

# カルボキシメチル化アルギンの製造ならびに利用に関する研究 (4)

誌名	日本大学農獣医学部学術研究報告
ISSN	00780839
著者	西出, 英一
巻/号	40号
掲載ページ	p. 132-136
発行年月	1983年3月

# カルボキシメチル化アルギンの製造ならびに利用に関する研究—Ⅳ

## アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化における化学試薬の研究\*

西 出 英 一\*\*

(水産生物化学研究室)

昭和57年10月14日受理

### 緒 言

前報<sup>1)</sup>においてはアルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化を試みた結果、アルギン酸ナトリウムを出発物質とした場合と同様<sup>2)</sup>に、流動性良好なカルボキシメチル化アルギンが得られることを報告した。

本報ではアルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化に当たり、カルボキシメチル化剤として遊離モノクロル酢酸の代わりに、そのナトリウム塩を用いてカルボキシメチル化を試みた結果を報告する。

なお、本実験の目的の1つは、アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化に当たり、カルボキシメチル化剤としてのモノクロル酢酸とモノクロル酢酸ナトリウムのいずれが良いかを見ることと、もう1つは、カルボキシメチル化反応時の水酸化ナトリウム使用量に依る変化が認められるかを確かめることである。

### 実 験

#### 1. 試料および試薬

試料アルギン酸は前報<sup>2)</sup>と同一品を用いた。なお、塩酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム、モノクロル酢酸、モノクロル酢酸ナトリウム、メチルアルコールは和光純薬(株)製、試薬一級品を用いた。

#### 2. アルギン酸カルシウムの調製

前報<sup>1)</sup>と同一方法で調製した。

#### 3. カルボキシメチル化

アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化は前報<sup>2)</sup>と同一方法で行った。

#### 4. カルボキシメチル化アルギン水溶液の pH および粘度の測定

カルボキシメチル化アルギン(以下、CMA と略記する)水溶液の pH および粘度は前報<sup>2)</sup>と同一方法で測定

した。

### 実験結果および考察

#### 1. 水酸化ナトリウム量について

CMA の調製条件を

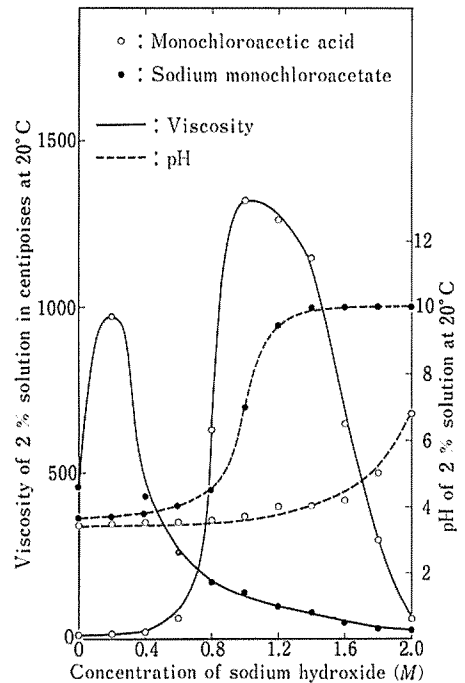


Fig. 1 Effect of sodium hydroxide concentration on the carboxymethylation of calcium alginate.

Reaction condition

Calcium alginate	1M
Monochloroacetate	1M
Methyl alcohol concentration	50%
Reaction temperature	45°C
Reaction time	240 min

Bull. Coll. Agr. & Vet. Med., Nihon Univ., No.40, p.132~136 (1983).

\* Studies on Manufacture and Utilization of Carboxymethyl Alginate—Ⅳ Investigation of Chemical Reagents in the Carboxymethylation of Calcium Alginate.

\*\* Eiichi NISHIDE, Lab. Marine Biochemistry, Coll. Agr. & Vet. Med., Nihon Univ.

アルギン酸カルシウム	1M
モノクロル酢酸塩類	1M
メチルアルコール濃度	50%
反応温度	45°C
反応時間	240 min

とし、種々の濃度の水酸化ナトリウムを用いて生成された CMA 水溶液の pH および粘度変化は Fig. 1 に示すとおりである。

モノクロル酢酸を用いた場合

まず、CMA 水溶液の pH 変化について見ると、水酸化ナトリウム 0 M の時、pH 3.50 を示したが、水酸化ナトリウム使用量の増加とともに pH は微増し、1.6~2.0 M の間で pH は急増し、pH 6.80 となった。

次に、粘度変化についてみると、水酸化ナトリウム使用量と粘度との関係は前述の pH との関係とは若干異なっていた。試料アルギン酸カルシウムは水酸化ナトリウム 0.4M において、漸く可溶性となり、以降、水酸化ナトリウム濃度の増加とともに粘度は急増し、1M で極大値を示し、以下、急減するという傾向を示した。

モノクロル酢酸ナトリウムを用いた場合

まず、CMA 水溶液の pH 変化について見ると、水酸化ナトリウム 0M の時、pH 3.50 を示し、モノクロル酢酸を用いた場合と同一である。水酸化ナトリウム濃度の増加とともに pH は微増するが、0.8M 附近より飛躍的に上昇し、1.0M で pH 7.00 となった。ここまでの pH 曲線はモノクロル酢酸の pH 曲線の変化と大体同じであるが、水酸化ナトリウムの濃度においては、同一 pH 値となるためにはモノクロル酢酸はそのナトリウム塩の場合よりも 1M も高くする必要がある。更に、水酸化ナトリウム濃度が増加すると、pH は急激に上昇し、1.2M で pH 10.00 に達し、以降、安定化した。

次に、粘度の変化を見ると、モノクロル酢酸の場合と異なり、水酸化ナトリウム 0M でもアルギン酸カルシウムの可溶化が認められ、カルボキシメチル化剤としては、モノクロル酢酸ナトリウムの方が効果的であることが分かった。水酸化ナトリウム濃度 0.2M で粘度の極大が認められ、以降、漸減する傾向であった。

次に、見掛け粘度の変化を調べた結果を Fig. 2, 3 に示す。

モノクロル酢酸の場合

Fig. 2 に見られるように、水酸化ナトリウム濃度 0.4~1.8M の時、回転粘度計の回転数が低回転の場合には粘度が高く、回転数が増加するにつれて粘度値は低下するという、いわゆる粘度におよぼす回転数依存性（ずり速度依存性）が大きく、その流動性は典型的な非ニュートン流動を示した。したがって、始め急上昇の粘度曲線が

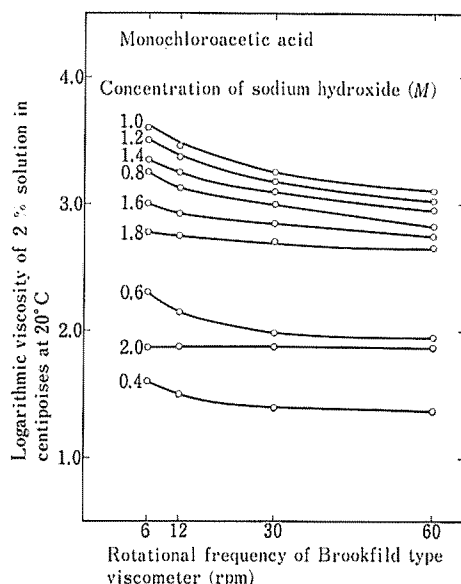


Fig. 2 Effect of sodium hydroxide concentration on the flow rate of reaction products in an aqueous solution.

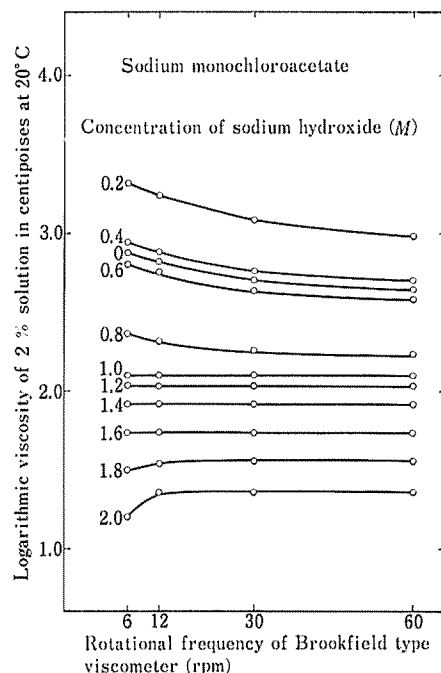


Fig. 3 Effect of sodium hydroxide concentration on the flow rate of reaction products in an aqueous solution.

得られたものと考えられる。更に、水酸化ナトリウム濃度が高くなると見掛け粘度曲線の傾斜は緩やかとなり、2M となると横軸と全く平行となり、その流動性はニュ

ートン流動を示すようになる。これは、水酸化ナトリウム濃度の増加とともに、カルボキシメチル化反応が進行し、その流動性が非ニュートン流動からニュートン流動に質的に変化したものと考えられる。

#### モノクロル酢酸ナトリウムの場合

Fig. 3に見られるように、水酸化ナトリウム濃度 0～0.8M の場合、その流動性は典型的な非ニュートン流動を示したが、1.0～1.6M の場合、見掛け粘度曲線は横軸と全く平行となり、ニュートン流動を示すようになった。また、1.8～2.0M の場合、回転粘度計の回転数が低いと粘度は低く現れ、回転数の増加とともに上昇し、以降、回転数変化しても粘度値変化しないという。いわゆるダイラント流動を示すようになる。

この結果、アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化におよぼすカルボキシメチル化剤の影響は大きく、その種類により反応挙動が異なることが分かった。すなわち、モノクロル酢酸を用いた場合、水酸化ナトリウムは少なくとも 2M の濃度でなければ良好な流動性が得られないのに対して、モノクロル酢酸ナトリウムを用いた場合には、水酸化ナトリウムは少なくとも 1M で同様な結果が得られた。このように、使用した水酸化ナトリウムの濃度にかかわらず大きな差異が認められるのは、モノクロル酢酸自身が酸性物質であるため、アルギン酸カルシウムへのカルボキシメチル化反応に先立ち、モノクロル酢酸自身を中和するために多くのアルカリが消費されたものと推論される。それは、pH の変化によって明らかである。したがって、カルボキシメチル化剤としてはすでに中和されたモノクロル酢酸ナトリウムを用いるべきであると考えられる。

#### 2. 使用するモノクロル酢酸ナトリウム量について

前項での実験結果によると、アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化におけるカルボキシメチル化剤としては、モノクロル酢酸ナトリウムが良いことが分かったので、本実験においてはそのモノクロル酢酸ナトリウム使用量について検討した。

##### CMA 調製条件を

アルギン酸カルシウム	1M
水酸化ナトリウム	1M
メチルアルコール濃度	50%
反応温度	45°C
反応時間	240 min

とし、モノクロル酢酸ナトリウム濃度を種々変化させて合成した CMA の水溶液物性を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

##### まず、pH の変化

モノクロル酢酸ナトリウム濃度の増加とともに pH は

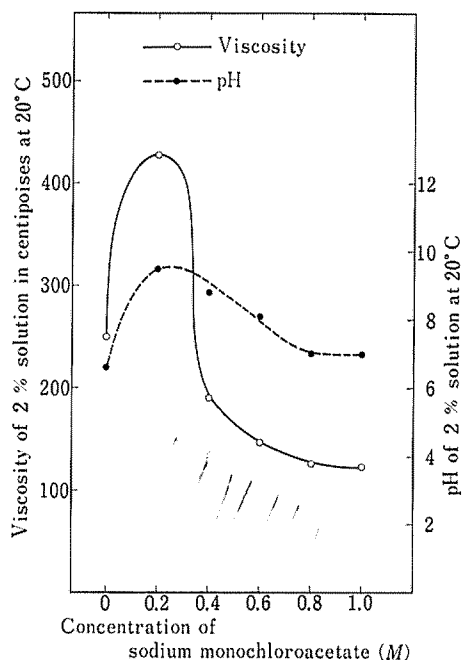


Fig. 4 Effect of sodium monochooroacetate concentration on the carboxymethylation of calcium alginate.

##### Reaction condition

Calcium alginate	1M
Sodium hydroxide	1M
Methyl alcohol concentration	50%
Reaction temperature	45°C
Reaction time	240 min

増加し、0.2M の時、9.50 という最高値を示し、以下、漸減して、0.8M 以上になると 7.00 に集約するという傾向にある。

##### 次に、粘度変化

粘度変化を見ると、pH 変化と同様、モノクロル酢酸ナトリウム濃度の増加によって粘度は上昇し、0.2M で極大値が認められ、以下漸減して、0.6M 以上になると一定値になる傾向にある。

これは、カルボキシメチル化剤の増加とともに反応が進行するため、その間の pH, 粘度の変動大きい、0.8M 以上になると、反応が終結に近づき、pH, 粘度とともに安定するものと考えられる。

次に、見掛け粘度の変化を調べ、その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、モノクロル酢酸ナトリウムの濃度が 0～0.6M の時、典型的な非ニュートン流動を示すことが分かった。このため Fig. 4 に見られるような粘度変化が起こったものと考えられる。

しかし、0.8M 以上の濃度では、回転粘度計の回転数

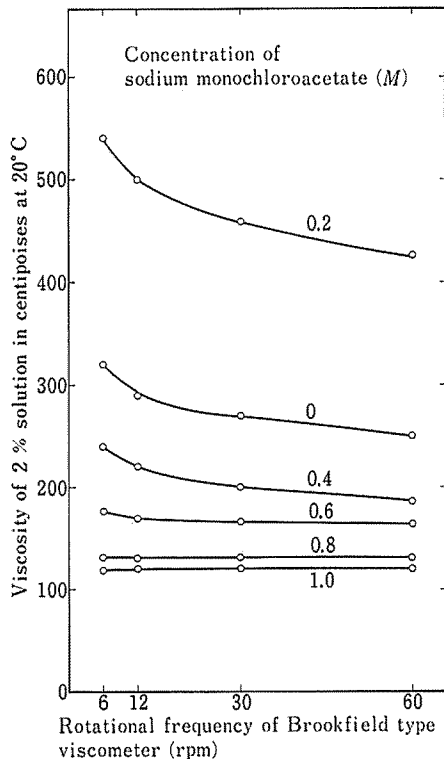


Fig. 5 Effect of sodium monochochloroacetate concentration on the flow rate of reaction products in an aqueous solution.

による粘度変化は認められず、その流動性はニュートン流動を示すようになり、Fig. 4, 5に見られるように粘度は一定値を示すようになることから、この条件下では、アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化が完結していると考えられる。

この結果、アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化におけるモノクロル酢酸ナトリウムの使用量は反応生

成物水溶液の pH, 粘度を考慮に入れると 0.8M 以上用いればよい。

### 結 語

アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化剤の影響を検討した結果、次のようなことが分かった。

1) アルギン酸カルシウムのカルボキシメチル化におけるカルボキシメチル化剤の影響は著しく、モノクロル酢酸ナトリウムを用いると、水酸化ナトリウム使用量は遙かに少ないことが分かった。

2) 次のような反応  $M$  比の時、流動性良好な CMA が得られることが分かった。

アルギン酸カルシウム	1M
水酸化ナトリウム	1M
モノクロル酢酸ナトリウム	0.8M

### 謝 辞

本報をまとめるに当たり、ご指導をいただいた東京教育大学理学部、西澤一俊名誉教授に厚くお礼申し上げます。また、実験に協力していただいた石井一裕君、北平英世君に感謝いたします。

### 文 献

- 1) 西出英一：(1983) カルボキシメチル化アルギンの製造ならびに利用に関する研究—Ⅲ, アルギン酸カルシウムよりカルボキシメチル化アルギンの製造. 本誌, 40, 127~131.
- 2) 西出英一：(1982) カルボキシメチル化アルギンの製造ならびに利用に関する研究—Ⅰ, アルギン酸ナトリウムよりカルボキシメチル化アルギンの製造, 本誌, 39, 195~199.

## Studies on Manufacture and Utilization of Carboxymethyl Alginate—Ⅳ

## Investigation of Chemical Reagents in the Carboxymethylation of Calcium Alginate

Eiichi NISHIDE

Lab. Marine Biochemistry, Coll. Agr. &amp; Vet. Med., Nihon Univ.

(Received October 14, 1982)

Using monochloroacetic acid and its sodium salt as carboxymethylation reagents, the effects of the reagents on the carboxymethylation of calcium alginate were comparatively investigated.

As the criteria of physical properties of reaction products, the viscosity and the pH of their 2% aqueous solutions were measured in this work.

The results obtained are summarized as follows:

1) The properties of reaction products were

different depending on the sort of carboxymethylation reagents.

2) The products obtained with sodium monochloroacetate were higher in the quality.

3) The products of best quality were obtained from a reaction mixture consisting of calcium alginate, sodium hydroxide and sodium monochloroacetate in the mole ratio of 1 : 1 : 0.8, respectively.