

繊維素グリコール酸ソーダ (C.M.C.) の水溶液の 粘度に対する各種磷酸塩の添加効果について

浅 岡 忠 知 可 部 谷 哲 治
中 村 稔

Effects of Various Phosphates on the Viscosity of Aqueous
Sodium Carboxymethyl Cellulose (Sodium Cellulose Glycolate
or C. M. C.) Solution.

Tadatomo ASAOKA Tetuzi KABETANI
Minoru NAKAMURA

As one of our many studies on the industrial utilization of polyphosphates, this thematic experiment was carried out. Since C. M. C. has been used broadly for the manufacturing of papers, foods, cosmetics, adhesives etc. as the ingredient of them, the measurements on the variation of its viscosity with some electrolytes are important for conceiving the behavior of aqueous solution containing such macromolecule. The outline of results is summarized briefly in the following.

(I) Effects of 5 sorts of polyphosphates such as sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, sodium hexametaphosphate and their mixtures on the about 2% C. M. C. solution are studied and the considerable reduction of their viscosity are observed.

(II) Considering these reduction of the viscosity coming from the varied degree of kinking and aggregation of the linear negative ion, the influence of pH value of these solutions appears to be smaller than that of adsorption of phosphate ion or anti-ion.

1. 緒 言

著者の一人浅岡等が従来行って来ている重合磷酸塩の利用研究は多数あって可成り實際面に役立っているが、そのうち既発表のものは僅かである。^{1), 2), 3), 4), 5)} 本報では糊料や食品方面に広い用途を有する C. M. C. について、高分子物質水溶液の粘度に対する添加物の影響の研究の一環を行ったものである。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 C. M. C. は化学用一級品を使用。磷酸塩はピロ磷酸ソーダ、トリポリ磷酸ソーダ、ヘキサメタ磷酸ソーダ(それぞれ略して pyro, Tripoly, Hexameta と記す)並びにこれ等の混合物である T+H (1:1) と米国 Hagan 社の Curafos の 5 種類を使用したもので、何ずれも株式会社日本オルガノ商会より入手のものであった。

(II) 実験方法 粘度の測定は図—1 に示すストーマー (Stormer) 式回転粘度計に中粘度用羽根をつけたものを使用した。測定溶液の濃度はこの羽根にての測定に適するよう配慮して試料 3.0g を

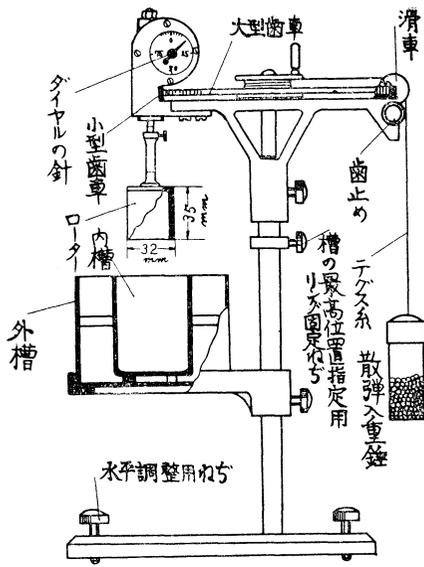


図-1 ストーマー式回転粘度計

イオン交換純水 150g 中に加温溶解させたもので 1.96% に相当するものであった。20°C に保った試料液中にローターが丁度 35mm 漬かるようにして 10秒間の回転数を約 30 回測定してその平均値を採った。これを 100回転に要する秒数に換算し、更に下記によって得た式により絶対粘度を算出した。一方に於て粘度測定を行った溶液についてそれ等の水素イオン濃度を硝子電極 pH 計に依って約 20°C で測定した。

絶対粘度 C. P. (センチポイズ) で表はした粘度 v と 100回転に要する時間 (秒数) t との間の関係式 $v = At + B$ の二つの恒数 A および B は、基準 1 (d_4^{20} 1.2355 のグリセリン水溶液、25°C の粘度 165.3 C. P., 100回転に要する秒数 15.51) と基準 2 (d_4^{20} 1.1821 のグリセリン水溶液、20°C の粘度 23.55 C. P., 100回転に要する秒数 6.97) より $A = 16.60$ と $B = -92.15$ が得られ、結局 7 ~ 15秒の間に適用出来る式として $v = 16.60t - 92.15$ が得られた。

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 次の表-1 ~ 5の結果が得られた。

表-1 Pyro 添加の場合

添加量 (C.M.C. に対 する重量 %)	10秒間の回転 数 (平均)	100 回転に 要する秒数	粘 度 c. p.	基準に対する %	pH
0	71.38	14.01	140.42	100.0	8.50
1.0	75.93	13.17	126.47	90.1	9.51
4.0	77.21	12.95	122.82	87.5	9.80
7.0	79.04	12.65	117.84	83.9	9.87
10.0	81.96	12.20	110.37	78.0	10.01

表-2 Tripoly 添加の場合

添加量 (C.M.C. に対 する重量 %)	10秒間の回転 数 (平均)	100 回転に 要する秒数	粘 度 c. p.	基準に対する %	pH
0	70.30	14.22	143.90	100.0	8.21
1.0	73.62	13.58	133.28	92.6	7.82
4.0	76.20	13.12	125.64	87.3	9.31
7.0	78.39	12.76	119.67	83.2	9.37
10.0	79.28	12.61	117.18	81.4	9.39

表-3 Hexameta 添加の場合

添加量 (C.M.C. に対 する重量 %)	10秒間の回転 数 (平均)	100 回転に 要する秒数	粘 度 c. p.	基準に対する %	pH
0	70.30	14.22	143.90	100.0	8.21
1.0	73.62	13.58	133.28	92.6	7.82
4.0	76.20	13.12	125.64	87.3	9.31
7.0	78.39	12.76	119.67	83.2	9.37
10.0	79.28	12.61	117.18	81.4	9.39

0	64.07	15.61	167.00	100.0	8.32
1.0	67.86	14.74	152.52	91.3	7.31
4.0	69.17	14.46	147.89	88.6	6.98
7.0	72.26	13.84	137.59	82.4	6.90
10.0	70.75	14.13	142.41	85.3	6.78

表-4 T+H (1:1) 添加の場合

添加量 (C.M.C. に対 する重量 %)	10秒間の回転 数 (平均)	100回転に 要する秒数	粘 度 c. p.	基準に対する %	pH
0	71.10	14.06	141.24	100.0	8.37
1.0	72.86	13.72	135.60	96.0	7.77
4.0	74.21	13.46	131.29	93.0	8.10
7.0	76.68	13.04	124.31	88.0	8.13
10.0	77.04	12.98	123.32	87.3	8.34

表-5 Curafos 添加の場合

添加量 (C.M.C. に対 する重量 %)	10秒間の回転 数 (平均)	100回転に 要する秒数	粘 度 c. p.	基準に対する %	pH
0	70.22	14.24	144.23	100.0	8.64
1.0	72.52	13.79	136.76	94.8	8.61
4.0	74.59	13.41	130.46	90.5	8.97
7.0	76.79	13.02	123.98	86.0	9.01
10.0	78.85	12.68	118.34	82.1	9.02

(Ⅱ) 実験結果の考察 これ等の結果を取りまとめて plot すると図-2 および 3 が得られる。図-2 は粘度に対する影響の概要を示すものであつて、添加量の増加と共に著しく減少するのが見られる。

これは既報のトラガントゴム水溶液にては、それが酸性であつて負電荷を持つので糸状分子が割に屈曲した状態にあるために添加物の影響で屈曲性を低下して延伸する結果として粘度の増加を来たすものと説明されているの対比されるものである。C. M. C. は繊維素エーテルにカルボキシル基のついたものであるから、繊維素エーテルが全く伸びた形か若干の屈曲をしていると推定されており、それにカルボキシル基の負電荷があり更にナトリウムを含んでいるので比較的伸びた形を呈して

図-2 C. M. C. 水溶液 (1.96%) の粘度に対する各種磷酸塩の添加効果

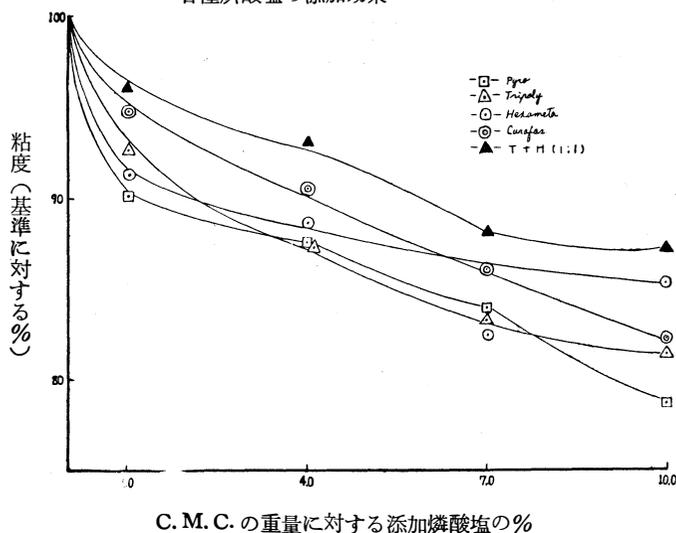
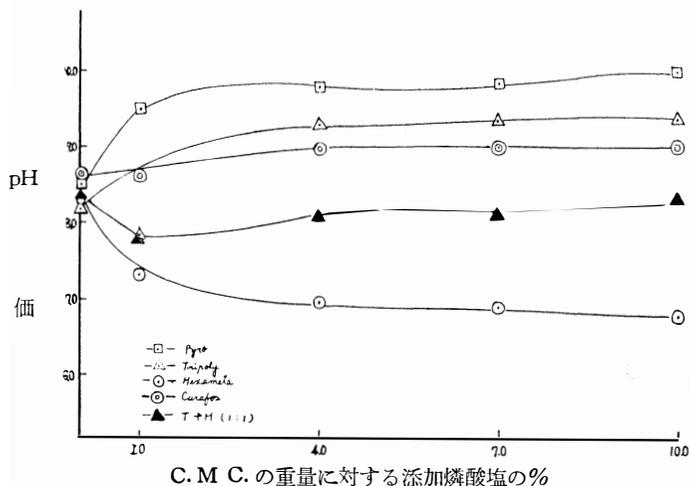


図-3 C. M. C. 水溶液 (1.96%) の水素イオン濃度に対する各種リン酸塩の影響



るが、リン酸塩イオンの吸着や対イオンの吸着などが粘度低下の要因として重要であるとされる可きである。

4. 総 括

(i) 約2%濃度のC.M.C.の水溶液の粘度に対する5種類のリン酸塩の添加効果についてしらべ、何れも可成りの粘度の低下を来たす事を認めた。

(ii) この粘度の低下は糸状負イオンの屈伸や聚群の程度の変化に起因するものとする、それに影響をもつものはpHよりもリン酸イオンやその対イオンの吸着の方が大であると推察される。

終りに臨み資料、試料等の御援助を受けた株式会社日本オルガノ商会に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 浅岡・松原：本誌 10, 39 (1959)
- 2) 浅岡・狩谷・石黒：本誌 11, 83 (1960)
- 3) 梅田・浅岡：New Food Industry 2, No. 7, 73 (1960)
- 4) 浅岡・梅田：食品工業 4, No. 2, 44 (1961)
- 5) 浅岡・中村：本誌 12, 70 (1961)
- 6) 吉岡甲子郎訳：シュタウゼンガー有機膠質化学 p. 73, 170 昭和21年東洋書館

おりその糸状イオンが相互に緩い結合を惹き起して聚群形成をしていると考えられ、従つてこれに電解質がそれ以上加わると攪乱されてこの聚群が消失しその上糸状分子の屈曲性も増加して粘度が減少すると推定すれば説明がつくのである。

図-3は各種リン酸塩の添加とpHの関係を示すもので参考的に調べたものであるが、この図と図-2の曲線の間には直接の関連性は認められなかつた。あるpHを離れると粘度が低下すると云う事も或程度は考えられ

(昭和36年11月30日受付)