

アルギン酸ソーダ溶液の粘度の測定は、Ostwald粘度計を用い、25±0.01°Cの恒温槽内で行つた。また測定濃度の範囲は0.003～2.00g/dlであるが、粘度変化が大きいため毛細管内径の同一な粘度計を用いては正しい粘度を測定することが不可能なので、降下秒時が20～120秒の範囲において測定が行われる様に、毛細管内径を異にする数本の粘度計を適宜組合せて測定の精確を期した。なお、2g/dl以上の濃度においては、構造粘性の発達が著しく、Ostwald粘度計を以て粘度を測定することに問題があるので、測定は2g/dl以下について行つた。更に、Heen[6]がアルギンの分子量測定に用いた様に、アルギン溶液に等量の 4N NaOH 溶液を添加し、アルギン酸ソーダの解離を抑制し、聚群形成（Schwarmbildung）を阻碍したものについても、その粘度を測定した。この場合、アルギン分子は高分子電解質的特性を喪失して、恰も無極性絲状高分子の如く挙動する。

第1、2表は、それぞれ上述の二つの場合についての粘度の測定値を示したものであるが、粘度は比粘度 η_{sp} を濃度Cで除した η_{sp}/C(Reduced Viscosity)を以て表わしている。第1図及び第2図は、

Table 1
Viscosity of Na-alginate Solution

C(g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/c
1.942$_6$	67.12$_9$	34.55
1.165$_8$	23.40$_4$	20.08
0.699$_4$	9.929	14.20
0.419$_6$	5.206	12.41
0.251$_8$	3.198	12.70
0.151$_1$	2.188	14.48
0.0906	1.555	17.15
0.0544	1.095	20.13
0.0326	0.777$_3$	23.81
0.0196	0.551$_2$	28.15
0.0118	0.364$_7$	31.17
0.0058	0.205$_4$	34.96
0.0029	0.098$_3$	33.45
0.0001	0.009$_9$	10.08

Fig. 1 Viscosity of Na-alginate Solution at 25°C

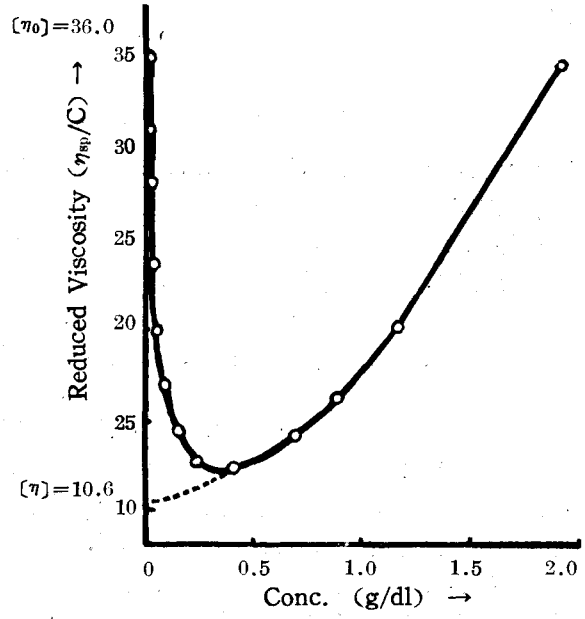
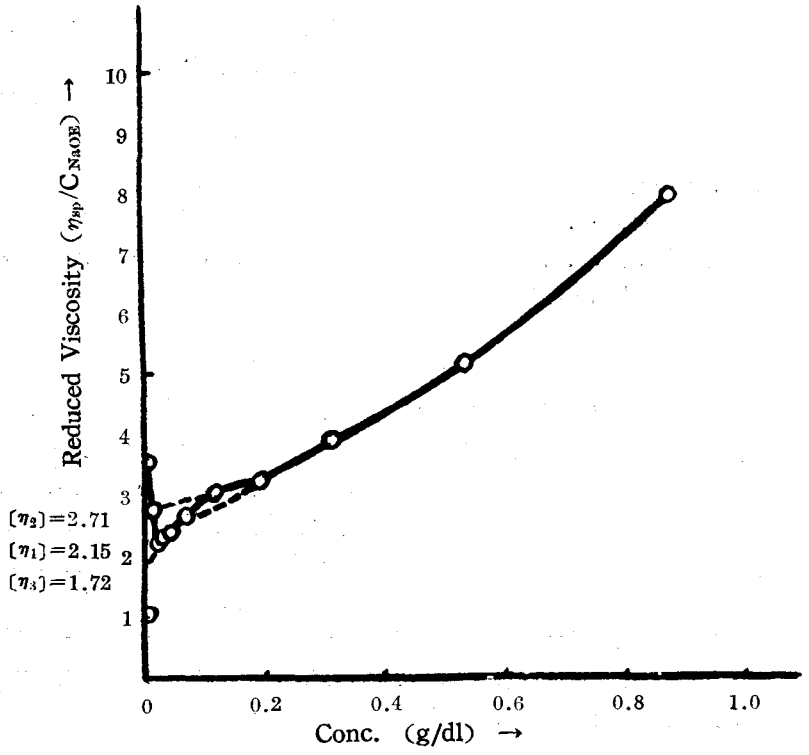


Fig. 2 Viscosity of Na-alginate in 2N NaOH Solution at 25°C

Table 2
Viscosity of Na-alginate in 2N NaOH Solution

C(g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/c
0.880	7.049	8.010
0.528	2.742	5.193
0.317	1.256	3.962
0.190	0.623	3.279
0.114	0.346	3.034
0.068$_5$	0.187	2.728
0.041$_1$	0.095$_9$	2.393
0.024$_7$	0.057$_4$	2.323
0.014$_8$	0.032$_8$	2.216
0.0089	0.024$_6$	2.764
0.0045	0.016$_4$	3.644
0.0023	0.002$_5$	1.065



その η_{sp}/C の濃度変化を図示したものである。

IV. アルギン酸ソーダ水溶液の粘性挙動に関する二、三の考察

高分子物質の稀薄溶液においては、比粘度 η_{sp} は濃度の函数である。即ち

$$\eta_{sp} = f(C)$$
$$= a_0 + a_1C + a_2C^2 + a_3C^3 + \cdots\cdots \quad (1,1)$$

但し C は溶液の濃度、a_0、a_1、a_2、……はそれぞれ恒数である。

$C = 0$ のときは当然 $\eta_{sp} = 0$ となるから、従つて一般に $a_0 = 0$ である。

$$\therefore \quad \eta_{sp} = a_1C + a_2C^2 + a_3C^3 + \cdots\cdots \quad (1,2)$$

而して溶液の濃度が充分低いときは第2項以下は無視出来るから

$$\eta_{sp} = a_1C \qquad \therefore \quad \eta_{sp}/C \fallingdotseq a_1 \quad (1,3)$$

となり、従つて

$$\lim_{C\to 0}[\eta_{sp}/C] = a_1 = [\eta] \quad (1,4)$$

となる。この $[\eta]$ は極限粘度（Intrinsic Viscosity）と呼ばれ、濃度に関係なく一定の値を示すべきである。依つて η_{sp}/C は一般に下式の如き濃度の函数として与えられ、η_{sp}/C-C曲線はよく溶液の濃度変化に伴う溶液の粘性挙動を示す。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2C + \cdots\cdots \quad (1,5)$$

而してその膠質溶液の恒数たる $[\eta]$ は膠質分子の大さ（分子量）、或はその分子形状を反映して居り、Einstein は球状粒子に対して次の如き粘度則を与えている。

$$[\eta] = KZ \text{（但し、Zは鎖員数、Kは恒数）} \quad (2,1)$$

更に絲状分子に対して桜田[7]は次の修正式を与えたが、α は分子形状に関係する恒数である。

$$[\eta] = KZ^{\alpha}$$

玆においてアルギン溶液の濃度変化に伴う膠質分子の状態の変移を類推するため、第1、2図において、それぞれ η_{sp}/C 曲線を $C=0$ に外挿して $[\eta]$ を求めた。

第1図において粘性曲線は0.3g/dl附近に極小点を有する懸垂曲線をなしているので、$C\to 0$ に外挿するに際し多少困難を伴うが、一応図の如く $[\eta]=10.6$、及び $[\eta_0]=36.0$ を得たが、普通には前者が用いられている。今 η_{sp}/C の極小値濃度0.33g/dl以下は Staudingerの所謂ゾル溶液領域と称せられる部分で、アルギンの分子形状はその電離性を大きく反映し、絲状分子においては η_{sp}/C 値は分子の見掛上の長さの函数と考えられ、濃度の増加に伴う η_{sp}/C の減少はアルギン絲状分子の屈撓性の発達に伴う分子の比容積の縮小を意味し極稀薄溶液において棒状に延伸していたアルギン分子が屈撓し、絲毬（Randum Coil）に移行して行くことを示すものと考えられる。また2N NaOH 溶液中においてはアルギンの電離性が強電解質たるNaOHの存在により抑制されるため聚群形成は破壊され、恰も無極性絲状分子の如く挙動する。第2図において、η_{sp}/C は濃度の増加に伴い一般の無極性絲状分子に見られる如く直線的に減少するが、極稀薄溶液部に於ては、その挙動は必ずしも単純ではなく、その膠質学的平衡の複雑性を示唆している。アルギン稀薄溶液の $\eta_{sp}/C_{2N\ NaOH}$ 曲線はこれを次の三段階に分けて考えることが出来る。即ち割合高濃度部より第1図の限界濃度（0.3g/dl）附近までの直線的に変化する部分、限界濃度より0.1g/dl前後までの割合平坦で粘性変化の緩慢な個所、及びそれ以下の粘性の大きく変化する部分とに分けられる。かゝる $\eta_{sp}/C_{2N\ NaOH}$ の変化は第2図の場合に限らず、著者が今まで試みた多数の実験例によつても確認されたものであつて、殊に極稀薄部の粘度変化は極めて

注目すべきものがある。但し第2図における0.0045g/dlの極稀薄部における小さな極大値の存在は、多数の測定を試みたが、出現する場合としからざる場合とがあるので、常にかゝる現象が起るとは断じ難い。この問題の詳細については別に検討されねばならないと思われるので、上述の如く三段階に粘度挙動を区分して考察することにした。而してこれら3段階の粘性曲線について、それぞれ C→0 を外挿して〔η〕を求めた。即ち、第1段階（＞2.0～0.2g/dl）の外挿値 $〔\eta_1〕_{NaOH}=2.15$、第2段階（0.2～0.1g/dl）$〔\eta_2〕_{NaOH}=2.71$、第3段階（0.1g/dl以下）$〔\eta_3〕_{NaOH}=1.72$ を得る。従つて〔η〕よりEinsteinの粘度則に基づき鎖員数（重合度）を算出する場合にいづれの値によるべきかは大いに問題がある。第2図の場合一般に常用されているHeenの方法により、アルギン酸ソーダの重合度を算出すると、その〔η〕の相違から114～181の範囲となる。以上の観点からもアルギンの極稀薄溶液における膠質学的平衡の詳細な検討の必要性が生ずる訳である。

次に粘性曲線より濃度変化によるアルギン分子の拡り（見掛けの比容積、作用範囲 Wirkungsbreich）の変化について考察する。Einsteinは球形分子について〔η〕と粒子の比容積の間に次式を与えている。

$$〔\eta〕 = 0.025V \qquad (3,1)$$

但し、Vは球形粒子の比容積（作用範囲）である。

しかるに溶液中の絲状分子の作用範囲は球形粒子の場合と異り、溶存する分子の固有容積に等しくなく、分子の見掛上の長さの函数である。また、もしその膠質粒子が溶媒和している場合は、その溶媒和層を含む見掛け上の容積、即ち分子が溶媒と作用を及ぼし合つている範囲を意味すると考えられる。而して第1図における限界濃度 0.3g/dl 附近においては、η_{sp}/C は極小となり、その作用範囲もこれに伴い最小となつていると想像されるが、これは第2報においても推論されているところである。而してこの濃度に於ては最も固く緊つたアルギン分子の絲毬が最密充塡し、粒子相互の分子運動を拘束し合つてゲル構造に転移せんとしている状態にあると考えられるので、当然その場合アルギンの絲毬は恰も完全な球状粒子の如き外観を呈しているのと推定してよいであろう。そしてその球状粒子はアルギン分子に結合した多数の水和水を含む作用球である。茲においてこのゲル化の限界濃度（0.3g/dl）における $\eta_{sp}/C=12.2$ より(3.1)式によりVを計算するとアルギン1gは多量の水と結合してその絲毬粒子の見掛け上の容積は約490cc/gとなつている。

またゲル化の限界濃度においては理論的にも、水和層を被つているアルギン絲毬粒子が最密充塡しそれら粒子の容積の総和が丁度溶液全体の容積と等しくなつている筈である。いまかゝる状態にある理論的限界濃度を C_c とすると C_c は(3.1)式より次の如くして求めることが出来る。

$$C_c = 1/V \times 100 = 0.025/〔\eta〕\times 100 \qquad (3.2)$$

而して仮に〔η〕=1.22として C_c を計算すれば $C_c \fallingdotseq 0.2$(g/dl)となり、第2図における限界濃度0.33g/dlと略一致する。しかるに $C_c=0.2$ なる値は第2図の η_{sp}/C_{NaOH} 曲線の第1段階の発端濃度0.2g/dlと全く一致することは極めて興味深く、粘性曲線の極小値濃度よりも幾分低濃度の理論的限界濃度こそ、真に溶液がゾル構造からゲル構造へ転移する限界濃度で、ゲル溶液領域の発端をなすものと考えられる。かゝる理論的限界濃度附近における膠質学的特異性については更に第2報以下において更に指摘するつもりである。

次に $〔\eta〕_{NaOH}$ より2NNaOH溶液においてもなおアルギン分子より脱離されない結合力の強い水和水量を概算して見る。いま一般に $〔\eta〕_{NaOH}$ として常用される第1段階における極限粘度 $〔\eta_1〕_{NaOH}=2.15$ より、(3.1)式によりアルギンの見掛け上の比容積を計算すると V=84cc/g となり、ウロン酸ソーダ単量体1mol当り924分子の水が結合していることになる。第2報において測定したアルギン酸ソーダ（固体）の比容積 0.612 を基礎として計算すると、アルギン分子は水和して、その見掛け上の容積は

約140倍に膨潤していることになる。更に NaOH を含まないアルギン溶液における〔η〕=10.6 と、〔η_1〕$_{NaOH}$=2.15 とを比較するとき、アルギン酸ソーダが稀薄溶液において聚群を形成している場合は NaOHで聚群を破壊した場合の約5倍の水をアルギン分子の周囲に保有していることになる。従つてアルギン稀薄溶液、特にゾル溶液領域における膠質学的平衡の推移、殊に粘性挙動はこの聚群に保有されている水分子により当然強く影響を受けるであろう。

V. 総　　括

アルギン酸ソーダ稀薄溶液について2N NaOHの存在する場合と、しからざる場合とについてその粘度を測定し、それらの粘性曲線（$\eta_{sp}/C-C$）より極限粘度〔η〕及びゲル化の限界濃度を求め、それらよりアルギン分子の拡りや水和量の変移について推論し、溶液の粘性挙動において水和量の変移が大きく反映することを述べた。更に理論的ゲル化限界濃度(C_c)を算出し、実測値と略一致するが、実測限界濃度よりも幾分稀薄部に偏していることに注目し、このC_cが実験的にも極めて興味ある膠質学的転移濃度を与えるであろうことを示唆した。

終りに臨み、本実験に際し終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜つた鈴木舜一教授に深謝する。

引　用　文　献

（1） 高橋：「海藻工業」（1946）東京
（2） 遠藤：日化、72，（1952），968.
（3） 清山：工化、52－54（1951～53）、第1～11報
（4） Mc Bain, J. W：“Frontiers in Colloid Chemistry”，（1950）113－116.
（5） 鈴木：本報、4，（1953），69.
（6） Heen, von E：Kolloid Ztschr. 83（1938），204.
（7） 桜田：化繊講演集、5（1940），33.

（水産科学研究所業績 第166号）