



Title	可溶性アルギン酸塩類の粘性について
Author(s)	小黑, 美樹; OGURO, Miki
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 5(3), 277-288
Issue Date	1954-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22874
Type	departmental bulletin paper
File Information	5(3)_P277-288.pdf



可溶性アルギン酸塩類の粘性について

小 黒 美 樹

(北海道大学水産学部海藻化学教室)

On the Viscosity of Soluble Alginate Solutions

Miki OGURO

Abstract

Alginic acid was prepared by Suzuki's method from the brown algae, *Laminaria angustata* KJELLM. Soluble alginates, *i. e.*, sodium alginate, potassium alginate and magnesium alginate were prepared from the acid.

In this paper, a study on the colloidal behaviors of these soluble alginate solutions were reported. In the present experiment, relation among concentrations, temperatures ($25 \pm 0.02^\circ\text{C}$, $35 \pm 0.03^\circ\text{C}$, $45 \pm 0.05^\circ\text{C}$, $55 \pm 0.1^\circ\text{C}$) and reduced viscosity (η_{sp}/C) were investigated.

Potassium alginate behaved like sodium alginate in the diluted solution. A notable increase of viscosity was not found in highly concentrated solution of potassium alginate at various temperatures.

The solubility of magnesium alginate in diluted solution was smaller than that of other alginates, but the salt behaved similarly to sodium salt in highly concentrated solution.

The curve of reduced viscosity of magnesium alginate in highly concentrated solution was like to that of sodium alginate. That fact would be considered as due to the development of the gel structure in magnesium salt.

In a gel domain, $\log \eta_{sp}/C$ - C curve is rectilinear, where η_{sp}/C is exponential function of concentration, and the gradient an exponential function of temperature.

Consequently, the exponential equation was presented as follows:

$$\log \eta_{sp}/C = \log[\eta] + C \cdot [K_1 - K_2 t]$$

Where, C means concentration, and t is temperature.

$[\eta]$, K_1 and K_2 are given as constants.

緒 言

高分子電解質溶液の粘性は、高分子電解質の膠質学的及び物理化学的挙動を研究するに当つて、その分子或は粒子の分散状態を示す最も重要な要素の一つとされている。

天然産高分子電解質の一つであるアルギンの粘性については、高橋¹⁾、清山²⁾、遠藤³⁾及び当教室加藤助教⁴⁾等により研究がなされているが、其の水溶液の粘性は等極性高分子の粘度曲線とは趣を異にし、一般の高分子電解質溶液にみられる如く、其の粘度曲線に於いて異状性が認められることは周知の如くである。即ち稀薄溶液の粘性の異状性はアルギンの分子の解離及び水和が、濃度の変化により急激に変移するために見られるものであつて、限界濃度よりも高濃度に於ける粘性の増大は、所謂巨大分子因子による構造粘性の発達によるものとされている。

このように、濃度と粘性の関係についてかなり知られているが、測定温度の相違によつてアルギン分子の水和や構造粘性が影響を受ける筈と考えられるので、著者は濃度及び測定温度を変化せしめてアルギン酸塩

水溶液の粘性挙動を研究した。尙アルギン酸可溶性塩類の粘性に関する研究は、主としてナトリウム塩に限られているので、カリウム塩、マグネシウム塩についても同様の研究を行つて、これら3種の塩類の粘性挙動を比較した。その結果、アルギン酸可溶性塩類の粘性と濃度及び測定温度との間に関係式を見出したのでこゝに報告する次第である。

本研究の遂行に当り、その間終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた鈴木昇教授及び加藤健司助教授に対し茲に謹んで感謝の意を表する。尙数式の取扱いについては、本学部機械学教室小林喜一郎教授に御教示を仰いだ。茲に深謝する次第である。

実 験 の 部

I 試 料

供試アルギンは充分留意して同一方法によつて調製しても、重合度の等しいものを得ることは至難であるので、著者は同一のアルギン酸から各種塩類について、次の如くにして調製した。

1. アルギン酸の抽出及び精製

アルギン酸の調製にあつて、純良で操作が容易である鈴木法²⁾に依つた。試料として幅1cmに切断した北海道日高産一等検三石昆布(乾燥昆布)1kgに15lの水を加え約30分間煮沸して水溶性成分を除去し、よく水洗し原藻に5%塩化カルシウム溶液15l加えて30分間煮沸した。この際原藻が硬化し、遊離のアルギン酸はその大部分がアルギン酸カルシウムとなり、且つ色素層は固定される。次いで充分水洗した後、藻体に10%塩化ナトリウム溶液15lを加えて30分間煮沸する。この際藻体内のアルギン酸の一部が、イオン交換によつて溶出するため藻体は著しく膨潤する。しかし、色素層は固定されたまま溶出してこない。次いで100gの無水炭酸ナトリウムを溶液に添加して、1昼夜放置してアルギン酸ナトリウムとして抽出した。斯くして得た抽出液は、色素層、繊維質の溶解が始まらないので濾過も容易で着色も少く、活性炭を用いて精製をくりかえすことによつて容易に無色のアルギン酸ナトリウム水溶液が得られる。

斯くして得たるアルギン酸ナトリウム溶液に塩酸(1:2)を加えpHを1.2以下とする時アルギン酸が凝析する。これを50°C乃至55°Cの温湯でCl⁻の反応の消失する迄洗滌し、このアルギン酸に10%苛性ソーダ溶液を加えて中和溶解せしめた後、更に塩酸でアルギン酸を凝析させることを反覆して得たるアルギン酸を絹布で濾し、エチルアルコール及びエーテルにて脱水、脱アルコールを行い、真空乾燥器中で減圧乾燥した。アルギン酸の収量は155gであつた。

2. アルギン酸塩類の調製

i アルギン酸ソーダ

精製したアルギン酸40gを水2l中に膨潤させた後、10%苛性ソーダ溶液を注加してpH7になる様に溶解せしめ、パルプ層にて数回に亘り濾過し、等量のエタノール中に注入してアルギン酸ソーダを析出せしめ、エタノール、エーテルにて脱水、脱アルコールを行い、真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量35gであつた。

ii アルギン酸カリウム

精製せるアルギン酸40gを水2l中に膨潤させ、10%苛性カリウム溶液をpH7になる迄注加して溶解させ5乃至6回パルプ層にて濾過し、等量のエタノール中に注入してアルギン酸カリウムを析出せしめ、エタノール及びエーテルにて脱水、脱アルコールを行い、真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量30gであつた。

iii アルギン酸マグネシウム

40gの精製せるアルギン酸を水2l中に膨潤せしめた後、水酸化マグネシウムの過剰を加えてアルギン酸を溶解させ、数回パルプ層を濾し、水酸化マグネシウムを除き等量のエタノール中に注入してアルギン酸マグネシウムを析出せしめ、エタノールにて脱水、エーテルにて脱アルコールを行い、真空乾燥器中にて減圧乾燥した。収量35gであつた。

各塩類について、水分及びMg, K, Naを定量した。その結果は第1表の通りである。

実験に際しては第1表に示したアルギンに蒸留水を加えて、24時間放置し充分溶解させて供試液とした。

Table 1.

Sodium alginate;	Moisture	12.35 %
	Na (obs.)	11.26 %
	Na (calc. $C_6H_7O_6Na$)	11.61 %
Potassium alginate;	Moisture	17.76 %
	K (obs.)	17.58 %
	K (calc. $C_6H_7O_6K$)	18.25 %
Magnesium alginate;	Moisture	12.38 %
	Mg (obs.)	5.17 %
	Mg (calc. $C_6H_7O_6\frac{1}{2}Mg$)	6.49 %

II 測定方法

粘度は、各塩類について夫々温度 $25 \pm 0.02^\circ C$, $35 \pm 0.03^\circ C$, $45 \pm 0.05^\circ C$, $55 \pm 0.1^\circ C$ に於て、Ostwald 型粘度計を用い毛管口径の異なるもの3本を組合せ、落下秒数30乃至100秒前後で測定した。

実験結果及び考察

1. 濃度による粘性の変化

濃度による粘性の変化を知るために $25^\circ C$ に於て測定した粘度を第2表に示した。図示すれば第1図の通りである。第1図から各種アルギン塩類

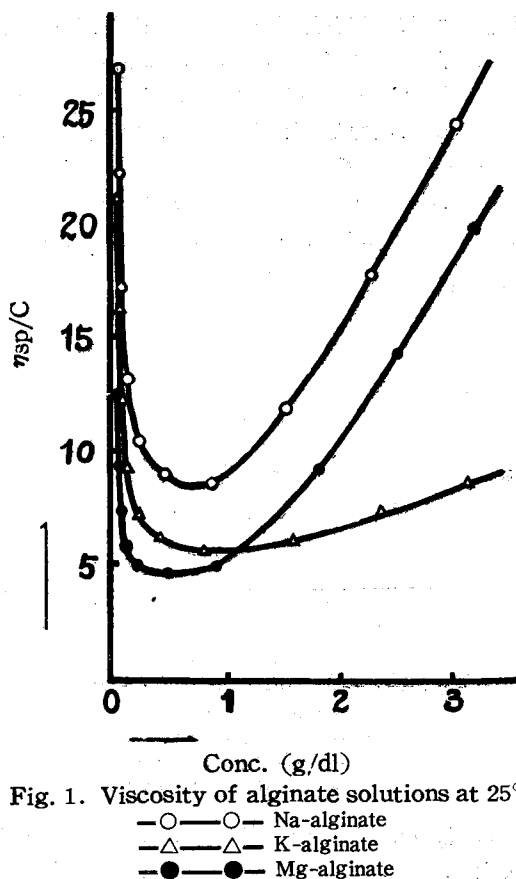


Fig. 1. Viscosity of alginate solutions at $25^\circ C$

—○—○— Na-alginate
—△—△— K-alginate
—●—●— Mg-alginate

Table 2. Viscosity of alginate solutions at $25^\circ C$

Na-alginate solution			K-alginate solution			Mg-alginate solution		
C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C	C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C	C (g/dl)	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0118	0.3169	26.86	0.0122	0.2582	21.16	0.0120	0.1500	12.50
0.0236	0.5229	22.16	0.0244	0.3987	16.34	0.0210	0.1987	9.46 ₁
0.0472	0.8105	17.17	0.0488	0.5980	12.25	0.0433	0.3228	7.45 ₅
0.0944	1.2353	13.08	0.0976	0.9020	9.24 ₂	0.1065	0.6272	5.88 ₉
0.1887	1.9706	10.44	0.1952	1.4085	7.21 ₆	0.2020	1.0067	4.98 ₄
0.3773	3.4435	9.12 ₇	0.3904	2.4277	6.21 ₃	0.4646	2.1865	4.70 ₆
0.7545	6.3688	8.44 ₁	0.7808	4.5146	5.78 ₂	0.8891	4.4109	4.96 ₁
1.5090	17.84 ₁	11.82	1.5615	9.8350	6.29 ₈	1.7936	16.52 ₃	9.21 ₂
2.2635	38.89 ₃	17.18	2.3423	17.61 ₉	7.52 ₂	2.4771	35.40 ₂	14.29
3.1080	73.93 ₇	24.49	3.1230	27.40 ₆	8.77 ₆	3.1746	63.33 ₉	19.95

溶液の η_{sp}/C の極小点を見れば、アルギン酸ソーダ溶液に於いては 0.70 (g/dl), アルギン酸カリウム溶液 0.75 (g/dl), アルギン酸マグネシウム溶液 0.40 (g/dl) である。Staudinger⁶⁾はこの η_{sp}/C の極小点を境として、所謂ゾル領域とゲル領域とに分けている。

分子形状が解離性に大きな役割をなすゾル領域に於いてアルギン酸マグネシウム溶液は、他のアルギン酸ソーダ溶液、アルギン酸カリウム溶液に比較して η_{sp}/C の値が低い。これはナトリウム、カリウム塩に較べて解離度が小さい為であろうと考えられる。構造粘性の発達しているゲル領域に於いては各塩類の $\log \eta_{sp}/C$ と濃度 C との関係は、第 2 図に示した如く略々直線となるので、次式が成立すると思われる。

$$\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C} \quad (1)$$

C : 濃度 b : 濃度勾配 $[\eta]: C \rightarrow 0$ に於ける η_{sp}/C 値
各塩類の $[\eta]$ は、アルギン酸ソーダ溶液 5.70, アルギン酸カリウム溶液 4.00, アルギン酸マグネシウム溶液 2.68 である。

(1) 式を用いて各塩類の b , 即ち濃度勾配を第 2 図から求めると、第 3 表の如くなる。即ち第 2 図及び第 3 表からゲル領域に於けるアルギン酸マグネシ

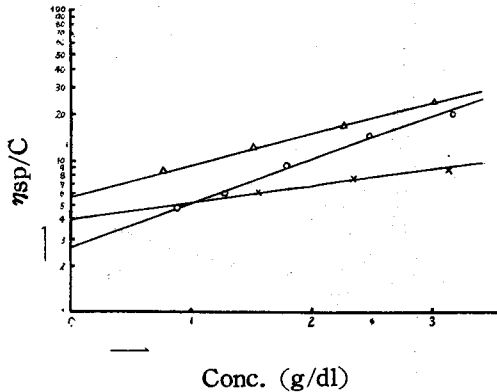


Fig. 2. Relation between η_{sp}/C and concentration at 25°C
—△—△— Na-alginate
—×—×— K-alginate
—○—○— Mg-alginate

Table 3. The gradient value (b) in highly concentrated alginate solutions at 25°C; $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$

Na-alginate	0.486 ₀
K-alginate	0.259 ₀
Mg-alginate	0.670 ₀

ウム溶液の η_{sp}/C は濃度が高くなるに従って直線的に増加し、その粘性の濃度勾配は他の塩類に比べて著しく大きい。次いでアルギン酸ソーダ溶液、アルギン酸カリウム溶液の順となる。ゲル領域に於いて斯かる差

Table 4. Viscosity of Na-alginate solution at various temperatures

C (g/dl)	25°C		35°C		C (g/dl)	45°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0118	0.3169	26.86	0.2981	25.26	0.0133	0.3229	24.29	0.3163	23.78
0.0236	0.5229	22.16	0.4942	20.94	0.0267	0.5067	18.98	0.4541	17.01
0.0472	0.8105	17.17	0.7297	15.46	0.0534	0.7578	14.19	0.6888	12.90
0.0944	1.2353	13.08	1.1583	12.27	0.1068	1.1614	10.88	1.0774	10.03
0.1887	1.9706	10.44	1.8532	9.82 ₁	0.2138	1.9465	9.10 ₄	1.7602	8.23 ₈
0.3773	3.4435	9.12 ₇	3.2278	8.55 ₅	0.4276	3.4394	8.04 ₄	3.1633	7.39 ₈
0.7545	6.3688	8.44 ₁	6.1869	8.20 ₀	0.8552	6.7901	7.93 ₉	6.3208	7.39 ₁
1.5090	17.84 ₁	11.82	17.03 ₈	11.29	1.7103	19.11 ₈	11.18	16.54 ₀	9.67 ₁
2.2635	38.89 ₃	17.18	34.90 ₈	15.42	2.5655	39.55 ₀	15.42	32.74 ₁	12.76
3.0180	73.93 ₇	24.49	60.19 ₃	19.95	3.4206	70.26 ₈	20.04	54.50 ₀	15.93

が生ずることは、構造粘性の相違によるものと考えられる。特にアルギン酸マグネシウム溶液が大きい値を示すのは、マグネシウムが2価の金属であるためのゲル構造の発達 of 著しいことを示すものと考えられる。

2. 測定温度による粘性の変化

第4表, 第5表, 第6表は測定温度を異にした場合の η_{sp}/C の測定値を示した。これを図示すれば第3図,

Table 5. Viscosity of K-alginate solution at various temperatures

C (g/dl)	25°C		35°C		C (g/dl)	45°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0122	0.2582	21.16	0.2401	19.68	0.0125	0.1749	13.99	0.1685	13.48
0.0244	0.3987	16.34	0.3166	12.98	0.0251	0.3094	12.33	0.2755	10.98
0.0488	0.5980	12.25	0.5366	10.99	0.0502	0.4709	9.38 ₁	0.4388	8.74 ₁
0.0976	0.9020	9.24 ₂	0.8340	8.54 ₅	0.1004	0.7847	7.81 ₆	0.7245	7.21 ₆
0.1952	1.4085	7.21 ₆	1.3002	6.66 ₁	0.2009	1.2646	6.29 ₅	1.1985	5.96 ₆
0.3904	2.4277	6.21 ₄	2.1892	5.60 ₇	0.4018	2.1479	5.34 ₆	2.0102	5.00 ₃
0.7808	4.5146	5.78 ₂	4.1081	5.26 ₁	0.8037	3.9792	4.95 ₁	3.7422	4.65 ₃
1.5615	9.8350	6.29 ₃	8.5391	5.46 ₉	1.6074	8.2845	5.15 ₄	7.6038	4.73 ₁
2.3423	17.61 ₉	7.52 ₂	15.25 ₄	6.51 ₃	2.4110	14.28 ₃	5.92 ₄	12.83 ₃	5.32 ₅
3.1230	27.40 ₅	8.77 ₆	23.99 ₃	7.68 ₅	3.2148	22.51 ₁	7.00 ₂	19.65 ₄	6.11 ₄

Table 6. Viscosity of Mg-alginate solution at various temperatures

C (g/dl)	25°C		C (g/dl)	45°C		C (g/dl)	35°C		55°C	
	η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C		η_{sp}	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{sp}/C
0.0120	0.1500	12.50	0.0126	0.1191	9.45 ₄	0.0124	0.1274	10.27	0.1149	9.26 ₇
0.0210	0.1987	9.46 ₁	0.0251	0.1839	7.32 ₃	0.0248	0.2085	8.40 ₇	0.1786	7.20 ₂
0.0433	0.3228	7.45 ₅	0.0502	0.2925	5.82 ₇	0.0496	0.3408	6.87 ₁	0.2857	5.76 ₀
0.1065	0.6272	5.88 ₉	0.1004	0.4664	4.64 ₅	0.0992	0.5367	5.41 ₀	0.4294	4.32 ₁
0.2020	1.0067	4.98 ₄	0.2007	0.8048	4.01 ₀	0.1984	0.9073	4.57 ₃	0.7773	3.91 ₃
0.4646	2.1865	4.70 ₆	0.4015	0.4843	3.69 ₆	0.3968	1.6950	4.27 ₂	1.3954	3.51 ₃
0.8891	4.4109	4.96 ₁	0.8030	3.2251	4.01 ₆	0.7937	3.4003	4.28 ₄	3.0233	3.80 ₉
1.7936	16.52 ₃	9.21 ₃	1.6059	9.6546	6.01 ₂	1.5873	10.82 ₀	6.81 ₇	9.0605	5.70 ₃
2.4771	35.40 ₂	14.29	2.4088	21.74 ₀	9.02 ₅	2.3809	27.38 ₃	11.50	20.98 ₂	8.81 ₃
3.1746	63.33 ₉	19.95	3.2118	43.63 ₃	13.59	3.1746	52.19 ₉	16.44	39.03 ₅	12.30

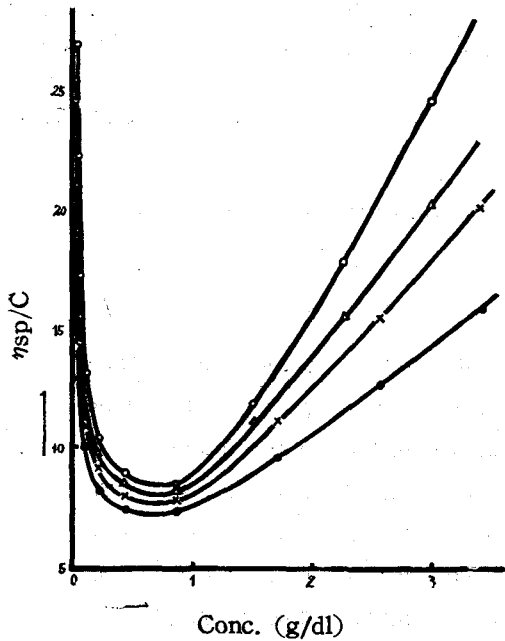


Fig. 3. Viscosity of Na-laginate solution at the various temperatures

—○—○— at 25 °C —△—△— at 35 °C
 —×—×— at 45 °C —●—●— at 55 °C

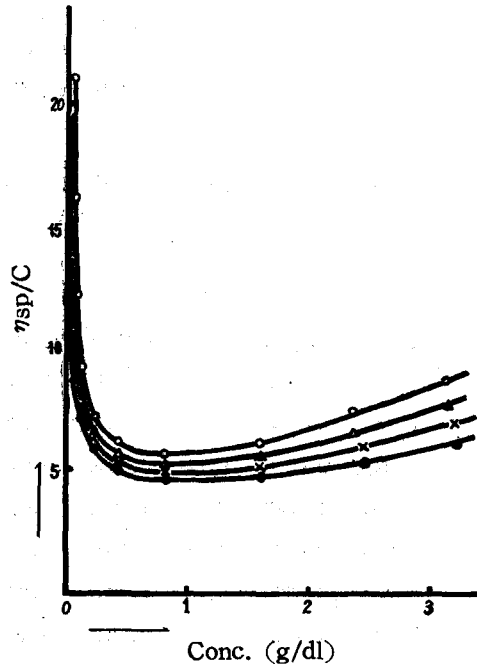


Fig. 4. Viscosity of K-alginate solution at the various temperatures

—○—○— at 25 °C
 —△—△— at 35 °C
 —×—×— at 45 °C
 —●—●— at 55 °C

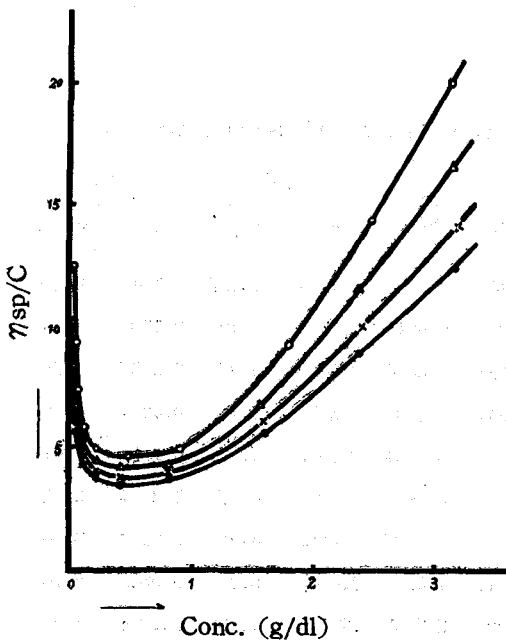


Fig. 5. Viscosity of Mg-alginate solution at the various temperatures

—○—○— at 25 °C —△—△— at 35 °C
 —×—×— at 45 °C —●—●— at 55 °C

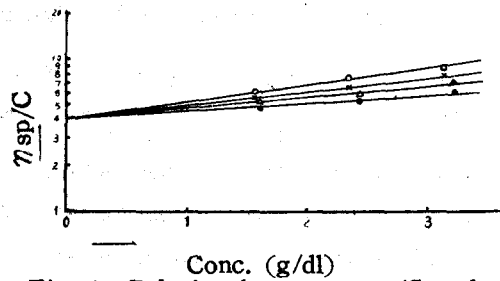


Fig. 6. Relation between η_{sp}/C and concentration of Na-alginate solution at various temperatures

第4図及び第5図の如くである。 $\log \eta_{sp}/C$ と濃度 C , $\log \eta_{sp}/C$ と温度 t との関係をゲル領域について図示すれば、第6図、第7図、第8図及び第9図の如くである。第3図乃至第9図より明かな様に一般に高温になるに従つて η_{sp}/C の値が略々直線的に減少している。第9図に明かなる如く一般に高濃度に於

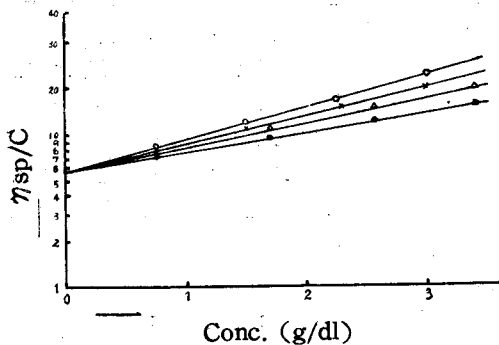


Fig. 7. Relation between η_{sp}/C and concentration of K-alginate solution at various temperatures

- at 25 °C
- ×—×— at 35 °C
- △—△— at 45 °C
- at 55 °C

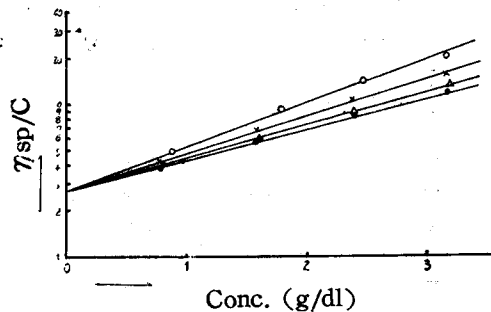


Fig. 8. Relation between η_{sp}/C and concentration of Mg-alginate solution at various temperatures

- at 25 °C
- ×—×— at 35 °C
- △—△— at 45 °C
- at 55 °C

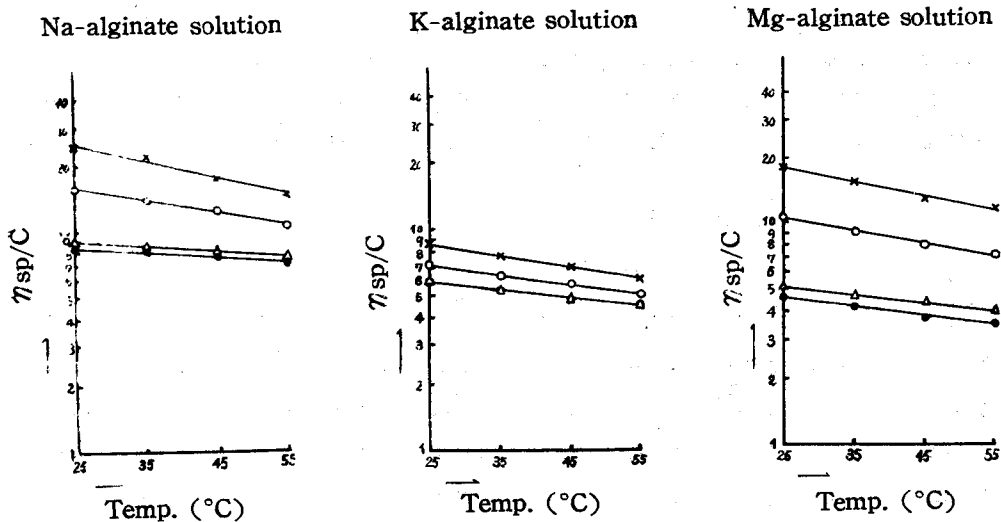


Fig. 9. Relation between η_{sp}/C and various temperatures

- ×—×— 3 % solutions
- 2 % solutions
- △—△— 1 % solutions
- 0.5% solutions

ける温度と $\log \eta_{sp}/C$ の勾配は、限界濃度のそれよりも大きく、限界濃度に近づくに従って温度の影響は小さい。又第6図、第7図及び第8図より明かなる如く $\log \eta_{sp}/C$ と濃度 C との関係が略々直線になることから(1)式が成立しゲル領域より求められた $C \rightarrow 0$ 、即ち $[\eta]$ は、孰れの塩類も測定温度を異にした場合に於いて同一点に収斂し、従って25°C乃至55°Cの範囲内に於いては測定温度の異なる場合も $[\eta]$ の変化はみとめられない。即ちこの範囲内の温度変化によつては分子量の変化はないものと考えられる。

上に記した如く、(1)式が成立することが考えられたので各塩類に於ける勾配を第6図乃至第8図から求めた結果は、第7表に示す通りである。

Table 7. The gradient value (b) of alginate solutions in highly concentrated solution at various temperatures; $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$

Temp. (°C)	Na-alginate	K-alginate	Mg-alginate
25	0.486 ₀	0.259 ₀	0.670 ₀
35	0.423 ₄	0.209 ₅	0.571 ₉
45	0.368 ₁	0.166 ₉	0.510 ₇
55	0.292 ₄	0.115 ₁	0.467 ₆

第7表の各温度に於ける濃度勾配, 即ちbを用いて(1)式から計算値を求め実測値と比較した。その結果は, 第8表に示した通りで, ほとんど一致している事がわかった。従つて $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$ が成立する。次に第7表を图示すれば, 第10図の如くであつて直線関係であるので次式が成立する。

$$b = Pe^{-qt} \quad (2)$$

P, q: 恒数 t: 温度

Table 8. η_{sp}/C calculated and experimented in highly concentrated solution at various temperatures

1. Na-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		35 °C		C (g/dl)	45 °C		55 °C	
	Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.
0.7545	8.22 ₅	8.44 ₁	7.84 ₇	8.20 ₀	0.8552	7.80 ₃	7.93 ₉	7.31 ₉	7.39 ₁
1.5090	11.86	11.82	10.79	11.29	1.7103	10.70	11.18	9.39 ₃	9.67 ₁
2.2635	17.12	17.18	14.87	15.42	2.5655	14.66	15.42	12.07	12.76
3.0180	24.72	24.49	20.46	19.95	3.4206	20.06	20.04	15.50	15.93

2. K-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		35 °C		C (g/dl)	45 °C		55 °C	
	Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.
0.7808	4.90 ₁	5.78 ₂	4.70 ₈	5.26 ₁	0.8037	4.57 ₂	4.95 ₁	4.38 ₄	4.65 ₆
1.5615	5.59 ₈	6.29 ₈	5.54 ₈	5.46 ₉	1.6074	5.22 ₀	5.15 ₄	4.81 ₂	4.73 ₁
2.3423	7.33 ₃	7.52 ₂	6.81 ₈	6.51 ₃	2.4110	6.08 ₀	5.92 ₄	5.28 ₀	5.32 ₅
3.1230	8.98 ₀	8.77 ₆	7.69 ₂	7.68 ₅	3.2148	6.84 ₀	7.00 ₂	6.78 ₈	6.11 ₄

3. Mg-alginate solution

C (g/dl)	25 °C		C (g/dl)	35 °C		55 °C		C (g/dl)	45 °C	
	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.	Calc. (1)	Obs.		Calc. (1)	Obs.
0.8891	4.86 ₂	4.96 ₁	0.7936	4.21 ₃	4.28 ₄	3.88 ₃	3.80 ₉	0.8030	4.03 ₃	4.01 ₆
1.7936	8.91 ₁	9.21 ₂	1.5873	6.64 ₁	6.28 ₄	5.62 ₃	5.70 ₈	1.6059	6.08 ₆	6.01 ₂
2.4771	14.09	14.29	2.3809	10.46	11.50	8.16 ₁	8.81 ₃	2.4088	9.17 ₁	9.02 ₅
3.1746	22.48	19.95	3.1746	16.47	16.44	11.83	12.30	3.2118	13.82	13.59

Calc. (1): Value calculated by $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$

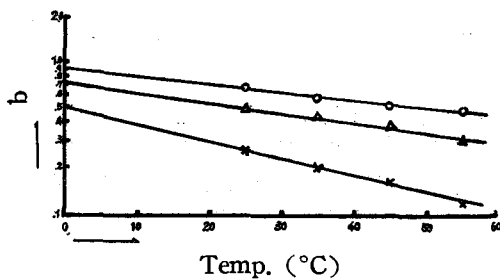


Fig. 10. Relation between b and various temperatures

—△—△— Na-alginate
 —×—×— K-alginate
 —○—○— Mg-alginate

0.892であり、上の(2)式を用いて q を求めると、第9表の如くである。第9表の各塩類の q を用いて(2)式から計算した b と、(1)式から求めた b とを比較した。

その結果は第10表に示した通りで、ほとんど一致している。

Table 9. The gradient (q) of alginate solutions in the exponential equation; $b = Pe^{-q \cdot t}$

Na-alginate	0.0156
K-alginate	0.0259
Mg-alginate	0.0124

第10図から求められた各塩類の P は、アルギン酸ソーダ溶液 0.732, アルギン酸カリウム溶液 0.501, アルギン酸マグネシウム溶液

Table 10. The gradient b at various temperatures obtained from the exponential equations; $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$ and from the $b = Pe^{-q \cdot t}$

Temp. (°C)	Na-alginate		K-alginate		Mg-alginate	
	Calc. (1)	Calc. (2)	Calc. (1)	Calc. (2)	Calc. (1)	Calc. (2)
25	0.486 ₀	0.493 ₄	0.259 ₀	0.260 ₈	0.670 ₆	0.652 ₄
35	0.423 ₄	0.422 ₁	0.209 ₅	0.201 ₁	0.571 ₉	0.575 ₉
45	0.368 ₁	0.360 ₃	0.166 ₉	0.155 ₀	0.510 ₇	0.508 ₇
55	0.292 ₄	0.308 ₅	0.115 ₁	0.119 ₃	0.467 ₆	0.449 ₂

Calc. (1): Value calculated by $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{b \cdot C}$

Calc. (2): Value calculated by $b = Pe^{-q \cdot t}$

第6図、第7図、第8図及び第10図よりゲル領域に於ける η_{sp}/C は濃度 C の指数関数であり、その濃度勾配は温度の指数関数である。当教室加藤助教授がのべている如く、アルギン溶液の粘性挙動には水と量の変移が大きく反映すると考えられるので、高濃度となるに従つて、温度とともに溶媒和した分子の熱運動エネルギーが溶媒和のエネルギーに比して大きくなるため溶媒和した分子は、アルギン分子から離れ易くなり、その結果、アルギン分子の容積は見掛け上減少するものと考えられる。第9表よりその傾向は、アルギン酸カリウム溶液が最も大きく、従つてカリウム塩における水和水の大部分は、その結合のエネルギーが比較的小さいものと思われ、ソーダ塩はカリウム塩に比べてやや大きい。

アルギン酸マグネシウム溶液が、アルギン酸ソーダ溶液やアルギン酸カリウム溶液より小さい勾配を示すことは、アルギン酸マグネシウム溶液に於ける立体構造の発達に起因するものではないかと考えられる。

以上述べたことから、同一重合度のアルギン酸より調製した各塩類の測定温度を異にするゲル領域の η_{sp}/C は、次式でもつて求めることが出来る。

$$\eta_{sp}/C = [\eta]e^{C \cdot Pe^{-q \cdot t}} \quad (3)$$

$[\eta]$, P , q : 恒数 C : 濃度 t : 温度

(3) 式を簡単にし、且つ近似的な数値を得る為に第7表を因示したのが第11図である。第11図で判るように上式は実験した範囲即ち25°C乃至55°Cに於ては、殆んど直線関係を示すと思われるので近似式として、次の直線方程式を仮定した。

$$b = K_1 - K_2 t \quad (4)$$

但し K_1, K_2 : 恒数

(4)式と(2)式から(5)式が得られる。

即ち

$$K_1 - K_2 t = Pe^{-q \cdot t} \quad (5)$$

第11図より(4)式を用いて、 K_1, K_2 を求めると、アルギン酸ソーダ溶液 $K_1 = 0.645, K_2 = 0.65 \times 10^{-2}$,

アルギン酸カリウム溶液 $K_1 = 0.375, K_2 = 0.47 \times 10^{-2}$, アルギン酸マグネシウム溶液 $K_1 = 0.817, K_2 = 0.67 \times 10^{-2}$ となる。

従つて、(5)式を(3)式に代入すると(6)式を得る。

$$\eta_{sp}/C = [\eta]e^{C \cdot [K_1 - K_2 t]} \quad (6)$$

両辺の対数をとると

$$\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + C \cdot [K_1 - K_2 t] \quad (7)$$

となる。

(7)式を用いて、ゲル領域に於ける η_{sp}/C の値を

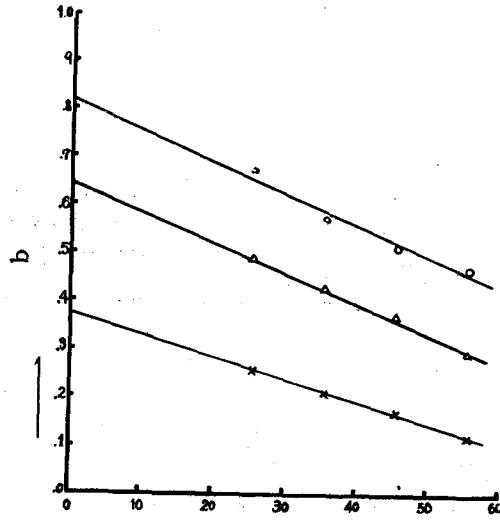


Fig. 11. Relation between b and temperatures

—△—△— Na-alginate
—×—×— K-alginate
—○—○— Mg-alginate

計算し、(3)式から求められた値及び実測値と比較したのが第11表である。即ち(3)式或は(7)式を用いても略々実測値と同一の値を得ることが出来る。

従つて、ゲル領域に於ける各塩類の濃度及び測定温度(25°C乃至55°C)を異にした場合の η_{sp}/C は(7)式によつて、近似的に求め得ることが判つた。

総 括

1. 同一重合度のアルギン酸より夫々ナトリウム、カリウム、マグネシウム等の塩類を調製し、それらの塩類について、測定温度(25±0.02°C, 35±0.03°C, 45±0.05°C, 55±0.1°C)を異にする場合の粘度を測定した。

2. 濃度による粘性の変化は、ゲル領域に於て、マグネシウム塩は、カリウム及びナトリウム塩に較べて η_{sp}/C の値が低い。これはゲル領域に於けるマグネシウム塩は解離度が小さい為であると考えられる。ゲル領域に於ては、直線的に η_{sp}/C は増加し、マグネシウム塩は、ナトリウム塩と同じような傾向を示したが、カリウム塩は、マグネシウム塩、ナトリウム塩に較べて η_{sp}/C の値は低く別な傾向を示した。此の現象は夫々の塩類の構造粘性の相違に基づくものと考えられる。

3. 測定温度による粘性は、ゲル領域に於ては高温になるに従つて η_{sp}/C の値が直線的に減少しており、温度による影響が大きいことが認められる。

4. $[\eta]$ は、孰れの塩類に於ても測定温度が異つても同一点に収斂することが認められた。このことから

Table 11. η_{sp}/C obtained from the exponential equations, $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{C \cdot Pe^{-q \cdot t}}$, $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{C \cdot [K_1 - K_2 t]}$

1. Na-alginate solution

C (g/dl)	25 °C			35 °C			C (g/dl)	45 °C			55 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.7545	8.22 ₅	8.20 ₃	8.44 ₁	7.84 ₇	7.81 ₀	8.20 ₀	0.8552	7.80 ₈	7.43 ₇	7.93 ₉	7.31 ₉	7.28 ₉	7.39 ₁
1.5090	11.86	11.81	11.82	10.79	10.70	11.29	1.7103	10.70	10.42	11.18	9.39 ₈	9.32 ₀	9.67 ₁
2.2635	17.12	16.99	17.18	14.87	14.66	15.42	2.5655	14.66	14.08	15.42	12.07	11.92	12.76
3.0180	24.72	24.45	24.49	20.46	20.09	19.95	3.4206	20.06	19.03	20.04	15.50	15.24	15.93

2. K-alginate solution

C (g/dl)	25 °C			35 °C			C (g/dl)	45 °C			55 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.7808	4.90 ₁	4.89 ₁	5.78 ₂	4.70 ₈	4.71 ₅	5.26 ₁	0.8037	4.57 ₂	4.56 ₂	4.95 ₁	4.38 ₄	4.39 ₃	4.65 ₆
1.5615	5.59 ₈	5.98 ₀	6.29 ₈	5.54 ₆	5.55 ₇	5.46 ₉	1.6074	5.22 ₀	5.20 ₂	5.15 ₄	4.81 ₂	4.82 ₄	4.73 ₁
2.3423	7.33 ₆	7.32 ₆	7.52 ₂	6.81 ₆	6.54 ₉	6.51 ₃	2.4110	6.08 ₀	5.93 ₃	5.92 ₄	5.28 ₀	5.29 ₇	5.32 ₅
3.1230	8.98 ₀	8.93 ₉	8.77 ₆	7.69 ₂	7.71 ₉	7.68 ₅	3.2148	6.84 ₀	6.76 ₆	7.00 ₂	6.78 ₃	5.81 ₇	6.11 ₄

3. Mg alginate solution

C (g/dl)	25 °C			C (g/dl)	35 °C			55 °C			C (g/dl)	45 °C		
	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.	Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.		Calc. (3)	Calc. (7)	Obs.
0.8891	4.86 ₂	4.77 ₄	4.96 ₁	0.7936	4.21 ₃	4.25 ₅	4.28 ₄	3.88 ₃	3.46 ₂	3.80 ₉	0.8030	4.03 ₆	4.05 ₄	4.01 ₆
1.7936	8.91 ₁	8.59 ₂	9.21 ₂	1.5873	6.64 ₁	6.75 ₆	6.28 ₄	5.62 ₈	5.46 ₂	5.70 ₃	1.6059	6.08 ₆	6.13 ₃	6.01 ₂
2.4771	14.09	13.39	14.29	2.3809	10.46	10.73	11.50	8.16 ₁	7.79 ₆	8.81 ₃	2.4088	9.17 ₁	9.27 ₇	9.02 ₅
3.1746	22.48	21.07	19.95	3.1746	16.47	17.03	16.44	11.83	11.13	12.30	3.2118	13.82	14.03	13.59

Calc. (3) : Value calculated by $\eta_{sp}/C = [\eta]e^{C \cdot Pe^{-q \cdot t}}$
 Calc. (7) : Value calculated by $\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + C \cdot (K_1 - K_2 t)$

25°C乃至55°Cに於ては、測定温度の相違によつて分子量の変化はないものと考えられる。

5. ゲル領域に於ては、 η_{sp}/C は濃度Cの指数函数であり、その濃度勾配は温度の指数函数であることが判つた。従つて高濃度となるに従つて、温度とともに溶媒和した分子はアルギン分子から離れ易くなるものと考えられる。就中アルギン酸カリウム溶液は他の塩類に較べてqの値が大きく、従つてその結合エネルギーが最も小さいものと思われる。

6. ゲル領域に於ける粘性の濃度及び測定温度(25°C乃至55°C)による変化は、次式によつて近似的に求められるものと考えられる。

$$\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + C \cdot [K_1 - K_2 t]$$

$[\eta]$: C→0 に於ける η_{sp}/C 値

C: 濃度 g/dl

K_1, K_2 : 夫々の塩に特有な恒数

t: 温度 (°C)

文 献

- 1) 高橋 (1946). 海藻工業. 東京.
- 2) 清山 (1951). 工化 52, 300.
- 3) 遠藤 (1952). 日化 72, 968.
- 4) 加藤 (1953). 北大水産彙報 4, 76.
- 5) 鈴木 (1953). 同誌 4, 96.
- 6) Staudinger 著. 吉岡甲子郎訳 (1946). 有機膠質化学. 東洋書館.