ロポキシドの遷移状態における会合体の生成がケトンにグリニャール試薬の配位する反応^{4,5)}に対比して考えられる。

この会合体の生成はアセトキシシランのカルボニル酸素が TTP 中のチタン (または生成物である TT 中のチタン) に配位し、カルボキシ炭素の電子密度を低下させ、この炭素にイソプロポキシ酸素が配位することによって促進される。

このことは TTP 初濃度を増加させるにしたがって反応速度定

図 6

数が増大すること、およびこの反応はほとんど完結するまで進むことからカルボニル酸素と TTP チタンばかりでなく、TT チタンもこの配位に関与し、会合を促進しているものと考えることにより説明できる。

以上の結果から本反応はチタンを含む化合物に反応を促進する作用があり、遷移状態においてアセトキシシランと 1 分子以上のチタンイソプロポキシドとの間に会合体を形成しており、反応速度式は $-\frac{d[\text{TMAS}]}{dt} = k[\text{TMAS}][\text{TTP}]^{3/2}$ で示されるもので、TMAS について一次、TTP について 3/2 次、全反応次数は 2.5 次になるものと結論した。

(1967 年 4 月、日本化学会第 20 年会一部講演)

終りに当り、御討論頂きました本学大谷杉郎教授、永井洋一郎教授、桑村常彦教授に感謝いたします。

ジアルデヒドデンプンの溶解における粘度挙動^{*1,*2}

(昭和 42 年 11 月 22 日 受理)

西 内 豊 道^{*3}

コーンスターチ (CS) および種々の酸化度のジアルデヒドデンプン (DAS) を、82°C、一定にかきまぜながら二、三の塩類水溶液へ溶解させ、その過程において液の粘度がどのような挙動を示すかを検討した。

その結果、一般に DAS は CS に比較して、これらの塩類溶液中で溶解し易く、容易に低粘性の溶液となった。

CH₃COONa 溶液中では、酸化度 32.7% の DAS が最も容易に溶解し、92.4% 酸化度の DAS は比較的溶解しにくかった。

NaHSO₃ 溶液中では、92.4% 酸化度の DAS は、その膨潤とともに非流動性の濃厚糊状体となり粘度は著しく増大し、その後徐々に減少して低粘性溶液となった。

カルボキシメチルセルロースやアルギン酸ナトリウム (Alg) 溶液中では、CS あるいは DAS 添加とともに粘度は一時低下し、ついで粒子の膨潤とともに徐々に増大した。DAS を溶解した Alg 溶液の粘度は、もとの Alg 溶液の粘度よりもやや低かった。

Alg 溶液中に懸濁し、吸引口過し乾燥した CS ならびに各種酸化度の DAS の重量増加率は一つの傾向を示し、またその処理後の CS および 92.4% 酸化度 DAS の感触には相当の相違が認められた。

1 緒 言

ジアルデヒドデンプン (DAS) は現在工業的には主として繊維や紙のサイズ補助剤、とくに湿潤強力紙用添加剤などに水溶液の状態で使用されることが多い。したがってその溶液粘度が問題になるが、一般に DAS 水溶液の粘度に関する報告は割合すくなく、わずかに Schaefer ら¹⁾が DAS の >C=O 基をボロハイドライドで定量的に第一級アルコール基に変え、さらに尿素を含む水酸化カリウム水溶液に溶解した溶液について粘度を測定し、また Mellies ら²⁾が DAS ペーストの粘度を測定し報告しているにすぎない。

既報³⁾において著者らは、種々の無機塩類や高分子電解質水溶液への DAS の溶解性について報告したが、本報ではそのさいの溶解過程における粘度変化、ならびに DAS とアルギン酸ナトリウムとの相互作用について検討し、デンプンに比較して DAS の特異性を認めたのでその結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試 料

既報⁴⁾で使用した精製コーンスターチ (CS)、DAS-50E (酸化度 53.7%)、同-75E (同 72.1%)、同-90E (同 92.4%) に、あらたに同-05 (同 7.2%) および同-30 (同 32.7%) 精製試料を追加して実験に供した。アルギン酸ナトリウム (Alg、重合度 450) およびカルボキシメチルセルロース (CMC、エーテル化度 0.84、2% 水溶液粘度 68 cp) は市販品を常法により精製して用いた。酢酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムは試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.2 粘度測定

DAS 溶解過程の粘度変化：定温マグネチックスターラーを使

*1 この報文を「ジアルデヒドデンプンに関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報)、西内豊道、工化、71、157 (1968)。

*3 Toyomichi NISHIUCHI 高知大学教育学部化学教室：高知市朝倉。

1) W. C. Schaefer, J. J. Maurice, C. R. Russell, C. E. Rist, *Cereal Chem.*, 39, 304 (1962); W. C. Schaefer, R. C. Burr, C. R. Russell, G. E. Babcock, C. E. Rist, *Cereal Chem.*, 41, 406 (1964)。

2) R. L. Mellies, C. L. Mehlretter, I. A. Wolff, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1311 (1958)。

3) 西内豊道、高橋忠義、工化、69、1045 (1966)。

4) 西内豊道、工化、71、157 (1968)。

用し、適当な長さに切断した 500 ml メスシリンダーに 0.002 mol (DAS 構成単位分子に対し 0.05 モル比) の各種塩類を溶解した水 130 ml を入れて 85°C とし、一定かきまぜのもとにこれに 6.4 g の DAS あるいは CS を 20 ml の蒸留水に懸濁したものを注ぎ入れ、さらに 10 ml の蒸留水で完全に洗い込んだときに丁度 82°C となるようにし、直ちに東京計器製 BL 型回転粘度計を使用し、82°C 定温で所定時間ごとに粘度を測定し、さらに 30 秒静置後の未溶解 DAS 粒子の沈降容積を使用容器のメスシリンダーの目盛で読みとり沈降積 (ml) として示した。

アルギン酸ナトリウム水溶液粘度に及ぼす DAS の影響：1% および 0.5% Alg 水溶液をそれぞれ 2 分し、一部は室温 (10°C) でこれに DAS あるいは CS を添加して 5 分間かきまぜて懸濁させ、他の一部は同様の懸濁液を加熱溶解させ、ついで両者をガラスフィルターで吸引口過し、これらの口液について 25 ± 0.02 °C でオストワルド粘度計を使用し、もとの Alg 水溶液に対する相対粘度を測定した。また前者の懸濁 DAS あるいは CS は吸引口過後、室温で乾燥し重量増加量を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 DAS 溶解過程の粘度変化

82°C 酢酸ナトリウム水溶液における CS ならびに各種酸化度の DAS の溶解過程の粘度変化および DAS 粒子の沈降積を図 1 に示した。ただし回転粘度計のローターは BL アダプター (開放型スリーブ) を補長索と支持台を用いて使用し、回転数は 30rpm で測定した。

図 1 (A) の CS は比較のために測定したものであるが、これは本実験条件では約 5 分位で膨潤し始め、粘度は急激に増大し、その後は 4 時間以上わたってきわめて徐々に糊化し、粘度も徐々に一定の割合で増加する。しかしこの CS をわずか 7% だけ過ヨウ素酸酸化した DAS-05 試料は著しく異なった粘度曲線を示し、約 2 分位で膨潤し最高粘度に達し、その後急減して最後はほとんど水に近い粘度を示す。すなわちこの程度のグルコース単位の酸化開環ですでにその球晶構造はくずれ易くなり容易に溶解し、かつ溶液中での分子間の相互作用もほとんどなくなることは興味がある。また過ヨウ素酸酸化度が高くなると、それだけ CS のミセルおよび分子の崩壊がおこり溶解し易くなるはずであるが、

図 1 (A) 82°C の CH_3COONa 水溶液中における CS および DAS の溶解過程の粘度変化

□: CH_3COONa 水溶液の粘度

図 1 (B) 82°C の CH_3COONa 水溶液中における DAS の溶解過程の粘度および沈降積の変化

実線：粘度
点線：DAS 粒子の沈降積 } (以下同様)

実験結果では酸化度約 30% の DAS-30 試料がさらに溶解し易く、同図 (B) によっても酸化度のより高い DAS は逆に溶解に多く時間を要する。これは DAS 分子の >C=O 基と -OH 基との間の分子間アセタール結合生成に基因するものと思われる。いま図 1 から DAS の酸化度と溶解時間との値を求めてプロットすると図 2 に示すようなグラフを得るが、これから本実験条件における DAS の最も溶解し易い酸化度を求めると約 20% ということになる。ただし溶解時間は図 1 で粘度が一定になった点の所用時間をもって示した。

なお CS および DAS-05, DAS-30 試料では、その添加 82°C 溶液は乳濁状態で最初から粒子の沈降が認められず、DAS-50 E 以上では酸化度が増大するにしたがって沈降積はわずかに減少し、また DAS-90 E では膨潤状態の時間が比較的ながい。これもまた分子間アセタール結合生成度に基因するもので、その大きい DAS-90 E は膨潤容積がより小さく、かつその結合の分解のために粒子の溶解により時間を要するものと思われる。

つぎに亜硫酸水素ナトリウム水溶液への DAS-90 E の溶解過程における粘度変化について表 1 および図 3 に示したが、非常に特異性が認められた。すなわち DAS 粒子の膨潤とともに溶液は全体に均一な非流動性の半透明濃厚糊状体となり、粘度は急激に増大する。ついでこれを同温度でさらにかきまぜていると漸次ゾ

図 2 CH_3COONa 水溶液中の各種酸化度の DAS の溶解時間

溶解温度 82°C, CH_3COONa 0.002 mol/160 ml (DAS に対し 0.05 モル比), DAS 6.4 g/160 ml

表 1 NaHSO_3 水溶液への DAS-90 E の溶解過程における粘度および沈降積の変化

時間 (min)	ローター (No.)	回転数 (rpm)	粘度 (cp)	沈降積 (ml)
(NaHSO_3) 水溶液	BLアダ プター	60	2.5	—
2	"	"	2.7	15
7	"	"	3.5	20
10	"	"	4.1	25
15	1	"	63.4	180
26	4	12	38600	ペースト状
30	"	"	42400	"
33	"	"	44200	"
36	"	"	45500	"
42	"	"	41000	"
49	"	"	37200	"
63	"	"	28500	"
79	"	"	22200	"
93	"	"	16200	"
110	"	"	13000	"
120	"	"	10800	"
126	"	"	8500	ややゾル化
135	"	"	5500	ほとんどゾ ル化
145	3	"	4050	ゾル状
160	"	"	2800	"
170	"	"	1980	"
200	"	"	1020	"
220	2	"	860	"
250	"	"	380	"
280	1	"	125	"
330	"	"	52	"
350	BLアダ プター	"	15	"
380	"	"	7.7	"

図 3 82°C の NaHSO_3 水溶液中における DAS-90 E の溶解過程の粘度および沈降積の変化■印: NaHSO_3 水溶液の粘度

ル化するとともに粘度が低下し、ついには粘性溶液となるが、これには比較的長時間を要する。これは DAS の $-\text{CHO}$ 基への NaHSO_3 の付加による高分子電解質生成のため、膨潤 DAS 粒子内に多量の水が吸蔵されたもので、ひきつづき加熱、かきまぜることによりこの水が流出し、これに DAS 分子が分散するのであろう。なお表 1 で前半 15 分までと後半 145 分以後では、粘度計の測定ローター No. ないし回転数が 26 分～135 分の間のそれと一致していない。測定溶液は非ニュートン流動液であるので、厳密にはこれらは一定としなければならないが、本実験のように広範囲の粘度にわたって一定とすることは困難で、かつ測定初期および終期は比較的低粘度で誤差も小さいと考えられるので表示

のように測定を行なった。図 3 ではこれらのやや不正確な範囲の曲線は実際上ほとんど問題にならない部分である。

つぎに CMC や Alg のような高分子電解質水溶液への DAS-90 E の溶解過程における粘度および沈降積の変化を図 4 に示した。ただしローターは BL アダプターを使用し、回転数は 30 rpm で測定した。この場合も酢酸ナトリウムの場合と同様の粘度および沈降曲線を得るが、いずれも全般的により大きい値を示す。なお酢酸ナトリウム水溶液に DAS 粉末を添加すると、その直後わずかに粘度が増加したが、CMC や Alg 水溶液の場合は逆にやや減少している。これらのことからこの場合は添加直後 DAS 粒子に高分子を吸着し、水相中の高分子量が減少するため粘度が低下し、さらにこの吸着高分子は $-\text{COONa}$ 基をもち微アルカリ性であって DAS を膨潤させ、この大きい粘い膨潤粒子のために最高粘度は大きくなり、また粘性の高分子溶液のために DAS の溶解もかんまんて、かつ沈降積も大きい値を示すものと思われる。なお Alg では CMC の場合に比較して最高粘度および沈降積が大きく、また DAS の膨潤ならびに溶解がより緩慢である。これは両者の分子量および水溶液中での分子形状の相異によるのであろう。

つぎに参考のために、82°C の酢酸ナトリウム、CMC および

図 4 82°C の CMC および Alg 水溶液中における DAS-90 E の溶解過程の粘度および沈降積の変化

△: CMC 水溶液粘度 ○: CMC 溶液中の DAS の粘度
▲: Alg " ●: Alg "
---x---: CMC 水溶液中 DAS 粒子沈降積
---#---: Alg "

図 5 82°C の CH_3COONa 、CMC および Alg 水溶液中における CS の溶解過程の粘度変化

□: CH_3COONa 水溶液の粘度, △: CMC 水溶液の粘度,
▲: Alg 水溶液の粘度

Alg 水溶液中における CS の溶解過程の粘度変化を同様に測定した結果を図 5 に示した。ただしローターは No. 1 を使用し、回転数は 60 rpm で測定した。また Alg は重合度 340 のものを使用した。この場合も CMC や Alg 水溶液の粘度は CS 添加直後減少し、やはり CS 粒子にそれらの分子が吸着することが考えられる。また CMC や Alg 溶液中の CS や DAS の膨潤状態における粘度は、酢酸ナトリウム溶液中のそれらの粘度、ならびに CMC や Alg 水溶液自身の粘度に比較して異常に高く、このことから前者の場合には CS や DAS の膨潤粒子は吸着 CMC や Alg 分子によって、その粒子間に水素結合による弱い架橋を生じていることが推察される。

3・2 アルギン酸ナトリウム水溶液粘度に及ぼす DAS の影響

前項の実験で CMC や Alg 水溶液に CS や DAS 粉末を添加直後、溶液粘度がわずかに低下する現象が認められた。これに対し著者は後者の粒子に前者の分子の一部が吸着することに基因すると考えたが、この点に関して Alg 水溶液についてさらに検討を行なった。その結果は表 2 に示すように、Alg 水溶液に CS および DAS-90 E 粉末を室温で添加し、かきまぜ懸濁後口過した口液の、もとの Alg 水溶液に対する相対粘度は 1 よりも小さく、かつその値は CS よりも DAS の方がわずかに小さい。また実験番号 No. 3 および No. 5 ならびに各種酸化度の DAS 試料の懸濁溶液を強く吸引口過し、室温で減圧乾燥し秤量した結果を図 6 に示した。結果は数回の実験の平均値をとって示したが、各試料に重量増加が認められ、かつ CS および高酸化度の DAS の増量がわずかに大きい。この重量増加がすべて Alg の吸着によるとはいえないにしても一つの傾向は認められる。なお得られた乾燥物は試料によって異なった感触を与え、CS では硬い塊で CS 粒子が Alg で接着されたような状態を示すのに対し、DAS ではソ

表 2 Alg 水溶液粘度に及ぼす DAS および CS の影響

実験番号 No.	Alg (wt/vol%)	DAS-90E Alg (重量比)	CS Alg (重量比)		相 対 粘 度 (Alg・soln. に対する)
1	1.0	0.5	—	懸濁溶液	0.99
2	0.5	5.0	—	〃	0.97
3	0.5	26.7	—	〃	0.90
4	1.0	—	0.5	〃	1.00
5	0.5	—	26.7	〃	0.94
6	1.0	0.5	—	溶解溶液	0.94
7	0.5	1.0	—	〃	0.86
8	0.5	10.0	—	〃	0.72
9	1.0	—	0.5	〃	1.01

図 6 各種酸化度 DAS の Alg 溶液浸漬後の重量増加

フトな感触で容易にボロボロに粉末化するような塊がえられた。

つぎに表 2 で Alg 水溶液に CS あるいは DAS を加熱溶解させた溶液の相対粘度によると、CS ではもとの Alg 水溶液よりわずかに粘度が増加しているのに対し DAS では減少している。すなわち溶解 DAS 分子も Alg を吸着し、Alg 分子間のからまり(粘度)を減少するのにに対し、CS ではそれよりも溶解 CS による粘度増加がいくぶん大きいことが考えられる。

終りに本研究を行なうに当り試料のジアルデヒドデンプンの提供を受けた大塚化学薬品株式会社ならびに日本カーリット株式会社に厚く感謝致します。