黄蜀葵根粘質物の理化学的研究 (第1報)

粘質物水溶液の放置による粘度低下について

前松 陸郎*・日野原 忠男**

Physico-Chemical Study on the Mucuss

R. Maematsu & T. Hinohara

The present paper deals essentially with the decrease of viscosity of mucus by standing.

As for the relation between the decrease of viscosity and the time, the following empirical relation (1) is found to be used in good agreement with experimental value

$$\eta_t = \eta_1 e^{-K_1 t} + \eta_2 e^{-K_2 t} \dots \dots \dots (1)$$

where η_t is the viscosity at time t , and η_1 , η_2 , k_1 and k_2 are constants.

According to equation (1) the viscosity decreasing reaction is divided into two parts: the one represented by the first term of former A-reaction and the later, B-reaction.

From the relation between the change of each term of eq. (1) and that of net work observed by microscope, it is quite possible that A-reaction is closely related to the destruct-reaction of net-work. This hypothesis is easily justified by the experiment of stirring effect.

It is well-known fact that the Net-work-structure is easily destructed by stirring, and it is observed that only the first term of eq. (1) is effected by stirring and the second is not effected.

This finding supports the view mentioned above.

Thus it is said that the above empirical eq. (1) has some theoretical represents the destruct-reaction of Net-work-structure.

The observations are also made on the temperature effect on the rate of reaction.

緒 言

ネリは最初は極めて粘稠であるが、放置すると次第に粘性を失う特性が和紙抄造に欠くべからざる点である⁽¹⁾。しかしこれは粘質物溶液をメチレンブルーで染色すると、顕微鏡で観察され得る大いさの網目構造が存在するが、この網目構造の消長と関係があるようである。⁽²⁾⁽³⁾ この網目構造の破壊乃至溶液の粘度低下は、攪拌したり⁽⁴⁾ 温度を上げたり⁽⁵⁾ 紫外線を照射したり⁽⁶⁾ すると促進される。又粘液の網目構造はメチレンブルーで染色する事により初めて出現するのではなく、これは植物組織中に既に存在し、これが水で抽出されて分散する事が位相差顕微鏡による観察により認められている。⁽⁷⁾ 更にこの事は電子顕微鏡的にも確かめられた。⁽⁸⁾ この様な粘液は他のコロイド溶液とは異り、溶液中に顕微鏡的大いさの或る組織、構造がある。このような系は真のコロイド系とは言われない。

その上粘質物の化学組成も極めて複雑で⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ あるにも不拘一般の親水コロイド溶液の濃度(c)と相対粘度(η_r)との間に認められている関係式 $\eta_r = \exp. (a.c)$ が成立し、比粘度(η_{sp})と濃度(c)の間にも Huggins の式とか Martin の式とよばれる実験式が成立する⁽¹¹⁾ のは一寸奇異に感ぜられる。このような複雑な系の粘度低下に対して一義的な結論を下す事は到底不可能な事で現在までに種々の因子が考えられている。即ち、

- ① 細菌等の微生物の腐敗による粘度低下。
- ② 空気酸化による粘度低下。
- ③ その他の化学反応による粘度低下(加水分解、酵素的分解等)
- ④ 溶液の構造の物理的变化による粘度低下である。

従来までの種々の研究結果では、初期における急激な粘度低下に関しては細菌や空気酸化による原因は否定されているようであるが、前述の如く一義的な結論を出すまでには到っていない。

我々は粘度低下に伴う粘液構造の変化を探索する目的で粘度低下を Kinetic な立場から取扱い、これと顕微鏡的な網目構造を論じたいと思う。

* 愛媛県製紙試験場勤務

** 同場1950年5月~1953年10月在勤
昭和32年11月25日第1回研究発表会講演

試料及び実験法

(1) 試料：試料の黄蜀葵は愛媛県産，群馬県産を使用した。前者は採取後ピケオール(クレゾール石鹼液)後者は P.C.P. (Para--Chlor--Phenol, Cl- $\langle$ - $\rangle$ -OH) に貯えたものである。このものを小さく切って水に入れて粘質物を抽出し布或は濾紙にて濾過し試料溶液として実験に供した。

(2) 粘度測定法：

(a) 比較粘度測定法：恒温槽を使用。これは普通良く用いられる Ostwald の粘度計を使用した。

(b) 異常粘性の測定：Ostwald-Auerbach の粘度計⁽²⁾を使用した。装置は Fig. 1 に示した。

Fig. 1

実験及び実験結果

(1) 放置による粘度低下

粘度は実験の都合で Ostwald-Auerbach の粘度計で相対粘度を測定した。毛細管の長さを l ，その径を r ，液の粘度を η ，圧力を P ， t 時間に流過した液量を v とすると Hagen-Poiseuille の法則より

$$\eta = \frac{\pi r^4 t}{8l} \cdot \frac{P}{v} \quad (1)$$

一定時間毎に流過した液の量を A の目盛の変化から読み取り，且つ A の目盛から圧力 P (相対的な圧力 $h = \text{Prel}$) が分る。かくすると，(1)式にて l, r 及び t は一定であるから $\pi r^4 t / 8l = K$ と置くと

$$\eta = K \cdot \frac{P}{v} \quad (3)$$

同一の装置で測定する限りは常に同一であるから相対的な粘度 η_{rel} は

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{P}{v} \quad (3)$$

となり， P, v は測定可能であるから η_{rel} が求められるので常に同一の P についての η_{rel} の値を比較する事とした。それで Auerbach の方法を少し変えて特定の間盛 a, b 間を液が流過する時間をストップウォッチで測定し求める事にした。すると(1)式にて t 以外はすべて一定となるので，

$$\eta_{\text{rel}} = t \quad (3')$$

となる。測定結果は第 1 表の如くである。上の結果を Semi-Log-Paper に Plot すると，或る時間以後は一直線となる事が見られる。各時間に対応するこの直線上の点の値を η' (表に示した) とする。 η_{rel} と η' の差を d とする。この d の値を Semi-Log-Paper 上に Plot すると矢張り直線をなす。この直線上の点を d' とし，これもそれぞれ表に示した。

第 1 表

t (min)	η_{rel}	η'	d	d'	$(\eta_{\text{rel}})_{\text{cal.}}$
0	53.1	38.0	18.0	18.0	53.0
5	43.1	36.7	9.4	9.4	43.1
10	40.0	35.0	5.0	4.7	39.7
20	33.7	32.3	1.4	1.4	33.7
30	30.3	30.0	0.32	0.33	30.36
40	28.0	27.9	0.1	0.1	28.0
60	23.9	23.9	0.0	0.0	23.9
120	15.0	15.0	0.0	0.0	15.0

Fig. 2

次にこれらの関係を第 1 図に示した。第 2 図より次の関係が成立することが判る。即ち，

$$\left. \begin{aligned} \eta' &= \eta_2 e^{-k_2 t} \\ d' &= \eta_1 e^{-k_1 t} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

但し, η_2, η_1 は直線と縦軸との交点, k_1, k_2 は直線の勾配である。 η' 及び d' の和を求めると, ほぼ測定された η_{rel} に等しい事が判る。 $\eta' + d' = (\eta_{rel})_{cal}$ として第1表に示した。 η_{rel} と $(\eta_{rel})_{cal}$ の値の一致の程度は良好である。即ち,

$$\eta_{rel} = \eta' + d' \dots\dots\dots(5)$$

$$\therefore \eta_{rel} = \eta_1 e^{-k_1 t} + \eta_2 e^{-k_2 t} \dots\dots\dots(5')$$

このように第1表, Fig. 2 より測定開始より7時間後の粘度 η_{rel} は(5)'式で示される事が判った。

次に取扱いの客観性を確かめるために, 小栗博士の測

第2表 (室 温)

t (min)	η_r	η'	d	d'	$(\eta_r)_{cal}$
0	47	22.0	25	25	47
1	34	21.0	12.9	11.4	32.5
2	24.5	20.4	4.1	5.1	25.5
3	22	19.7	2.3	2.3	22.0
4	19	19.0	0	1.1	20.1
5	18	18.4	-0.4	0.5	18.9
7	17	17.2	-0.2	0.11	17.3
10	15	15.8	-0.8	0	15.8

第3表 (50°C)

t (min)	η_r	η'	d	d'	$(\eta_r)_{cal}$
0	12.5	7.6	4.9	4.9	12.5
10	10.9	7.4	3.5	3.2	10.6
20	9.6	7.2	2.4	2.0	9.2
30	8.2	7.1	1.1	1.2	8.3
60	6.8	6.7	0.1	0.3	7.0
120	5.8	5.9	0.1	-	5.9
180	5.2	5.2	-0	-	5.2

定値 (ホルマリンに貯蔵したネリ) を(5)'に当てはめてみる。計算結果を第2表第3表及び第3図に示す。この場合も(5)'式が当嵌る事が判る。(5)'式は測定値から求めた実験式であって, 理論的に求めた理論式ではないので, この式から粘度の低下について論ずる事は極めて危険であるが, 次のような事実が見られる。即ち(5)'式の右辺の各項の変化を別々に図示すると第4図の如くなる。第4図から初期に見られる急激な粘度低下は(5)'式の右辺の第1項で表現されている事が判る。これは第3表の小栗博士の結果第5図についても勿論言える事である。

小栗博士は抽出直後から10, 20, 30分 (即ち第5図の $\eta_1 e^{-k_1 t}$ 曲線上の a, b, c, d) の粘液のメチレン・ブルー染色によって観察される網目構造の写真を撮られているので, Fig. 6にその大要を転載させて載く。

Fig. 6

Fig. 5とFig. 6を比較すると, $\eta_1 e^{-k_1 t}$ 項の変化と Net work の消長との間には密接な関係の在る事が認められる。両者の間には平行的な関係の存在が考えられる。これらの点から非常に大胆な推論かも知れないが(5)'式の $\eta_1 e^{-k_1 t}$ 項が粘液の Net work が, その粘度に寄与する部分を表わしていると考えても良い

のでないかと思う。このようにすると実験的に求めた(5)式に或る程度の理論的意味づけが出来て更に種々な事がいえるようになる。しかし今はあくまでもこれは一つの仮説であり、これを考察で充分論じ、その考え方の妥当性を示す事にする。我々は以下(5)式の第1項で表わされる反応の部分にA-反応、第2項のそれをB-反応と呼ぶ事にする。

(2) 粘度低下に対する攪拌の影響

粘液は攪拌という単純な機械的操作に対してもその粘度を低下する事が知られている⁽¹⁴⁾。我々は黄蜀葵を細断し水に一昼夜浸漬して抽出(室温平均5°C)し、これを布にて濾過し、水で dilute し、硝子棒(モーター駆動)で攪拌しながら各時間における粘液の(一定量) Ostwald 粘度計の流過時間を測定し水の測定値との比より比較粘度 η_r を求めた。結果は第4表及び第7図、第8図に示した。これらの結果より知り得る顕著な事実は $k_1' > k_1, k_2' \approx k_2$ という事で攪拌の影響を受けるのは、A-反応のみである事が判った。この事は、先に述べた粘度低下の仮説を論ずる上に重点となる。

第4表—I

t (min)	(η_r)abs	η_r	d	d'	(η_r)cal
0	5.35	3.50	1.73	1.73	5.34
5	4.22	3.40	0.89	0.84	4.24
10	3.71	3.27	0.44	0.40	3.67
20	30.4	3.01	0.03	0.09	3.10
30	2.79	2.79	0	0.02	2.81
40	2.60	2.58	0.02	0.00	2.59

第4表—II

t (min)	(η_r)abs	η_r	d	d'	(η_r)cal
0	5.35	2.60	2.55	2.55	5.35
5	3.34	2.69	0.65	0.80	3.49
10	2.89	2.53	0.33	0.27	2.83
20	2.33	2.33	-0.03	0.04	2.40
30	2.16	2.16	0	0.00	2.13
40	2.01	2.00	0.01	0.00	2.00

(3) 粘度低下に対する超音波の影響

攪拌の強度の極限として超音波による攪拌法が考えられる。超音波発生装置、照射方法は、著者の一人日野原⁽¹⁵⁾がかつて実験したものと同じであり、結果はFig. 7に示した。一般に超音波の作用は、攪拌のような機械的作用のみでなく化学的作用や発熱も伴うので、攪拌効果だけを分離して考える事は困難で、この場合は数値を解析する事が簡単に出来ないし、測定値の再現性も余り良好ではないが、図より初期の急速な粘度低下(A-反応に基づく)だけは超音波の強力な攪拌効果によるものと考えられる。

(4) 粘度低下速度に対する温度の影響

温度の高低により(5)式の各項が、どのような影響を受けるか調べた。液体や溶液の粘度は Andrade の式 $\eta = A \cdot \exp(\epsilon/RT)$ (A : const, R : gas const, T : absolute temp., ϵ : activation energy)⁽¹⁶⁾ で表現される如く、温度により可逆的に粘度が上下するが、我々が調べるのは $\eta = A \cdot \exp(\epsilon/RT)$ による温度の上下による粘度の上下でなく温度による不可逆的な粘度の変動であるので、測定した粘度の値から $\eta = A \cdot \exp(\epsilon/RT)$

第5表

temp	T	1/T × 10 ³	η_r	log η_r
15	288	3.48	370	2.568
20	293	3.42	300	2.477
25	298	3.33	255	2.407
30	303	3.30	230	2.362
35	308	3.25	215	2.332
40	313	0.20	185	2.267
45	318	3.14	177	2.248
50	323	3.10	165	2.218

に基く効果を分離して考えねばならない。そこで各温度における測定値を $\eta = A \cdot \exp(\epsilon/RT)$ 式により同一温度に換算して温度による不可逆な変化だけを考える事にした。なお念のため小栗博士の測定された値⁽¹⁷⁾について $\eta = A \cdot \exp(\epsilon/RT)$ 式を適用してみると第5表, Fig. 9の如く 15°~45°Cの範囲で Andrade の式が成立する事が認められる。測定結果第6~7表, Fig. 10~11に示す。* Fig. 11より各直線の勾配にはそう大きな変化が見られない事から反応速度係数 k_1, k_2 の温度係数は極めて小さい事が窺れる。 η_1, η_2 の値は

第6表

t	(ηt)abs.	η'	d'	d'	(ηt)cal
0	5.4	4.21	1.19	1.19	5.40
5	4.9	4.18	0.72	0.70	4.88
10	4.5	4.1	0.4	0.40	4.50
15	4.2	4.0	0.2	0.22	4.22
20	3.95	3.95	—	0.13	4.08
30	3.75	3.75	—	0.04	3.79
40	3.65	3.65	—	0.11	3.66

第7表

t	(ηt)abs.	η'	d'	d'	(ηt)cal
0	5.4	5.02	0.38	0.38	5.40
5	5.20	4.99	0.21	0.24	5.23
10	5.03	4.90	0.13	0.15	5.05
15	4.91	4.80	0.11	0.08	4.88
20	4.76	4.73	0.	0.05	4.81
30	4.59	4.60	-0.01	0.02	4.62
40	4.47	4.46	0.01	—	4.43

温度により粘液の粘度低下速度が左右されるのは, η_1, η_2 の値の変化による事が言えると思う。

(5) 粘度低下速度に及ぼす薬品添加の影響

ネリ液の粘度保持の目的で種々の薬品を実生産に使用しているが, 我々はホルマリン及びリグナサンXを添加し, これらの薬品の影響が(5)'式の第1項(A-反応)と第2項(B-反応)の上にどのように現われるか

Fig. 11

調べてみた。結果は第 8, 9, 10 表と Fig.12 に示した。なお Fig.13 に (5)' 式に当嵌めた結果を示す。Fig.13 より明なように A-反応 B-反応に対する薬品の効果は必ずしも同じ傾向でなくそれぞれの薬品の作用機構はそれに応じて異なる事が判る。

第 8 表 (ホルマリン添加)

t (min)	$(\eta t)_{\text{abs.}}$	η'	d	d'	$(\eta t)_{\text{cal}}$
0	6.4	5.45	0.95	0.95	6.40
5	5.8	5.23	0.57	0.57	5.80
10	5.4	5.00	0.40	0.34	5.34
15	5.05	4.80	0.20	0.20	5.00
20	4.75	4.70	0.03	0.12	4.82
30	4.2	4.21	-0.01	0.0	4.2
40	3.8	3.59	-0.09		3.9
60	3.35	3.32	0.03		3.3

第 9 表 (無添加)

t (min)	$(\eta t)_{\text{abs.}}$	η'	d	d'	$(\eta t)_{\text{cal}}$
0	6.4	3.82	2.78	2.78	6.40
5	5.05	3.55	1.50	1.53	5.08
10	4.30	3.42	1.18	0.88	4.30
15	3.80	3.33	0.47	0.49	3.82
20	3.5	3.21	0.29	0.29	3.50
30	3.05	3.05	0.00	0.00	3.05
40	2.75	2.85	-0.10	—	2.85
60	2.35	2.50	0.05	—	2.50

第 10 表 (リグナサン添加)

t (min)	$(\eta t)_{\text{abs.}}$	η'	d	d'	$(\eta t)_{\text{cal}}$
0	3.4	5.60	0.80	0.80	3.4
10	5.79	5.41	0.38	0.33	5.76
20	5.44	5.21	0.23	0.18	5.39
30	5.10	5.02	0.08	0.09	5.11
40	4.91	4.87	0.04	0.04	4.91
60	4.42	4.58	-0.16	0.00	4.58
80	4.28	4.28	0.00	0.00	4.28

Fig.12

ホルマリンは A-反応速度に対しては余り効果がないが、A-反応による粘度低下量を減少させる。B 反応

に対してはその反応速度を大ならしめる効果を有する。

リグナサン X は A-反応速度を減少させ且つ A-反応による粘度低下量を減少させる効果があり、B-反応に対してはそう効果がないようである。

粘度保持の意義を考えれば、(1) A-反応速度を減少させるもの、(2) A-反応による粘度低下量を減少させる薬品が望まれる。このような観点からすると(1)(2)両条件を満たすリグナサンの方が(2)の条件しか満たさないホルマリンより条件の上からは優れた性質を持っている事になる。

以上 ①粘度低下の Kinetic な取扱い、②粘度低下に及ぼす各種の効果として(a)攪拌、(b)温度、(c)薬品の影響を調べ粘度低下の機構を考える手段とした。

Fig.13

結 果 の 考 察

(1) 仮説の検討: 既に述べたように粘度低下速度とその粘液の Net work の消長との関係から粘度低下反応を Net work の崩壊に基く A-反応と他の原因に基く B-反応とに分けたが、この A-反応 B-反応に全体の反応を分けて考える事には問題ないが、A-反応が(5)' 式の第 1 項で表されるような反応速度で進行すると思えるのは幾多の問題を含んでいる。なるほど Net work の消長と(5)' 式の第 1 項の変化を見ると両者の関係には平行的な関係があるが、これも両者が同一の変化であるという確定的な根拠とはならないと思う。そこで他の補助的な手段即ち攪拌や温度の変化等よりこの考え方の妥当性を考えてみる事にする。

(2) 攪拌の影響: 上の考え方を支持する上に最も都合のよいのは、攪拌の実験結果である。顕微鏡的に観察される Net work は攪拌により非常に易く崩壊する事が認められている。⁽¹⁸⁾ 一般に(親媒性)コロイド溶液中で分散コロイド粒子がゆるい構造(Scaffolding structure)を形成する場合は、攪拌等の機械的作用により構造が破壊される事が知られている。

第 12 表

粘 質 物	A 部分	B 部分	水溶液中の構造		放置による変化の機構		攪拌時の変化の機構		高温時の変化の機構	
			ゆるい網目構造を有す		A 機構		A-機構		A-機構	
		X-部分	やや強固な網目構造を有す		B-機構		A-機構		A-機構	
		Y-部分	非常に強固な構造或は構造を有さない		B-機構		B-機構		B-機構	

(例えばチクソトロピーや異常粘性)ネリ液の Net work は一般のコロイド溶液に見られるような Scaffolding structure とは幾分異なるけれども似たような構造で(これは粘液の異常粘性等からも考えられる)機械的攪拌によって崩壊する事が考えられる。実験結果を見ると第11表の如く攪拌によって影響を受けるのは(5)式の第1項(A-反応)のみで、第2項(B-反応)は殆ど影響を受けない事が見られる。この事から攪拌の影響を受けるのは、Net work であり(5)式の第1項である事から、A-反応は Net work の消長を表すという事が出来ると思う。ここで興味のあるのは攪拌すると η_1 が 0.79 だけ増し、 η_2 が 0.79 だけ減少する事である。即ち攪拌しても全粘度の低下量には変化を来さないが、攪拌により今までB-反応の機構で粘度低下に寄与していたものの一部が A-反応の機構に変る事である。A-反応機構を Net work の消長に結びつける立場をとる限り、B-反応機構にも Net work の因子が含まれている事を考えねばならない。そしてこの Net work の因子を含む部分を今仮に X-部分と呼び他の B-機構で変化する部分を Y-部分とよぶ事にする。粘度低下という事実からその Net work も崩壊すると思われるが、その壊れ方が A-機構のそれとは異なる事がいえる。A-機構の壊れ方は攪拌という機械的作用により促進されるような壊れ方であり、これは或る構造の破壊を重要な機構とする。このように考えると、粘度低下に寄与する部分には、A-機構で寄与する A-部分と B-機構の B 部分には、X-部分 Y-部分の二つがある事になり、A-部分及び X-部分は攪拌という操作で壊れるような構造を有しているといえる。X-部分は攪拌という機械的作用が働かない時はB-機構で変化し、攪拌の作用があれば A-機構で変化する事になる。A-機構は攪拌の作用力の下での構造の破壊と同じ機構といえる。B-機構はこれと全く異なる事が考えられるが、今の所その本質は窺い知る事が出来ない。以上の考察より、

第 11 表

	A-反応($\eta_{1e}^{-k_1 t}$)		B-反応($\eta_{2e}^{-k_2 t}$)	
	η_1	K_1	η_2	K_2
攪拌	2.55	0.104	2.80	0.0084
無攪拌	1.78	0.062	3.59	0.0084
Δ	+ 0.79		- 0.79	

粘度低下という観点から、粘質物を第12表のように分類出来る。X-部分は攪拌が伴わない時はB-機構で変化する事、またA-機構の方がB-機構よりも変化が急激である所からX-部分の構造はA-部分のそれよりも強固で安定である事が判る。Y-部分は非常に強固な構造を有するものか、或は構造を作らない部分と考えられる。この何れであるかは構造の概念に対する考え方によって決められる。

即ち化学結合以外の二次結合によって結合され或る構造を作るような場合の"構造"と分子間の結合を二次結合のみと限定しない場合の"構造"で、後者は化学結合のみからなる"構造"を含み前者の立場をとれば後者は"構造"といえず全体が一つの巨大分子となる訳である。(即ち構造を有さないことになる)

(3) 温度の影響

粘度低下に及ぼす影響は、これを合理的に説明するに非常に困難がある。即ちFig.11に見る如くA-反応、B-反応についてもその反応速度恒数 k_1, k_2 の値が、温度(5°~20°C)により殆ど変らない事である。一般の化学反応(熱の出入を伴う)の速度恒数 K は $K = A_0 \cdot e^{-E/RT}$ で表わされる如く温度 T の上昇と共に K は増大する。 E は反応の活性化エネルギーで、 K が温度に依存しないためには $E = 0$ とならねばならない。すると $K = A_0$ となってしまう。

しかし近代の反応速度論より $A_0 = K \frac{RT}{n} e^{\frac{4S}{R}}$ であり⁽¹⁹⁾、 A_0 自身も温度の函数であり、 K の値が温度に無関係という事はこのような立場を取る限り説明困難である。そこで考えられる Process としては Photochemical process⁽²⁰⁾ で、この場合反応速度に温度は影響しなくなる。ネリ液の放置による粘度低下に及ぼす光の影響に関しては紫外線についての報告があり紫外線により粘度低下が促進される事が認められている。⁽²¹⁾ この結果より、粘度低下反応に Photochemical process を含む事が考えられるが、このような点より

Photo chemical process としての粘度低下反応をもう一度検討してみる必要が認められる。なお Fig.10 で示したように温度を上昇せしめると、見掛けの反応速度が増大するが、これは η_1 の変化に帰せられると思う。 η_1, η_2 という値は $t=\infty$ の時の粘度低下量と考えられるから η_1 の増加は (5)' 式の第 1 項の機構で起る粘度低下が増大する事を意味する。また η_2 は減少しており、第 13 表に示す如く両者の変化量がほぼ等しい事から、(これは温度の高低によらず粘度低下の絶対量が相等しい事を示している) 次のような事がいえると思う。

第 13 表

	A-反応 η_1 k_1		B-反応 η_2 k_2	
5°C	0.38	0.0404	5.0	0.0011
20°C	1.20	0.0477	4.2	0.0014
Δ	+0.82		-0.8	

即ち温度が上昇すると、B-反応での機構の粘度低下よりも A-反応での機構の粘度低下がより多く起る事になる。即ち一般的にいえば B-機構で変化していたものも温度が上昇すると A-機構で変化するようになるから両機構が温度だけの条件で起ったり起らなかったりする事は、A、B-両機構が本質的に同一の機構を一部に共有する事がいえる。この結果はさきの攪拌の結果と全く同一で、この考え方の妥当性を示している。温度を上昇せしめる事によっても B-部分の一部が A-機構に移る事が判ったが、これも既に第 12 表に示したように攪拌の部で述べた X-部分とするとこの間の関係が良く説明される。

つまり X-部分は低温ではその構造が強固で B-機構で変化するが、高温になると、その構造がゆるんで壊れ易くなり A-機構で変化するとして説明出来る。

(4) 薬品の影響

薬品の A-反応、B-反応への影響は、やや複雑である。計算結果は第 14 表に示す。表より η_1, η_2 の変化だけを見ると攪拌及び温度の項で述べたのと同じ事がいえると思う。即ちホルマリンの場合では、ホルマリンの添加で η_1 は 1.93 だけ減少し、 η_2 が 1.95 だけ増加している。またリグナサン X の場合でも η_1 は 2.02 変化し、 η_2 も 2.02 増加している。

しかも両者の変化量 $\Delta\eta_1, \Delta\eta_2$ は実験誤差の範囲内で

第 14 表—I

	A-反応 η_1 k_1		B-反応 η_2 k_2	
無 添 加	3.62	0.0530	2.80	0.0028
ホルマリ	5.45	0.0459	0.95	0.0037
Δ	-1.93		+1.95	

相等しい事が見られる。(即ち $-\Delta\eta_1 = \Delta\eta_2$) この事から薬品を添加しても粘度低下の絶対量には変化なく、唯 A-部分の一部が B-機構に移る事が考えられる。この事は添加した薬品に溶液中の粘質物よりなる構造を強固にする性質があるとして説明される。しかれば如何なる機構により構造を強固にするかが問題であり、この事は溶液中の網目構造の本質的な問題にも触れる重要なものである。水素イオン濃度や他の各種のイオン物質の影響と共に次報に詳述する。

ここに使用した薬品は、防腐剤であり黄蜀葵根を貯蔵する場合にこれらの薬品に根を浸して貯蔵すると薬品を使用しないで貯蔵したものよりも粘質物抽出後の粘度低下速度が小となる事が認められているが、⁽²²⁾ これらの原因も我々の作ったモデル的な実験の機構と同一と考えられる。

(5) A-反応機構、B 反応機構に対する推論

以上で A-反応機構は、かなり明になり単純な物理的变化が主である事が判ったが、B-反応機構については全く不明で単なる推論の域を出ないので、A-反応機構についてのみやや立入った推論を行って見度と思う。熱力学的に変化の起る方向は、次式で示される自由エネルギー減少の方向である。

$$F = H - T\Delta S \dots\dots\dots (6)$$

即ち第 1 項の内部エネルギーの減少が第 2 項のエントロピー ΔS の増大かの何れかにより、変化の方向が決められる訳で前者をエネルギー的、後者をエントロピー的という訳であるが、粘質物の抽出は、結局粘質物の溶解という現象である。一般に有機物質の水に対する溶解は溶媒和(水和)によって支配される事が認められている。⁽²³⁾

水和という事は、at random (エントロピー大) の状態の水分子の一部を固定 (エントロピー小) する事であり、エントロピー減少の方向である。水和は、水と溶質分子との結合 (二次結合……主として水素結合と考えられる) の生成を意味し、エネルギーは減少する。即ち(6)式の第 1 項 H の減少により F が減少する訳でエネルギー的な変化である。

有機高分子の溶媒和(水和)速度は、一次反応の速度で示される事が認められているので、⁽²⁴⁾ A-反応速度が $A = \eta_1 e^{-k_1 t}$ で示される事も良く説明される。即ち A-反応過程を抽出直後の粘質物の水和過程と考えるのである。次に水和過程と粘度低下との関係を論じなければならぬ。町田博士⁽²⁵⁾によれば、粘質物は、Polyrhannogalacturonide の主鎖に、それぞれアラバン、キシラン、及びグルコサンが何等かの形で弱く結合したものと考えられている。生体中或は抽出直後に

てはこの Polyrrhamonogalacturonide の主鎖が、それ自身同志、或はアラバン、キシラン、グルコサン等を仲介として、三次元的な網目構造を作っていると考えられる。これらの構造を作る各要素間の結合は、水素結合或は静電力による結合と考えられる。水和はこれらの結合を切断して水分子との結合に置き換えるものであるから、水和の進行と共にポリラムノガラクトウロナイドの主鎖からアラバン、キシラン、等が離れ、大きな網目構造は次第に壊れてくる。

水和が進めば進むほど溶液は完全な分子分散となる。

もう一度エネルギー論的な立場を取ると、第14図の如く、生体内での粘質物系のエネルギーは a で示される。これを水で抽出した粘質物-水系のエネルギーは a' で a よりも低い所にある。このエネルギーの差 ΔE は水和によるエネルギーの安定化に基づくものである。よって $a \rightarrow a'$ なる変化に対応して粘度が低下するわけである。

第 14 図

第 14 表—I

	A-反応 η_1	k_1	B-反応 η_2	k_2
無 添 加	3.62	0.0580	2.80	0.00288
リグナサン	5.60	0.0318	0.78	0.0016
Δ	-2.02		+2.02	

総 括

ネリ液の放置による粘度低下について粘度低下速度を中心にして種々実験を行い次の結果を得た。

(1) t 時間後の粘度は次式により表現される。 η_1, η_2, k_1, k_2 はそれぞれ const

$$\eta_t = \eta_1 e^{-k_1 t} + \eta_2 e^{-k_2 t} \dots \dots \dots (5')$$

(2) 攪拌の実験結果より粘液の構造の物理的变化に基づく粘度変化は (5)' 式の第 1 項により表現される事を認めた。(A-反応機構) 第 2 項で表現されるものの内容は不明であるが、これを B-反応機構とする。

(3) 攪拌及び温度効果の実験結果より、粘質物を物理的变化のみにより粘度低下に寄与する部分 A-部分とその他の部分 B-部分とに分け、B-部分は更に X-部分と Y-部分とに分れ、X-部分は温度攪拌添加薬品等の条件により A-機構或は B-機構で変化する。X-部分の構造(二次的)は A-部分のそれよりも強固である。

(4) A-反応、B-反応共にその反応速度恒数の温度係数は極めて小で Photochemical process の存在を考えた。

(5) A-反応機構を水和機構と考え、粘度低下及び網目構造の消長との関係を良く説明出来る。

[附記] 本研究の実験の一部は、日野原が群馬大学工学部平田研究室に国内留学せる昭和26年度行った。御懇切な御指導いただいた理博平田文夫教授に謹んで感謝の意を表する。本研究の一部は1953年6月1日繊維学会春季研究発表会にて発表した。また京大の富田恒夫氏(現武庫川女大)から私信による御教示を受けた。併せて謝意を表する。

引用参考文献

- 1) 町田, 和紙研究 No. 15 (1951)
- 2) 小栗, 工化, 46, 146 (1943)
- 3) 野津, 鳥瀉, 金丸, 富田, 日化, 72, 1064 (1951)
- 4) 前松, 紙パ工誌, 6, 121 (1952)
- 5) 中野, 小栗, 工化, 45, 644 (1942)
- 註 温度(T)と粘度(η)はいわゆる Andrade の式 $\eta = \exp(E/RT)$ で示されこれによれば温度の上昇による粘度低下は当然のことであるが、ここでいう粘度低下とは不可逆的な粘度低下で Andrade の式から期待される粘度低下とは異なる本質のものである。
- 6) 小栗, 繊維学誌, 6, 7 (1953) 早成化, 19, 3(1943)
- 7) 富田(京大理)私信による。
- 8) 野津, 科学, 25, (1955) 猪川, 後藤, 木材研究, 14, 50 (1955)
- 9) 小栗, 工化, 47, 432 (1944)
- 10) 町田, 内野, 日化, 72, 917, 919 (1951) 京都工専45周年記念号 110 (1948)
- 11) 日野原, 愛媛県製紙試験, 4, No. 14 (1950)
- 12) Wo. Ostwald, R. Averbach, Kolloid-Z., 41, 56 (1927)
- 13) 小栗, 工化, 45, 644 (1952) 46, 146 (1948)
- 14) 前松, 紙パルプ工誌, 6, 121 (1952)
- 15) 薊, 日野原, 日化, 72, 453 (1951)
- 16) E. N. dz. C. Andrade, Phil. Mag., 17, 497, 698 (1934) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, Theory of Rate Process, 484 (1941)
- 17) 中野, 小栗, 工化, 45, 649 (1942)
- 18) 小栗, 篠原, 工化, 60, 467 (1957)
- 19) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, loc. cit., 417 (1941)
- 20) 田宮, 現代化学(岩波講座) 生体物質論 II, P 3 (1956) 光合成の機作, P. 10 (1943)
- 21) 小栗, 苦米地, 早成化, 19, 3 (1943)
- 22) 中野, 小栗, 工化, 45, 646 (1942)
- 23) 岡小天, 理論化学の進歩, 1, 199 (1949)
- 24) 金丸, 有機材料科学 P. 3 (1948)
- 25) 町田, 内野, 日化, 74, 615 (1953)