

# グリコールキチン水溶液の 挙動について\*

武田道夫・田川昭治

On Behavior of Dilute Aqueous Solution of Glycol Chitine\*\*

By

Michio TAKEDA and Shōji TAGAWA

The measurements of viscosity and solubilization power were performed on aqueous solutions of glycol chitine (G.C.) for the moderate concentrations.

The solution seemed to be Newtonian at lower G.C. concentrations than 0.13 g/100 ml, but over this value, the shear dependence of viscosity increased with the concentration.

In the extremely dilute solutions, the "abnormal viscosity" was distinguished.

The solubilization of G.C. for benzen began sharply at the concentration of 0.03 g/100 ml. Over this critical concentration, the solubilization power was suddenly increased and kept at the almost constant value.

These results suggested that in the aqueous solutions the association of G.C. molecule take place at the considerably low concentration and the flexibility of molecule is as scant as that of cellulose derivatives.

## 1. 緒 言

N-アセチルグルコサミンの重合体であるキチンは、分子間でカルボニル基が水酸基またはアミノ基と水素結合をしているために、非常な化学的安定性を示すものと考えられている<sup>1)</sup>。このキチンに親水性のグリコール基またはカルボキシルメチル基を導入することにより、水溶性の誘導体とすることが出来る。<sup>2)3)</sup>これら導入された親水性基とN-アセチルアミノ基との間の関係を知ることは、高分子化合物の分子構造と溶解性に関する知見を得る上において、興味ある問題だと考えられる。

水溶性のキチン誘導体の溶液中における挙動は直接それら分子間または分子内の状態に関連していると考えられるので、グリコールキチン（以下 G. C. と略す）水溶液の粘度および無極性溶媒に対する可溶化能

\* 水産講習所研究業績 第313号, 1960年6月23日 受理.

Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No.313.

Received June 23, 1960.

力を測定し、溶液中の分子の形状または状態を推察した。

## 2. 試料および実験方法

### 2-1 キチン<sup>4)5)</sup> :

北洋漁場のたらば蟹の殻を流水中に4~5日間浸漬後、始めはN/10終りに1Nの塩酸溶液で処理してカルシウムを除去した。同様にN/10および1Nの水酸化ナトリウム溶液で処理して蛋白質を除き、脱色素をおこなった後乾燥した。これを更にミキサーにて粉碎し10~13メツシュのものを試料に用いた。

### 2-2 キチンのグリコール化<sup>2)</sup>

上で得られたキチンに42%水酸化ナトリウム溶液を加え25°Cで2時間処理して、アルカリキチンを得た。このアルカリキチンにエチレンクロルヒドリンより合成した酸化エチレンを同量加えて25°Cで2時間反応させたものをエチルアルコール中に注いで凝折させ、遠心沈殿で分離した。その後溶解、凝折を5回くり返し最後に無水エチルアルコール及びエーテルで脱水し、30°Cで2日間乾燥後、減圧デシケーター内に2週間以上保存したものをを用いた。

### 2-3 粘度測定および計算<sup>6)7)8)</sup>

粘度は和田氏<sup>9)</sup>の傾斜型粘度計を用いてその平均有効落差を24.02 mmから168.77 mmまで変えて、その流下時間から速度勾配に対する値を求めた。使用した粘度計の毛細管部分の半径および長さは、それぞれ0.26 mmと129.00 mmである。測定温度は25.6 ± 0.100°C。粘度計の洗滌および試料の溶解に用いた溶媒はすべてガラスフィルターでろ過して除塵した。なお粘度の測定には調整後24時間以上経過したものをガラスフィルターで一度ろ過して用いた。

#### 2-3-a 平均有効落差

次の式を用いた

$$h = \frac{h_2 - h_1}{\ln(h_2/h_1)}$$

$h_2$ および $h_1$ はそれぞれ始めと終りの落差で $h$ は平均有効落差。

#### 2-3-b 相対粘度<sup>10)</sup>

相対粘度は $\eta_r$ を次の式で計算し、更に運動エネルギーの補正項 $\Delta\eta_r$ を加えた値を用いた。

$$\eta_r = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{4/t_0}{3/t + 1/t_0} \cdot \frac{d(1/t)}{d(1/t_0)}$$

$\rho$ ,  $\rho_0$ ,  $t$ および $t_0$ はそれぞれ試料と溶媒の密度および流下時間。

$$\Delta\eta_r = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot K \cdot \frac{(t/t_0)^2 - 1}{t/t_0}$$

$$K = \frac{B}{t_0^2}$$

$$\eta = \rho \cdot A \cdot \left( t - \frac{B}{t} \right)$$

A, Bは粘度計固有の定数で、 $\eta$ は粘度を表す。Kの決定にはグリセリン水溶液を用いた。

#### 2-3-c 速度勾配<sup>10)</sup>

速度勾配 $\dot{\gamma}$ は次の式で求めた

$$\dot{\gamma} = 6 F(\tau) + 2 \tau \frac{dF(\tau)}{d\tau}$$

$\tau$ はせん断応力で

$$F(\tau) = \frac{V}{2\pi R^3 t}$$

Rは毛細管半径, Vは流量を表わす。

2-4 可溶性能力の測定<sup>11)12)13)14)</sup>

無極性溶媒としてベンゼン(特級)を選び, それぞれの試料に適当量加えて, フリマゼ機(振巾6cm, 毎分90回水平往復)に10分間かけた後, 30分間静置したものを, 光電比色計(日立製EPO-B型)で, 530mμのフィルターを用いてその透過率(蒸留水に対する)を求めた。

3. 実験結果および考察

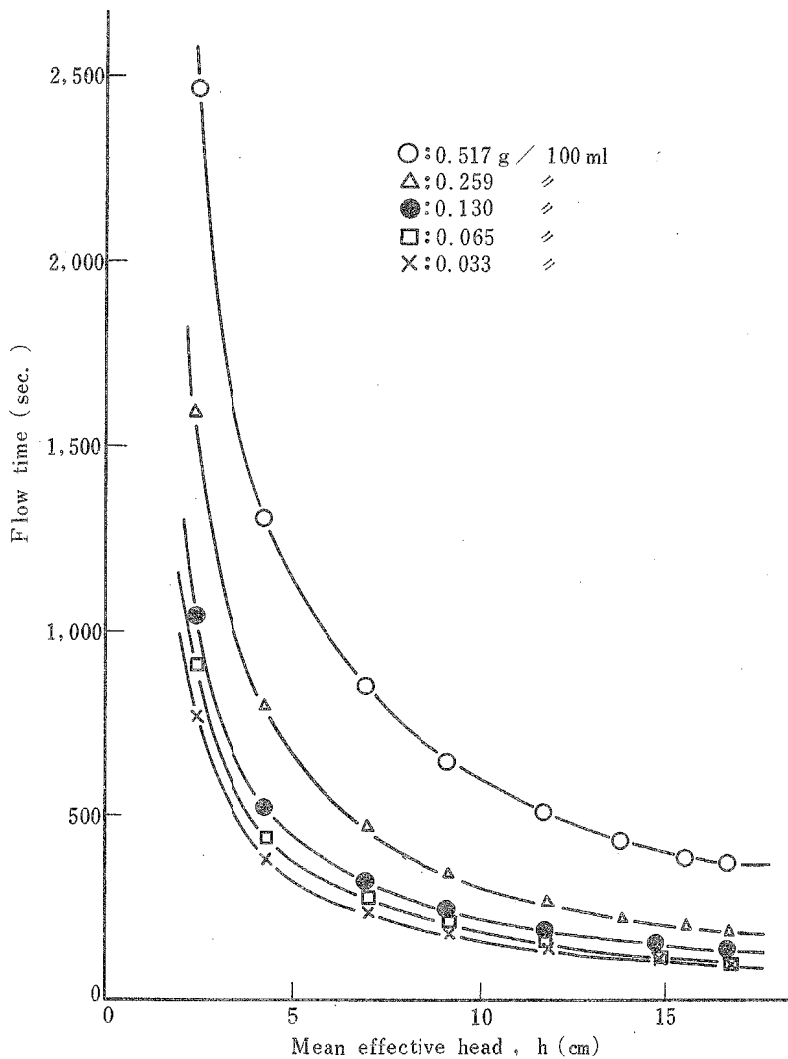


Fig. 1. Relation between mean effective head and flow time of G. C. aqueous solutions

各濃度の G. C. 水溶液の平均有効落差と流下時間の関係を第 1 図に示した。(0.5g/100 ml 以上の濃度の場合 h の値の小さい所では流下途中で気泡を生じたためこの粘度計では測定出来なかった。)

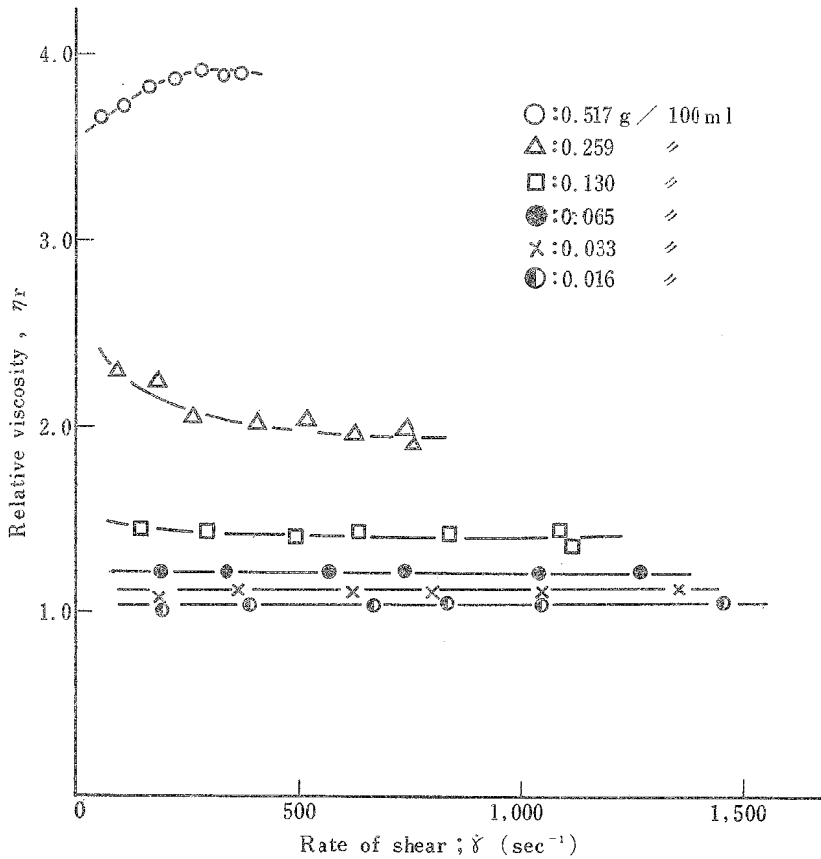


Fig. 2. Shear dependence of relative viscosity of G. C. aqueous solutions.

第1図の値から計算した相対粘度の速度勾配依存性の結果を第2図に示した。第2図から濃度 0.13g / 100ml 以上では $\dot{\gamma}$ の値の小さい部分で速度勾配依存性が表われて来て、非ニュートン性流動をしていることが認められる。0.26g/100ml 以上では特にこの傾向が著しくなって来る。0.52g/100ml では $\dot{\gamma}$ の増加と共に $\eta_r$ も大きくなって来ているが、このような濃度の高い部分では $\dot{\gamma}$ の増加にともなって、分子がお互に接近する傾向が増大し分子間のもつれが甚だしくなるかまたは二次的な会合が行はれていると考えられる。<sup>15)</sup>

更に同一速度勾配値における還元粘度の濃度依存性を第3図に示した。この図から濃度 0.065g/100ml 以下ではかえって還元粘度の値は上昇し“極希薄領域における異常性”<sup>16) 17) 18)</sup>が現われて来ている。この原因については最近いろいろ論議されているが、何れにしても他の高分子溶液の場合、各分子のもつれがとけ始める0.05%以下で起るとされている。G.C. 水溶液の場合もほぼ同じ値となっていることは、高分子に共通した原因によるものと思はれる。

第2図および第3図から非ニュートン性流動の始まる G.C. の濃度と“極希薄溶液における異常性”のおこる濃度との間の濃度差が非常に狭く、粘度の測定にはこの方面の考慮を充分しなければならないと考える。

無極性溶媒のベンゼンに対する可溶化能力の結果を第4図に示した。濃度 0.13g/100ml 以上のG.C. 水溶液では、透過率が急に減少するベンゼンの添加量は、G.C. の濃度に関はずほぼ一定値を示すが、濃度 0.13g/100ml 以下では曲線が急に下降している。各由線で透明度が急に減少しはじめる点は G.C. の濃度が大きいほど低位にあり、この現象のおこる G.C. の限界濃度を知るために第4図に示したように角 $\theta$ をそれぞれの曲線について求め、その $\tan \theta$ の値と G.C. の濃度との関係を第5図に示した。これより $\tan \theta = 0$ に相当する G.C. の濃度は 0.03g/100ml となった。また透明度が急に減少する点におけるベンゼン添加量

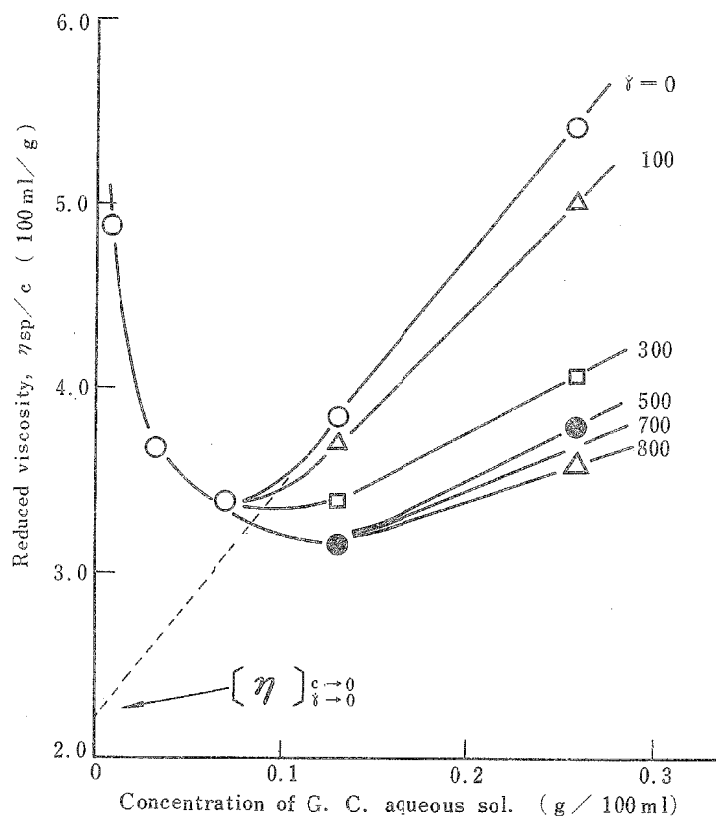


Fig. 3. Concentration dependence of reduced viscosity of G. C. aqueous solutions.

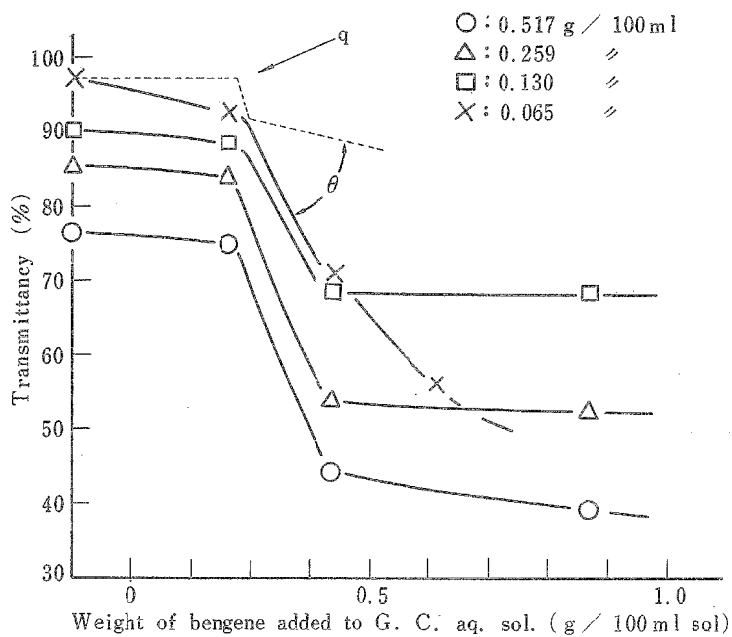


Fig. 4. Transparency of G. C. aqueous solution added with benzene.

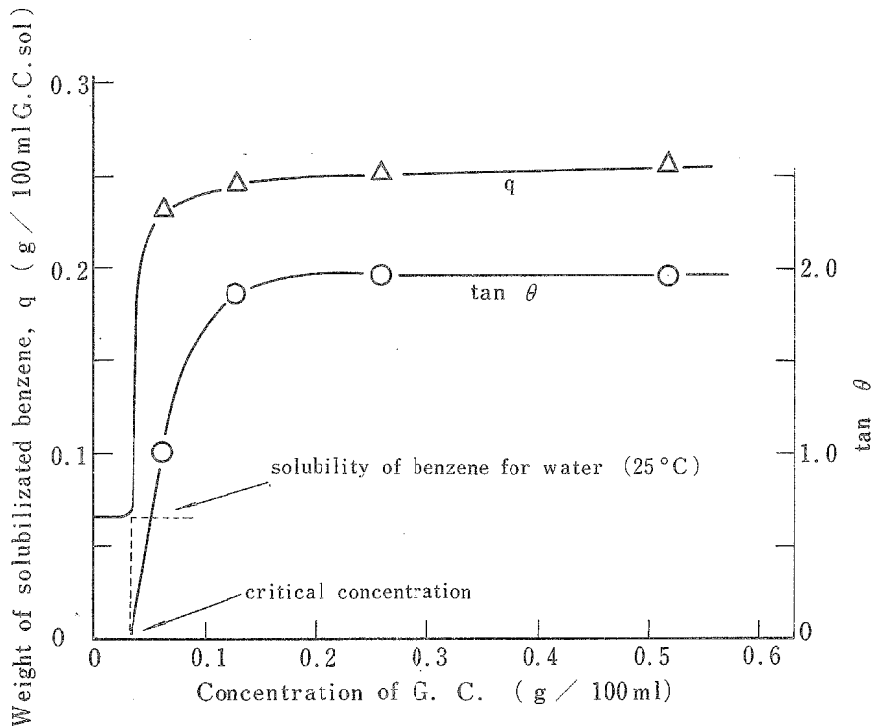


Fig. 5. Solubilization power of G. C. aqueous solutions for benzen.

$q$  g/100ml を G.C. 水溶液のベンゼンに対する可溶化能と考え第 4 図のようにして求め、 $q$  と濃度との関係を第 5 図にあわせて示した。なお 25°C におけるベンゼンの水に対する溶解度<sup>19)</sup>は 0.0657g/100ml H<sub>2</sub>O である。

通常高分子性表面活性剤は一つの分子自体が低分子の場合のミセルに相当するだけの大きさを持っているために、その可溶化能力も濃度 0 から始まるのであるが<sup>20)</sup> G.C. の場合は 0.03 g/100ml から急激に上昇し 0.13g/100ml 以後はほぼ一定値を保っていることは試料に供した G.C. の重合度が余り大きくないということと共に、分子間の水素結合能が相当まだ大きく、二次的な結合によるミセルが生成され始め、濃度 0.13g/100ml 以後では G.C. の分子はミセルの形成に参加するのみで、ベンゼンの可溶化には用いられていないことを示すものと考えられる。もう少し濃度の高い部分の測定をしてみなければはっきりした結論は出せないが、この現象はミセルの形成が完成される迄続くものと考えられる。例えば G.C. 濃度 0.13g/100ml 以上では更にベンゼンの添加量が増加すると、各曲線とも再び一定値をとっている。このことはやはりミセルの生成がまだ不完全であるために、乳化力が増加せず、能力以上のベンゼンは分離しているものと考えられる。

以上 G.C. 水溶液の粘度と可溶化能力との結果を検討してみると、非ニュートン性流動の始まる濃度と透過率曲線の型が急変して来る濃度が何れも 0.065 g/100ml 附近と一致していることから、この濃度附近を境界として、溶液中における G.C. の分子の形が大きく変って来ていることが推察出来る。屈曲性が少く、分子の形が球形から偏移するほど希薄溶液から非ニュートン性流動を示すと考えられているが、<sup>21) 22)</sup> G.C. もセルローズ誘導体の場合と同じように屈曲性に乏しい棒状の分子として溶液中に存在すると考えても良いようである。

#### 4. 結 言

G.C. 水溶液の粘性およびベンゼンに対する可溶化能力を測定して次の結果を得た。

a. 濃度 0.13g/ml 以上では非ニュートン性流動を示し、濃度の増加と共にその傾向が強くなり、0.52g/

100ml では曲線が $\eta$ の増加と共に上昇するようになった。

- b. 濃度0.065g/100ml 以下では“極希薄溶液における異常性”が表れた。
- c. ベンゼンに対する可溶化能の限界濃度として0.03g/100ml の値を得た。
- d. 可溶化能力は0.13g/100ml 以上の濃度では、ほぼ一定値に達した。

以上の結果から親水性のグリコール基が導入されることにより、キチンの分子間の結合は弱められて水溶性となるが、二次的な会合性も依然強く極めて薄い濃度の溶液中でも夫れが行はれているものと考えられる。特にセルロース誘導体の場合と同じように、分子は球形から背異した棒状の分子形をとっているものと推察した。これらのことは更に表面張力、グリコール基置換度、重合度分布等の測定により詳細にしらべたいと思う。

最後に試料を供せられた北洋水産株式会社手塚久雄氏に厚くお礼申し上げます。

(概要は昭和35年5月27日下関での日本化学会中国、四国支部第30回常会にて発表)

## 文 献

- 1) DARMON, S. E. and K. M. RUDALL, 1950 : *Discussions Far. Soc.* No. 9, 251.
- 2) 千手諷一・沖増 哲, 1950 : 農化, **23**, 432.
- 3) 沖増 哲, 1958 : 農化, **32**, 3.
- 4) 住木諭介・八坂基雄・松島 賢, 1949 : 農化, **23**, 6.
- 5) HOROWITZ, S. T., S. ROSEMAN, and H. J. BLUMENTHAL, 1957 : *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5046.
- 6) 黒岩章晃, 1956 : 実験化学講座, **8** (上), 124.
- 7) 黒岩章晃, 1960 : 高分子, **9**, 52.
- 8) 和田英一, 1956 : 実験化学講座, **8** (上), 170.
- 9) WADA, E., 1953 : *J. Sci. Res. Inst.*, **47**, 149. 159. : 1954. *J. Polymer. Sci.*, **16**, 305.
- 10) RABINOWITSCH, B., 1929 : *Z. physik. Chem.*, A, **1**, 145..
- 11) MCBAIN, J. W. and P. H. RICHARDS, 1946 : *Ind. Eng Chem.*, **38**, 642.
- 12) STEARN, R. S., H. OPPENHEIMER, F. SIMON and W. D. HARKINS, 1947 : *J. Chem. Phys.*, **15**, 496.
- 13) 黒岩茂隆, 1956 : 工化, **59**, 665.
- 14) 後藤廉平・菅野竹雄, 1956 : 実験化学講座, **7**, 169.
- 15) 黒岩茂隆, 1959 : 工化, **62**, 1590.
- 16) TAKEDA, M. and E. TSURUTA, 1952 : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **25**, 80.
- 17) 平井西夫, 1957 : 高化, **14**, 252.
- 18) 三宅康博, 1960 : 高分子, **9**, 189.
- 19) 日本化学会編, 1958 : 化学便覧, 631.
- 20) 松浦良平, 1959 : 高分子, **8**, 143.
- 21) KUHN, W. and H. KUHN, 1945 : *Helv. Chim. Acta.*, **28**, 1533.
- 22) HUGGINS, M. L., 1958 : *Physical Chemistry of High Polymers.*, 71.