マフノリ粘質物稀薄水溶液の粘度*

圓 田 雄 造・岸 本 昭

(1962 年 3 月 30 日受理)

VISCOSITIES OF FUNORI EXTRACTIVE IN AQUEOUS
POTASSIUM CHLORIDE

Yuzo ENDA and Akira KISHIMOTO**

Reduced viscosities of Funori extractive, the water-soluble extractive from the red sea weed *Gloiopellis tenax*, in aqueous potassium chloride were measured at 30°C. as a function of Funori concentration C and KCl concentration x . The family of η_{sp}/C vs. C curves obtained for different x was essentially similar to that which had been reported for many other polyelectrolytes. From comparison with data for agar-agar some evidence was obtained which indicates the Funori molecule to have a higher charge density than the agar-agar molecule. A parameter, m , in the PALS-HERMANS method of iso-ionic dilution was found to have a value less than unity, which may be attributed to a binding of counterions to the oppositely charged polyion.

フノリ粘質物は寒天と同じように硫酸基、カルボキシル基の二種の電離基をもつ複雑な高分子塩である。ただ寒天と異なつて、冷水可溶性であり、ゲル化能にも乏しい。この差は粘質物に含まれる強弱二つの電離基密度の違いから生ずるものと信じられている¹⁾。筆者らは海藻粘質物特にアルギン酸ソーダ²⁾、寒天³⁾について一連の粘度測定を行なつてきた。本論文は前二者と比較する目的で、KCl を添加塩としマフノリ抽出物について求めたかなり詳細な粘度測定の結果を報告する。

実 験

1. 試 料

市販朝鮮産マフノリ *Gloiopellis tenax* を撰別して用いた。風乾した原藻を水道水、蒸溜水で軽く洗つた後、勝浦の抽出条件¹⁾にしたがつて粘質物を抽出した。すなわち、風乾原藻 5g に対して水 300ml を加え一夜放置後、温浴上で 95°C で 2 時間加温する。No. 1 のガラスフィルターを通して汙過し、汙液に KCl 水溶液を加え 95°C で 30 分加熱後エタノールを加えて粘質物を沈澱させる。沈澱物を更に水に加温溶解し遠心分離によつて微細な懸濁物を除いた後、カセイカリ水溶液とエタノール混合溶媒によつて粘質物を再沈澱させる。沈澱物を含水エタノールで洗浄後、エーテルで処理、真空乾燥して五酸化リンデシケータ中に保存した。

添加塩としてえらんだ KCl は、特級試料を再結した後使用した。溶液調製のさい、比較的高濃度の KCl 溶液に対しては普通の蒸溜水を、低濃度 KCl 溶液および純水に対しては長いシリカ管を通して注意深く再溜した水を用いた。

粘度測定にあつては、精秤した精製フノリを希望の濃度の KCl 水溶液にいれ、2 時間 70°C で加熱溶解させる。この液を直ちに No. 4 のガラスフィルターを通して汙過し測定に供した。

* 本研究を Studies on Physico-Chemical Properties of Marine Products and Related Substances—XI とする。

** 京都大学農学部水産学教室 (Dept. Fish., Kyoto Univ.).

2. 粘度計

測定はすべて UBBELOHDE 型 (suspended meniscus) 粘度計により行なつた。30°C における水の流下時間は 282.6 秒であつた。測定は $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ に保つた恒温槽中に行なつた。本粘度計では粘度に対する運動エネルギーの補正は無視できるほど小さい。速度勾配の影響は還元粘度の値がかなり高いことから十分予想されるところであるが、ここでは考慮しないことにした。

実験結果および考察

1. 還元粘度対濃度曲線

Fig. 1 に一定の添加 KCl 濃度 x (moles/l) で行なつた還元粘度 η_{sp}/C 対フノリ濃度 C (g/100ml) 曲線を示す。Fig. 1 の曲線群の一般的傾向はこれまで多くの研究者によつて報告されている他の線状高分子電解質のそれと全く相似である^{4,5)}。寒天の場合と比較すると、二三の興味ある事柄がみいだされる。第一に、 η_{sp}/C の値が寒天のそれに比較して著しく高いこと、第二に η_{sp}/C の極大値が同じ x の値でくらべた

Fig. 1. Reduced viscosity curves of Funori in aqueous potassium chloride at different ionic strengths. x denotes the concentration of added KCl in moles per liter. Broken lines refer to the calculated iso-ionic dilution curves. x_0 is the total ionic strength of the solution expressed in moles per liter.

時、寒天においてみられるよりも更に低い C の値にあらわれることである。これらの特徴は、寒天とフノリがともに繊維素分子に似た構造をもっていることを考えると、それらの電離基密度の相違から説明できそうである。実際、本試料の硫酸基密度を硫酸重量法できめた結果は 0.391 (mole/ $C_6H_{10}O_5$) であり、市販澱粉ノリについて勝浦¹⁾ が求めたカルボキシル基の密度は 0.045 (mole/ $C_6H_{10}O_5$) であつて、寒天と比較して約5倍(寒天は硫酸基、カルボキシル基あわせて 0.087 (mole/ $C_6H_{10}O_5$)) の電離基密度をもっているのである。この外、分子量の相違も考えなければならぬであろうが、測定を行なっていないので今の所何ともいえない。

PALS および HERMANS⁴⁾ は NaCMC およびペクチン酸ソーダについて、もし溶液をその全イオン強度が一定となるように希釈するならば、 η_{sp}/C 対 C 曲線は直線となり、 $C \rightarrow 0$ の極限値は与えられたイオン強度の溶液中の高分子の極限粘度を与えることを示した。この希釈法を“*iso-ionic dilution*”とよんでいる。彼らによると溶液の全イオン強度 x_0 (moles/l) は次式で表わされる：

$$x_0 = x + 10rmC, \quad (1)$$

ここに、 r は高分子塩 1g あたりの当量数、 m は高分子電解質 1 当量に対応する低分子塩のモル数である。 m の物理的意義はきわめてあいまいであるが、高分子電解質電荷が 1 価で添加低分子塩のそれが 1 価である時は $m=1$ と考えられ易い。事実 PALS および HERMANS は NaCMC の食塩水溶液粘度について $m=1$ を採用して満足な結果をえている。その後、多くの研究者^{5,6,7)} によつて種々の高分子電解質溶液粘度についてこの希釈法が研究されたが、 m に 1 より小さい値を与えないと直線的な粘度曲線はえられなかつた。この原因は対イオンが高分子イオンに固定されて、有効な電荷を減少したためと考えられている。

本実験は *iso-ionic dilution* によらず、一定の x で C をかえる希釈法を用いている。しかしながら、HERMANS の考えが正しいものとすれば、Fig. 1 の曲線群から一定の x_0 における粘度曲線を作図することができる。いま、 x_0 および m に任意の値を与え r に既知の値 (2.69×10^{-3} eq/g) を用いると、(1) 式にしたがつて x を固定した粘度曲線上から C が求まる。この操作を他の一定 x の粘度曲線に適用すると、 x_0 および m を固定した粘度曲線ができあがる。この曲線は m が大きすぎると下に凸、小さすぎると上に凸となる。このようにして、粘度曲線がちょうど直線になるような m の値を定めることができる。Fig. 1 に破線で示したのはこの方法によつて作図した粘度曲線である。本実験における m の値は 0.35 であつて 1 より小さい。比較のために前述の寒天のデータ³⁾ にこの方法を適用すると $m=0.60$ の値をえた。このことから、電離基密度の大きいものほど m が小さくなる傾向がうかがわれる。この傾向は、すでに桜田・伊勢⁸⁾ によつてポバールスルフォン酸について指摘されている。また、電離基密度が大きくなるほど、結合する対イオンの濃度が増大し高分子イオンの有効な電荷を減少するという今井らの理論的結果⁹⁾ とも一致する。もつとも、桜田らのデータは主鎖が全く同一で電離基密度のみ異なる場合であるに対し、フノリと寒天のように構造のあいまいさを持ち、しかも強弱二つの電離基をもつものに対して、このような比較が許されるかどうかは検討を要する。

2. 極限粘度

Fig. 1 の各曲線 ($x = \text{一定}$) を $C \rightarrow 0$ へ外挿し極限粘度 $[\eta]$ を求める。このような外挿は添加塩濃度の小さい曲線についてはかなりの誤差を伴う。しかし、(1) 式から $C \rightarrow 0$ では $x = x_0$ を考慮すると、*iso-ionic dilution* 曲線の縦軸上の截片は x についての $[\eta]$ を与えることをしる。このようにして容易に、しかも正確に $[\eta]$ を外挿することができる。えられた極限粘度 $[\eta]$ を $1/\sqrt{x}$ に対してえがくと Fig. 2 のようになる。この曲線の形は HERMANS-OVERBEEK の理論¹⁰⁾ から予期されるものと一致する。図には比較のために寒天のデータも plot してある。 $1/\sqrt{x} \rightarrow 0$ における $[\eta]$ の極限値はほぼ 3.6 であるが、この値は寒天の $2.0^3)$ 、アルギン酸ソーダの $4.0^2)$ とほとんど等しい。これは非常に高濃度の中性塩溶液中では測定温度、電離基密度、分子量等が異なるにもかかわらず、皆同じ位の大きさにあることを示している。 $[\eta]$ と $1/\sqrt{x}$ 曲線の最初の直線部分の傾斜は、高分子塩の総電荷数と重合度に関係する量であるが、フノリの方が寒天よ

Fig. 2. Intrinsic viscosity plotted against the reciprocal root of ionic strength, x .

Fig. 3. The HUGGINS slope constant, k' , plotted against the reciprocal root of ionic strength, x .

り圧倒的に大きく、理論⁴⁾の予期するところと一致する。すなわち、添加塩濃度をうすめるにしたがい、フノリ分子は寒天分子より引き延ばされるのである。

最後に、Fig. 1 の曲線の $C = 0$ における傾斜から求まる HUGGINS の定数 k' を $1/\sqrt{x}$ に対してえがくと Fig. 3 のようになる。 k' がある $1/\sqrt{x}$ の値のところで極小になるが、これはすでに寒天、ポリアクリル酸ソーダでみとめられたものである。

文 献

- 1) 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎：工化，59，1067 (1954).
- 2) H. FUJITA, A. KISHIMOTO and K. NINOMIYA: Memoirs Coll. Agr., Kyoto Univ., No. 76, 9 (1957).
- 3) 坂元道太郎・岸本 昭：本誌，26，25 (1960).
- 4) D. T. F. PALS and J. J. HERMANS: Rec. trav. chim., 71, 433 (1952).
- 5) 例えば H. FUJITA and T. HOMMA: J. Polymer Sci., 15, 277 (1955).
- 6) H. TERAYAMA and F. T. WALL: J. Polymer Sci., 16, 357 (1955).
- 7) H. INAGAKI, H. SAKURAI and T. ODA: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 33, 257 (1955).
- 8) 桜田一郎・伊勢典夫：高分子化学，16，616 (1959); —, 17, 146 (1960).
- 9) 今井宜久・大沢文夫：物性論研究，No. 52, 42 (1952); —, No. 59, 99 (1953).
- 10) J. J. HERMANS and J. TH. G. OVERBEEK: Rec. trav. chim., 67, 761 (1948).