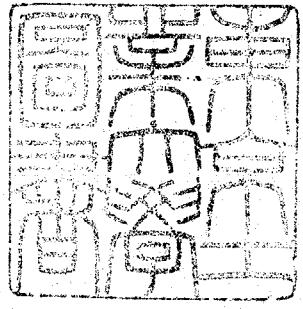


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子ゲル中の水の物理化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	相澤益男
Author(English)	MASUO AIZAWA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第427号, 授与年月日:1971年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第427号, Conferred date:1971/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

108

高分子ゲル中の水の物理化学的研究



東京工業大学大学院博士課程 8050

相沢 益男

東京工業大学	297521
--------	--------

目次

第1章 緒論

1.1 緒言 1

1.2 水の構造と物性に関する既往の知見

1.2.1 水の分子運動と構造：
I-構造, V-構造, D-構造 6

1.2.2 “水の構造”研究における測定法 10

1.2.3 水の構造の理論 11

1.2.4 水の物理化学的性質

- (1) 熱力学的性質 17
- (2) 静電誘電率および NMR ケミカルシフト 21
- (3) 緩和時間 23

1.2.5 異常水 (anomalous water) 27

1.3 生体高分子と水との相互作用に関する研究状況

1.3.1 生体高分子と水との相互作用 34

1.3.2 生体における水の状態 37

第2章 高分子ゲルの電気伝導性

2.1 緒言 41

2.2 実験

2.2.1	試料	44
2.2.2	導電率の測定	44
2.3	実験結果	
2.3.1	高分子ゲル中の水の電解質解離作用	47
2.3.2	ゲルの水分含量と導電率の相関性	60
2.4	考察	63
2.5	結言	68
第3章 高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅		
3.1	緒言	69
3.2	実験	
3.2.1	試料	72
3.2.2	NMR スペクトルの測定	72
3.3	実験結果	
3.3.1	高分子ゲルの広幅 NMR スペクトル	73
3.3.2	高分子ゲル中の水の NMR スペクトル	78
3.3.3	高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅とゲルの水分含量との相関性	80
3.4	考察	82
3.5	結言	85

第4章 高分子ゲルの熱膨脹

4.1	緒言	86
4.2	実験	
4.2.1	試料	88
4.2.2	記号	88
4.2.3	熱膨脹法測定法	89
4.3	実験結果	
4.3.1	高分子ゲルの熱膨脹	92
4.3.2	高分子ゲル中の水の熱膨脹	97
4.4	考察	106
4.5	結言	108

第5章 核磁気共鳴法による高分子ゲル中の水の低温における状態転移に関する研究

5.1	緒言	109
5.2	実験	
5.2.1	試料	111
5.2.2	NMR スペクトルの測定方法	111
5.3	実験結果	
5.3.1	低温における高分子ゲル中の水の NMR スペクトル	

5.3.2	高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅と 温度との関係	114
5.4	考察	122
5.5	結言	127
第 6 章	高分子ゲル中の水の低温における状態転移 に関する電気化学的研究	
6.1	緒言	129
6.2	実験	
6.2.1	試料	131
6.2.2	導電率測定法	131
6.3	実験結果	
6.3.1	低温におけるアカロースゲルの導電率変化	133
6.3.2	低温における寒天ゲルの導電率変化	133
6.4	考察	141
6.5	結言	142
第 7 章	ディラトメトリーによる高分子ゲル中の水 の低温における状態転移に関する研究	
7.1	緒言	143
7.2	実験	144

7.3	実験結果	
7.3.1	低温における高分子ゲルの熱膨脹	146
7.3.2	低温における高分子ゲル中の水の熱膨脹	155
7.4	考察	157
7.5	結言	159
第8章	高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果 (ミクロ空間効果)	
8.1	緒言	161
8.2	実験	164
8.3	実験結果	
8.3.1	アガロースゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果	165
8.3.2	カラジーンおよびカードランゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果	170
8.4	考察	176
8.5	結言	180
第9章	高分子ゲル中の水の物性と高分子ゲル物性との相関性	
9.1	緒言	182

9.2	実験	183
9.3	実験結果	
9.3.1	ゲル物性による高分子ゲルの分類	185
9.3.2	ゲル中の水の NMR シグナル幅とゲル物性との相関性	189
9.3.3	“ミクロ空間効果”とゲル物性との相関性	192
9.4	考察	195
9.5	結言	196
第 10 章	総括	198
	文献	205
	謝辞	210

第1章 緒論

1.1 緒言

水はHとOの3原子水素化物であるが、 H_2Te , H_2Se あるいは H_2S などの3原子水素化物に比してきわめて特異的にしてかつ多様な性質を示す。しかも水は優れた溶媒作用など数多くの特性を有するとともに、いかなるところにも普遍的に存在しているため、水の重要性を示す具体例は枚挙にいとまがない。

水の性質および構造面における多様性と特異性は、一応水分子間の水素結合に関連させて説明できるが、水の液体構造については諸説が乱立し、いまだ定説も得られていない現状である。

一方、生体組織には多量の水が存在して居り、生体機能の発現にきわめて重要な寄与をしていることはしばしば指摘されるところである。

また、最近食品工業、乳製品、醸造工業における各種食品のいわゆる *texture* や風味と食品中の水との関連性が注目されるようになり、食品中の水の状態に着目して

食品物性を体系的に検討することが必要とされている。

しかし、一般に生物組織や食品は複雑な系のため、水の物性および構造と生体機能や食品物性との関連性あるいはこれらの系における高分子と水との相互作用については体系的な研究がなされていない。とくに高分子中の水の状態に対して、“結合水”、“構造水”“水和水”あるいは“自由水”など数多くの表現が用いられているが、それらの概念は必ずしも明確ではなく、高分子中の水に対する系統的研究と概念の体系化が各界から強く望まれている。

本研究はかかる状況にもとづき、高分子と水との相互作用を物性的研究の立場から解明し、高分子中の水に対する概念を体系化し、あわせて生物組織中の水の物性および構造と生体機能の発現との関連性を究明しようとするものである。

従来、生物組織中の水の状態および性質、あるいは高分子と水との相互作用に関する研究は、水溶液状態か少量の水を含む固体状態を中心に行われてきた。しか

両者の状態とも生体組織とは著しく異なっており、必ずしも上記研究目的には適切であるとはいえない。たとえば、多くの生体組織は数10%以上の水を含んでいるが、生体組織はいわゆる水溶液のような流体としての流動性を示さないので、むしろ柔軟性を有した固体様の挙動を示す。

すなわち生体組織は、高分子の立体的網状組織に多量の水を包接し、水が組織外に流出することを妨げ、高分子と水が一体となって一種の *texture* を示すことを一つの特徴としていっていると考えられる。

従来、高分子中の水を研究する場合には、上記した生体組織の特徴はまったく着目されていなかったが、この特徴こそ生体中の水にきわめて重要な影響をおよぼしているはずであり、もっと重視されるべきである。

本研究においては、従来着目されなかった上記の生体組織の特徴を重視し、高分子の立体的網状組織中の水を研究対象として選んだ。

高分子ゲルは生体組織のように立体的網状組織中に多量の水を包接した典型的な例と考えられる。しかも一般

にゲルは任意の水分含量に調製できる利点を有している。
以上の観点から、本研究では、アガロース、あるいはカラ
ジナンなどの多糖類ゲルを試料に用いることとした。

高分子ゲル中の水は、いわゆる結合水と自由水の2種
類に分類されると考えられてきた。前述したように、“
結合水”の概念は必ずしも明確ではないが、通常の水と
同じ物性を示す水に“自由水”の概念が用いられるのは
対照的に、高分子などの作用によって通常の水と何ら
かの物性的な差異を示す水を結合水として分類している
ようである。したがって結合水と自由水の分類はかなり
便宜的であり、測定法によって結合水量が必ずしも一致
せず、異なっている場合が多い。

従来の研究はいわゆる結合水に中心がおかれていた。
しかし生体組織あるいは食品がいわゆる結合水量よりも
はるかに多量の水を含み、しかも水分含量がわずかに変
化しただけでも組織や食品の物性が著しく影響すること
などを考慮すると、結合水のみならず、いわゆる自由水
がきわめて重要な役割を果たしていると推察される。また

生体組織や食品中の水は自由水といえども、組織外への流出を妨げられ流動性を失なっている。したがって自由水を通常の水とまったく同じ水として扱うことには根本的な再検討が必要である。

本研究においては従来通常の水とまったく同様に扱われてきたいわゆる“自由水”に着目し、高分子ゲル中の水の状態を物理化学的性質から統一的に究明した。

高分子と水との相互作用に関する研究には数多くの測定法が用いられてきた。しかし水分含量 0%~100% による全水分領域に適用できる測定法の種類となるとおのずと限定される。また従来測定法も全水分領域に適用した例はない。一方、本研究では電気伝導度法、ディフュージオメトリーおよび核磁気共鳴法 (NMR) を全水分領域に適用した。なお測定法の詳細については各章において述べる。

1.2 水の構造と物性に関する既往の知見^{1-1)~1-4)}

1.2.1 水の分子運動と構造：I-構造，V-構造，およびD-構造

常温における水分子の約 10% は水素結合していると考えられている。しかし水分子間の水素結合の寿命は 10^{-11} 秒の桁であり、水分子間の水素結合は絶えず生成消滅し、したがって水分子相互間の配列状態は時々刻々変化していると考えねばならない。すなわち“水の構造”という表現は時間の因子を考慮した近距離秩序（任意に選んだ水分子の比較的近い距離に分布している分子の相互的配列の秩序）という意味で用いるべきである。

たとえば氷のような固体結晶の構造と時間との関連性を考えてみる。結晶中の分子はある点を中心に振動しているが、結晶格子は振動分子の平均位置を示すもので、長距離の秩序性がある。いま分子の平均振動数を $1/\tau_v$ とすれば、 τ_v は分子の振動周期と意味することになる。氷の場合には色々な分子振動の形態があるが、 ν_H の周期と τ_v と考えれば、 $\tau_v \approx 2 \times 10^{-13}$ 秒（ 200 cm^{-1} の吸収から算出した値）である。

一方、結晶中の分子の運動は振動の他に回転および並進がある。回転および並進運動における2つの状態間の変位に要する平均時間を τ_D とすれば、 0°C の氷では $\tau_D \approx 10^{-5}$ 秒である。したがって、氷においては回転および並進運動の周期 τ_D は振動周期 τ_V に比して著しく大きい。すなわち $\tau_D \gg \tau_V$ である。

τ_D と τ_V に上記のような著しい差があるので、氷の結晶構造は、時間の尺度によって異なってくる。たとえば次のような露出時間で氷の結晶構造の写真撮影を行なうことを想定すると、時間尺度の差異による結晶構造の変化が明らかとなるであろう。

- (1) τ_V よりも短い露出時間
- (2) τ_V よりも長く、 τ_D よりも短い露出時間
- (3) τ_D よりも長い露出時間

上記各露出時間において得られる結晶像のモデルを

Kauzmann¹⁻¹⁾らは図1-1 (p. 8) のように示し、それぞれの構造をI-構造、V-構造およびD-構造とした。

(a) は分子振動周期よりも短い時間内の構造であり、分子像が相対的に鋭く描ける。この構造はInstantaneous

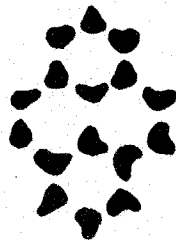
structure (I-構造) と呼ばれる。

(b) は分子振動が平均化された状態をとらえた構造であり, *Vibrationally-averaged structure* (V-構造) と呼ばれる。

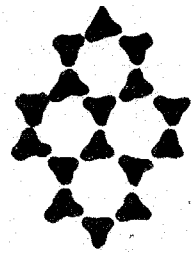
(c) は分子の配向が全て平均化された状態を示しており, *Diffusionally-averaged structure* (D-構造) と呼ばれる。



(a) I-構造



(b) V-構造



(c) D-構造

図1-1 氷におけるI-, V-, D-構造のモデル図⁽¹⁾

次に“水の構造”についても, 氷の結晶構造と同様に考えてみると, 水分子の運動は非常に速い振動と, 比較的遅い拡散運動(並進)とに分類できる。

しかも

(1) 分光学的研究によって水の振動周期は氷の τ_v よりもいくぶん短かく, $\tau_v \approx 10^{-13}$ 秒とされている。

(2) 誘電的緩和時間の測定結果から、 0°C 付近の水の並進運動における周期 τ_D は、 $\tau_D \approx 10^{-11}$ 秒であることが知られている。

したがって、“水の構造”についても、I-構造、V-構造およびD-構造の3種類を考えなければならぬ。

以上のことから明らかのように、“構造”という表現を用いる場合には、時間尺度を考慮してI-、V- およびD-構造のいずれを議論しているのかを明確にしておく必要がある。

ところで、V-構造の寿命すなわち τ_D は温度に著しく依存して居り、一般に低温では τ_D が大きくなり、V-構造の寿命は長くなる。ガラス状態の水が液体状態の水のV-構造に類似していると考えられるのも上記の理由からである。一方、当然のことながら、高温においては分子の並進運動が速くなり、並進周期は振動周期と同程度になるのでV-構造とD-構造の差異はなくなる。

最近機器分析の進歩は著しいが、図1-2 (p.10) から明らかのように、I-構造を測定対象とし得る手段は未だ皆無である。すなわち現在“水の構造”について得られる知見はすべてV-構造とD-構造についてである。たとえば、水の熱力学的性質(体積, 熱容量, 圧縮率など)はすべてD-構造についての知見を与えるのみであり、V-構造については情報を提供できない。

1.2.3 水の構造の理論

水の構造の物理化学的研究は1930年代の Bernal-Fowler, Morgan-Warrenらの研究に始まり、それ以後数多くの研究が行なわれたが、未だ定説が得られていない状況である。しかも既に述べたようにI-構造については測定法すら開発されていず、すべてV-構造とD-構造に関する知見を得るにとどまっている。しかし全体の流れは次の二つあるのは3つの流れにまとまっているといえる。

- I. uniform-state model
(continuum model, distorted hydrogen-bond model)
- II. multi-state model
 - IIa. mixture model
 - IIb. interstitial model

I. uniform-state model

水の構造研究は固体構造論の立場から Bernal-Fowler,¹⁻⁵⁾
Morgan-Warren¹⁻⁶⁾ らの X-線による構造解析から始め
られ, Narten-Sunford-Levy¹⁻⁷⁾ らにうけつがれている。
すなわち水の構造を氷の構造と関連させて, broken-down
ice structure あるいは pseudo crystalline structure と
して扱えてきた。Bernal らの考えはその後の水の構造
研究の出发点となった。

一方, Peple¹⁻⁸⁾ らは氷の水素結合が温度の上昇といも
に切断されるとする Bernal らの説に対して, 水の構造
における水素結合は氷構造における水素結合が変形され
たものであると考え, distorted hydrogen-bond structure
を提唱した。

すなわち, 図 1-3 (p. 13) のように水素結合が曲っ

た場合には (1-1) 式^{1-8)~1-9)} で示される ΔU だけエネルギーが増加するとした。

$$\Delta U \cong k_{\phi} (1 - \cos \phi) \quad (1-1)$$

k_{ϕ} は "hydrogen-bond bending-force constant" と呼ばれている。

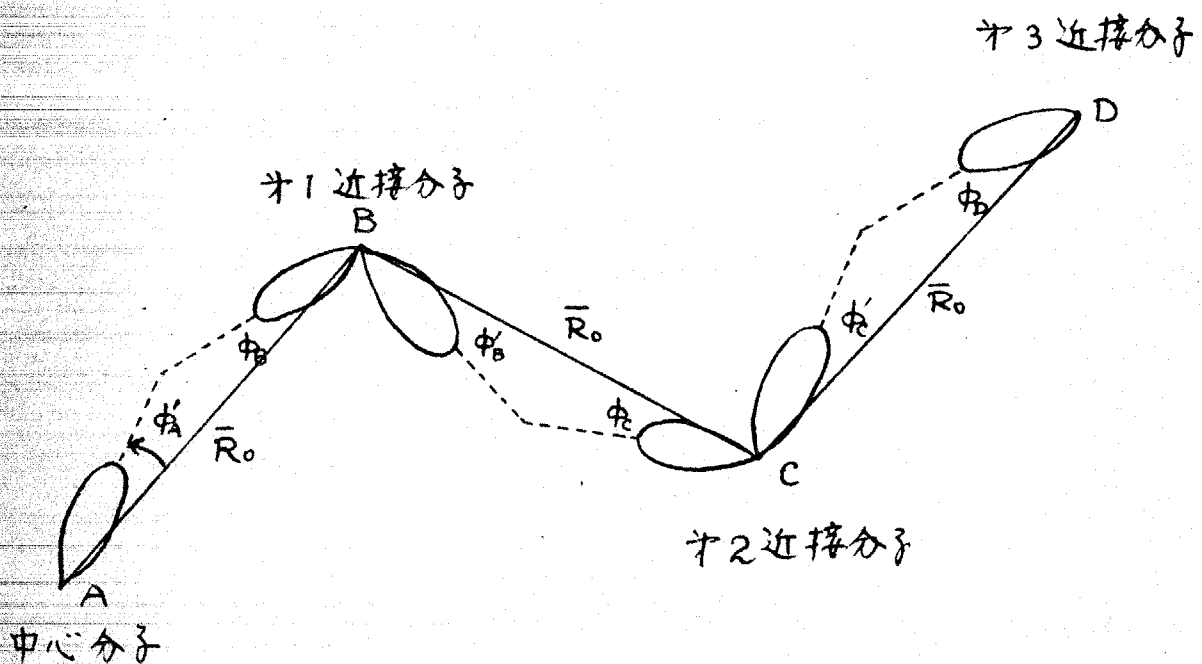


図 1-3 Pople¹⁻⁸⁾らの distorted hydrogen-bond モデル

この Pople らのモデルは uniform-state model, あるいは continuum model 系列の理論の出发点となっている。このモデルでは分布関数, 誘電率などについては説明してきたが, 熱力学的諸データについての説明は行なわ

た。flickering cluster model においてはクラスターと水分子のモノマーを考える点では二状態理論であるが、水素結合形成の度合を 4, 3, 2, 1 およびモノマーの 5 状態に分類している点では五状態理論である。またこの理論によると、クラスターを構成する平均の分子数は 0°C で約 91 個、 50°C では約 32 個であり、液体状態の水素結合生成のモル分率は 0°C において 0.528 であると計算されている。

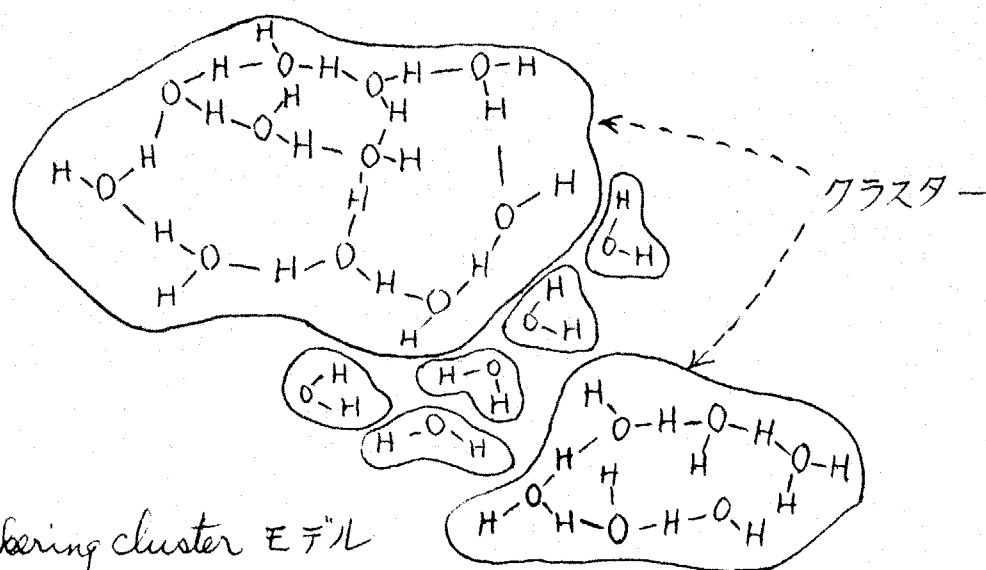


図 1-4 Flickering cluster モデル

以上の multi-state model は圧力変化による超音波吸収の緩和現象から提起されたことから明らかなように、一般に緩和現象を説明するのに好都合であり、熱力学的データともよい一致を示している。

しかし Némethy-Scheraga の理論には多くの問題点

が含まれており Perran - Levine¹⁻¹⁸⁾, Gurikov¹⁻¹⁹⁾, 荒川¹⁻²⁰⁾, Magat¹⁻²¹⁾らによって批判されている。

上記理論には数多くの批判もあるが、他方この理論を裏づける実験的研究も IR あるいはラマンスペクトルの測定結果などをもとに報告されている。

II. b interstitial model

Samoilov¹⁻¹⁾ は氷様の結晶構造における格子間の空隙に水分子が入り込んだモデルを考え、frame work を構成する水分子と interstitial molecule としての水分子の二つの状態を考慮した理論を提示した。しかし interstitial molecule の位置は frame work molecule の基本構造で定められるので、二つの状態を対等に扱う前述の二状態理論とは異なっている。

Samoilov モデルに関連した理論は Narten - Danford - Levy, Frank - Quist らによって提出されているが、最近 Gurikov らは一連の統計的計算を行ない、Samoilov model を二状態理論の方向に修正しようと試みている。

以上、現在提出されている水の構造に関する理論を概観したが、まったく諸説乱立の状態である。この状況は液体構造研究の混乱状態を象徴しているとも思われ、現代科学が気体および固体構造を明らかにしてきたように、いまや構造研究の中心がやっと液体に向けられてきたとも解釈される。したがって水の構造を解明することは現代の構造研究における最後の壁といっても過言ではないと思われる。

表 1-1 液体状態の水 (0°C) における水素結合生成水分子のモル分率 X_{HB}

Haggis - Hasted - Buchanan	(1952)	誘電率	$X_{\text{HB}} = 0.91$
Smith - Lawson	(1954)	超音波	0.50
Litovitz - Carnerale	(1955)	"	0.29
Lawson - Lowell - Jain	(1959)	熱伝導	0.42
Buijs - Choppin	(1963)	赤外線	0.53
Hindman	(1966)	N.M.R.	0.84
Narten - Danford - Levy	(1967)	X線	0.80 (25°C)
Hall	(1948)	理論	0.70
Pauling	(1960)	"	0.85
Frank - Quist	(1961)	"	0.82 (4°C)
Némethy - Scheraga	(1962)	"	0.53
Marchi - Eyring	(1964)	"	0.98
Davis - Litovitz	(1965)	"	0.80 ~ 0.82
Gurikov	(1967)	"	0.57
Arakawa - Sasaki	(1969)	"	0.52

1.2.4 水の物理化学的性質

1.2.4.1 水の熱力学的性質

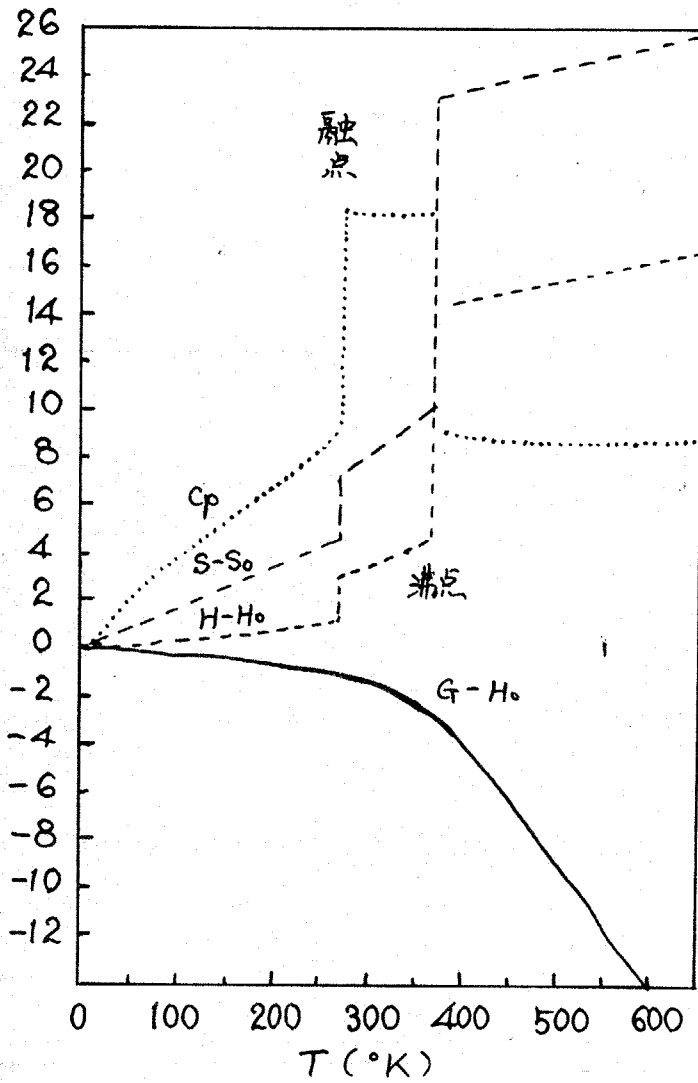
既に述べたように水の熱力学的性質のみからでは、D-構造は推定できても、V-構造を推定することはできない。しかし水の構造について提出されている数多くのモデルに基づいて熱力学的性質を説明できれば、V-構造に関してさわめて有力な知見を得ることが出来る。

ここでは本研究に関連ある熱力学的量として、熱エネルギーおよび P - V - T の相関性についてのみまとめておく。

熱容量、エンタルピー、エントロピーおよびギブス自由エネルギーの1気圧における温度依存性を図1-5⁽¹⁾に示す。

上記の熱力学的性質を他の液体と比較してみると、水分子間の水素結合が著しく影響をおよぼしていることが容易に推察できる。

たとえば、3原子水素化物 H_2Te , H_2Se , H_2S においては、分子量の減少にともないモル蒸発熱が小さくなっている。したがって H_2O のモル蒸発熱は H_2S よりも小



..... C_p cal mole $^{-1}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$, - - - - - $(S-S_0)/2$ cal mole $^{-1}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$
 - · - · - $H-H_0$ kcal mole $^{-1}$ ——— $G-H_0$ kcal mole $^{-1}$

図1-5 水の熱力学的諸量の温度依存性¹⁻¹⁾

さくなるはずであるが、 H_2O のモル蒸発熱は H_2S に比して2倍以上大きい。このことは水分子間の水素結合による凝集力が著しく大きいことをもっとも顕著に示している。

蒸発熱以外の熱力学的性質も他の3原子水素化物と著しい差異を示し、水の特異性として扱われているが、すべて水分子間の水素結合に起因して説明されている。

水が $4^\circ C$ において最大密度を示すことはよく知られている。モル容積と温度との関係を図1-6に示す。Kell¹⁻²⁶⁾は1気圧における水の密度と温度との関係を次式で表示した。

$$\rho_0 = \frac{\sum_{n=0}^5 a_n t^n}{(1 + b_1 t)} \quad (1-2)$$

a_0	$= 0.9998396$	$10^3 a_1$	$= 18.224944$
$10^6 a_2$	$= -7.922210$	$10^9 a_3$	$= -55.44846$
$10^2 a_4$	$= 149.7562$	$10^5 a_5$	$= -393.2952$
$10^3 b_1$	$= 18.159725$		
t	$= 0 \sim 150^\circ C$		

Bernal-Fowler は水の密度と氷Iの構造と比較して、水の構造はアルゴンやネオンなどの単純な液体における無秩序な close-packed 構造よりも空隙が多いことを示した。



図 1-6 水のモル容積と温度との関係 (1-1)

1.2.4.2 誘電率および NMR ケミカルシフト

水は誘電率の大きい溶媒として知られているが、誘電率と温度との関係も図 1-7 (p. 22) に示す。図 1-7 における理論値はそれぞれ前述の水の構造モデルにもとづいて計算されたものである。

次に水プロトンの核磁気共鳴 (NMR) におけるケミカルシフト δ と温度 t との関係については Schneider^{1-28) 1-29)} らが次式を提出している。

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{H(\text{liq. H}_2\text{O}, t^\circ\text{C}, 1\text{気圧}) - H(\text{vap. H}_2\text{O}, 180^\circ\text{C}, 10\text{気圧})}{H(\text{vap. H}_2\text{O}, 180^\circ\text{C}, 10\text{気圧})} \\ &= -4.58 + 9.5 \times 10^{-3} t \quad (\text{ppm}) \quad (1-3)\end{aligned}$$

ここで t の温度範囲は $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。

すなわち水は蒸気から凝縮すると、NMR シグナルが低磁場にシフトし、温度が低下するとさらに低磁場シフトする。このようなシフトは一般に水素結合する分子について認められることで、強い水素結合をする物質ほどこの効果は著しく現われる。

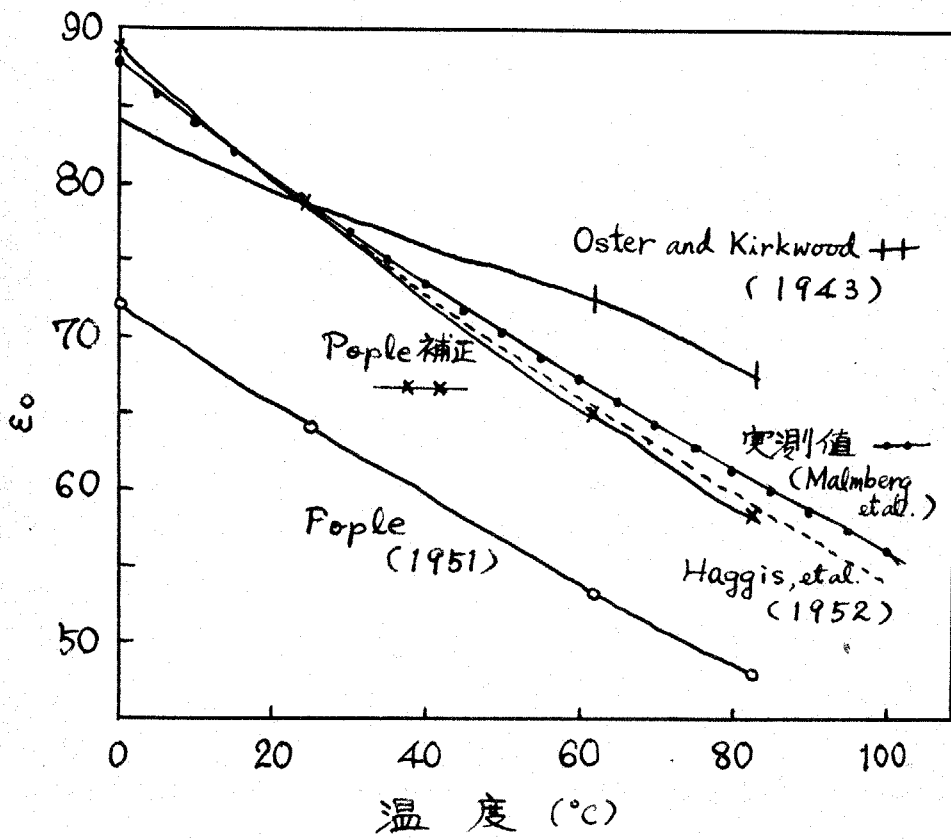


図 1-7 水の誘電率と温度との関係¹⁻¹⁾

1.2.4.3 緩和時間

水の密度, エントロピー, 圧縮率, 熱容量, あるいは静電誘電率などは 0°C の氷 I に比べてたかだか 2 倍程度の差しかないが, 一方水の粘度は氷の 10^{-14} 倍であり, 誘電的緩和時間は 10^{-6} 倍である。すなわち分子の振動に起因する性質においては氷と氷との間に大きな差はないが, 分子の回転あるいは並進運動に関連する緩和現象においては両者の間に著しい差が現われる。水の流動性と氷の固体性がこの分子運動の拡散速度における差異に起因することはいろいろと異なる。

誘電的緩和時間 τ_d は外部電界が除去されたとき, 巨視的な分極が減衰して平衡状態にとどまるまでの時間であると考えられるが, この緩和時間は分子の回転に要する時間 τ_{rd} とは幾分異なっている。Powles⁷⁻³⁰⁾ および Glarum⁷⁻³¹⁾ は τ_d と τ_{rd} との関係を次式で示した。

$$\tau_d = \left(\frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \right) \tau_{rd} \quad (1-4)$$

ϵ_0 は静電誘電率, ϵ_{∞} は光学的誘電率である。

(1-4) 式から誘電的緩和時間は一分子の回転時間に

対応していると考えられ、一般に τ_d から τ_{rd} を推定し得る。

誘電的緩和時間を表 1-2 に示す。

表 1-2 水の誘電的緩和時間

研究者	t (°C)	$\tau_d (\times 10^{-12}$ 秒)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol/°C)
Collie, et al. ¹⁻³²⁾	0	17.8	4.5	7.4
	10	12.7	4.2	6.1
	20	9.55	4.0	5.4
	30	7.37	3.5	4.0
	40	5.94	3.5	4.0
	50	4.84	3.2	3.0
	60	4.04	2.8	1.8
	75	3.22		
Grant ¹⁻³³⁾	20	9.26		
Rampolla ¹⁻³⁴⁾	20	10.0		
Gerg & Smith ¹⁻³⁵⁾ (ベンゼン中)	20	1.0		

また τ_d と ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger との関係は Glasstone ¹⁻³⁶⁾ らの Transition-state theory によって次のように示されている。

$$\begin{aligned}\tau_d &= (h/kT) \exp(\Delta G^\ddagger/RT) \\ &= (h/kT) \exp(\Delta H^\ddagger/RT) \exp(-\Delta S^\ddagger/RT)\end{aligned}\quad (1-5)$$

(1-5) 式から求めた水の 0°C における ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger はそれ

どれ

$$\Delta H^\ddagger = 12.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 9.6 \text{ cal/mol/degree}$$

である。すなわち水と氷では ΔS^\ddagger の差は余りなく、 ΔH^\ddagger の差は著しい。また当然のことながら水の τ_d は氷の τ_d に比して著しく小さい。

$$\text{水の } \tau_d \approx 10^{-11} \text{ 秒}$$

$$\text{氷の } \tau_d \approx 10^{-5} \text{ 秒}$$

Kauzmann¹⁻¹⁾ らは誘電的緩和現象から、水分子について可能な分子回転を次の4種類であるとした。(a)はFrankらによる flickering cluster であり、(b)は氷にみられるような回転欠陥によるもの、(c)は小さな会合体の回転、(d)は interstitial molecule の再配位であるが、誘電的緩和現象だけではどの構造モデルが妥当なのか結論を出すことはできない。

磁気共鳴における緩和時間としてはスピナー格子緩和時間 T_1 とスピナー-スピナー緩和時間 T_2 が知られている。

水の T_1 から水分子の回転相関時間 τ_{rn} (rotational correlation time) を算出することができ、V-構造の

推定に有力な知見を与えている。 T_1 から求めた τ_{rn} を表 1-3 に示す。また誘電的緩和現象から求めた緩和時間との比較を図 1-8 に示す。図 1-8 から明らかなように温度が減少すれば緩和時間は大きくなる。すなわち分子回転が遅くなり、何らかの束縛を受けていると考えられる。

表 1-3 水のスピンの格子緩和時間

研究者	測定核	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\tau_{rn} (\times 10^{-12} \text{秒})$
Krynicky ¹⁻³⁷⁾	H	0	4.8
		30	2.0
		75	0.9
Smith & Powles ¹⁻³⁸⁾	H	25	2.6
Glaser ¹⁻³⁹⁾	O^{17}	25	2.7

水の物理化学的性質を V-構造および D-構造との関連のもとに総括的に述べた。

本研究においては水分子の振動運動に起因する、すなわち D-構造に関連する性質として体積の温度依存性と、水分子の回転、並進運動に起因する、すなわち V-構造に関連する性質として電気伝導度と磁氣的緩和現象に関連した NMR シグナル幅を検討した。

1.2.5 異常水 (Anomalous water)

最近 "anomalous water" あるいは "polywater" と呼ばれる水の存在が脚光を浴びている。

"polywater" の研究はソビエト科学アカデミー物理化学研究所界面現象部門の Boris Deryagin らの "anomalous water" と呼ばれる通常の水とは異なった物性を示す水に関する研究に端を発している。Deryagin らは 1966 年、内径数 10 μ の毛細管中に低圧水蒸気を凝縮させて得た水が異常な表面張力を示すことを報告した。¹⁻⁴²⁾ しかしこの報告が表面張力の異常性として行なわれたため、多くの研究者はこの異常現象を単なる毛細管界面における水の構造異常性と解釈したようである。一方一部の人は Deryagin の結果に対して根強い不信をいだいていた。

しかし 1968 年 12 月 Science News¹⁻⁴³⁾ が掲載した "Super-Water causes flurry" は各界の反響を呼び、"anomalous water" はにわかに注目され始めた。"anomalous water" の粘度は通常の水に比して約 15 倍、密度約 1.4 g/cm^3 、蒸気圧は通常の水よりも低く、また $-40^{\circ}C \sim -60^{\circ}C$ で固化し、 $200 \sim 500^{\circ}C$ まで熱

に対して安定であり、この "anomalous water" はソ連の Deryagin の研究室からイギリスまで空輸可能であったことなどが報告されている。

その後、Willis - Renie - Smart - Pethica⁷⁻⁴⁴⁾ (イギリス) 及び Bellamy - Osborn⁷⁻⁴⁵⁾ (イギリス), Lippincott - Bandy (アメリカ) らは "anomalous water" 調製の追試に成功し、Deryagin の結果に対する一部の不信をぬぐい去った。

Bellamy らは "anomalous water" の IR およびラマンスペクトルの測定に成功し、"anomalous water" の吸収帯は通常の水に比して 3400 cm^{-1} から 3440 cm^{-1} にシフトし、 3200 cm^{-1} の肩は強度が減少していることを示した。この結果から Bellamy らは "anomalous water" の構造として H_2O の n 分子会合体説を提案し

⁷⁻⁴⁵⁾ た。"anomalous water" の構造モデルとしては Bolander⁷⁻⁴⁶⁾ の n 分子会合体説、Elander⁷⁻⁴⁷⁾ の氷 II 説なども提案されているが、構造解析の有力な手段である X線回折が行なわれていないので未だ定説は得られていない。

"anomalous water" 1回の調製量は数 μl であるが、

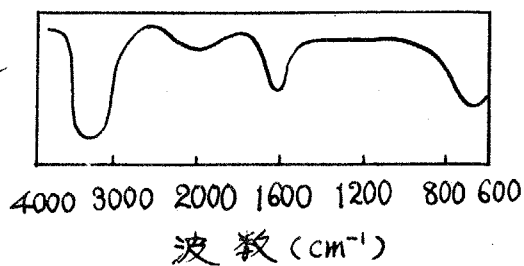
Bernal (イギリス)らはX線回折には最低 7 ml 必要であるとしており、目下 "anomalous water" を大量に調製する方法が検討されている。

一方、アメリカのメリーランド大学 Lippincott らは、これまでの "anomalous water" の概念をくつがえす結果を発表した。¹⁻⁸⁾ すなわち Lippincott らは毛細管中に凝縮させて得た水は、通常の水に比して 10 倍程度のさわりと強い水素結合で継ぎ合わされた完全なポリマーであり、単に通常の水に比して異常な物性を示す水というよりは、まったく新しいタイプの水であるとし、この水を "poly-water" と呼んだ。

Lippincott らが得た "polywater" の IR およびラマンスペクトルを図 1-9, 図 1-10 に示す。図 1-9 の IR スペクトルには通常の水のもっとも顕著な特徴である。

$2500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 領域の OH 伸縮による吸収がまったく存在せず、他方 1595 cm^{-1} および 1400 cm^{-1} に通常の水には存在しない強い吸収が認められる。しかも Lippincott らは 1400 cm^{-1} 付近の強い吸収が KHF_2 などアルカリニ弗化物の吸収スペクトルに類似しているこ

(a) 通常の H₂O の
赤外吸収スペクトル



(b) "polywater" の
赤外吸収スペクトル

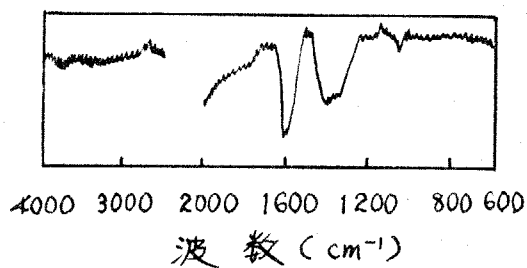
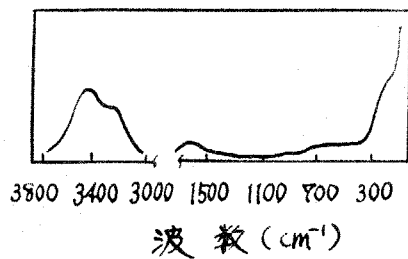


図 1-9 "polywater" の赤外吸収スペクトル

(a) 通常の H₂O の
ラマンスペクトル



(b) "polywater" の
ラマンスペクトル

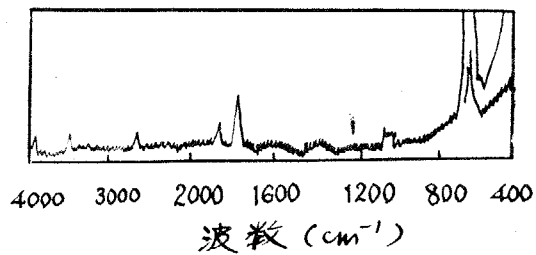


図 1-10 "polywater" のラマンスペクトル

とを見出し, "polywater" の構造および結合様式を推定した。

KHF₂ における F-H-F 水素結合の F-F 結合距離は 2.26 Å, F-H 間距離は 1.73 Å であり, 水素の位置は F-F 間の中央にあるいわゆる対称水素結合であることが知られている。一方通常の水分子間の水素結合 O-H...O における水素の位置は $O-\overset{1/2H}{\bullet}-\overset{1/2H}{\bullet}-O$ のように O-O 間の 2 点に 1/2 ずつ確率的に存在する非対称水素結合であると考えられている。(half hydrogen atom theory)。しかしこの水素結合様式では IR およびラマンスペクトルの結果を説明できないので, Lippincott らは "polywater" の水素結合は F-H-F 水素結合と同様にきわめて強い対称水素結合であると結論した。この推定に基づき "polywater" の結合定数と通常の水と比較して表 1-4 に示す。

表 1-4 "polywater" と通常の水との比較

	通常の水		"polywater"
	単分子	水素結合形成分子	
OH 結合距離 (Å)	0.958	0.97~1.01	1.15
O...O 結合距離 (Å)		2.76	2.3
H-O-H 結合角	104°31'	105°~109°	

“polywater”の存在に対しては種々の反論もあり、⁷⁻⁴⁹⁾現在のところ決着はついていないが、一方、量子論的計算から“polywater”がエネルギー的に安定であり存在が可能であることを支持する報告を⁷⁻⁵⁰⁾はじめ、“polywater”の存在を支持する実験的研究も数多く提出されている。

いずれにしても、“polywater”の存在が真実であるとしたら、“anomalous water”のみならず、従来の水に対する概念を根本的に変革しなければならぬものと考えられる。

しかも“polywater”が毛細管のようなマイクロ空間において生成することから、後述する岩石や生物組織など自然界に数多く存在するマイクロ空間にある水の機能との関連性も強く示唆される。

7.3 生体高分子と水との相互作用に関する最近の研究状況

7.3.1 生体高分子と水との相互作用

生体高分子と水との相互作用は結合水の研究として古くから扱われており、昆虫の耐寒性が自由水と結合水との比を調節することによって守られていることなど数多くの知見が得られた。生体高分子の結合水については東¹⁻⁵¹⁾の優れた総説がある。

しかし結合水の概念はきわめて不明確なもので、結合水量は測定法によって異なる場合も多い。しかも大部分の水が自由水として扱われているが、生体組織において少量のいわゆる結合水とともにいわゆる多量の自由水が生体機能に関与していることは数多くの実験事実が示しているところである。結合水の概念の体系化とともに、いわゆる生体組織中の自由水を根本的に再検討することが強く望まれている。

一方、結合水の研究とは別に、生体高分子水溶液状態において、高分子の水和現象を研究する流れがある。とくに最近水溶液中の生体高分子の立体構造と水の構造と

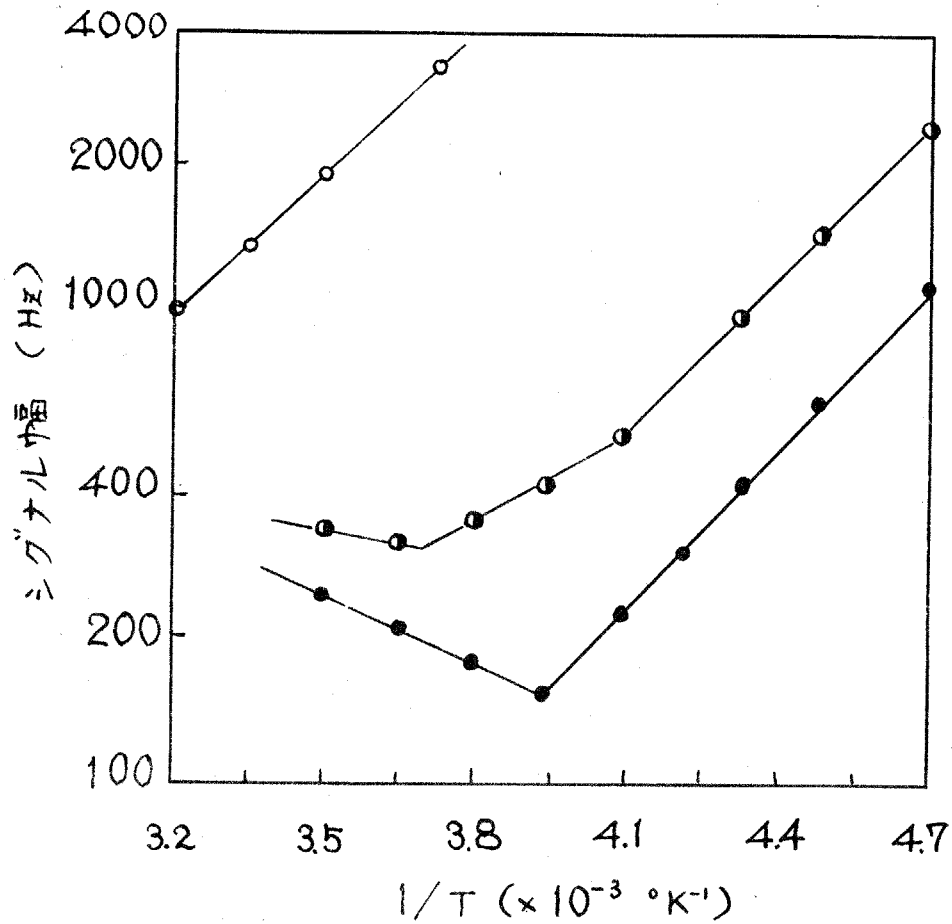
の関連性が強調されるはじめ、水の構造破壊剤あるいは構造形成剤と考えられる物質の生体高分子水溶液への添加効果が注目されている。この分野についても数多くの総説が出されている。

最近、生体高分子と水との相互作用を NMR を用いて研究が数多く発表されている。

核磁気共鳴におけるスピンの-格子緩和時間 T_1 と、スピン-スピン緩和時間 T_2 が核スピンの運動状態と関連があることは既に示した。とくに NMR シグナルのシグナル幅はスピン-スピン緩和時間に関連し、核スピンの運動状態が激しくなると狭くなり (motional narrowing)、逆に運動状態が束縛されると広がることが知られている。

生体高分子の吸着水に NMR を適用し、プロトンシグナル幅から水の束縛状態を研究した例は古くからあり、最近では Blears⁽¹⁻⁵²⁾ の報告がある。

W.S. Brey⁽¹⁻⁵³⁾ はリゾチームおよびアルブミンに吸着された水の NMR シグナル幅と水分含量との関係を示した。またシグナル幅と温度との関係から活性化エネルギーを求めているが、図 1-11 に示すように、高水分含量の試料



水分含量 ;

—○— 98 mg/g

—◐— 250 mg/g

—●— 488 mg/g

図 7-17 リゾチームにおける水のNMRシグナル幅と温度との関係

では $1/T = 3.3 \sim 3.9$ の温度範囲において、シグナル幅の温度依存性が低水分含量試料に比して逆転している。

したがって上記温度範囲では活性化エネルギーは負になるはずであるが、Brey⁷⁻⁵⁴ らはこの点に関して何ら考察をしていない。

その他、Glavel⁷⁻⁵⁴ らのクニパク層水溶液に $H_2^{17}O$ を用いて ^{17}O のシグナルを測定した例をはじめ、Sherman⁷⁻⁵⁵ らのクロロフィルと水との相互作用に ESR を用いた例など数多くの研究が報告されている。

しかし以上の例は低水分含量の試料か、あるいは高水分含量のいわゆる水溶液状態の試料に限定されて居り、NMR を 0% ~ 100% の全水分領域に適用した例はない。

3.2 生体における水の状態

人体の 65% 程度が水であることはよく知られているが、そのうち細胞内液は 21% であり、細胞外液は 24% (血漿 4%, 細胞間液 15%, 細胞間通過液 5%) であるとされている。しかも生体中の水はけっして定着し

てどっとしてはいす、解剖学的な境界を無視して、常に膜面と通過して移動しているといわれている。しかし現に述べたように生体高分子と水との相互作用は一般に大きく、生体中の大部分の水も何らかの束縛を受けているはずである。しかも細胞レベル以下のマイクロ空間にとどめられた水は、空間の制限がより通常の状態とは異なった束縛を受けていることも推察される。

生体における水の状態を直接研究した例は比較的少ないが、最近生体中の水に NMR を適用した報告が行なわれている。

Clifford¹⁻⁵⁶⁾ らは毛髪（水分 23.2%）中の水のプロトンについてスピン-格子緩和時間 T_1 とスピン-スピン緩和時間 T_2 を測定し、 T_2 は $30^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で転移を示さないので、この温度範囲では毛髪中の水は液体状態で存在しているとしている。また -60°C 付近でシグナルの振幅が減少することから、 -60°C 付近で水が固体状態になるとしている。さらに室温での T_1 は 70 msec, T_2 は 1 msec と測定されたが、一方水分の多い毛髪中のバルクの水の T_1 , T_2 は約 3 秒、

であった。この結果についての考察は行なわれていない。

神経繊維は化学的あるいは電気的な刺激を受けると電気的脱分極 (depolarization) を起こし電気的パルスと発生する。パルス発生の機構は Na^+ , K^+ , Cl^- などに対する選択的透過性によって説明されているが、従来透過イオンのみが着目され、イオンにとともなる水あるいは膜中の水については余り関心がはらわれていなかった。しかし膜におけるイオン透過の問題を考えると、膜内外の水の存在を無視することが出来ないうことはいうまでもないが、最近膜における水の透過を取りあげた研究が報告され始めた。¹⁻⁵⁷⁾

Chapman-McLauchlan¹⁻⁵⁸⁾らはウサギの神経中の水の状態を PMR によって検討し、神経中の水は配向性があることを示した。一方、Klein-Rhodes¹⁻⁵⁹⁾はラットの神経中の水を 25°C で D_2O に置換し、DMRシグナルを測定した結果、神経中の水には配向性が認められないうとしている。

Fritz¹⁻⁶⁰⁾らはカエルの神経繊維に局所的な麻酔剤を作用させ、神経繊維の電気的脱分極状態を調節して神経繊維

内の水の状態を NMR によって調べた。その結果、神経繊維に depolarizer が作用したときと、blocking agent が作用したときでは著しい差異が認められたが、この現象が水の状態とどのような関係があるのか考察されていない。

生体中の水の研究に NMR を適用した例を 2, 3 示したが、生体における水の状態はまだ明らかにされていない、むしろやっと研究のスタートが切られたともいえる。

一方、既に述べたように、低水分含量状態の結合水に関する研究も、高水分状態の水和水に関する研究も、生体状態の水の研究に数多くの有効な知見を与えたが、結局は両者とも生体状態とは著しく異なった状態を扱っているといえる。生体状態とくに生体組織中の水の特徴をもっと明確にとらえてこの種の研究を進めることが必要である。

第2章 高分子ゲルの電気伝導性

2.1 緒言

従来、高分子ゲル中の水はいわゆる結合水と自由水に分類され、とくに結合水は通常の水と異なった物性を示すが、自由水は通常の水と同じ物性を示すとされてきた。しかしゲル中の水は高分子自身の立体的網状組織に包接されてゲル外への流出を妨げられており、見かけ上通常の水のような流体としての流動性を失っている。しかもいわゆる結合水量程度まで脱水乾燥した生物組織、あるいは食品などは生理活性、食品本来の味や柔軟性などの特性を失ない、再度水を加えても元の性質に戻らないことが多い。すなわち従来自由水として扱われてきたゲル中の大部分の水も生物組織や食品などにおいて重要な機能を果たしていることが容易に推察される。

しかし従来の研究はいわゆる結合水に着目したものが多く、自由水の挙動に必ずしも関心が寄せられていなかった。一方、本研究は従来注目されていなかった高分子ゲル中のいわゆる自由水の挙動に着目し、自由水の物理

化学的性質を電気化学的に検討し、ゲル中の水の状態と明らかにしようとするものである。

通常の水は誘電率が大きいので電解質解離作用がさわめて大きい溶媒として知られている。しかしいわゆる結合水は高分子などによって水分子が固定されて、分子回転が束縛されるためその誘電率が小さく、その結果電解質解離作用がさわめて弱くなることされている。すなわらゲル中には電解質解離作用がさわめて弱い水と、通常の水と同様な解離作用を示す2種類の水が存在すると考えられている。したがって高分子ゲルにおいては電解質解離作用を示さない水の量はいわゆる結合水量に一致するはずである。

一般に高分子ゲルに塩化カリウムのような無機電解質を添加すれば、ゲルの導電率は増加するが、もしゲル中に電解質解離作用を示さない水が存在すれば、電解質を添加したゲルの導電率は同濃度の電解質水溶液の導電率に比して低い値を示すと推察される。しかも両者の導電率の差はゲル中に存在する電解質解離作用を示さない水が、電気伝導を却って阻害していることに起因すると考

えられるので、両者の導電率の差からゲル中の電解質解離作用を示さない水の量を推定することが可能なはずである。

本章第1節においては代表的なタンパク質ゲルであるゼラチンゲルを用い、ゼラチンゲルに塩化カリウムを添加して、塩化カリウムを添加したゼラチンゲルの導電率と同濃度の塩化カリウム水溶液の導電率と比較し、ゼラチンゲル中の電解質解離作用を示さない水の含量を推定した。

その結果、ゲル中に存在する電解質解離作用を示さない水の量はいわゆる結合水量をはるかに上まわることが見出され、従来提唱されている自由水についての概念が不適切であると考えに至った。

次に第2節においては、高分子ゲルの導電率と水分含量との関係から、ゲル中のいわゆる自由水を少なくとも2種類に分類することが妥当であることが示唆され、ゲル中の水を3種類に大別する基本的構想を提示した。

2.2 実験

2.2.1 試料

0 ~ 100 % の各種水分含量に調製した寒天ゲルおよびゼラチンゲルを試料として用いた。寒天およびゼラチンについて原子吸光分析法²⁻¹⁾による灰分含有量を表 2-1 に示す。なお試料調製用の水は蒸留水とアニオン交換樹脂 (DOWEX 1-X2) およびカチオン交換樹脂 (DOWEX 50W-X2) カラムを通して脱イオンしたものを²⁻¹⁾用いた。この脱イオンした電導度用水の導電率は $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。

水分含量は常法²⁻²⁾に従い、 105°C 、24 時間乾燥して、前後の重量測定による秤量法によって行なった。

2.2.2 導電率の測定

導電率の測定には柳本製作所製 MY-7 型導電率測定装置を用いて行なった。

高水分試料の場合は、上記電導度用水に所定量の寒天あるいはゼラチンを加熱溶解し、ゾル状態の試料を導電率測定用セルに充鎮し、セル内で試料をゲル化させた。

なお導電率測定用セルには柳本製作所製白金-白金黒電極 (1 cm^2) 付ガラスセルおよび宇藤電気製ニッケル同心円筒電極を用いた。

低水分試料の場合は、試料をフィルム状として、銀板電極 (1 cm^2) の間にはさんで測定した。

2.2.3 記号

本章において使用する記号の定義を次に示す。

(1) C_{KCl} : ゲルに添加した塩化カリウム濃度 (g/g)

C_{KCl} の値は後に示す (2-1) 式に従って求めた。

(2) m : ゲルに添加した塩化カリウムの重量 (g)

(3) M_{KCl} : 塩化カリウムのグラム当量 (g)

(4) d_g : ゲルの密度 (g/cm^3)

(5) G : ゲルの重量 (g)

(6) K_g : 塩化カリウムを添加したゲルの比導電率

($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

(7) K_0 : 塩化カリウム無添加のゲルの比導電率

($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

(8) K_s : ゲル中の塩化カリウムと同濃度の塩化カ

リウム水溶液の比導電率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

(9) α, β : (2-2)式で定義される定数

(10) p, w : 高分子 および水の重量分率

$$p + w = 1$$

(11) w_{non}, w_f : 電解質解離作用を示さない水と, 電解質解離作用を示す水の重量分率

$$w_{\text{non}} + w_f = w, \quad p + w_{\text{non}} + w_f = 1$$

(12) w_{bound} : 結合水の重量分率

表 2-1 試料の灰分含有量*

灰 分	寒 天	ゼラチン
Mg	0.73 ± 0.01	2.94 ± 0.01
Ca	4.22 ± 0.01	1.75 ± 0.01
K	0.22 ± 0.01	2.88 ± 0.01
Na	1.16 ± 0.01	2.37 ± 0.01
Fe, Cu	—	—

* 単位 : mg/g 乾燥試料

2.3 実験結果

2.3.1 高分子ゲル中の水の電解質解離作用

ゼラチンゲルに塩化カリウムを添加して各種濃度にし、添加塩化カリウム濃度 C_{KCl} とゲルの導電率 K_g との関係を図 2-1 に示す。なお添加塩化カリウム濃度 C_{KCl} は次式によって求めた。

$$C_{KCl} = (m/M_{KCl})(d_g/G) \times 10^3 \quad (2-1)$$

ここに m は添加塩化カリウム重量 (g), M_{KCl} は塩化カリウムのグラム当量, d_g はゲルの密度 (g/cm^3), G はゲルの重量 (g) を示す。

その結果図 2-1 に示すように $[K_g - C_{KCl}]$ 直線の勾配はゲル中のゼラチン濃度 ρ によって異なり、また添加塩化カリウム濃度が 0 の場合にもゼラチンゲルは導電率を示す。塩を添加しないゲルの導電率を K_0 とすれば、 K_0 はゼラチンのアミノ酸残基あるいは灰分に起因するものと考えられ、添加した塩化カリウムによる導電率は $K_g - K_0$ とみなすことができる。

したがってゲルにおける塩化カリウムの導電率と同濃度の塩化カリウム水溶液の導電率 K_s とを比較する場合

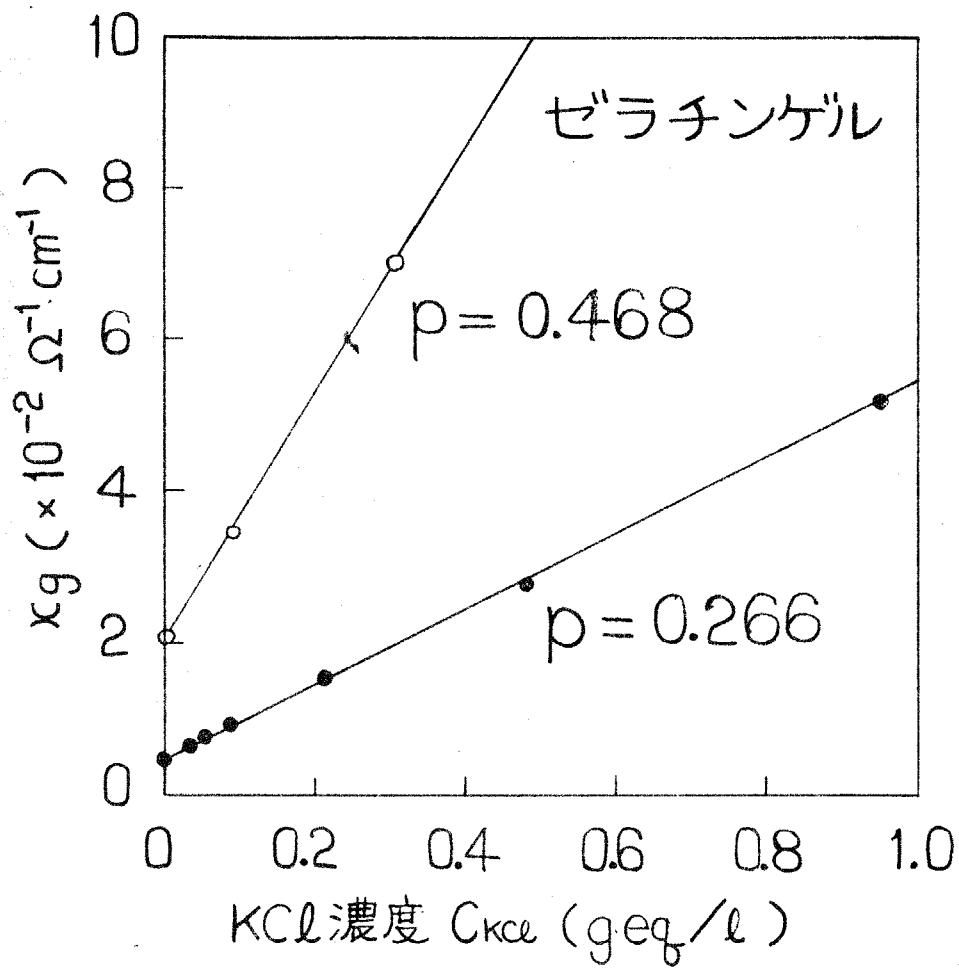


図 2-1 ゼラチンゲルにおける塩化カリウム濃度と導電率との関係 (25°C)

には $\kappa_g - \kappa_0$ と κ_s とを比較すべきである。

表 2-2 ~ 2-6 に各種ゼラチン濃度における C_{KCl} と $\kappa_g - \kappa_0$ との関係を示す。なお同濃度の塩化カリウム水溶液の導電率 κ_s も併記した。これらの表から明らかのように、 $\kappa_g - \kappa_0$ と κ_s との間には著しい差があり、ゲルにおいては電解質の電気伝導が著しく抑制されていると考えられる。

表 2-2 ゼラチンゲル (水分重量分率 $w = 0.881$) における塩化カリウム濃度と導電率との関係

C_{KCl} ($\times 10^{-2} \text{ g. eq/l}$)	κ_g ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\kappa_g - \kappa_0$ ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	κ_s ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
0	3.36	0	0
1.16	4.30	0.94	1.62
3.44	6.60	3.24	4.75
7.76	10.4	7.04	10.0
36.0	34.3	30.94	42.0
95.2	76.0	72.64	105.0

表 2-3 ゼラチンゲル (水分重量分率 $w = 0.850$)
 における塩化カリウム濃度と導電率との関係

C_{KCl} ($\times 10^{-2} \text{ g eq/l}$)	κ_g ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\kappa_g - \kappa_0$ ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	κ_s ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
0	3.97	0	0
2.45	6.02	2.05	3.35
4.36	7.74	3.77	5.95
8.02	10.7	6.73	10.0
22.4	22.2	18.23	27.0
39.4	34.7	30.73	46.0
72.3	58.5	54.53	81.5

表 2-4 ゼラチンゲル (水分重量分率 $w=0.757$)
 における塩化カリウム濃度と導電率との関係

C_{KCl} ($\times 10^{-2} \text{g}\cdot\text{eq}/\text{l}$)	κ_g ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\kappa_g - \kappa_0$ ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	κ_s ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0	4.43	0	0
3.41	6.52	2.09	4.62
12.3	11.9	7.47	15.2
30.0	22.9	18.47	35.2
87.1	55.3	50.87	96.0

表 2-5 ゼラチンゲル (水分重量分率 $w=0.734$)
 における塩化カリウム濃度と導電率との関係

C_{KCl} ($\times 10^{-2}$ g eq/l)	K_g ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$K_g - K_0$ ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	K_s ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
0	4.12	0	0
3.34	6.02	1.90	4.45
5.14	7.04	2.92	6.70
8.50	9.15	5.03	10.7
20.4	15.5	11.38	28.8
47.7	27.3	23.18	54.0
94.7	53.0	48.88	103.0

表 2-6 ゼラチンゲル (水分重量分率 $w=0.532$)
 における塩化カリウム濃度と導電率との関係

C_{KCl} ($\times 10^{-2}$ g eq/l)	κ_g ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\kappa_g - \kappa_0$ ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	κ_s ($\times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
0	2.03	0	0
9.42	3.43	1.40	11.8
29.9	7.05	5.02	35.0
64.0	13.8	11.77	72.0

次に $x_g - x_0$ と x_s との相関性を図 2-2 を示す。

$\log(x_g - x_0)$ と $\log x_s$ とはさきわめくように直線関係が成立していることが見出された。すなわち $x_g - x_0$ と x_s との間には次式が成立する。

$$\log(x_g - x_0) = \alpha \log x_s + \log \beta \quad (2-2)$$

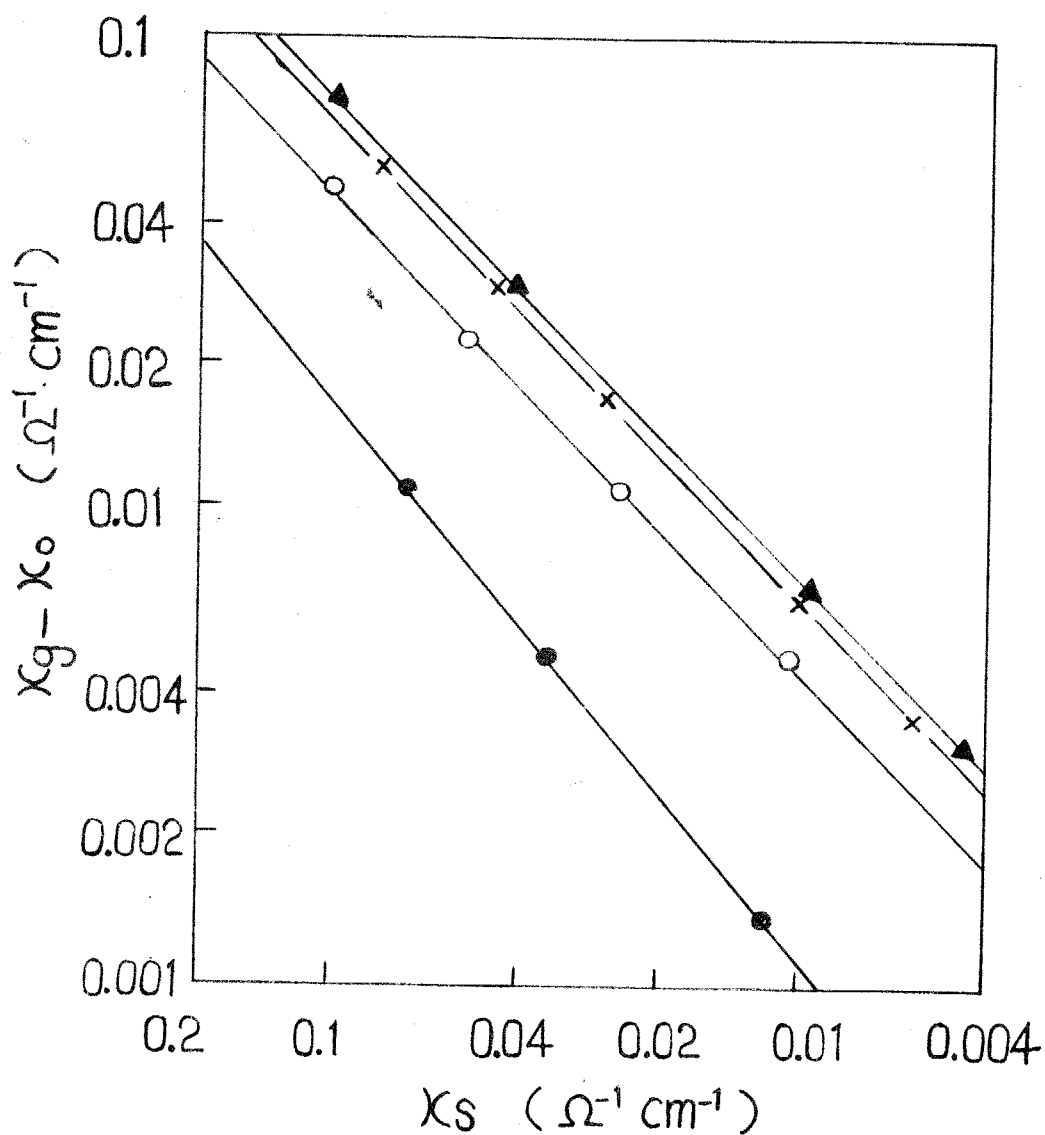
(2-2) 式は (2-3) 式のようにも変形できる。

$$x_g - x_0 = \beta \cdot x_s^\alpha \quad (2-3)$$

したがって $[\log(x_g - x_0) - \log x_s]$ 直線の勾配から α を、切片から β を求めることができる。

各種水分含量のゼラチンゲルにおける α および β の値を表 2-7 に示す。

α の値はゼラチン濃度 ρ が低い場合には 1.0 であるが、高濃度になると 1.0 からずれてくる。一方 β はゼラチン濃度 ρ に依存して著しく変化することがわかった。 β の値とゲルの水分重量分率 w との関係を図 2-3 に示す。図 2-3 に示される破線は $\beta = w^2$ の曲線であるが、ゼラチンゲルについて得られた $[\beta - w^2]$ 曲線はこの曲線にさきわめて近い。



ゼラチン濃度 p :

—▲— 0.119

—x— 0.150

—○— 0.266

—●— 0.468

図2-2 ゼラチンゲルにおける κ_s と $\kappa_g - \kappa_o$ との相関性

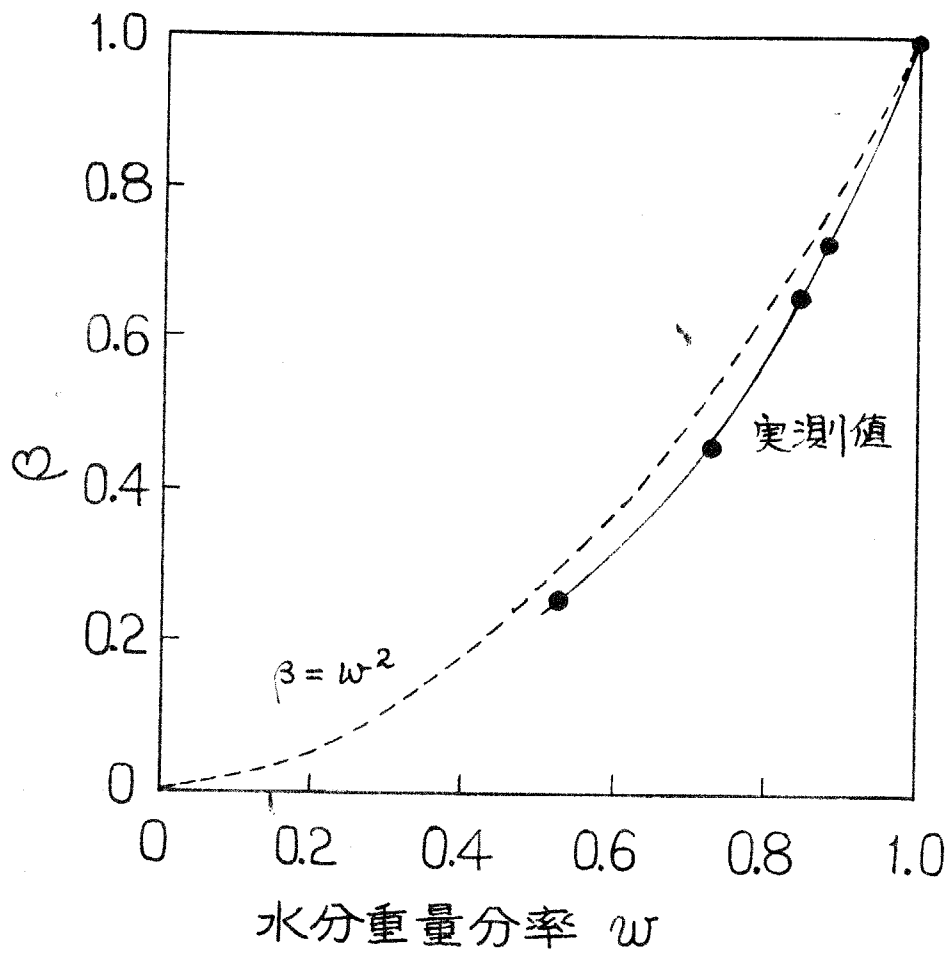


図 2-3 ゼラチンゲルにおける β と w との関係

表2-7 各種木分含量のゼラチンゲルにおける α, β, w_{non}

p	w	α	β	w_{non}	w_{non}/p	w_{bound}/p
0.119	0.881	1.0	0.80	0.1777	1.5	0.3
0.150	0.850	1.0	0.70	0.255	1.7	0.3
0.266	0.734	1.0	0.46	0.396	1.5	0.3
0.468	0.532	1.1	0.26	0.394	0.8	0.3

p, w ; ゼラチンゲル中の木分の重量分率 $p + w = 1$

α, β ; $\log(Kg - K_0) = \alpha \log K_s + \log \beta$ (2-2) 式で定義される
定数

w_{non} ; 電気伝導を抑制する木の重量分率, w_{bound} ; 結合木

(2-2)式から明らかなように、 $\alpha = 1$ 、 $\beta = 1$ の場合にはゲルにおける電気伝導が電解質水溶液と同じであり、電気伝導に対する抑制効果がないことを示している。しかし電気伝導に対する抑制効果があれば α および β は1よりも小さな値となるはずである。

一方表 2-7 に示したように、ゼラチン濃度 30% 程度までは $\alpha = 1.0$ であり、 β の値は1よりも小さい。したがってゲルにおける電気伝導に対する抑制効果は β によって表わされているとみなすことができる。しかも β の値はゲルの水分含量あるいは高分子濃度に著しく依存していることから、高分子の立体的網状組織の強い相互作用を受けた水がゲルにおける電気伝導を抑制していると考えられるに至り、 β を次式によって表示した。

$$\beta = \frac{w_f}{w} \quad (2-4)$$

ここで w はゲルの全水分重量分率であり、 w_f はゲルにおける電気伝導を抑制はる水、すなわち電解質の解離作用を示す水の重量分率である。したがって電気

伝導を抑制する水，すなわら通常の水と同様な電解質解離作用を示さぬ水の重量分率を w_{non} とすれば，

$$w = w_{non} + w_f \quad (2-5)$$

$$w + p = 1 \quad (2-6)$$

である。

前記 (2-4) 式によって求めた各種水分含量ゲルにおける w_{non} を表 2-7 に示す。水分含量の低下とともに w_{non} は増加するが約 0.39 の値に収らつく。

次に w_{non} を高分子の単位重量当りの値に換算すると，表 2-7 の右欄に示したように， $w_{non}/p = 1.5 \pm 0.2$ となる。しかし水分含量 50% 程度になると $w_{non}/p = 0.8$ となり著しく低下することがわかる。

ところでゲル中のいわゆる結合水量 w_{bound} を高分子の単位重量当りに換算すると $w_{bound}/p = 0.3$ となる。一方 $w_{non}/p \approx 1.5$ であるから電気伝導を抑制する水，すなわら電解質解離作用を示さぬ水の量はいわゆる結合水量をはるかに上まわっていることが認められた。

以上のことから， $w_{non}/p \gg w_{bound}/p$ であることが見出され，相当多量の自由水がゲルにおける電気伝導を

抑制していること、すなわちゲル中の水を結合水と自由水に二分することゝが妥当ではないことが示された。

2.3.2 ゲルの水分含量と導電率の相関性

本実験に使用した寒天およびゼラチンには表2-7に示したような灰分として少量の無機塩類が含まれている。したがって、寒天およびゼラチンゲルはそれ自身わずかに電気伝導性を示すが、ゲルの電気伝導性は高分子の濃度、すなわちゲルの水分含量に依存するはずである。

ゲルの水分含量を変えた場合、導電率 κ_0 はおよぼす影響を測定した結果を図2-4に示す。

その結果、[水分重量分率 w - 導電率 κ_0] 曲線には、約 $w = 0.25$ および $w = 0.50$ に顕著な二つの屈曲点 A, B が認められる。すなわち水分重量分率 0.5 ~ 1.0 においては所期の通り水分含量に比例して導電率は増加している。しかし水分重量分率 0.5 以下においては水分含量の減少にともない、導電率は減少する傾向を示し、しかもその傾向は $w = 0.25$ 以下ではさらに著しくなっている。

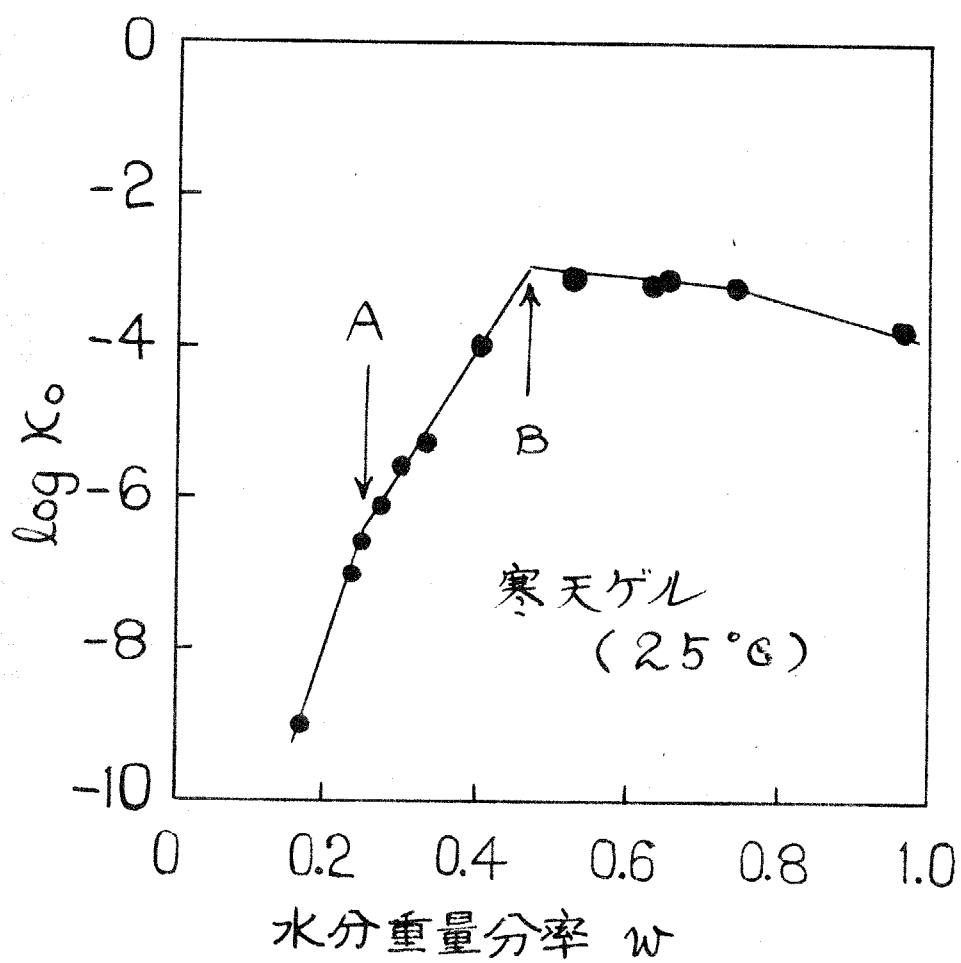


図2-4 寒天ゲルにおける導電率と水分含量との関係

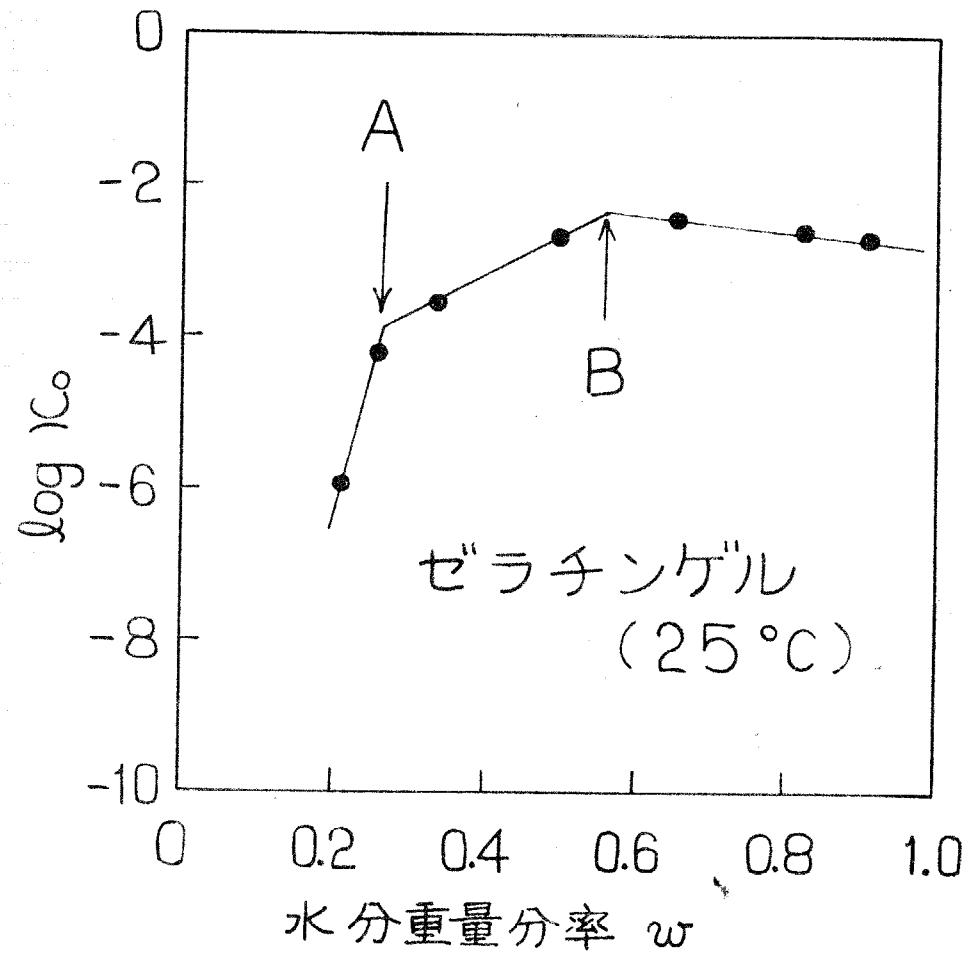


図2-5 ゼラチンゲルにおける導電率と水分含量との関係

次に、ゼラチンゲルにおける水分重量分率 w と導電率 κ_0 との相関性を図2-5に示す。図2-5から明らかのように、ゼラチンゲルの $[w - \kappa_0]$ 曲線にも、寒天の場合と同様に2つの屈曲点 A, B が認められる。

2.4 考察

(2-2)式あるいは(2-3)式はゼラチンゲルの場合に得られた実験式であるが、水分含量約70%以上の高水分含量ゲルにおいては $\alpha = 1.0$ と示されるので、ゲルにおける電気伝導の抑制効果は β によって表われていると考える方が妥当である。一方、 β の水分含量依存性などを考慮すると、 β はゲル中の高分子の立体的網状組織による強い相互作用を受けている水、すなわち見かけ上電解質の解離作用を示さない水の量に依存していると考えられる。

しかし上記の仮定に従って(2-4)式によって求めた電解質の解離作用を示さない水の含量は、従来結合水とされてきた水の含量をはるかに上まわっている。すなわち結合水量よりもはるかに多量の水が通常の水とは異なる

った物性を示すと考えない限り上記結果を説明することは出来ない。

いま w_{non} が通常の水とは異なった物性を示す水の重量分率とすれば、表 2-7 において w_{non}/p が $p=0$ ~ 0.266 の範囲で一定値を示しているのに $p=0.48$ で著しく減少していることも説明し得る。

すなわち $p=0.48$ 程度の低水分含量ゲルにおいては全水分量が少なくなるので、 w_{non} がある一定値以上に増加出来なくなり、その結果 w_{non}/p が減少すると考えられる。またゲル中には高分子それ自身、通常の水とは異なった電解質解離作用を示す水、および通常の水と同様な解離作用を示す水の3者が共存するので、それぞれの重量分率を p , w_{non} および w_f とすれば、各水分重量分率 w における上記3者の存在比率は前記(2-5), (2-6)式から算出される。その結果を図 2-6 に示す。

図 2-6 において横軸はゼラチンゲルの全水分重量分率 w を示し、縦軸は各水分含量ゲルにおける ① 高分子の重量分率 p , ② 電解質解離作用を示さない水の

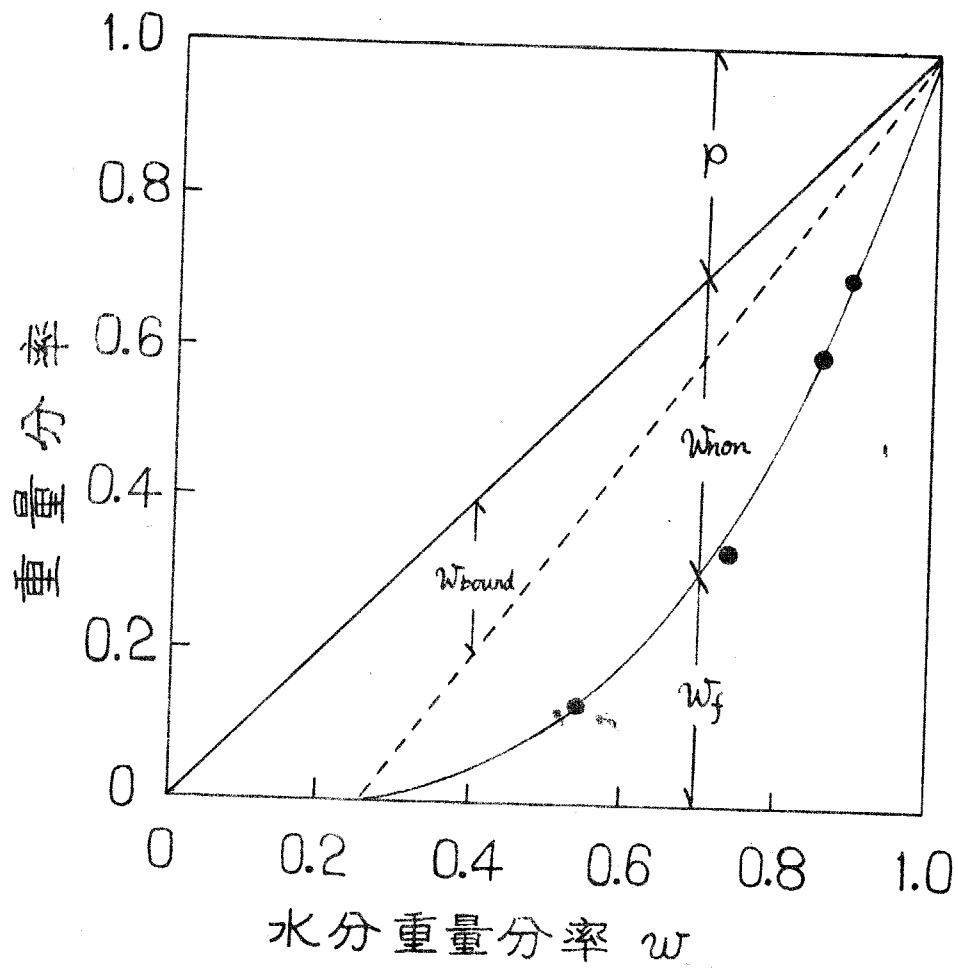


図 2-6 各種水分含量ゼラチンゲルにおける p , w_{non} , w_g

重量分率 w_{non} , および ③ 電解質解離作用を示す水の重量分率 w_f のそれぞれの分率を表わしている。したがって

$$\rho + w_{non} + w_f = 1, \quad w_{non} + w_f = w$$

である。

高水分含量ゲルにおいては ρ および w_{non} の比率は小さく, w_f が大部分を占めているが, 低水分含量ゲルでは ρ および w_{non} の比率が増加し, w_f は却って減少する。さらに $w = 0.25$ になると $w_f \approx 0$ となり, ゲルの構成物質は高分子と電解質解離作用を示さない水が大半を占めることになる。

従来のようにゲル中の水を結合水と自由水に限定して考えれば, w_{bound} と w_f との存在比を示す直線は図2-6にみられるように破線で表わされる。したがって破線と実線の曲線部間のいわゆる自由水は高分子との相互作用によって自由度を失なっている水と解釈すればよく理解される。

一方, 塩化カリウムを添加したゲルにおいて $[\log K_0 - w]$ 曲線には二つの屈曲点が認められた。

一般に電解質水溶液においては導電率が電解質濃度に依存し、しかも〔電解質濃度 - 比導電率〕曲線には一つの極大点が存在することが知られている。電解質水溶液における導電率の濃度依存性は、解離度の変化あるいはイオン移動度の変化などに起因するとされている。

高分子ゲルにおける導電率の濃度依存性は電解質水溶液の場合よりも複雑となり、簡単に結論することは出来ないが、高分子の幾何学的な立体網状組織による水に対する障害はゲル中の水の作用にとって重要な因子と考えられる。しかも高分子の網状組織には水が配位しており、高分子に強い相互作用をおよぼす水分子はゲルの電気伝導性を抑制すると推察される。

2.5 結 言

高分子ゲルにおける電気伝導性から、高分子ゲル中の水の状態を検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 電解質を添加した高分子ゲルの導電率は、同濃度の電解質水溶液に比して著しく低い値を示す。

(2) 高分子ゲルにおける電解質の電気伝導に対する抑制効果は、高分子との強い相互作用によって自由度を失った水が電解質解離作用を示さないことに起因すると考え、電気伝導を抑制する水の量 w_{non} を算出すると、 w_{non} はいわゆる結合水量 w_{bound} をはるかに上まわる。

(3) ゲルの電気伝導性と水分含量との関係、すなわち $[\log K_0 - w]$ 曲線には二つの屈曲点が存在し、屈曲点 A の水分含量はいわゆる結合水量に一致する。

以上のことから

(1) 従来のように高分子ゲル中の水を結合水と自由水の二つに限定して分類することが適切ではないこと、

(2) 従来の自由水を少なくとももさらに二種類に分類する方が適切であると解釈するに至った。

第3章 高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅

3.1 緒言

一般に高分子ゲル中にはいわゆる結合水と自由水が存在し、しかも自由水は通常の水とまったく同じ物性を示すとされている。オズ章において、著者は高分子ゲルの電気伝導性を検討した結果、ゲル中の自由水に通常の水とは物性が異なる水が存在することが見出され、自由水を2種類に分類することを提唱した。

しかし導電率測定法は電解質の挙動からゲル中の水の状態を推定するもので、いわば間接的な研究方法である。したがって試料を非破壊的状态で、しかもゲル中の水の状態を直接的に知り得る研究法を適用すれば、有効な知見が得られると考えられる。この点に関する限り、核磁気共鳴吸収法 (NMR) はこの種の研究手段としてきわめて適切な方法であると思われる。

核磁気共鳴吸収 (NMR) におけるシグナル幅はスピ
ン-スピン緩和時間 T_2 に関連し、核スピンの束縛状態
に関連した量であることはよく知られている。³⁻¹⁾

すなわちシグナル幅を半値幅 $\Delta\nu_{1/2}$ (最大波高の $1/2$ におけるシグナル幅) で表示すれば, シグナルの波形が Gaussian の場合には

$$\Delta\nu_{1/2} = 1 / (\sqrt{3} \pi T_2) \quad (3-1)$$

Lorentzian の場合には

$$\Delta\nu_{1/2} = 1 / (\sqrt{2} \pi T_2) \quad (3-2)$$

であり, シグナル幅を決定するスピンスピン緩和時間 T_2 は主に双極子間相互作用に起因するとされている。

したがって運動状態が激しい核はシグナル幅 $\Delta\nu_{1/2}$ が小さくなり (motional narrowing), それに反し核の運動が束縛されるとシグナル幅 $\Delta\nu_{1/2}$ が大きくなる。

NMR シグナル幅が上記のように核スピンの運動状態に関する知見を与えるので, 高分子ゲル中の水のプロトンにおける NMR シグナル幅からゲル中の水分子の運動状態を推定し得ることは容易に理解される。

既に NMR による生体高分子の吸着水に関する数多くの研究が報告されている。³⁻²⁾ たとえば Blears³⁻³⁾ らはリボヌクレアーゼの吸着水を広幅 NMR を用いて研究し, Brey³⁻⁴⁾ らもリゾチームおよびアルブミンの吸着水について

NMRを適用している。また Clifford³⁻⁵⁾らは毛髪(水分含量 23.2%)中の水を NMRを用いて研究し、緩和時間 T_1 および T_2 を求め、 $+30^{\circ}\text{C} \sim -60^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では毛髪中の水が液体状であると結論している。一方、荻原、林³⁻⁶⁾らはセルロース繊維系における水の吸着状態の解析に高分解能 NMR法を適用した。

以上の例はいずれも水分含量が少ない生体高分子について NMR法によって検討したものであるが、水分含量 0% ~ 100% の全水分領域にわたり NMR法を適用した例はほとんどないようである。そこでこの章においては新たに、0% ~ 100% におよぶ全水分含量の高分子ゲルに高分解能 NMR法を適用し、ゲル中の水の運動状態を検討し、オ2章において得られた知見をも併せて考えて、ゲル中の水のあり方について究明することとした。

3.2 実験

3.2.1 試料

半井化学製免疫電気泳動用アガロースを各種水分含量に調製して NMR 測定用の 5 mm ϕ 標準試料管に封入し、NMR 測定に供した。

なおアガロースの灰分含有量を表 3-7 に示す。

表 3-7 アガロースの灰分含有量*

	Mg	Ca	Na	K	Fe, Cu
灰分含有量 (mg/g 乾燥試料)	0.04	1.01	1.75	0.09	-

* 単位 : mg/g 乾燥試料

試料の水分測定は常法に従い、 105°C 、24 時間の乾燥法によって行なった。

3.2.2 NMR スペクトル測定

スペクトル測定は日本電子製 60 MHz 高分解能スペクトロメーター、JNM-C-60HL および日本電子製 40 MHz 広幅 NMR スペクトロメーター MW-40 を用いて行なった。

なお飽和現象による誤差が可及的に少なくなるように測定条件を詳細に検討し、この実験を通じて一定条件で測定した。

試料の温度測定は試料管近傍の銅-コンスタンタン熱電対を用いて行なった。なお測定温度はすべて 25 ± 0.5 °C である。

3.3 実験結果

3.3.1 高分子ゲルの広幅 NMR スペクトル

アガロースゲルのような多糖類ゲルにおいては、高分子自身のプロトンと、水のプロトンと大別して2種類のプロトンが共存しているため、プロトン NMR スペクトルは2種類のシグナルが得られるはずである。しかし、一般に高分子のプロトンに帰属されるシグナルはさきわめて幅が広いことが知られているので、水のプロトンシグナルは高分子のプロトンシグナルの上に重なった幅の狭いシグナルとして現われると推察される。

したがって高分子のプロトンシグナル幅が水のプロト

シグナル幅に比して十分広いならば、水のプロトシグナル幅を決定する際、作図上高分子のプロトシグナルを基準線として扱うことができるはずである。

ここではまず高分子ゲルの広幅 NMR スペクトルを測定して、高分子のプロトシグナルと水のプロトシグナルを比較検討した。

水分含量 10 % および 60 % のアガロースゲルにおける広幅 NMR スペクトルを 図 3-1 および 図 3-2 に示す。横軸には磁場の強さを Gauss (Gauss) 単位で表示しており、磁場掃引の方向を H で示した。

図 3-1 の (a) と (b) は記録計の利得 (Gain) が異なる場合のスペクトルであり、(b) の利得は (a) に比して 10 倍である。その他の測定条件は図中に記載した通りである。

図 3-1 および 図 3-2 において、広幅部と狭幅部が重なっているが、広幅部がアガロースプロトンに、狭幅部が水のプロトンに帰属することは容易に結論できる。

図 3-1 (a) においては、水のプロトシグナルのみが観測され、アガロースのプロトシグナルは明確に認め

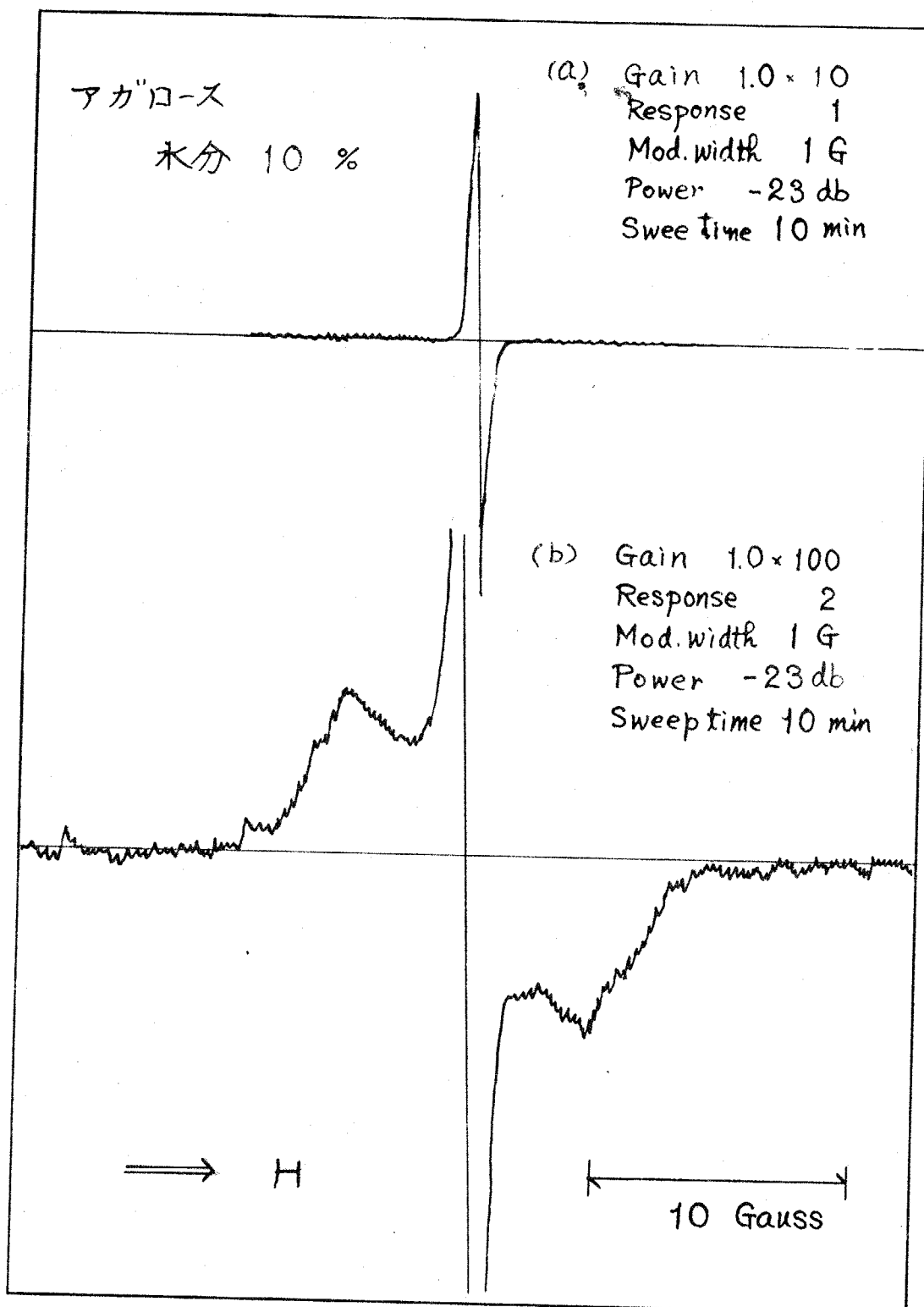


図 3-7 アガロースゲル(水分10%)の広幅NMRスペクトル

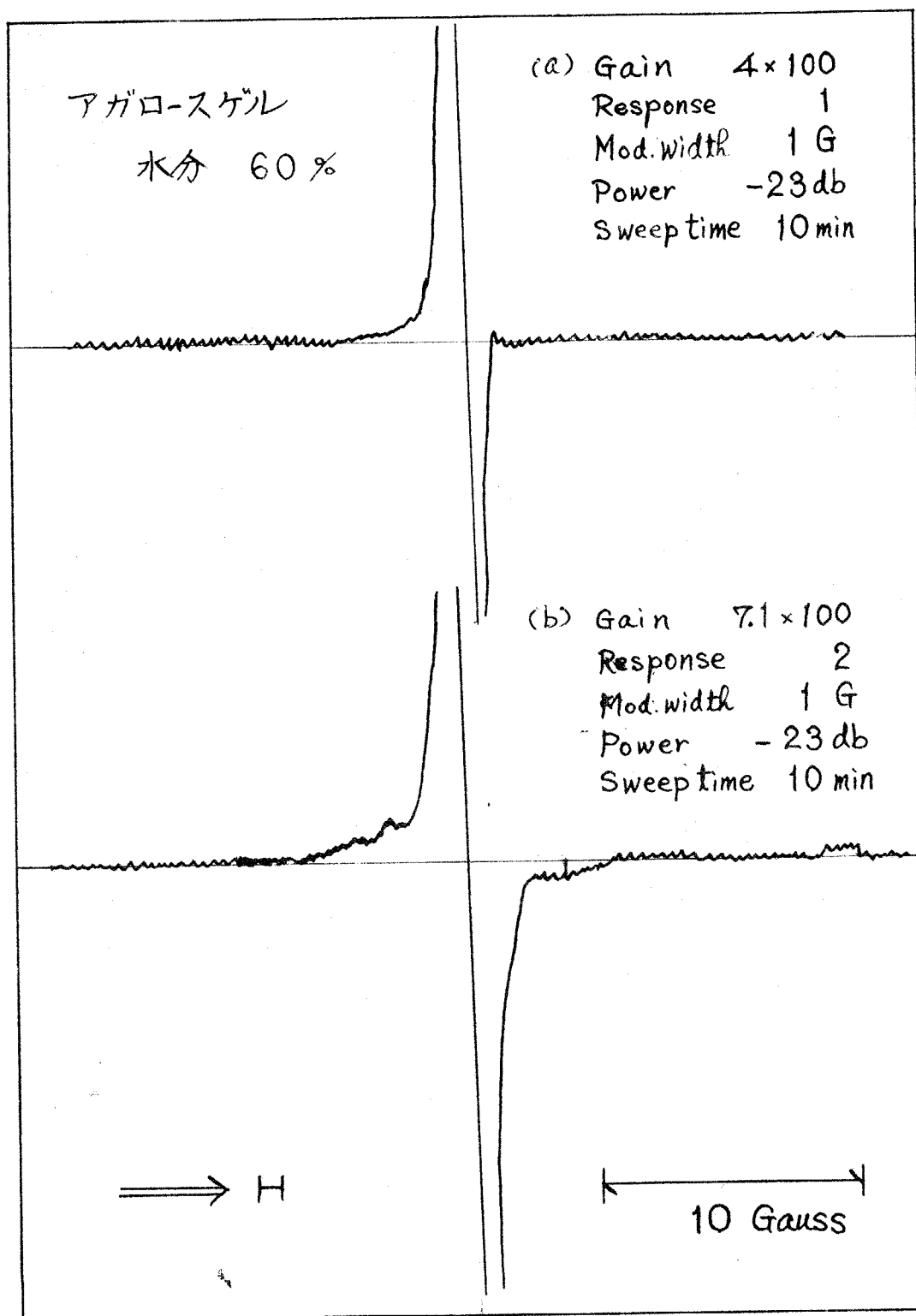


図3-2 アガロースゲル(水分60%)の広幅NMRスペクトル

られない。しかし図3-1(b)においては、アガロースのプロトンシグナルが明瞭に認められる。いまシグナル幅をピーク間隔で表示すれば、アガロースのプロトンシグナル幅 ΔH は約 9 Gauss である。

一方図3-2においては、(a), (b) とともにアガロースのプロトンシグナルが認められるが、シグナル幅は約 8 Gauss である。

したがってアガロースのプロトンシグナル幅は数 Gauss (Gauss) 以上あることが示された。

ところで高分解能 NMR スペクトルに現われる水のプロトンシグナルは数 mGauss ~ 数 100 mGauss の幅をもっている。すなわち水のプロトンシグナル幅はアガロースのプロトンシグナル幅に比して 10^{-4} ~ 10^{-2} 倍である。

以上の広幅 NMR スペクトルの結果から、高分解能 NMR スペクトルにおいては、アガロースのプロトンシグナルを作図上の基準線として扱い、水のプロトンシグナル幅を決定し得ると解釈した。

3.3.2 高分子ゲル中の水の NMR スペクトル

広幅 NMR スペクトルから明らかのように、アガロースゲル中の水のシグナル幅に比してアガロース自身のシグナルは著しく広いことが認められる。したがって高分解能 NMR スペクトルにおいてはアガロースのシグナルは直線として取扱うことができ、ゲル中の水のシグナルに対する基準線とみなすことにした。

純水のプロトンシグナルは $\tau = 4.8 \text{ ppm}$ に鋭いピークを有することが知られている。一方水分含量 98% のアガロースゲルの高分解能 NMR スペクトルは図 3-1 に示されるように、 $\tau = 4.8 \text{ ppm}$ に単一のピークが認められる。また広幅 NMR スペクトルの結果からも図 3-1 のシグナルはアガロースゲル中の水のシグナルであると容易に同定できた。

図 3-3 から明らかのように、水分含量 98% のアガロースゲル中の水のプロトンシグナル幅は通常の水のプロトンシグナル幅に比して数倍の広い幅を有し、水分含量 80% のアガロースゲルにおいてはさらに著しく広がることを見出された。

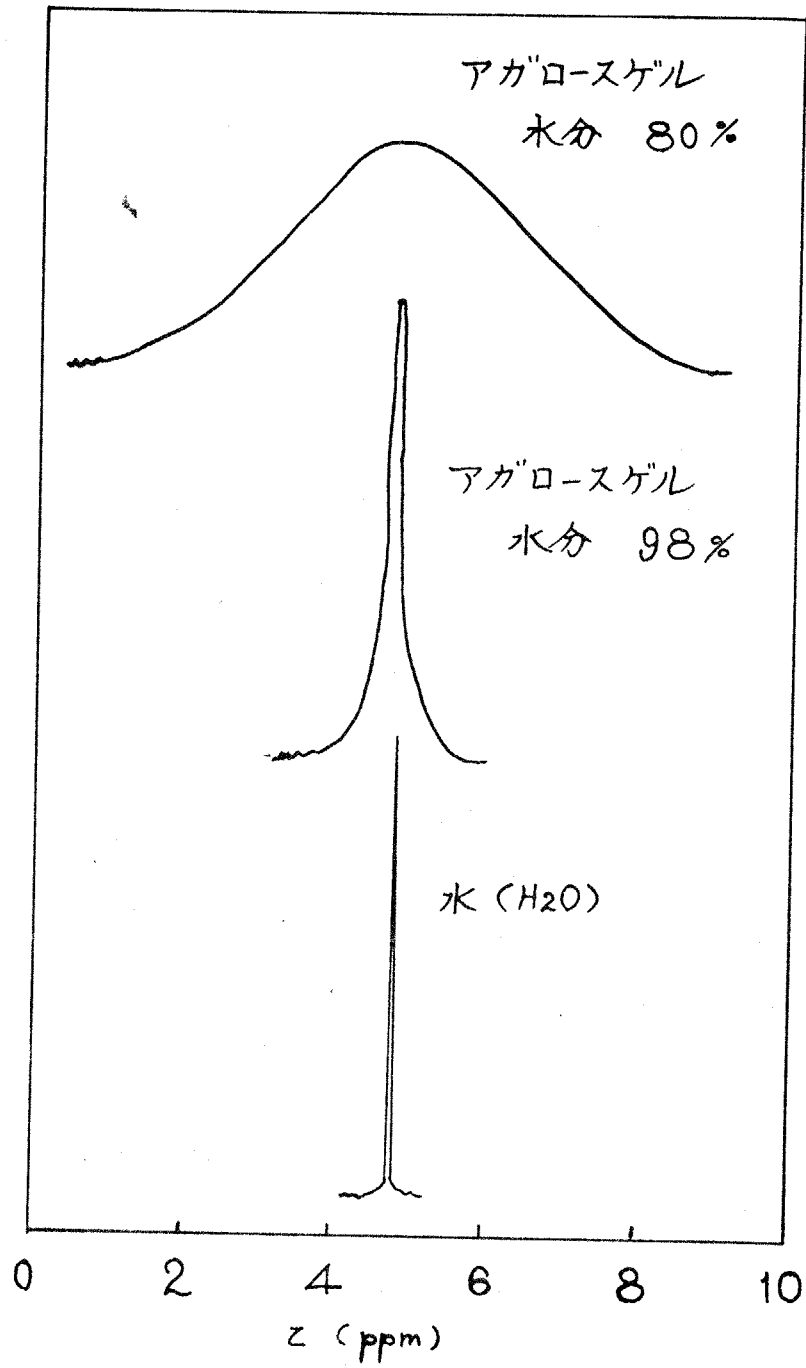


図 3-3 アガロースゲルの高分解能 NMR スペクトル

一方、シグナル幅が広いためケミカルシフトの決定はさわめて困難であるが、通常の水のプロトンケミカルシフトとゲル中の水のプロトンケミカルシフトの間に著しい差異は認められなかった。

3.3.3 高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅とゲルの水分含量との相関性

図 3- 3 に示したように、ゲル中の水の NMR シグナル幅はゲルの水分含量の増加とともに著しく広くなることがわかったが、ここではアガロースゲル中の水の NMR シグナル幅とゲルの水分含量との相関性を検討した。

アガロースゲルについて、ゲル中の水のプロトンシグナル幅を 0% ~ 100% の全水分領域にわたり測定した結果を、シグナル幅を半値幅 (Hz 単位) で表示して図 3- 3 に示す。

すなわち水分含量約 100% ~ 約 60% のアガロースゲルにおいては、所期の通り水分含量が減少するとともにプロトンシグナル幅が増大することが認められた。

しかし水分含量約 60% ~ 約 25% のゲルについては

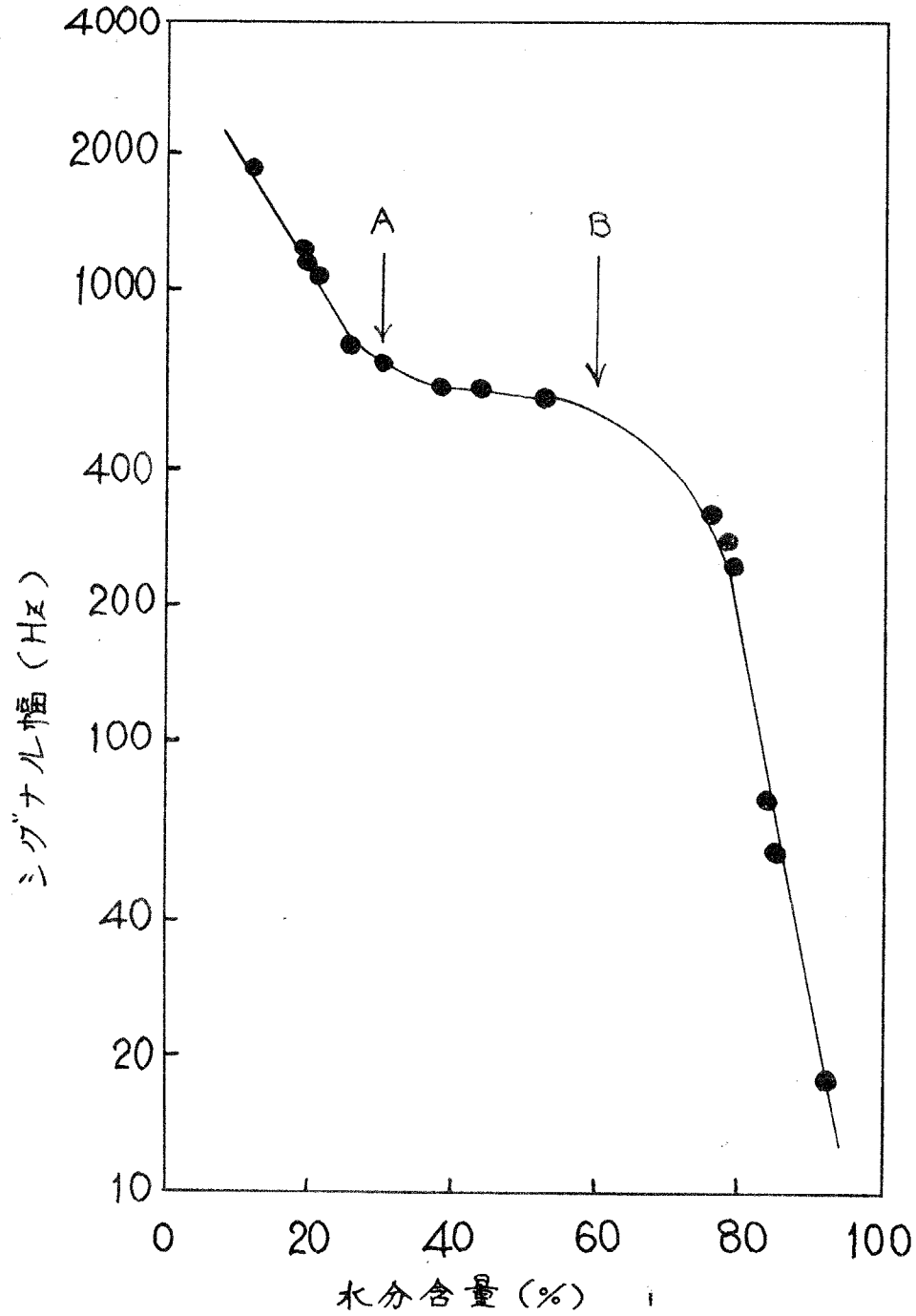


図 3-4 アガロースゲルにおける水のプロトンシグナル幅と水分含量との関係

シグナル幅の水分依存性がほとんど認められず、一方、水分含量約 25% 以下の低水分含量ゲルにおいては、シグナル幅の水分含量依存性が再び顕著となり、水分含量の減少とともにシグナル幅は増大することが見出された。

8.4 考 察

アガロースゲル中の水のプロトンシグナル幅は図3-1に示したような水分依存性を示すので、〔シグナル幅 - 水分含量〕曲線には二つの屈曲点が存在する。

この屈曲点を A, B とし、低水分側の屈曲点を A, 高水分側を B とすると、屈曲点 A における水分含量はいわゆる結合水量に対応している。

したがってオノの屈曲点 A の存在はいわゆる結合水と結合水以外の分子運動状態の水を考慮することによって説明し得る。すなわちゲル中には結合水と自由水の二種類の分子状態しか存在しないならば、〔シグナル幅 - 水分含量〕曲線には唯一点の屈曲点が現われるはずである。

しかし図3-1の〔シグナル幅 - 水分含量〕曲線には二つの屈曲点があり、しかもオノの屈曲点 B はいわゆる

自由水がきわめて多い水分領域に存在している。さらに屈曲点 A, B 間のシグナル幅が水分含量に余り依存せず、ほぼ一定値 (約 600 Hz) を示していることから、この水領域の水の分子運動状態はほとんど同程度であると推察される。

また屈曲点 B 以上の高水分領域においてシグナル幅が水分の増大とともに激減するのはさらに分子運動の激しい水が増加するためと考えられる。したがっていわゆる自由水には少なくとも 2 種類の分子運動状態を仮定しない限り、以上の結果を説明し得ない。

以上の結果および考察と、オ 2 章に示したゲルの電気伝導性に関する結果を併せて考え、ゲル中のいわゆる自由水をさらに二つに大別すべきであると考えに至った。

すなわちゲル中の水を少なくとも 3 種類に分類して、分子運動が激しく、自由度が大きい順に

$$\left\{ \begin{array}{l} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{array} \right.$$

とすることを提唱する。

ここで W_3 はいわゆる結合水に、 W_1 と W_2 は従来の自由水に対応している。

したがって図3-4において、

- (1) 屈曲点、A 以下の低水分含量ゲルには主に W_3 が存在し、
- (2) 屈曲点、A-B 間の水分含量（約30%~60%）のゲルには W_2 と W_3 の存在比率が大きく、
- (3) 屈曲点 B 以上の高水分含量のゲルには、 W_1 、 W_2 および W_3 が共存するが、 W_1 の存在比率が大きいと考えられる。

3.5 結 言

高分子の立体的網状組織に水を包接した系の一つと考
えられるアガロースゲルに広幅 NMR, および高分解能
NMR を 0% ~ 100% の全水分領域にわたって適用し,
ゲル中の水の分子運動状態を検討した。

その結果, 次のことを明らかにした。

(1) ゲル中の水のプロトシグナル幅はゲルの水分含
量に著しく依存する。

(2) [シグナル幅 - 水分含量] 曲線には 2 つの屈曲点
A, B が存在する。屈曲点 A はいわゆる結合水量に対応
する点であるが, 一方屈曲点 B はゲル中の水を結合水と
自由水の 2 種類に限定して分類するだけでは説明するこ
とができない。

以上の事実とゲルの電気伝導性に関する結果を併せて
考え, ゲル中の水を少なくとも 3 種類に分類して, 分子
運動が激しく自由度が大きい順に

$$\left. \begin{array}{l} W_1 \\ W_2 \\ W_3 \end{array} \right\} \text{ とすることを提唱した。}$$

第4章 高分子ゲルの熱膨脹

4.1 緒言

これ迄高分子ゲルの電気伝導性およびゲル中の水の NMR シグナル幅などの測定における事実を慎重に検討した結果、通常の水と異なった物性を示す水の量がいわゆる結合水量をはるかに上まわり、自由水に少なくとも分子運動状態が異なる 2 種類の水を仮定することが適切であることとオ 2 章およびオ 3 章で明らかにした。

その結果、いわゆる自由水を少なくとも 2 種類に大別し、ゲル中の水を自由度が大きい順に W_1 、 W_2 および W_3 の 3 種類に分類することを提唱した。

オ 2 章およびオ 3 章において W_2 および W_3 は通常の水とは異なった物性を示すことが明らかにされたが、一方 W_1 の物性と通常の水の物性との間にはほとんど差異が認められなかった。

しかし W_1 はゲル外への流出を妨げられている。したがって W_1 は自由水といえども通常の水に比して何らかの自由度を失なっていることが容易に推察される。

オ4章においては、~~従来~~通常水とまったく同じである
とされてきたゲル中のいわゆる自由水に着目し、ゲル外
への流出抑制が水の物性におよぼす影響を検討すること
とした。

高分子の立体的網状組織のミクロ空間に多量の水を包
接していると考えられる高分子ゲルにおいては、高分子
のゲル支持組織がゲル中の水の流出を妨げ、ゲル中の水
が流体としての流動性を示し難くしていると考えられる。

一般に流体は固体に比べて著しく大きな熱膨脹を示す
ことが知られているが、もしゲル中の水が上記のような
理由で自由度を失なっているとすれば、ゲル中の水の熱
膨脹係数は通常の水に比べて著しく小さくなるはずであ
る。

以上の観点から、本章ではディラトメーターによって
代表的な多糖ゲルとして知られているアガロースゲルと
架橋デキストランゲルの熱膨脹を $25^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度
範囲で測定し、ゲル中の水の熱膨脹と通常の水の熱膨脹
とを比較検討し、自由水 W_1 の性質と状態を究明するこ
ととした。

4.2 実験

4.2.1 試料

半井化学製免疫電気泳動用アガロースおよび Pharmacia 社製 Sephadex G-10, G-50 および G-200 を試料として用いた。

なお Sephadex は Pharmacia 社の資料によればデキストランをエピクロルヒドリンで架橋したもので、構造式と特性はそれぞれ図4-1 および表4-1⁴⁴⁾のように報告されている。

試料の水分含量は第2章に記載した方法によって求めた。

4.2.2 記号

第4章において使用する記号の定義を次に示す。

- (1) s : デイラトメーターの毛細管断面積 (cm^2)
- (2) ΔR : 25°C を基準としたデイラトメーター水銀柱の高さの変化量 (cm)
- (3) ΔH : 25°C を基準とした試料の熱膨脹量をデイラトメーター水銀柱の高さに換算した値 (cm)

- (4) V_{Hg25} : 25°C における水銀の体積 (cm^3)
- (5) α_{Hg} : 水銀の熱膨脹係数 ($= 1.34 \times 10^{-5} \text{ degree}^{-1}$)
- (6) t : 温度 ($^{\circ}C$)
- (7) M_s : 試料の重量 (g)
- (8) p, q : 試料の高分子および水分の重量分率

$$p + q = 1$$
- (9) $\Delta \Phi_g$: 25°C を基準としたゲルの比体積の変化量
(cm^3/g)
- (10) $\Delta \Phi_{wg}$: 25°C を基準としたゲル中の水の比体積の
変化量 (cm^3/g)
- (11) $\Delta \Phi_w$: 25°C を基準とした水の比体積の変化量
(cm^3/g)

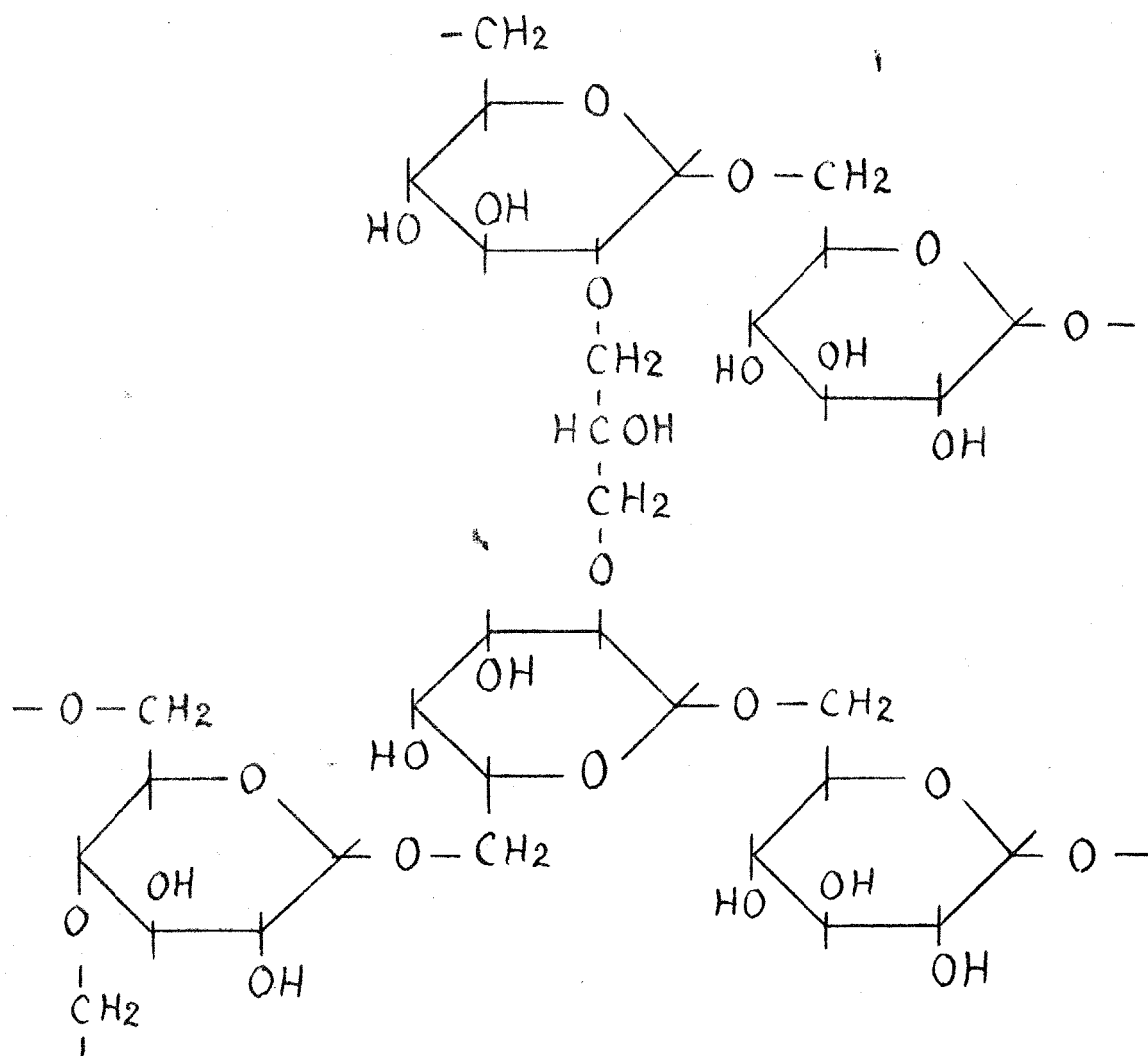
4.2.3 熱膨脹の測定方法

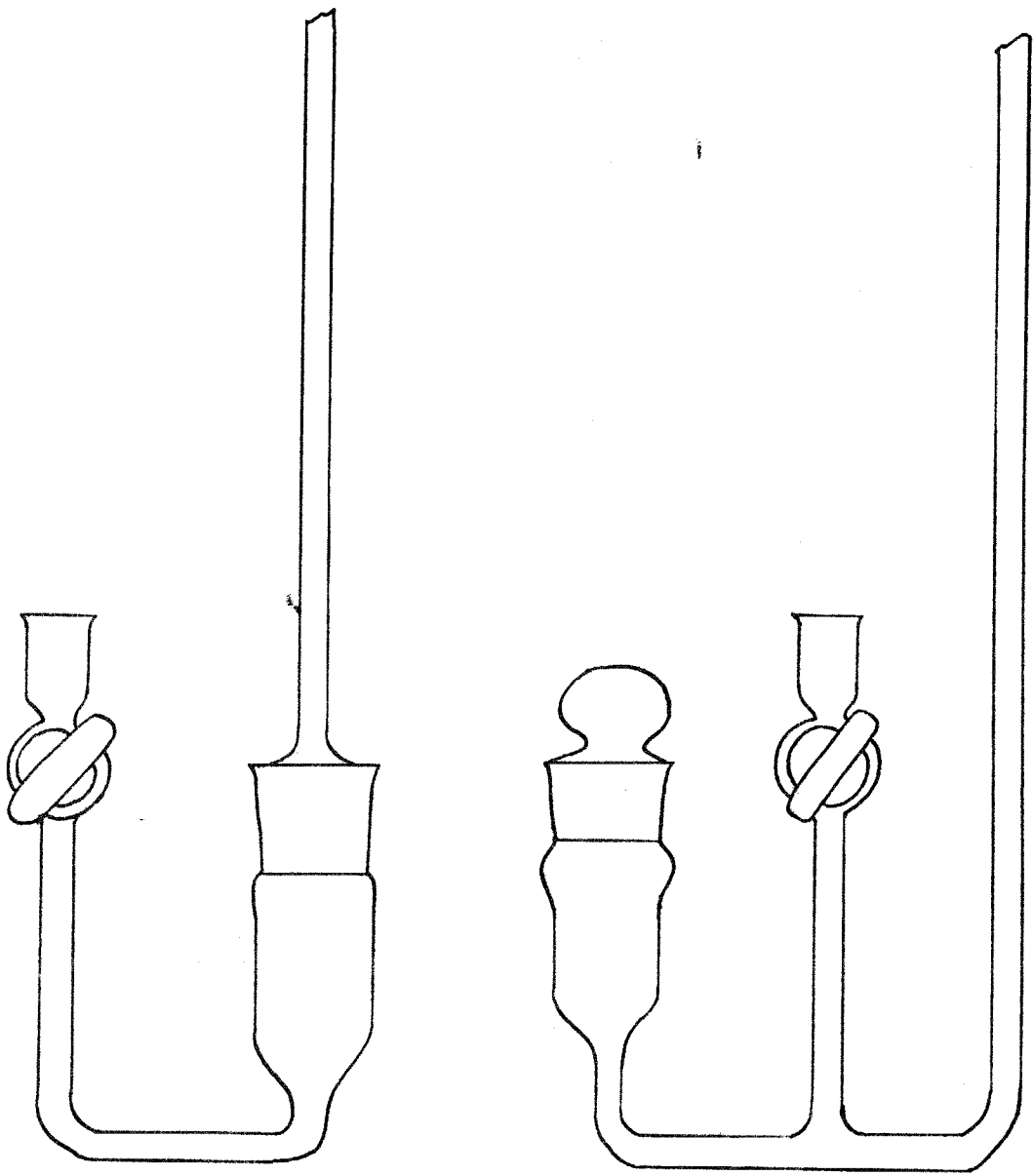
ゲルの熱膨脹測定には図4-2に示すような柴山科学製
ダイヤトメーターを用いた。

各種水分含量に調製した試料をダイヤトメーターセル
に入れた後、水銀を充填し、25°C ~ 60°C の温度範
囲にわたって細管部の水銀柱の高さを測定し、次式によ

表4-1 Sephadex の型と特性⁴⁻⁴⁾

型	ゲル内に拡散 できる分子量	吸水量 [g水/g乾燥ゲル]	膨潤度 [ml/g乾燥ゲル]
Sephadex G-10	700	1.0 ± 0.1	2 ~ 3
Sephadex G-50	10000	5.0 ± 0.3	10
Sephadex G-200	200000	20.0 ± 2.0	30 ~ 40

図4-1 架橋デキストランの構造⁴⁻⁴⁾



(a) A-型セル

(b) C-型セル

図4-2 デイラトメーター (柴山科学製)

って 25 °C を基準としたゲルの比体積変化 $\Delta \Phi_g$ (cm^3/g) を求めた。⁴⁻¹⁾

$$\Delta H = \Delta R - (1/s) \alpha_{\text{Hg}} V_{\text{Hg}25} (t - 25) \quad (4-1)$$

$$\Delta \Phi_g = (\Delta H \cdot s) / M_s \quad (4-2)$$

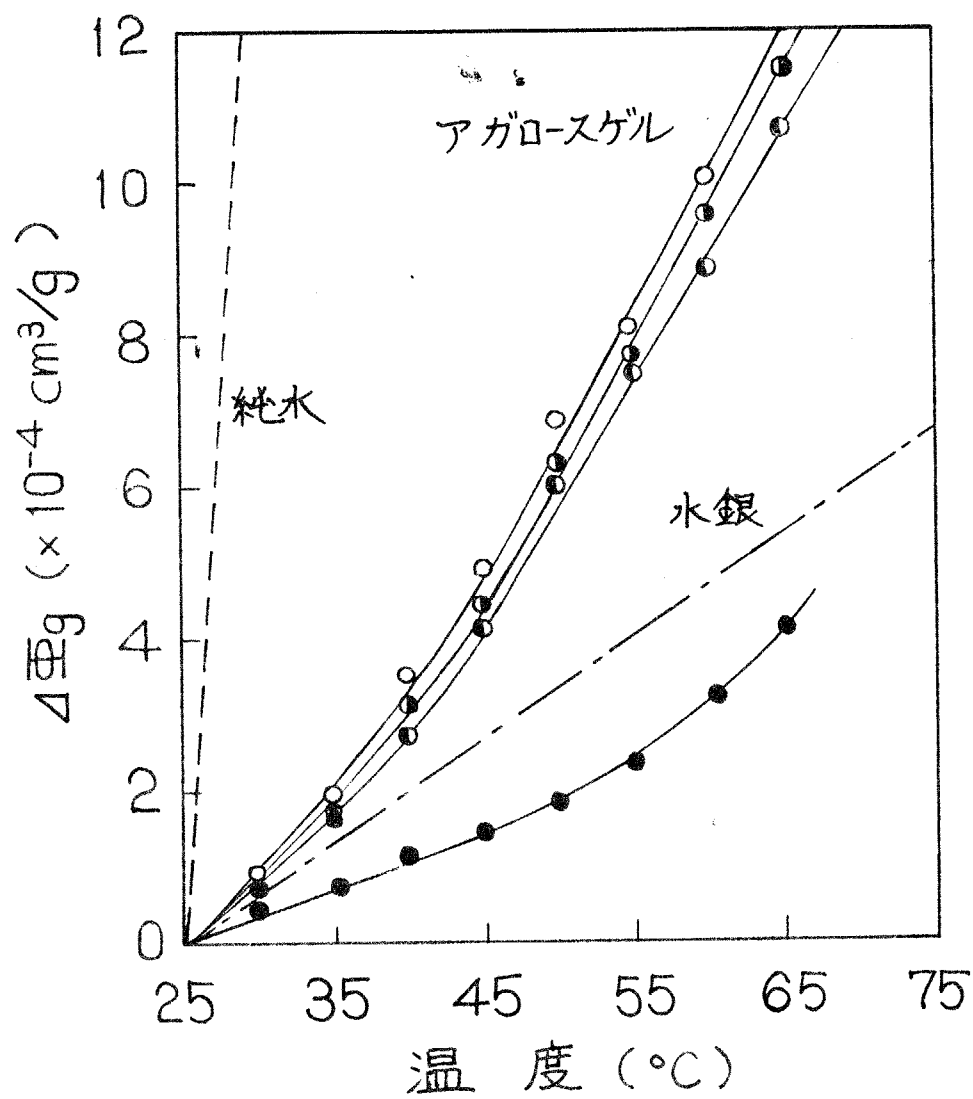
4.3 実験結果

4.3.1 高分子ゲルの熱膨脹

各種水分含量のアガロースゲルについて 25 °C ~ 60 °C の温度範囲で熱膨脹を測定し、25 °C における比体積を基準とした場合の比体積変化量を図4-3に示す。比較対照として水および水銀における熱膨脹を、アガロースゲルの場合と同様に 25 °C の比体積を基準として図4-3に併せて示した。

アガロースゲルの熱膨脹は水分含量が小さくなるとともに減少するが、どの水分含量のゲルにおいてもアガロースゲルの熱膨脹は水に比べて著しく小さく、水銀における熱膨脹と同じ程度であることがわかった。

次に Sephadex ゲルにおける熱膨脹を、アガロースゲルと同様に 25 °C の比体積を基準として図4-4 ~ 4-6



水分含量 ω ;

—○— 0.974

—●— 0.952

—●— 0.772

—●— 0.290

図4-3 アガロースゲルの熱膨脹

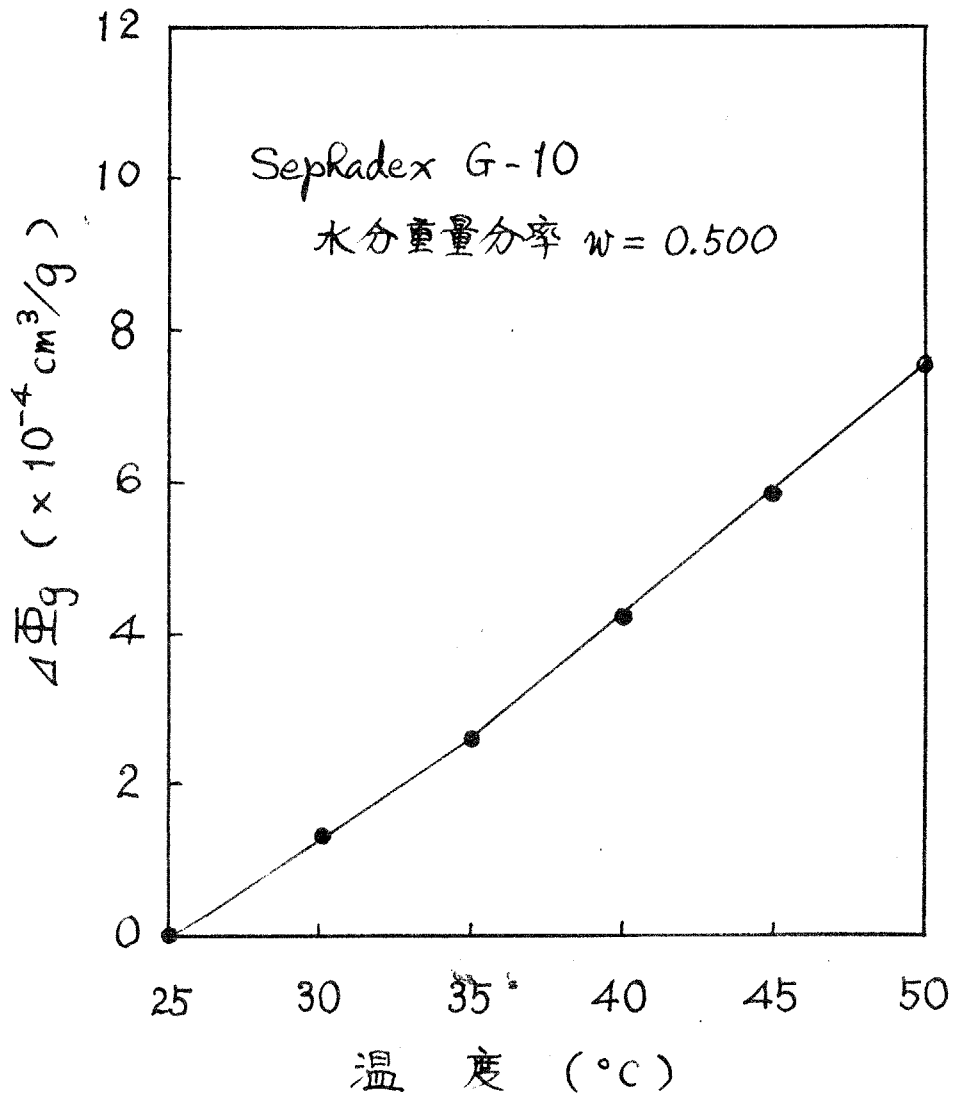
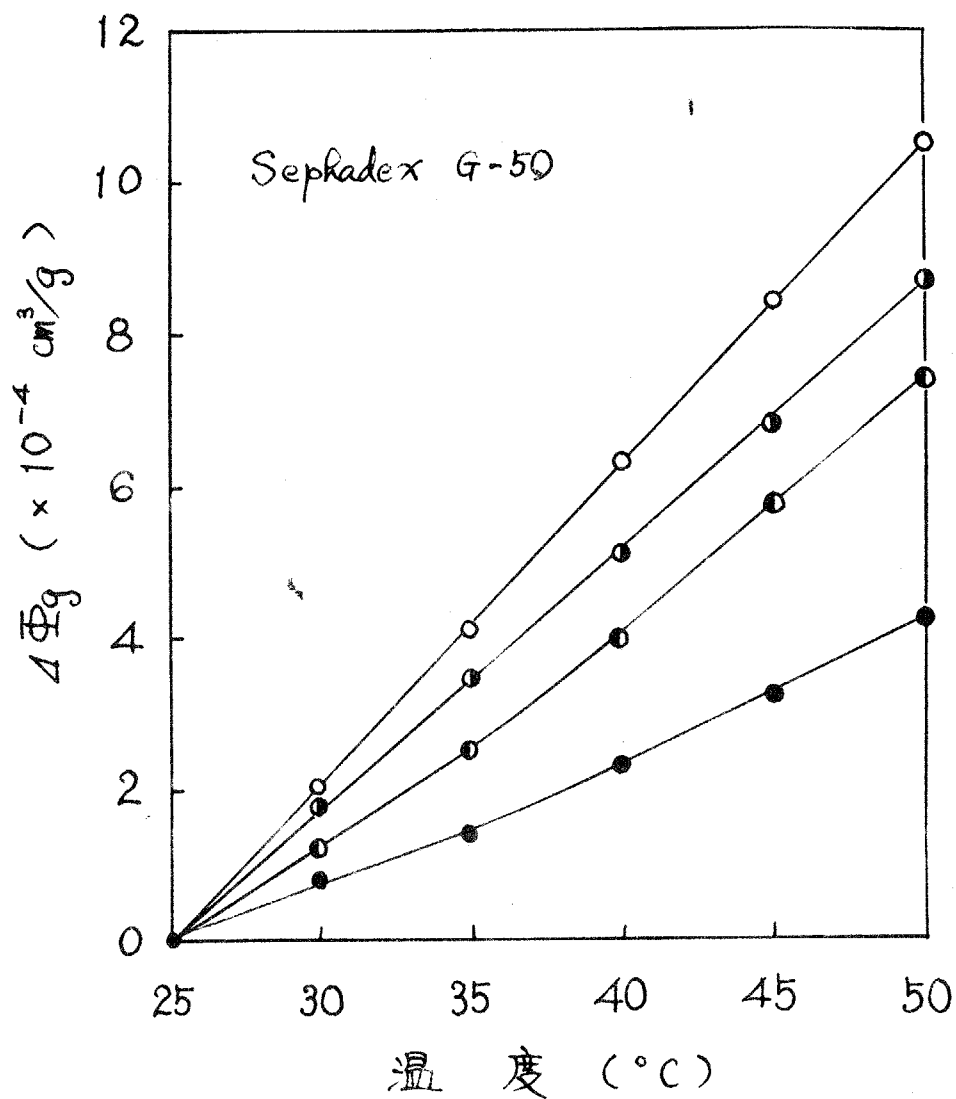


図4-4 Sephadex G-10 ゲルの熱膨脹



水分重量分率 w ;

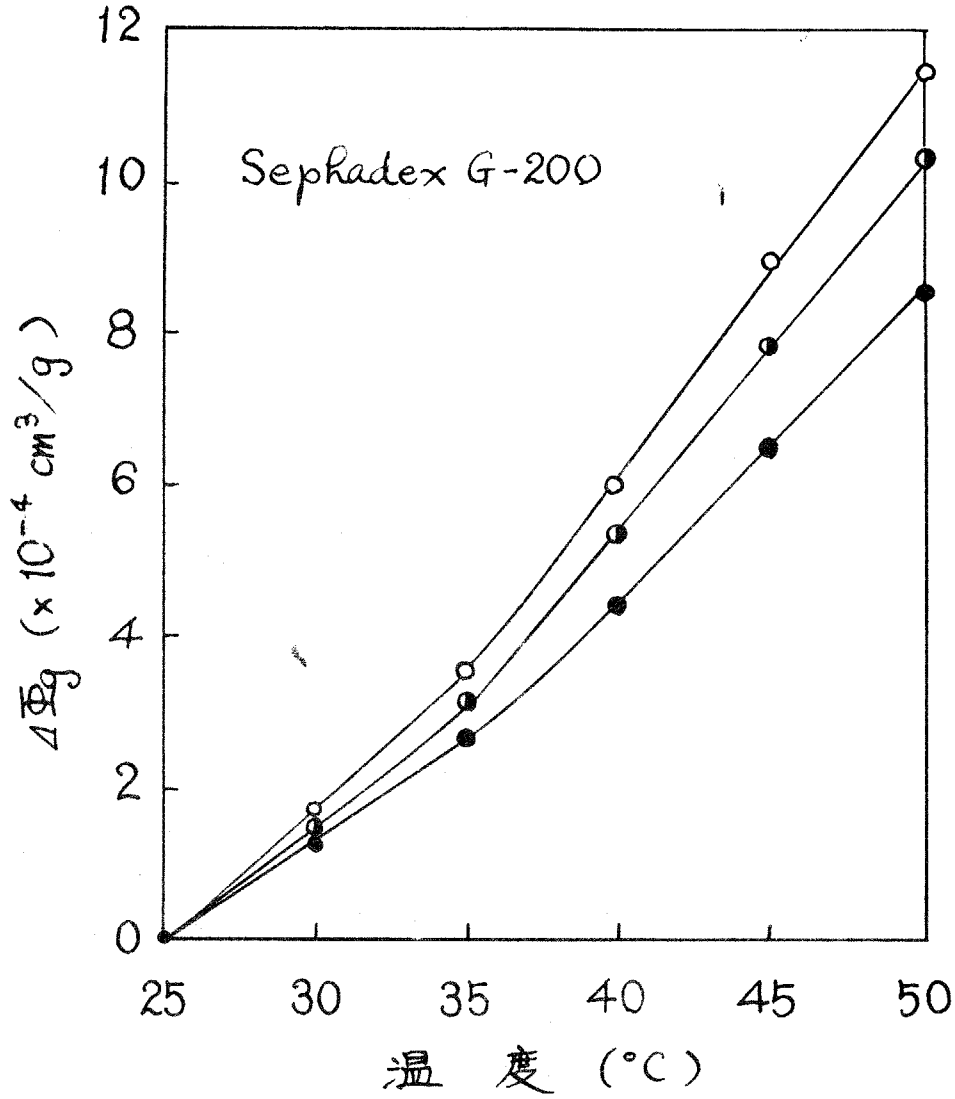
—○— 0.833

—◐— 0.700

—◑— 0.500

—●— 0.286

図4-5 Sephadex G-50ゲルの熱膨脹



水分重量分率 w ;

—○— 0.833 —●— 0.700
 —●— 0.500

図4-6 Sephadex G-200ゲルの熱膨脹

に示す。

Sephadex ゲルにおいても、アガロースゲルの場合と同様に、水分含量が少なくなるに伴って熱膨脹率は減少し、しかもどの水分含量のゲルにおいてもその熱膨脹率は水に比して著しく小さい値を示している。

4.3.2 高分子ゲル中の水の熱膨脹

高分子ゲルの熱膨脹率は水に比して著しく低い値を示すことと、アガロースゲルおよび Sephadex ゲルについて示した。したがって高分子ゲル中の水の熱膨脹は通常の水に比して著しく抑制されているはずである。ここではゲルの比体積変化からゲル中の水の比体積変化を算出して、ゲル中の水の熱膨脹と通常の水の熱膨脹を比較検討した。

25°C の比体積を基準としたゲル中の水の比体積変化 $\Delta\Phi_{wg}$ と次式⁽⁴⁻²⁾によって算出した。

$$\Delta\Phi_{wg} = (\Delta\Phi_g - p\Delta\Phi_p) / w \quad (4-3)$$

各記号の定義は既に述べたが、 $\Delta\Phi_g$ 、 $\Delta\Phi_p$ はそれぞれゲルおよび高分子の比体積変化量 (25°C の比体積基準)

ρ , ρ_0 はそれぞれ水と水ゲル中の高分子および水分の重量分率である。なお $\Delta\Phi_p$ はアガロースおよび Sephadex の水が 0% における比体積変化量をそれぞれ用いた。なお比体積変化はすべて 25°C における比体積を基準としている。

また各温度における通常の水の比体積変化 $\Delta\Phi_w$ を次式⁽⁴⁻³⁾ によって求め、ゲル中の水と比較した。

$$\Phi_w = (1 + b_1 t) / \left(\sum_{n=0}^5 a_n t^n \right) \quad (4-4)$$

$$a_0 = 0.9998396 \quad 10^3 a_1 = 18.224944$$

$$10^6 a_2 = -7.922210 \quad 10^9 a_3 = -55.44846$$

$$10^{12} a_4 = 149.7562 \quad 10^{15} a_5 = -393.2952$$

$$10^3 b_1 = 18.159725$$

25°C ~ 60°C の温度範囲におけるアガロースゲル中の水の比体積変化を表 4-2 ~ 表 4-4 に示す。この結果から明らかのように、上記温度範囲におけるアガロースゲル中の水の比体積変化 $\Delta\Phi_{wg}$ は通常の水の比体積変化 $\Delta\Phi_w$ に比して著しく小さく、両者の比 $\Delta\Phi_{wg}/\Delta\Phi_w$ は 0.07 ~ 0.02 である。

表4-2 アガロースゲル ($w = 0.974$) 中の水の
熱膨脹

t (°C)	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$p\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{Tg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{Tg} / \Delta\Phi_g$
25.0	0	—	—	—
30.0	0.97	0.01	0.99	0.07
35.0	1.90	0.02	1.94	0.07
40.0	3.51	0.02	3.58	0.07
45.0	4.93	0.03	5.03	0.07
50.0	6.83	0.04	6.99	0.07
55.0	8.02	0.05	8.18	0.07
60.0	10.30	0.06	10.50	0.07

表4-3 アガロースゲル ($w = 0.772$) 中の木の
熱膨脹

t (°C)	$\Delta\Phi_g$ ($\times 10^{-4}$ cm ³ /g)	$p\Delta\Phi_p$ ($\times 10^{-4}$ cm ³ /g)	$\Delta\Phi_{Ng}$ ($\times 10^{-4}$ cm ³ /g)	$\Delta\Phi_{Ng}/\Delta\Phi_w$
25.0	0	—	—	—
30.0	0.83	0.05	1.04	0.07
35.0	1.76	0.13	2.12	0.07
40.0	2.70	0.18	3.28	0.07
45.0	4.22	0.25	5.12	0.07
50.0	5.98	0.32	7.35	0.07
55.0	7.57	0.41	9.28	0.07
60.0	8.75	0.56	10.60	0.07

表4-4 アガロースゲル ($w = 0.290$) 中の水の
熱膨脹

$t(^{\circ}\text{C})$	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$p\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{Wg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{Wg} / \Delta\Phi_W$
25.0	0	-	-	-
30.0	0.35	0.16	0.66	0.05
35.0	0.70	0.40	1.04	0.03
40.0	1.05	0.55	1.75	0.03
45.0	1.40	0.78	2.14	0.03
50.0	1.75	1.00	2.59	0.03
55.0	2.30	1.26	3.60	0.03
60.0	3.14	1.74	4.85	0.03

次に Sephadex ゲル中の水の比体積変化を, Sephadex G-50 について表 4-5 ~ 表 4-8 に示す。Sephadex ゲル中の水の熱膨脹もアガロースゲル中の水と同様に, 通常の水に比べて著しく小さいことは表から明らかである。

表 4-5 Sephadex G-50 ゲル ($w = 0.833$) 中の水の熱膨脹

$t(^{\circ}\text{C})$	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$p\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} / \Delta\Phi_w$
25.0	0	-	-	-
30.0	2.06	0.04	2.62	0.19
35.0	4.20	0.07	4.72	0.17
40.0	6.30	0.11	7.43	0.15
45.0	8.50	0.15	10.01	0.14
50.0	10.60	0.22	12.49	0.13

表4-6 Sephadex 50 ゲル ($w = 0.700$) 中の
水の熱膨脹

t (°C)	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$p\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} / \Delta\Phi_w$
25.0	0	-	-	-
30.0	1.91	0.08	2.42	0.17
35.0	3.42	0.12	4.47	0.16
40.0	5.05	0.20	6.79	0.13
45.0	6.90	0.27	9.49	0.13
50.0	8.88	0.39	12.10	0.12

表4-7 Sephadex 50 ゲル ($w=0.500$) 中の
木の熱膨張

t (°C)	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$p\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg}/\Delta\Phi_w$
25.0	0	-	-	-
30.0	1.18	0.13	2.10	0.15
35.0	2.60	0.20	4.80	0.16
40.0	3.95	0.33	7.24	0.15
45.0	5.85	0.45	10.8	0.15
50.0	7.37	0.65	13.4	0.13

表4-8 Sephadex G-50ゲル ($w = 0.286$) 中の
水の熱膨脹

t (°C)	$\Delta\Phi_g (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\rho\Delta\Phi_p (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} (\times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g})$	$\Delta\Phi_{wg} / \Delta\Phi_w$
25.0	0	-	-	-
30.0	0.70	0.19	1.74	0.13
35.0	1.36	0.29	3.75	0.13
40.0	2.37	0.46	6.67	0.13
45.0	3.27	0.64	9.20	0.13
50.0	4.17	0.93	11.7	0.12

4.4 考察

25°C ~ 60°C の温度範囲におけるアガロースゲルの比体積変化から (4-3) 式を用いてゲル中の水の比体積変化を算出した結果、 W_1 が大部分である水分含量約 97% のゲル、および W_2 と W_3 の存在比率が大きいと考えられる水分含量約 77% のゲルにおいては、ゲル中の水は通常の水に比べて 7% 程度の熱膨脹を示すことが見出された。

しかも表 4-4 から明らかなように、主に W_3 が存在すると考えられる水分含量約 30% の低水分含量ゲル中の水も上記温度領域において、通常の水に比して約 3% の熱膨脹を示すことがわかった。

したがってアガロースゲルにおいては、 W_3 の熱膨脹率は通常の水に比して約 3%、 W_2 と W_3 の熱膨脹率は通常の水の約 7% ~ 10% と推定される。

すなわち、ゲル中の水はゲルの支持組織によって著しく熱膨脹を抑制されているため、通常の水と同程度の熱膨脹率を示す水はゲル中にはほとんど存在しないと解釈されるに至った。

一方 Sephadex ゲル中の水の熱膨脹率も通常の水に比してきわめて低い値を示す。

Sephadex ゲル中の水についても、アガロースゲルの場合と同様に解釈することが出来る。すなわち Sephadex ゲル中の水も通常の水に比して著しく熱膨脹が抑制されていると考えられる。

以上の結果によつて、所期の通り、従来自由水として扱われてきた W_1 と W_2 はゲルの支持組織によつてゲル外への流出を妨げられ、しかも熱膨脹も著しく抑制されている点において、通常の水とは顕著な差異があることを明らかにすることができた。

4.5 結 言

高分子ゲルの熱膨脹を検討した結果、次のことを明らかにすることができた。

(1) アガロースゲルにおいては、通常の水の熱膨脹率を基準とした場合、

W_3 の熱膨脹率は 約 0.03

W_1 と W_2 の熱膨脹率は 約 0.07~0.1

である。

(2) Sephadex ゲル中の水も通常の水に比して著しく低い熱膨脹率を示す。

以上の実験事実から、次のように結論した。

(3) ゲル中の水は、高分子の立体的網状組織によってゲル外への流出を妨げられ、しかも熱膨脹を著しく抑制されている。

したがって

(4) ゲル中の水は全て通常の水に比してゲルの支持組織による抑制効果を受け、自由度を失なっていると解釈すべきであり、従来の自由水の概念を根本的に改めるべきである。

第5章 核磁気共鳴法による高分子ゲル中

の水の状態転移に関する研究

5.1 緒言

第4章において高分子ゲル中には通常の水とはまったく同じ分子状態の水は恐らく存在しないことを明らかにし、高分子ゲル中の水を結合水と自由水に2大別する従来の分類が必ずしも妥当でないと結論するに至った。すなわちゲル中のすべての水はゲルの支持組織によって自由度を失っており、従来通常の水と同じ物性を示すと考えられてきた自由水概念を根本的に再検討する必要があることを指摘した。

しかし第3章に示した分類による W_1 , W_2 および W_3 の個々についての物性は必ずしも明らかではない。第5章, 第6章 および第7章においては低温におけるゲル中の水の状態転移を検討し, W_1 , W_2 および W_3 の個々の物性をさらに詳細に究明することとした。

一般に水が状態転移をする際には, 密度, 誘電率など各種の物性値が著しく変化することが知られている。し

のも状態転移における物性変化から、水に関する重要な知見が得られることは周知のとおりである。

ゲル中の W_1 , W_2 および W_3 が通常の水と物性的に異なっているとすれば、ゲル中の水の状態転移は通常の水の状態転移と差異が見出されるはずである。以上の観点からオ5～7章ではゲル中の水の低温における状態転移を検討した。

既に核磁気共鳴における水のプロトンシグナル幅は 0°C において著しく変化することが知られているので、ゲル中の水のプロトンシグナル幅も 0°C 以下の温度で急激に変化すると予想される。すなわち温度が低くなれば、水の分子運動は鈍くなるので、したがって NMR シグナル幅は増大し、さらに液相から固相のような相転移をすれば、不連続的に NMR シグナル幅の増大が認められるはずである。

オ5章ではアガロースゲル、ガードランゲルあるいはカラジニンゲルなど多糖ゲル中の水の NMR シグナル幅を $-60^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定し、シグナル幅の温度依存性からゲル中の水の状態転移を解明することとした。

5.2 実験

5.2.1 試料

アガロース、カラジナンおよびカードランについて各種水分含量に調製したゲルを NMR 用標準試料管 (5 mm O.D.) に充填し、NMR スペクトル測定用の試料とした。なお試料の調製には、蒸留水とアニオンおよびカチオン交換樹脂によって処理したイオン交換処理水を使用した。

試料の灰分含有量を表 5-7 に示す。灰分の分析は本章に記述した場合と同様に原子吸光分析法によって行なった。

表 5-7 試料の灰分含有量

	Mg	Ca	Na	K	Fe, Cu
アガロース	0.04	1.01	1.75	0.09	—
K-カラジナン	0.23	8.11	6.20	41.3	—
λ-カラジナン	0.77	15.98	18.79	18.80	—

* 単位 : mg/g 乾燥試料

5.2.2 NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルの測定は本章における場合と同様

に行なった。

なおオ3章と同様にシグナル幅は半値幅の $1/2$ で表示した。

5.3 実験結果

5.3.1 低温における高分子ゲル中の水のNMRスペクトル

アガロースゲルの高分解能NMRスペクトルにおけるシグナルはゲル中の水のプロトンに帰属できることは、既にオ3章で示してあるので、ここでは高分解能NMRによって主として低温領域におけるゲル中の水のNMRシグナル幅と波形とを検討した。

水分含量78.5%のアガロースゲル中の25℃、-14℃および-50℃におけるNMRスペクトルを図5-2に示す。横軸は磁場の強さを周波数に換算してHz単位で表示し、縦軸はシグナルの強度を示すが、強度は任意尺度で表示してあるため、各温度における面積強度を比較することはできない。

図5-2から明らかなるように、25℃におけるゲル中の

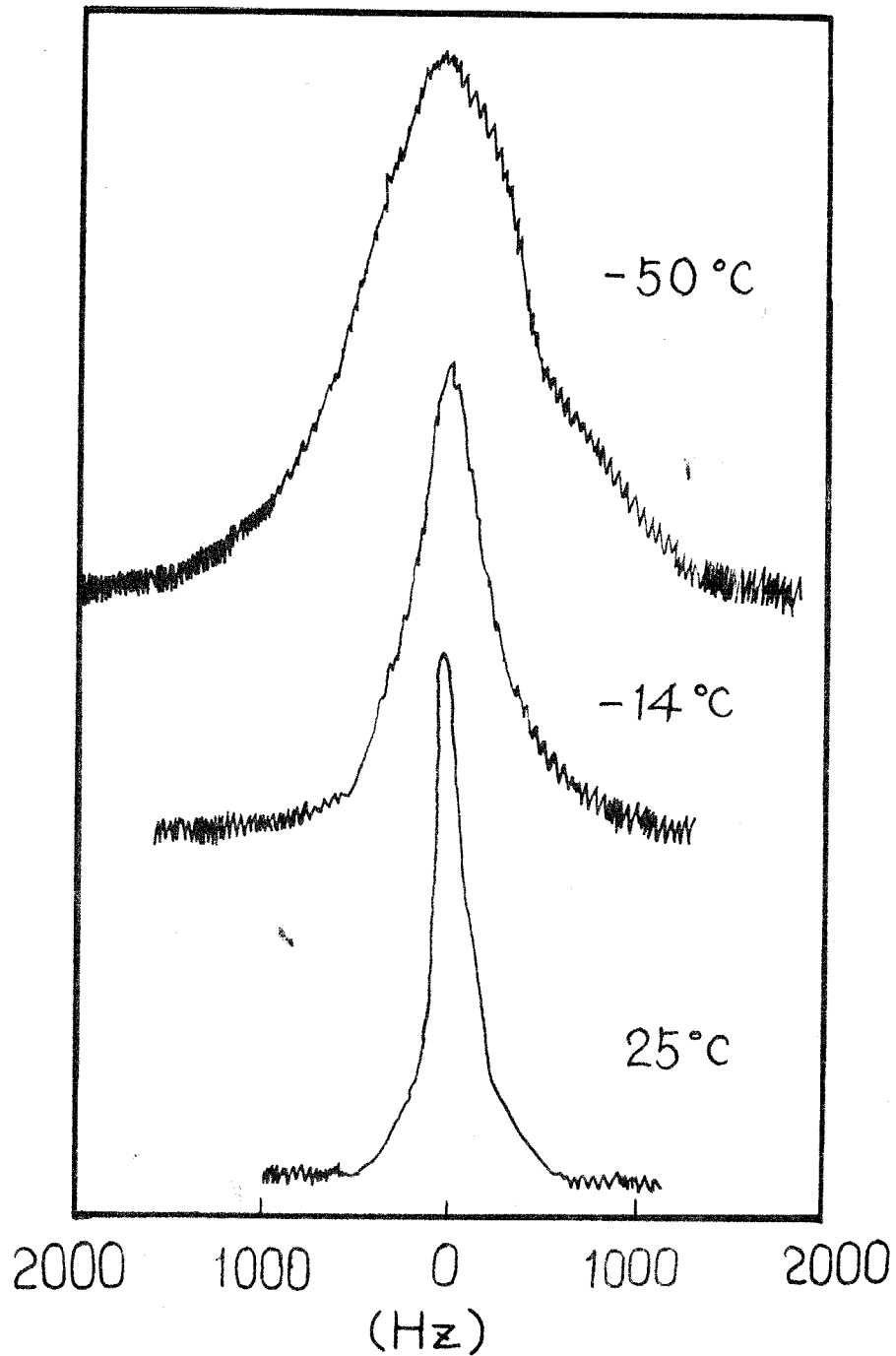


図5-2 アガロースゲル(水分78.5%)の低温における
高分解能NMRスペクトル

水のプロトンシグナル幅は 180 Hz であるが、 -14°C では 420 Hz となり、さらに -50°C では 1000 Hz となる。すなわち所期の通り、温度が下がればシグナル幅は著しく増大するが、波形の変化はほとんど認められなかった。

5.3.2 低温におけるゲル中の水の状態転移

既にゲル中には W_1 , W_2 および W_3 が存在することを示したが、ここでは NMR シグナル幅と温度との関係から上記3種類の分子状態に対する水の低温における状態転移を検討した。

試料には水分含量が異なる3種類のアガロースゲルを用いた。すなわちオ3章の図3-2の「シグナル幅 $\log A/\%$ - 水分含量 w 」曲線における2つの屈曲点 A, B に対する水分含量に基づき、水分含量約 30% 以下のゲルをオ1類、 $30\% \sim 60\%$ をオ2類、 60% 以上をオ3類とした。したがってオ1類の試料には主に W_3 が含まれ、オ2類には W_3 と W_2 が主に含まれ、またオ3類には W_1 が大量に含まれているはずである。

シグナル幅の測定に際しては、 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でシグナル幅を測定した後、液体窒素で試料を十分に冷却してから測定温度に設定し、 $-60^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲の測定を行なった。

その結果を図5-3 ~ 図5-5に示す。縦軸のシグナル幅は第3章の場合と同様に半値幅 $\Delta V_{1/2}$ で表示しており、横軸の温度は絶対温度の逆数 $1/T$ で表示した。

図5-3 は前述したチ1類の試料についての $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線を示す。水分含量約20%以下のゲルにおいては、温度の低下に伴ってシグナル幅は単調に増大し、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲には転移が認められない。

しかし水分含量約25%程度のゲルでは、約 -20°C にシグナル幅が顕著に変化する転移点が存在する。この転移点を T_r とする。

次にチ2類の試料における $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線を図5-4に示す。水分含量約10%のゲルにおいては上記の顕著な転移点 T_r の他に、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に分布した転移点が存在する。この分布した転移点を T_p とする。しかも T_r 以上の温度範囲では、チ1類のゲルとは異なる

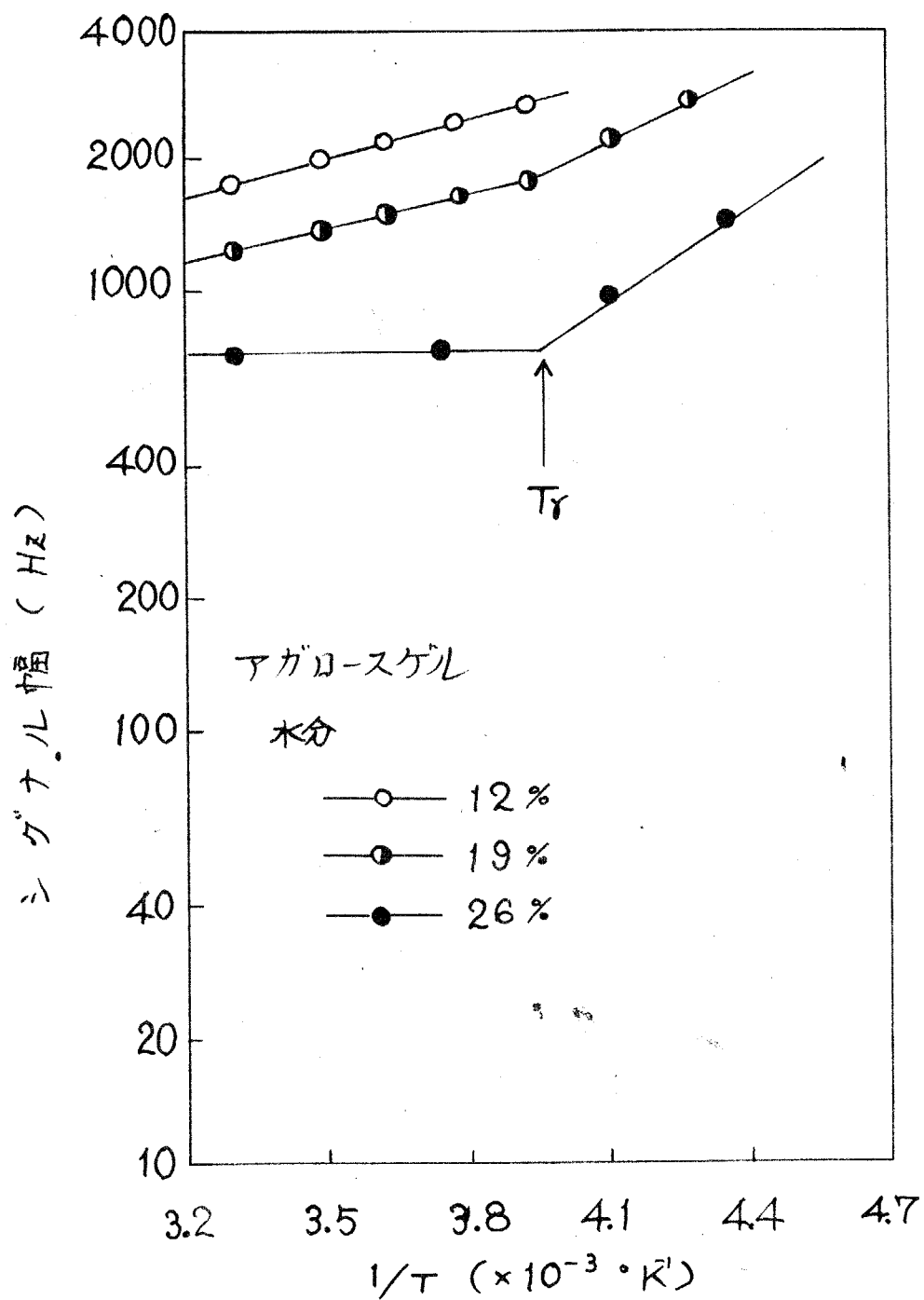


図5-3 アガロースゲルにおけるプロトンシグナル幅と温度との関係 (1)

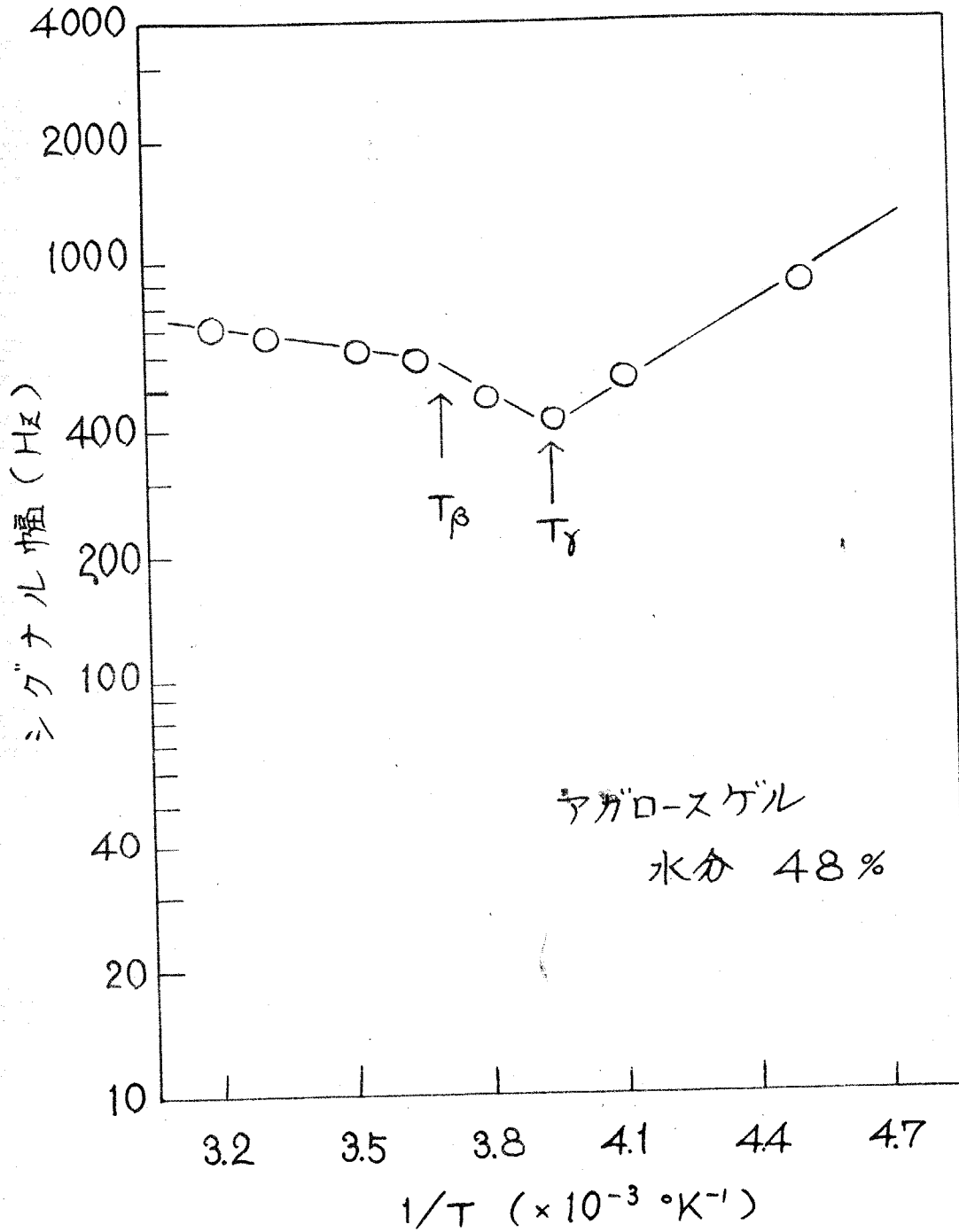


図 5-4 アガロースゲルにおけるプロトンシグナル幅と温度との関係 (2)

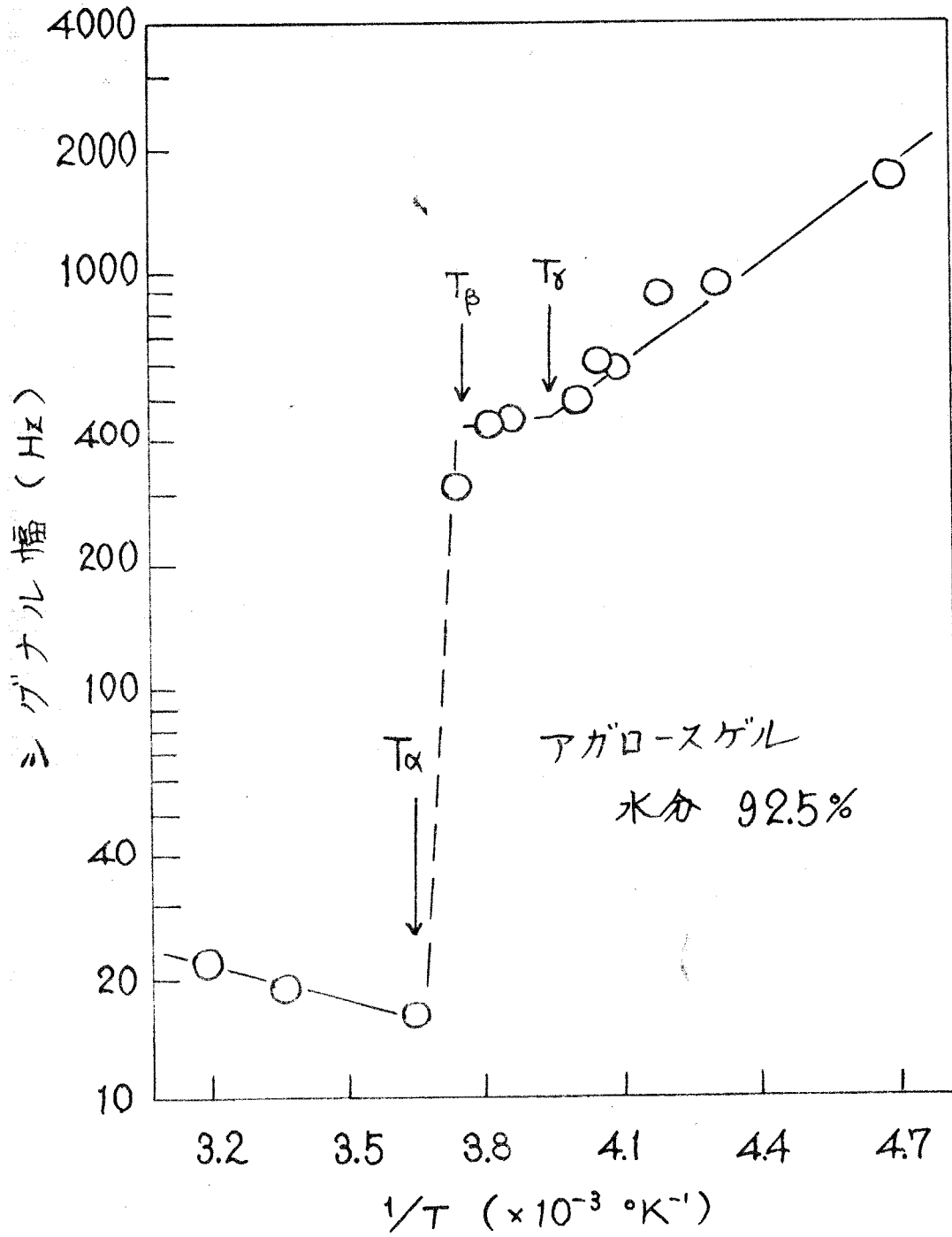


図5-5 アガロースゲルにおけるプロトンシグナル幅と温度との関係 (3)

り、温度の上昇にともないシグナル幅が増大している。

さらにチロシンの試料における $[\Delta I/I - 1/T]$ 曲線を図5-5に示す。上記チロシンの試料の場合に認められた転移点 T_{β} , T_{γ} の他に, 0°C における顕著な転移が認められる。この転移点と T_{α} とする。チロシンの試料においては上記チロシンの試料と異なり, T_{β} の温度範囲では温度の上昇にともないシグナル幅が減少し, T_{α} 以上では温度の上昇にともないシグナル幅が増大している。

図5-3 ~ 図5-5 から明らかのように, 所期の通り, ゲル中の水について T_{α} (0°C) および T_{γ} (-20°C) の明確な転移点が見出され, さらに $T_{\alpha} \sim T_{\gamma}$ (すなわち T_{β} , $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$) に転移点が分布していることがわかった。

次に高水分含量の K-カラジニンとカードランゲルにおける NMR シグナル幅と温度との関係を図5-6, 図5-7にそれぞれ示す。

図5-6に示したように, 水分含量 92% のカラジニンゲルにおいては, 高水分含量のアガロースゲルと同様に

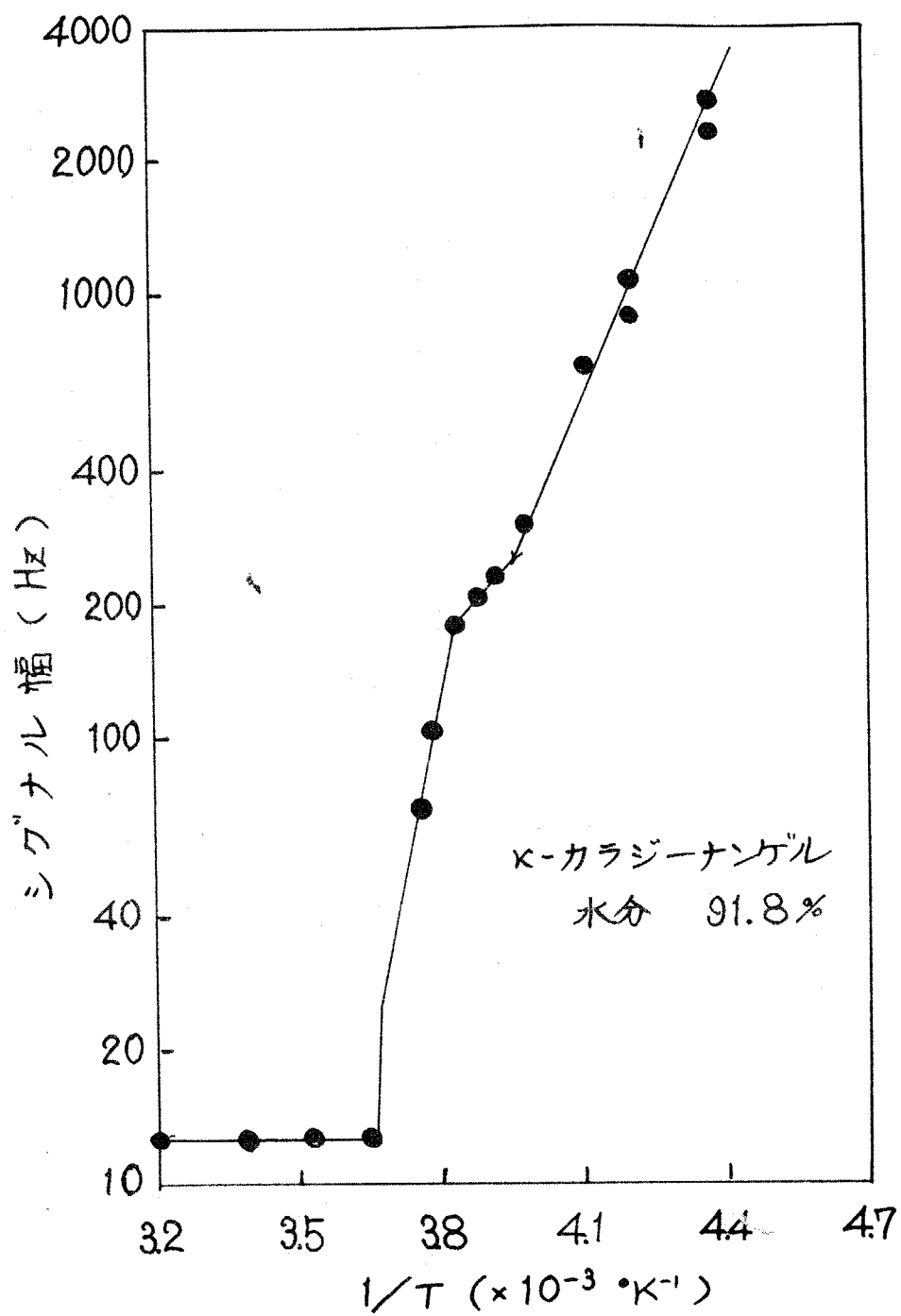


図5-6 κ-カラジーンゲルにおけるプロトンシグナル幅
と温度との関係

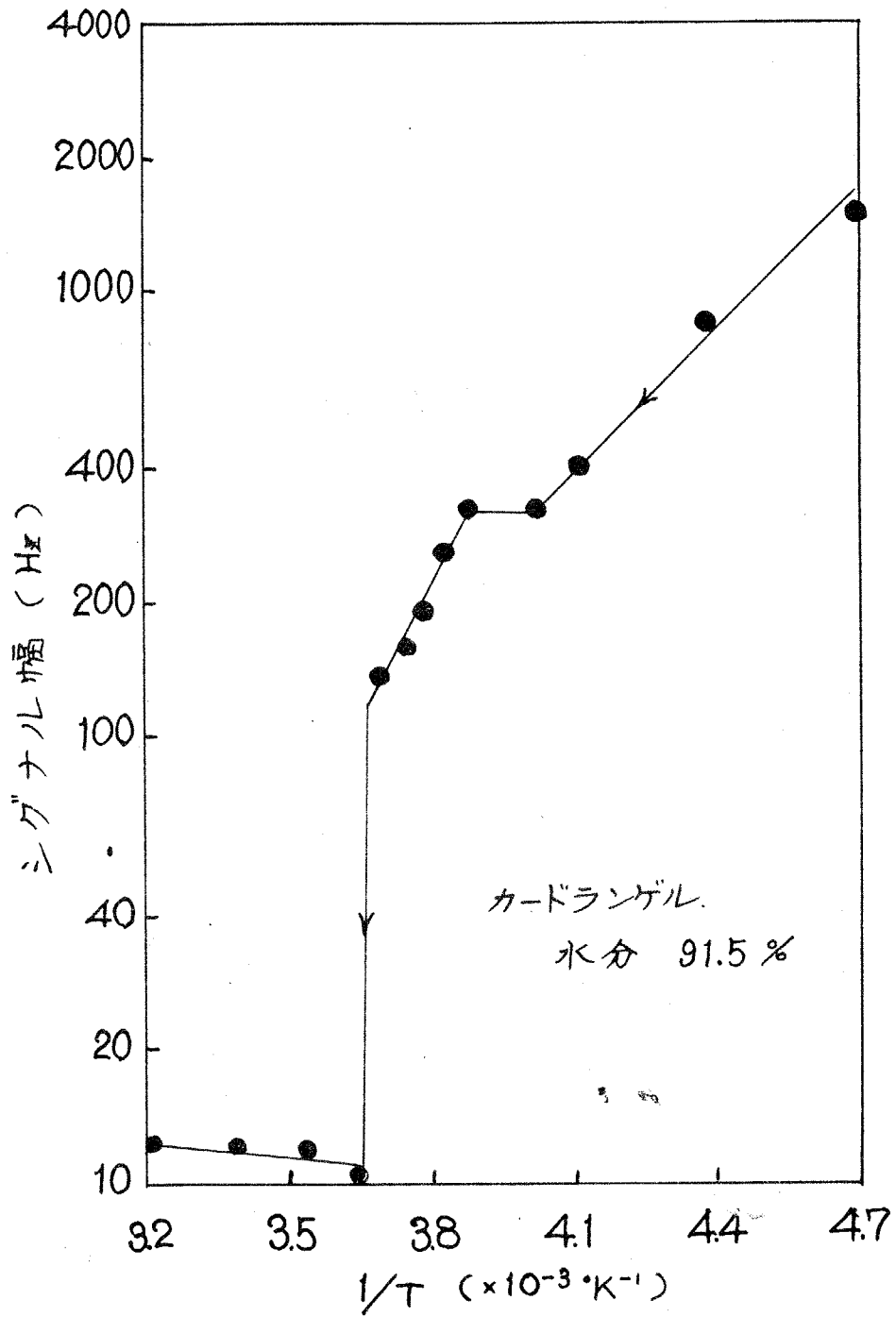


図5-7 カードランゲルにおけるプロトンシグナル幅
と温度との関係

0°C (T_{α}) と -20°C (T_r) に顕著な転移点があり、さらに T_{β} ($0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$) の温度範囲に分布した転移点がある。しかしアガロースゲルに比して、 0°C 以下における $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線の勾配が大さい。また 0°C 以上で温度の上昇にもなるシグナル幅が増大しているが、その勾配はアガロースゲルに比して小さい。

水分含量 97% のカードランゲルにおける $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線を図5-7に示す。カードランゲルにおける $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線は高水分含量のアガロースゲルの場合とまわめてよく類似している。しかし 0°C 以上において温度の上昇にもなるシグナル幅は増大するが、その勾配はアガロースゲルに比して小さい。

5.4 考 察

各種水分含量のアガロースゲルについて、 $[\Delta V_{1/2} - 1/T]$ 曲線に2種類の顕著な転移点 T_{α} , T_r と $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に分布した転移点 T_{β} が見出されたが、これらの転移点を明瞭に示すため、各温度における

$d(\log A_{1/2})/d(1/T)$, すなわち図5-3～図5-5に示した曲線の勾配を図5-8に示す。

図5-8において、横軸の温度に対して $d(\log A_{1/2})/d(1/T)$ が一定値を示す領域は、図5-3～図5-5の[シグナル幅 $A_{1/2} - 1/T$]曲線の勾配が等しく、単調な増減をする部分に対応する。一方、図5-8の不連続点や曲線部は、図5-2～図5-5の[$A_{1/2} - 1/T$]曲線における転移点に対応している。

しかも高分解能 NMR スペクトルのシグナルはゲル中の水のプロトンシグナルに帰属することが示されており、また上記の T_x におけるシグナル幅の転移が 0°C における水特有の状態転移に対応しているので、 T_r (約 -20°C) および T_p ($0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$) における NMR シグナル幅の転移も恐らくゲル中の水の状態転移に起因するものと解釈した。

またゲル中の水について W_1 , W_2 および W_3 の3種類に分類すべきことを第2章～第4章において提唱したが、この分類の妥当性が図5-8からも裏付けられると思われる。

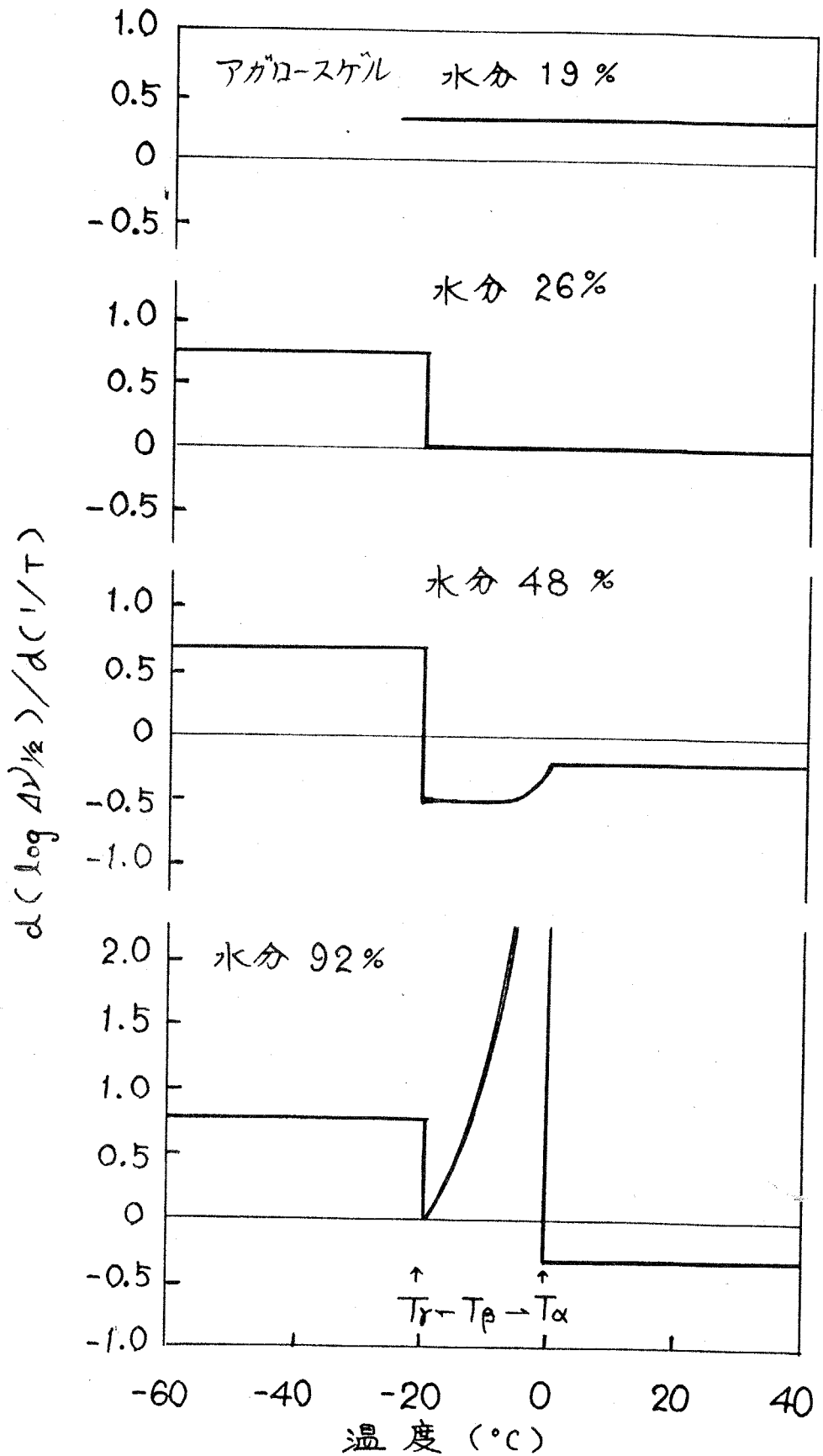


図5-8 アガロースゲルにおけるプロトンシグナル幅の転移

すなわち、水分 19% 以下のゲルには転移がみられず、水分 26% では 1- \rightarrow の不連続点に対応する明瞭な転移点 T_g が認められ、水分 48% では上記の他に、 $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ にわたって分布した転移点 (T_g) がある。

したがって水分含量約 20% 以下の低水分含量のゲルに含まれる水すなわち W_3 は、この温度範囲では状態転移しないと思われる。

しかし水分含量 26% 程度になると、ゲル中には W_2 と W_3 とが共存し、大部分の水は W_3 だが微量の W_2 が混在しているため、微量の W_2 に対する状態転移が T_g で認められたと解釈できる。

水分含量が 48% 程度になると、ゲルは W_1 , W_2 , および W_3 の共存状態となり、 W_2 と W_3 が大部分であるが少量の W_1 も混在していると考えられる。したがって、 W_2 には W_3 の分子状態に近いものから W_1 の分子状態に近いものまでが混在する集合体となり、 W_2 の状態転移点は T_g の他に $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲 (T_g) に分布して観測されたと推察される。また W_1 は混在しているとしても少量なので、 0°C における転移は余り顕著ではな

い。

一方、水分含量 92% 程度のゲルになると、ゲルには W_1 , W_2 および W_3 の 3 者が共存するが、水分 48% のゲルとは異なって、大部分が W_1 であり、 W_2 と W_3 の存在比率は小さくなる。したがって 0°C における着しい転移は W_1 に起因し、 T_p と T_r は W_2 に起因するとみなすことができる。

以上の考察にもとづいて、ゲル中の水を大別すれば 3 種類存在すると考えることが妥当であり、3 種類の水 W_1 , W_2 および W_3 のうち

- (1) W_1 は 0°C で状態転移する。
- (2) W_2 の状態転移温度は 0°C ~ -20°C の範囲に分布している。
- (3) W_3 は測定温度範囲内では状態転移しない。

と結論される。

ところで、一般に温度が上昇すればシグナル幅が減少するが、図 5-4 の水分 48% ゲルでは、 -20°C 以上の温度において、温度の上昇にともないシグナル幅が増大している。また図 5-5 の水分 92% ゲルでも、 0°C 以

上では温度の上昇にともなうシグナル幅が増大することが見出された。この異常現象については第8章で詳細に検討したため、第8章に述べることにする。

5.5 結 言

0℃において水の NMR シグナル幅が著しく変化することを利用して、NMR シグナル幅の温度依存性からゲル中の水の低温における転移を検討した結果、所期の通り次の結果を得た。

- (1) 水分含量約 20% 以下の低水分含量ゲルにおいては、温度の減少にともなう水の NMR シグナル幅は単調に増加し、転移は認められない。
- (2) 水分含量 25% 程度のゲルには、NMR シグナル幅が著しく変化する温度 T_r (約 -20°C) が存在する。
- (3) 水分含量 50% 程度のゲルには、上記 T_r におけるシグナル幅の顕著な変化とは別に、 0°C ~ -20°C 温度範囲において他の温度範囲におけるシグナル幅の変化とは異なった温度依存性が認められた。

(4) 水分含量 90% 程度の高水分含量ゲルは、 $T_{\alpha}(0^{\circ}\text{C})$

および $T_{\gamma}(-20^{\circ}\text{C})$ で顕著な転移を示し、また 0°C

〜 -20°C の温度範囲 T_{β} においても転移を示す。

オ3章、オ4章で提唱したゲル中の水の分類に従えば、

上記 (1) のゲルは主に W_3 を含み、(2) のゲルは大量の

W_3 と少量の W_2 を、(3) のゲルは主に W_3 と W_2 、

少量の W_1 を、また (4) のゲルは主に W_1 を含み、少量

の W_2 と W_3 を含むと考えられる。

以上のことから次のように結論することができた。

(1) W_1 は 0°C で転移する。

(2) W_2 の転移温度は 0°C 〜 -20°C に分布している。

(3) W_3 は 0°C 〜 -20°C の温度範囲では転移しない。

第6章 高分子ゲル中の水の低温における状態

転移に関する電気化学的研究

6.1 緒言

核磁気共鳴における高分子ゲル中の水のプロトンシグナル幅の温度依存性から W_1 , W_2 および W_3 の状態転移を検討した結果, W_1 および W_2 の状態転移については一定の成果がえられたが, W_3 の状態転移については W_3 のプロトンシグナル幅が 1000 Hz 以上になり, 高分解能 NMR の測定限界を越えるので明確な結論が得られなかった。

しかも W_1 および W_2 のシグナル幅の温度依存性については従来の概念に反した異常現象が見出されたので, W_1 と W_2 の状態転移についてもさらに検討する必要があると考えられる。

オ6 およびオ7章では核磁気共鳴法以外の方法でゲル中の水の低温における状態転移を検討し, W_1 , W_2 および W_3 の状態および性質をさらに究明することとした。

水の電気伝導度は 0°C において著しく変化することが

知られている。したがって高分子ゲルの電気伝導性もゲル中の W_1 , W_2 および W_3 が低温において状態転移をすれば、水の状態転移にともない著しく変化すると推察される。

しかし既にオ5章で示唆されたように、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では W_3 が状態転移をしないならば、 W_3 を主に含む低水分含量のゲルについては低温における電気伝導性の著しい変化が認められなければならない。

さらに W_1 が 0°C 付近で、 W_2 が $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で状態転移をするならば、ゲルの電気伝導性は 0°C 付近で著しく変化し、さらに上記温度範囲で漸次変化すると思われる。

オ6章においては、以上の想定のもとに高分子ゲルの低温における電気伝導性の温度依存性から、ゲル中の W_1 , W_2 , および W_3 の状態転移を明らかにすることを目的としている。

6.2 実験

6.2.1 試料

寒天およびアガロースを用いて各種水分含量のゲルを調製し本実験における試料とした。

試料の灰分含有量を表6-1に示す

表6-1 試料の灰分含有量*

	Mg	Ca	Na	K	Fe, Cu
アガロース	0.04	1.01	1.75	0.09	—
寒天	0.73	4.22	1.16	0.22	—

* 単位：mg/g 乾燥試料

なおゲルの調製には蒸留水とアニオン交換樹脂およびカチオン交換樹脂のカラムを通したものを用いた。

試料の水分含量はオ2章に記載した方法と同じく、乾燥法によって行なった。

6.2.2 導電率測定法

導電率測定に用いたブリッジはオ2章に記載の方法と

同じく柳本製作所製 MY-7 型導電率測定装置である。

高水分含量試料の場合には、上記電導度用水に所定量の寒天あるいはアガロースを加熱溶解し、ゾル状態の試料を導電率測定用セルに充填し、セルにてゲル化させた。なお導電率測定用セルには柳本製作所製白金-白金黒電極 (1 cm^2) C型ガラスセルおよび安藤電気製 LE-1型ニッケル同心円筒状液体用電極を用いた。

低水分含量試料の場合には、試料をフィルム状として、銀板電極 (1 cm^2) の間にはさんで、導電率測定を行なった。

低温における導電率測定は、試料を -30°C 以下に十分に冷却した後、試料温度を昇温させて所定温度に設定して行なった。

6.3 実験結果

6.3.1 低温におけるアガロースゲルの導電率変化

水分重量分率 $w = 0.958$ のアガロースゲルにおける導電率と温度との関係を図6-1に示す。

図中の破線は試料の調製に用いたイオン交換水の導電率変化である。

図から明らかのように、通常の水は 0°C で著しい導電率の変化を不連続的に示すが、アガロースゲルは所期の通り 0°C において顕著な導電率変化を示し、さらに $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にわたり導電率が漸次変化している。

6.3.2 低温における寒天ゲルの導電率の変化

低温における各種水分含量の寒天ゲルにおける導電率変化を図6-2に示す。

図6-2には図6-1におけるアガロースゲルよりもきわめて水分含量が少ないゲルについて示したが、低水分含量ゲルにおいても高水分含量ゲルと同様な結果が得られた。

すなわち水分重量分率約0.27以上のゲルは $0^{\circ}\text{C} \sim$

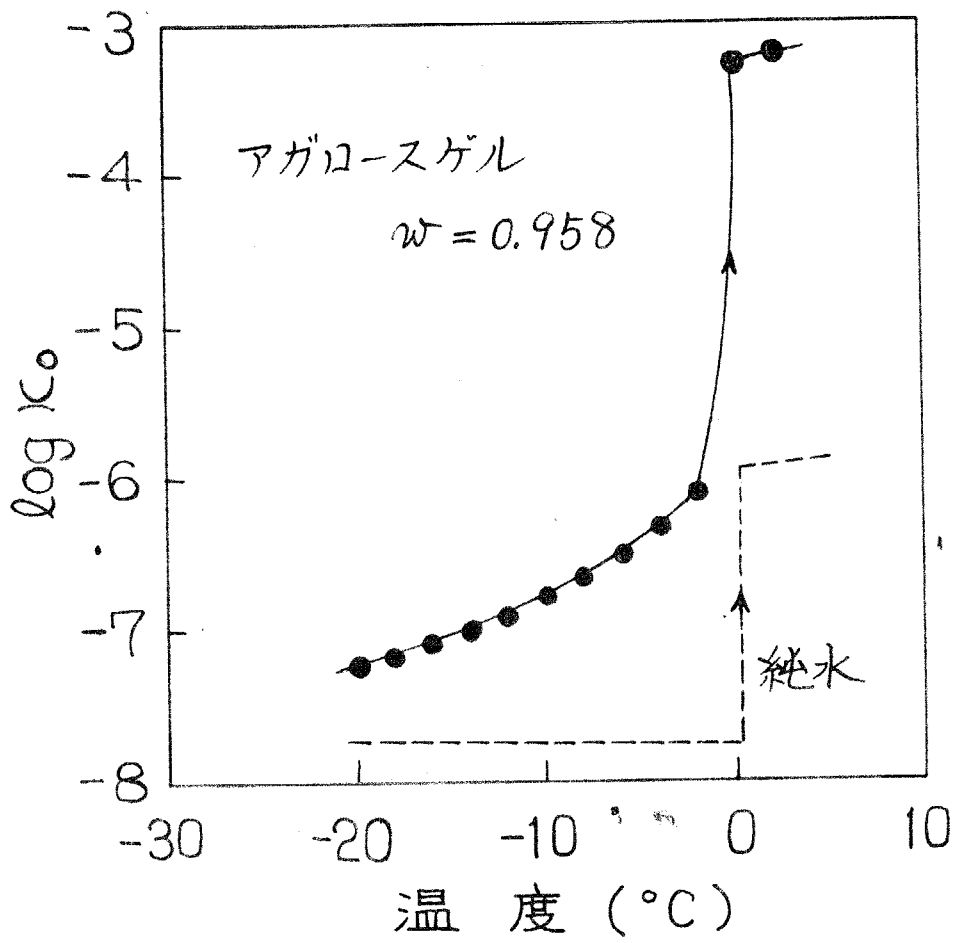
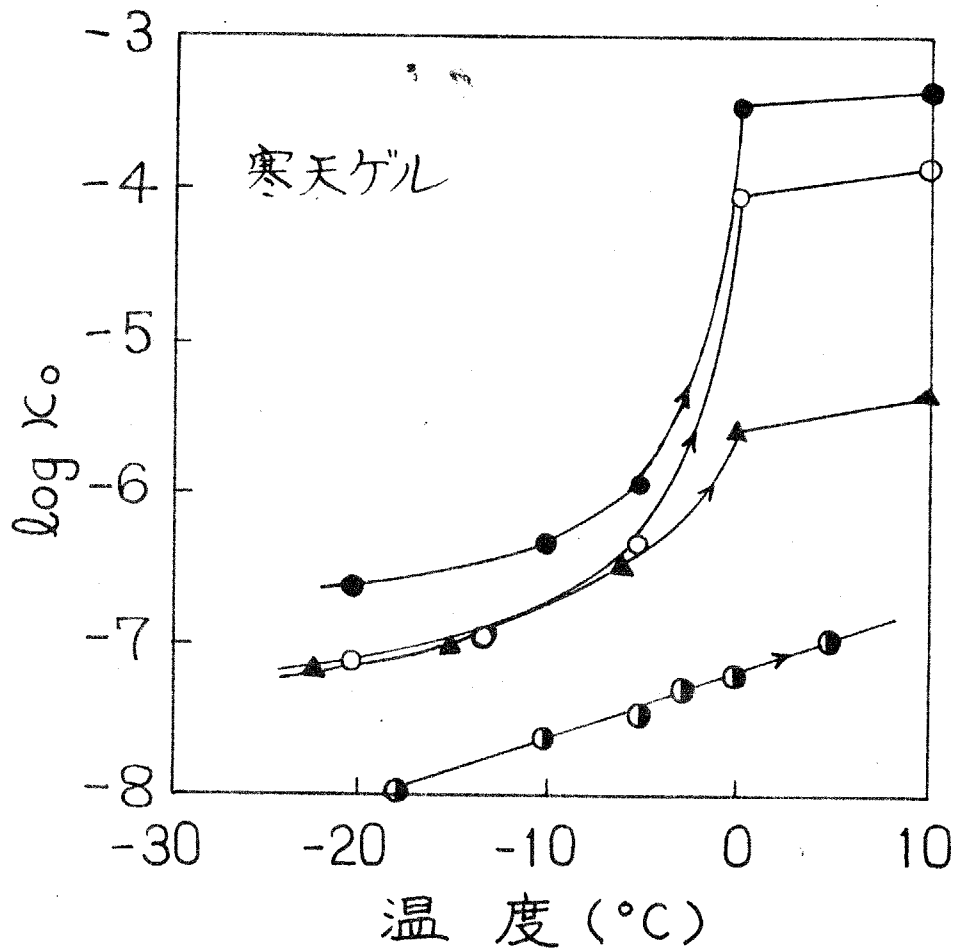


図6-1 低温におけるアガロースゲルの導電率変化



水分重量分率 w ;

—●—	0.743	—○—	0.338
—▲—	0.270	—●—	0.242

図6-2 低温における寒天ゲルの導電率変化

-20℃ の温度範囲で導電率が漸次変化し、その変化は 0℃ 付近でとくに顕著である。しかし 0℃ 付近での顕著な変化は水分含量の減少にともなって緩和されている。

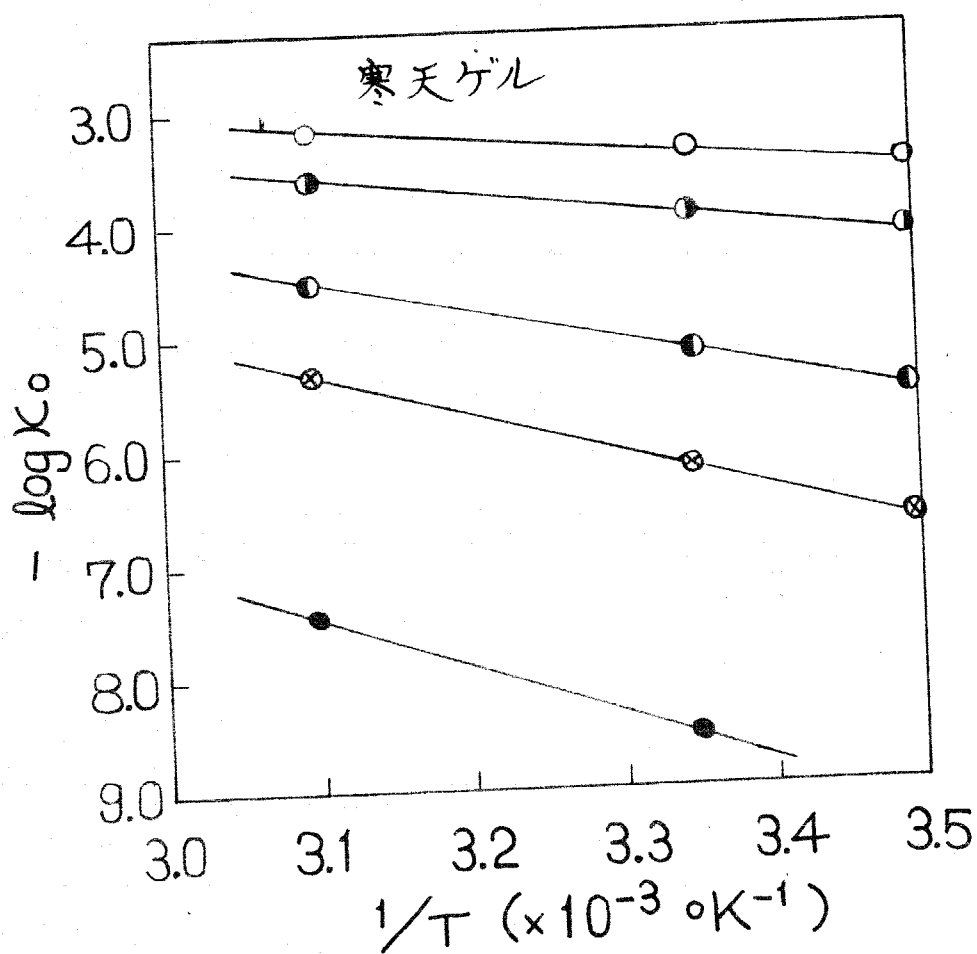
一方、水分重量分率 0.24 程度になると導電率の変化の様相が一変し、0℃ 付近の顕著な変化が認められなくなるばかりでなく、0℃ ~ -20℃ の温度範囲における導電率変化は直線的である。

すなわち、水分重量分率約 0.27 以上では 0℃ の顕著な転移と 0℃ ~ -20℃ の温度範囲に分布した転移が存在するが、水分重量分率約 0.24 以下では 0℃ ~ -20℃ の温度範囲において転移がないことがわかった。

ちなみに 0℃ 以上の温度範囲における寒天ゲルの導電率変化を図 6-3 に示す。

温度を $1/T$ で表示してアレニウムプロットしてあるが、 $\log k_0$ と $1/T$ とはきわめて良い直線関係となっている。

しかも $[\log k_0 - 1/T]$ 直線の勾配は高水分含量ゲルにおいては余り変化しないが、一方図 6-2 において 0℃



水分重量分率 w :

—○—	0.401	—●—	0.348
—●—	0.288	—⊗—	0.244
—●—	0.162		

図 6-3 寒天ゲルの導電率におけるアレニウスプロット

付近での顕著な導電率変化が認められない水分重量分率 $w = 0.24$ のゲルにおける上記直線の勾配は著しく急傾斜となっている。

ところで Eyring⁶⁻¹⁾ らは当量導電率の内容を速度論的に示した。

$$\Lambda_i = D_i z_i (Ne)^2 / RT \quad (6-1)$$

ここで Λ_i , D_i , z_i はそれぞれ i イオンについての当量導電率, 拡散係数およびイオン価を示し, N はアボガドは数, e は電子の電荷, R は気体定数を示す。Eyring らは D_i が (6-2) 式で得られる転位頻度 (transition frequency) ν' に比例し, 結局当量導電率は (6-3) 式のように $\exp(-\Delta E/RT)$ に比例することを示した。

$$\nu' = (\nu T/h) \exp(-\Delta E/RT) \quad (6-2)$$

$$\Lambda_i = \text{const.} \left\{ z_i (Ne)^2 / Nh \right\} \exp(-\Delta E/RT) \quad (6-3)$$

したがって (6-3) 式から次式が得られ, 比導電率 $k_i \equiv \Lambda_i \cdot C / 10^3$ (C は当量濃度) の対数は, 絶対温度の逆数 $1/T$ に比例し, イオン伝導における活性化エネルギー $-\Delta E$ は $[\log k_i - 1/T]$ 直線の傾きとして求めら

れる。

$$\log K_i = \text{const.} - (\Delta E/RT) \quad (6-4)$$

(6-4)式に基づき、図6-3の $[\log K_0 - 1/T]$ 直線の勾配から寒天ゲルの電気伝導における見かけの活性化エネルギー $-\Delta E$ を求め、その値を各水分含量について図6-4に示す。

電気伝導における見かけの活性化エネルギーは水分含量に著しく依存して変化し、 $[\Delta E - w]$ 曲線には2つの屈曲点A, Bが存在し、A, Bにおける水分重量分率は、第2章の図2-4 (p. 61)の $[\log K_0 - w]$ 曲線における屈曲点A, Bの水分重量分率とそれぞれ一致している。

以上の結果を低温における導電率変化と併せて考えると、きわめてよい対応関係が認められる。

すなわち図6-4の屈曲点A以下の低水分含量ゲルは $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲で転位を示さないが、屈曲点B以上の高水分含量ゲルは 0°C できわめて顕著な転移を示す。また屈曲点A以上のゲルはすべて $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲に分布した転移を示すことが明らかとなった。

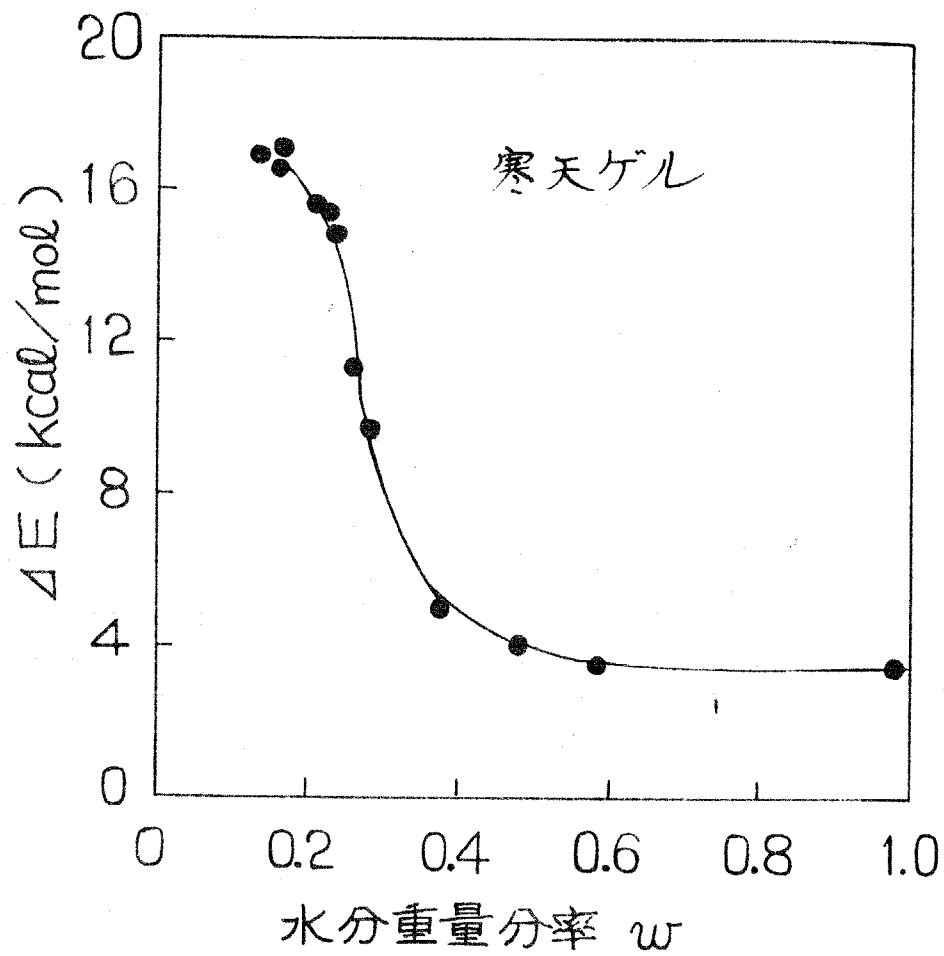


図6-4 寒天ゲルの電気伝導における見かけの活性化エネルギー

6.4 考 察

アガロースゲルおよび寒天ゲルともに、所期の通り 0°C ~ -20°C の温度範囲にわたり導電率は漸次変化し、その変化は 0°C 付近で著しくなることが認められた。しかし水分重量分率 $w = 0.24$ 以下になると 0°C 付近における著しい導電率変化は現われないう。

したがって前述したように、 W_3 は上記温度範囲において状態転移を示さないと解釈できる。

一方、 W_1 は 0°C 付近の著しい導電率変化に対応して状態転移をし、 W_2 は 0°C ~ -20°C の温度範囲にわたって導電率が漸次変化することに対応して、この温度範囲で連続的に状態転移とする水が集合していると考えられる。

以上の解釈は、第5章において磁気共鳴の結果から得られた W_1 , W_2 の状態転移に関する知見とまったく一致している。しかも NMR シグナル幅と温度との関係では W_3 の状態転移について明確な結論が得られなかったが、低温領域の導電率と温度との関係から W_3 は 0°C ~ -20°C の温度範囲では状態転移しないことを示すことができた。

6.5 結 言

低温領域における導電率の温度依存性から，高分子ゲル中の水の状態転移と検討した結果，次の事を見出した。

(1) 水分重量分率約 0.25 以上のゲルは，ゲル中の状態転移にともない， $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において顕著な導電率変化を示す。

(2) 水分重量分率約 0.25 以下の低水分含量ゲルは， $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において顕著な導電率変化を示さない。

以上の事実から次のように結論した。

(1) W_1 は 0°C で状態転移する

(2) W_2 の転移温度は $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に分布している。

(3) W_3 は $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では転移しない。

上記の結論は 5 章に記述した NMR による結果と矛盾しないばかりでなく，5 章においては NMR の測定限界のため W_3 の転移については明確な結果が得られなかったが，本章では上記 (3) のように W_3 の転移について明らかにすることができた。

第7章 デイラトメトリーによる高分子ゲル中

の水の低温における状態転移に関する研究

7.1 緒言

高分子ゲル中の水は通常の水 W_0 と同様に 0°C で状態転移をし、 W_2 は種々の分子状態の集合体と考えられ、その状態転移温度は $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ に分布していること、および W_3 は $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲においては状態転移をしないことなどを第5章および第6章で明らかにした。

一方、 0°C の水の状態転移においては、NMRシグナル幅および導電率とともに比体積も著しく変化する。したがってゲル中の W_1 および W_2 の比体積も $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲で著しく変化し、他方 W_3 はこの温度範囲では状態転移にともなう著しい比体積の変化は認められないはずである。

第7章においては高分子ゲルの低温における体積変化を測定し、その結果からゲル中の水の体積変化を通常の水 W_0 の体積変化と比較検討し、 W_1 、 W_2 および W_3

の低温における状態転移を究明することとした。

7.2 実験

7.2.1 試料

十章と同様に、半井化学製免疫電気泳動用アガロースおよび Pharmacia 社製 Sephadex G-10, G-50 および G-200 を試料とした。

試料の水含量の測定は十章に記載した方法に従って行なった。

7.2.2 記号

十章において使用する記号の定義を次に示す。

- (1) S : デイラトメーターの毛細管断面積 (cm^2)
- (2) Δh : 25°C を基準としたデイラトメーター水銀柱の高さの変化量 (cm)
- (3) ΔH : 25°C を基準とした試料の熱膨脹量をデイラトメーターの水銀柱の高さへ換算した値 (cm)
- (4) $V_{\text{Hg}25}$: 25°C における水銀柱の積 (cm^3)
- (5) χ_{Hg} : 水銀の熱膨脹係数 ($= 1.34 \times 10^{-5} \text{ degree}^{-1}$)

(6) t : 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

(7) M_s : 試料の重量 (g)

(8) p, w : 試料の高分子および水分の重量分率

$$p + w = 1$$

(9) $\Delta \Phi_g$: 25°C を基準としたゲルの比体積の変化量
(cm^3/g)

(10) $\Delta \Phi_{wg}$: 25°C を基準としたゲル中の水の比体積の
変化量 (cm^3/g)

(11) $\Delta \Phi_w$: 25°C を基準とした水の比体積の変化量
(cm^3/g)

7.2.3 熱膨脹の測定法

ゲルの熱膨脹は第4章に示した方法によって測定した。測定に際しては、まず試料温度を 25°C に設定した後、試料を冷却して所定温度に設定し、ダイヤトマー毛細管部の水銀柱の高さを読みとり、 -30°C までの測定を完了してから、試料温度を昇温して所定温度に設定して昇温方向の試料の比体積変化を測定した。

なお 25°C を基準としたゲルの比体積変化 $\Delta \Phi_g$ は次

式によって求めた。⁷⁻¹⁾

$$\Delta H = \Delta R - (1/s) X_{Hy} V_{Hy25} (t-25) \quad (7-1)$$

$$\Delta \bar{V}_g = (\Delta H \cdot s) / M_s \quad (7-2)$$

7.3 実験結果

7.3.1 低温における高分子ゲルの熱膨脹

水分重量分率 $w = 0.50$ の Sephadex G-200, G-50 および G-10 ゲルの -30°C から 25°C の温度範囲における熱膨脹を図 7-7 ~ 図 7-9 に示す。所期の通り、ゲルを冷却すると体積は減少するが、約 -10°C で体積が急激に増大し、それ以下の温度では冷却にともなう体積は減少する。一方、 -30°C から再び温度を上昇すると、 0°C 付近までは温度の上昇にともなう体積は単調に増大するが、 0°C 付近では急激に体積が減少する。すなわち低温における Sephadex ゲルの熱膨脹にはヒステリシスが認められた。

次に各種水分含量の Sephadex G-50 ゲルの熱膨脹を、 25°C の比体積 (cm^3/g) を基準とした各温度における

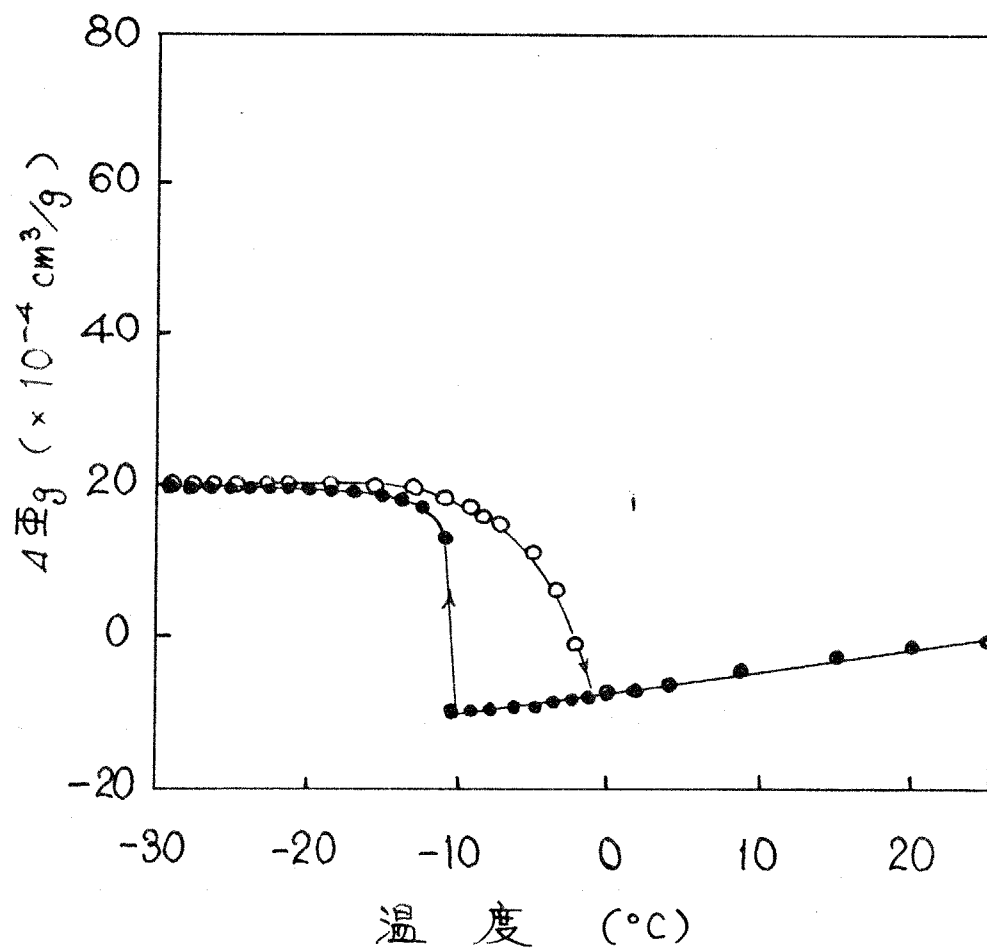


図 7-1 Sephadex G-200 (水分重量分率 $w=0.50$)
ゲルの熱膨脹におけるヒステリシス

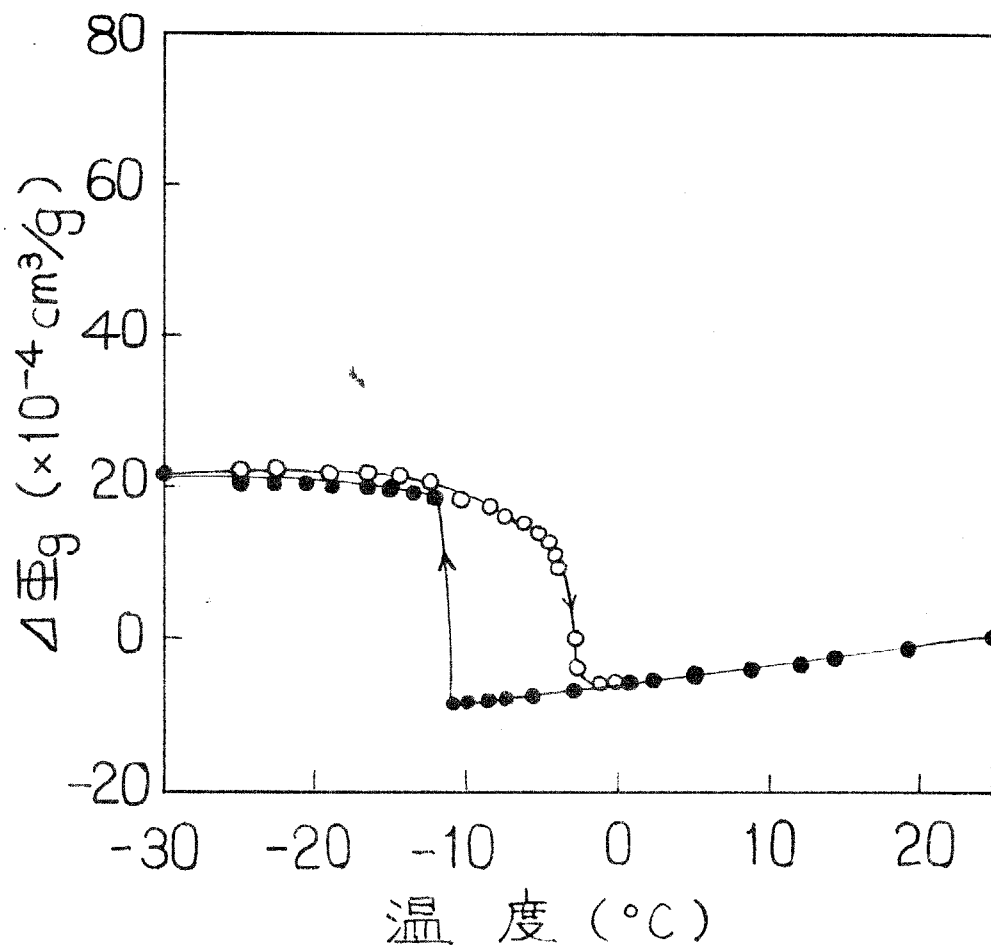


図7-2 Sephadex G-50 ゲル (水分重量分率 $w=0.50$)
の熱膨脹におけるヒステリシス

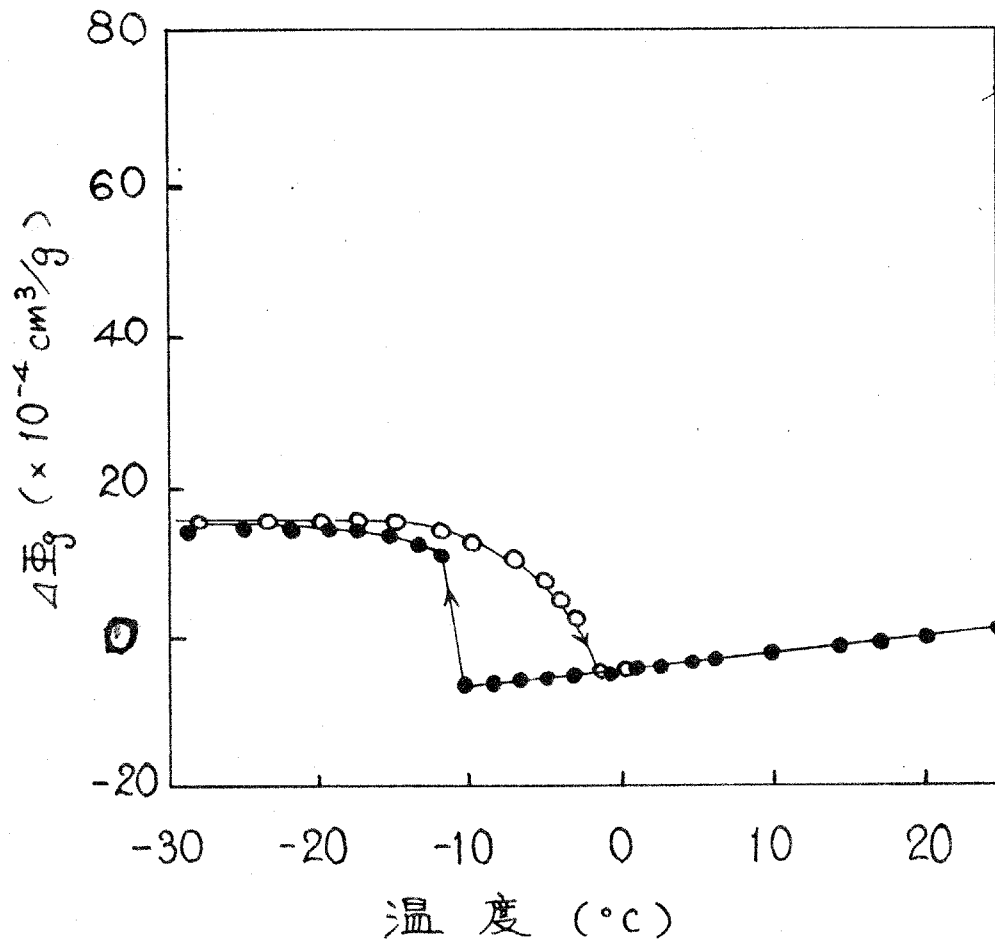


図 7-3 Sephadex G-10 (水分重量分率 $w = 0.50$)
ゲルの熱膨脹におけるヒステリシス

比体積変化によって図7-4～図7-6に示す。図7-4～図7-6の熱膨脹は、試料を -30°C まで冷却した後、昇温方向に測定した結果である。なお縦軸に示した比体積変化は上記したように 25°C の比体積を基準としている。

その結果、図から明らかのように、水分重量分率 $w = 0.83$ および $w = 0.50$ のゲルは 0°C 付近で著しい体積変化を示すが、 $w = 0.28$ のゲルは 0°C 付近で著しい体積変化を示さないうことが見出された。

一方、アガロースゲルの熱膨脹を図7-7～図7-9に示す。比体積変化 ΔV_g はSephadexゲルと同様に 25°C の比体積を基準としている。アガロースゲルにおいても、Sephadexゲルと同様の熱膨脹のヒステリシスが認められる。すなわち冷却の場合には約 -70°C に転移がみられるが、昇温の場合には 0°C 付近で転移している。

また水分重量分率 $w = 0.974$ のゲルと、 $w = 0.772$ のゲルの昇温方向の熱膨脹においては、 0°C 付近で顕著に体積が減少する。しかし $w = 0.29$ のアガロースゲルは 0°C 付近での著しい体積変化を示さず、温度の低下とともに比体積は単調に減少している。

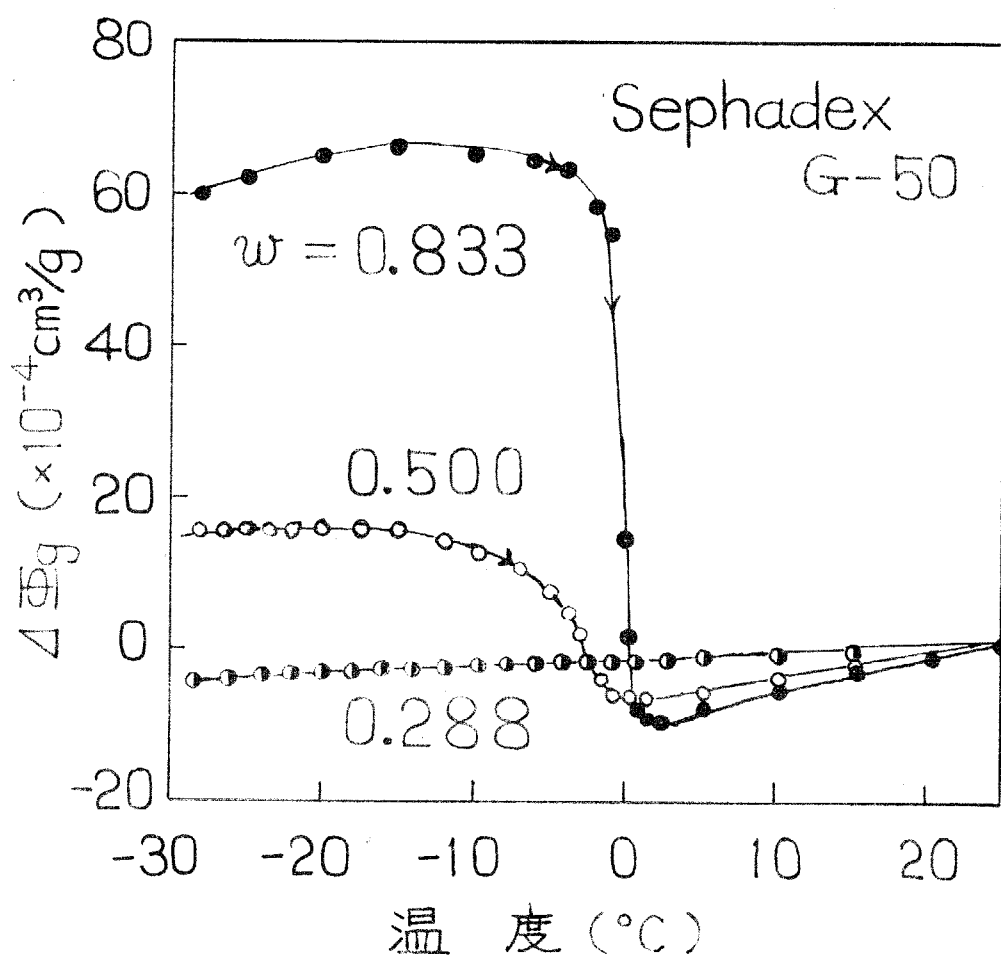


図7-4 Sephadex G-50ゲルの低温における熱膨脹

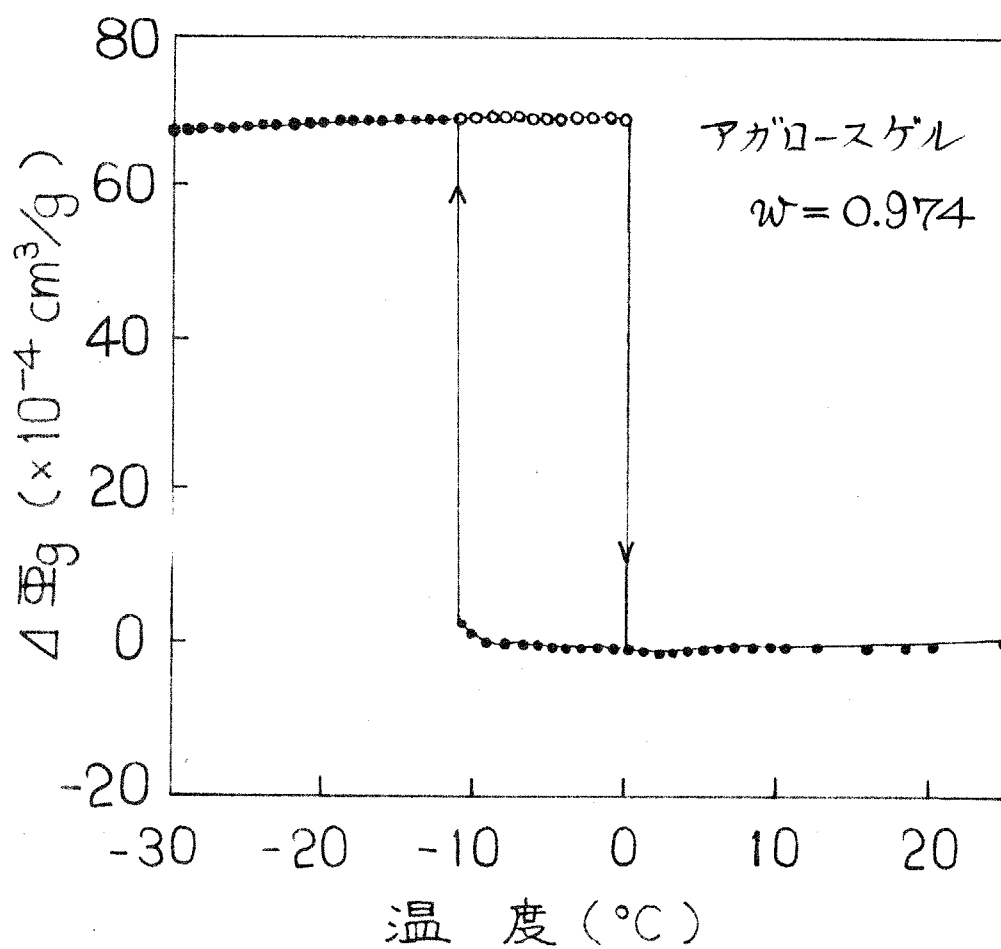


図7-7 アガロースゲル (水分重量分率 $w = 0.974$)
の低温における熱膨脹

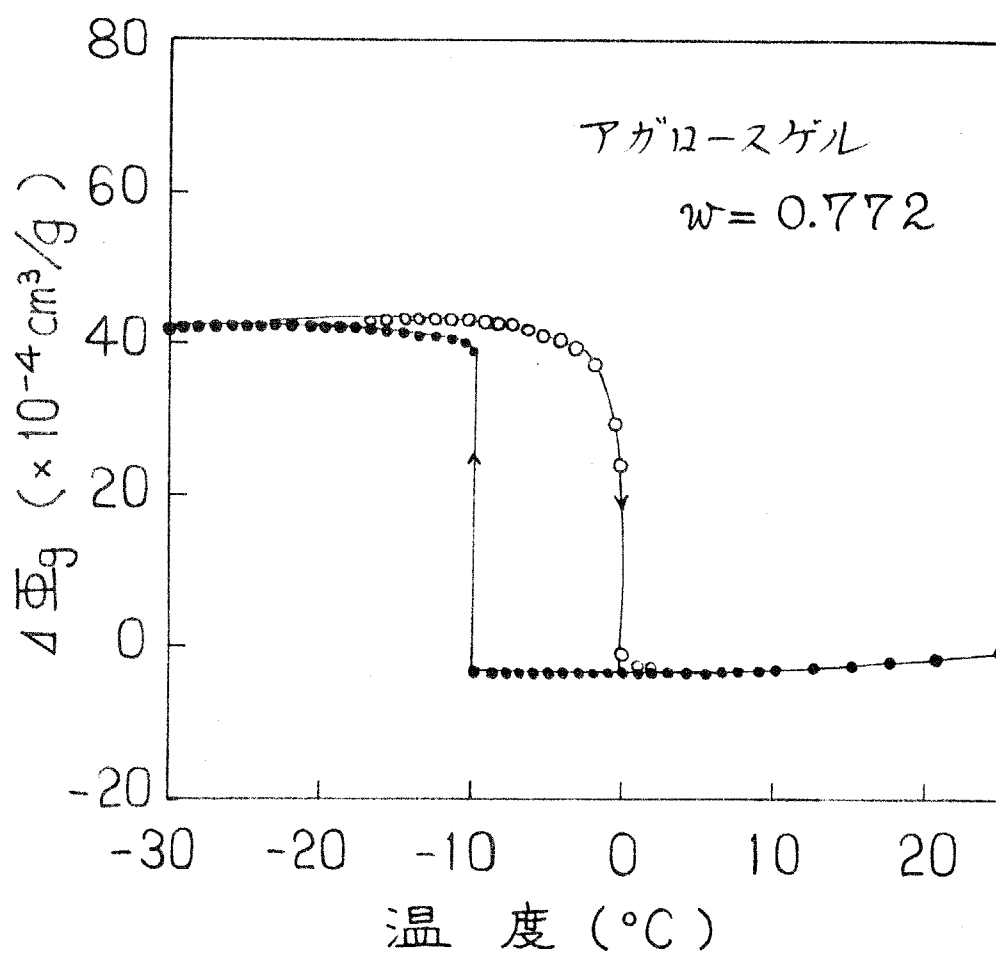


図7-8 アガロースゲル(水分重量分率 $w = 0.772$)
の低温における熱膨脹

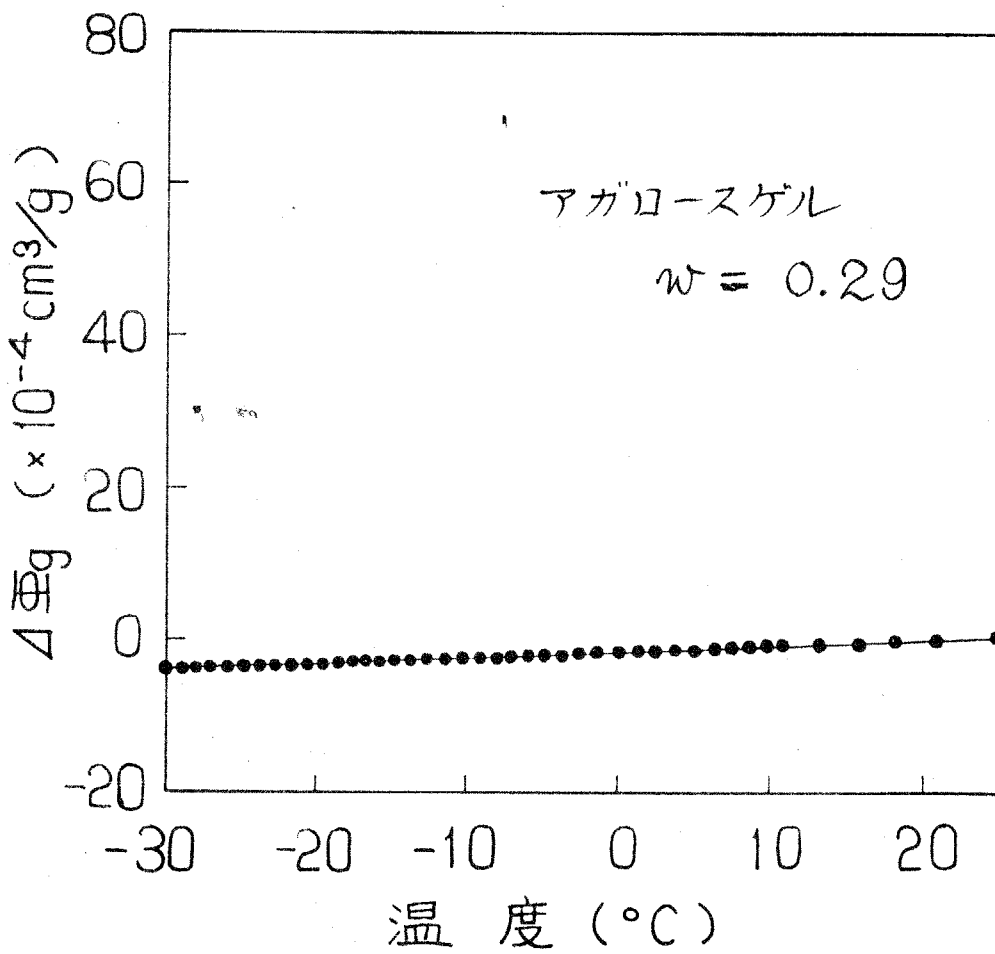


図7-9 アガロースゲル(水分重量分率 $w=0.29$)
の低温における熱膨脹

7.3.2 低温における高分子ゲル中の水の熱膨脹

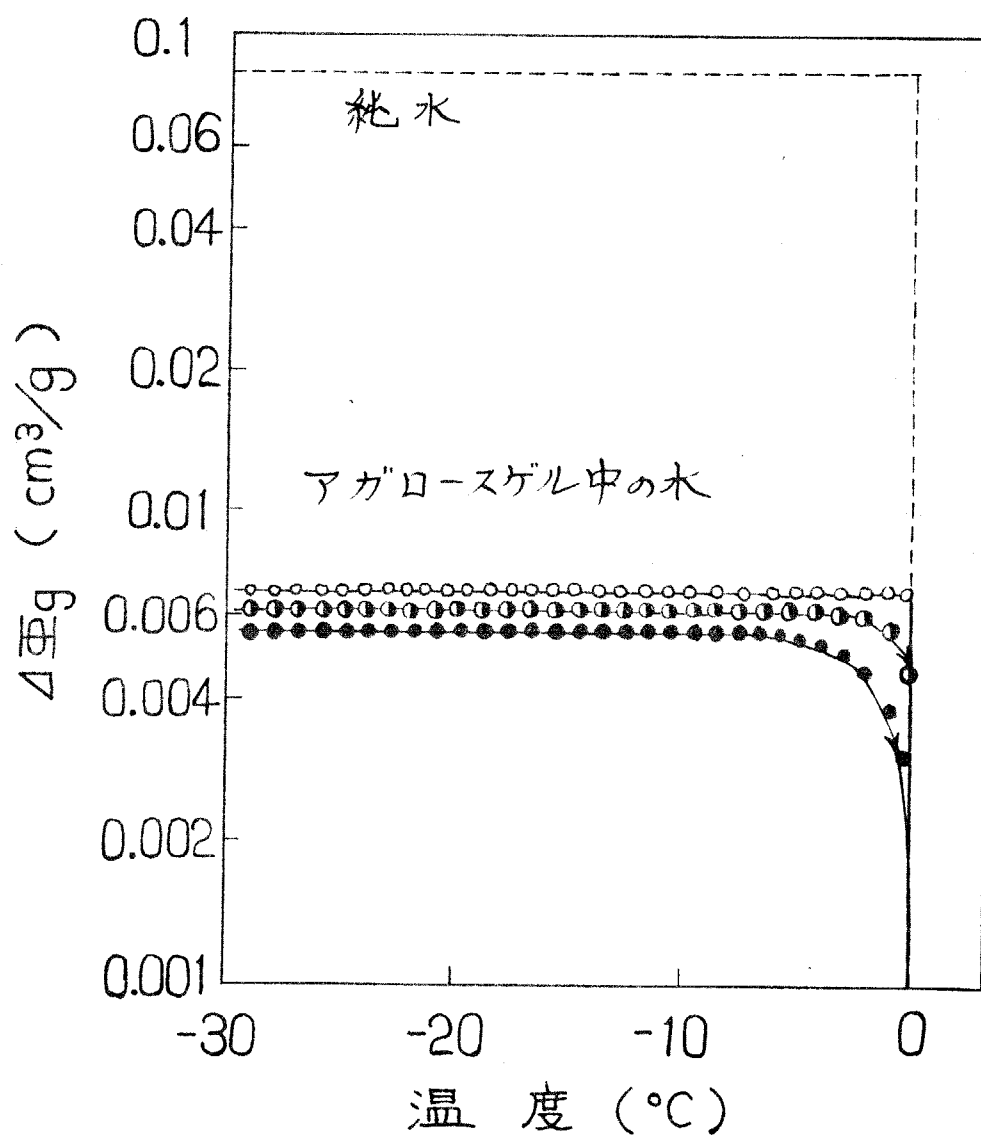
高分子ゲル中の水の熱膨脹を直接測定することは困難であるが、高分子ゲルの支持組織である高分子の熱膨脹がわかれば、ゲル中の水の熱膨脹は次式⁷⁻²⁾によって計算できる。

$$\Delta V_{w_g} = (\Delta V_g - p\Delta V_p) / w \quad (7-3)$$

ここで高分子の比体積変化 ΔV_p は水分含量 0% のアガロースおよび Sephadex について測定した値を用いた。なお比体積変化はすべて 25°C を基準としている。

(7-3) 式に従って求めたゲル中の水の比体積変化 ΔV_{w_g} を各種水分含量のアガロースゲル中の水の ΔV_{w_g} (図 7-10) に示す。比較対照として、通常の水の低温における熱膨脹の様子も図 7-10 に破線以示した。

図に示されているように、高分子ゲル中の水の状態転移とともに比体積変化は通常の水に比して著しく小さい。



水分重量分率 w ;

—○— 0.974, —●— 0.867, —●— 0.772

図 7-10 低温におけるアガロースゲル中の水の熱膨張

7.4 考 察

Sephadexゲルおよびアグロースゲルの低温における熱膨脹にはヒステリシスが認められた。すなわちゲルを冷却すると約 -70°C で体積が急激に増加し、加熱する場合には 0°C 付近で体積が激減する。

しかし -30°C まで冷却した後 0°C 以上に加熱したアグロースゲルを用い冷却すると、 -70°C よりもはるかに高温で体積変化が急激に起る。一方 Sephadexゲルにおいては上記と同様な冷却 \rightarrow 加熱の繰り返しによる熱膨脹ヒステリシスの変化はアグロースに比して顕著ではない。ところで Sephadex はデキストランとエポックロルヒドリンと架橋してあり、ゲルの支持組織はきわめて強固と考えられるが、アグロースは Sephadex のような架橋結合は存在しない。したがって熱膨脹のヒステリシスにおける Sephadexゲルとアグロースゲルの差異は両者の支持組織の差異に起因しているものと推察される。

すなわち、ゲルの低温における急激な体積増加はゲル中の水の状態転移にともなうもので、しかも W_1 および W_2 の状態転移に起因することは既に示した通りである。

W_1 および W_2 の低温における状態転移は液体状態から固体様状態への転移と考えられるが、水においては固体様構造を形成するには液体状態よりも大きな空間を必要とすることが知られている。したがってゲル中の W_1 , W_2 は 0°C 以下において体積膨脹しようとするが、オ4章で明らかにしたように、ゲル中の水の熱膨脹はゲルの支持組織によって抑制されているといえる。

ゲルを冷却した場合、 0°C で急激な体積膨脹が認められないのは上記のよう、ゲル支持組織が W_1 , W_2 の熱膨脹を抑制していることに起因すると解決される。

一方、所期の通り、高水分含量の高分子ゲルは 0°C 付近で顕著な体積変化を行なうが、低水分含量ゲルは 0°C ~ -30°C の温度範囲では著しい体積変化を示さぬことが見出された。

しかも図7-7, 図7-8から明らかのように、 -20°C ~ 0°C の温度範囲において、高水分ゲル中の水の体積は漸次減少し、 0°C 付近では激減している。また水分含量の減少に伴い、ゲル中の水の 0°C 付近の顕著な体積変化は緩和されている。したがって高分子ゲル中の水の状

態転移温度は 0°C ~ -20°C の温度範囲に分布していることが容易に推察できる。

また、 W_1 章、および W_6 章に示した NMR および電気化学的測定結果と本章におけるゲル中の水の熱膨張の結果とを比較検討すると、 W_1 は 0°C で転移する、 W_2 の転移温度は 0°C ~ -20°C に分布していること、および W_3 はこの温度範囲では転移しないと結論できる。

7.5 結 言

Sephadexゲル およびアガロースゲルの低温における熱膨張を測定し、ゲル中の水の熱膨張を求めた結果次のことを示すことができた。

(1) ゲルおよびゲル中の水の低温における熱膨張にはヒステリシスがある。

(2) 上記ヒステリシスはゲルの支持組織がゲル中の W_1 および W_2 の転移における体積膨張を抑制することに起因する。

また、 W_1 、 W_2 および W_3 については、 W_5 章と W_6

章と同様に次に示す結論に至った。

(3) W_1 は 0°C 付近で体積の顕著な変化をともなう状態転移をする。

(4) W_2 は $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲で体積の増加をともなう状態転移をする。すなわち W_2 の転移温度は $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の範囲に分布している。

(5) W_3 は $0^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ の範囲では転移しない。

第8章 高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅

によぼす温度の異常効果 (マイクロ空間効果)

8.1 緒言

前記オ2章～オ7章においては、高分子ゲル中のいわゆる自由水を主として再検討し、従来のいわゆる自由水
の概念が妥当ではないことも明らかにした。著者はいわゆる自由水について少なくとも2種類 (W_1 と W_2) に分類すべきことを提唱し、しかも W_1 , W_2 はともに高分子の立体的網状組織のマイクロな空間に包接されているため、流体の特性である流動性および顕著な熱膨脹が著しく抑制されていることを見出した。

一方、高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅の温度依存性から、ゲル中の水の状態転移を検討している途中、前記オ5章の図5-4に示したように、水分含量90%の高水分含量ゲルにおいては、 0°C 以上では温度の上昇にともなうシグナル幅が増大し、水分含量約50%のゲルでは -20°C 以上の温度範囲で同様な現象が認められる

とと見出した。

一般に温度が上昇すれば分子運動は激しくなり、NMRシグナル幅は温度の上昇にともなう狭くなる (motional narrowing) はずである。したがって上記現象は従来の概念を逸脱した異常現象である。

しかしながら既に明らかにしたように、高分子ゲル中の水は高分子の立体的網状組織によって著しい影響を受けている。しかもゲル中の水は熱膨脹が顕著に抑制されていることを考慮すれば、ゲル中の水におよぼす温度の影響は、通常の水に対する温度効果とは著しく異なっているものと考えられる。

著者は上記した高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果を、高分子の立体的網状組織によってつくられるマイクロ空間が、被包接分子である水におよぼす効果に関連するものと考え、**“マイクロ空間効果 (Micro-space effect)”** の概念を提唱するに至った。

いま高分子の立体的網状組織がきわめて強固に構成されているため、支持組織の熱膨脹が被包接分子の熱膨脹に比べて著しく小さい場合を想定する。この包接系に熱

が与えられたとすれば、被包括分子は顕著な熱膨脹を行なおうとするが、熱膨脹係数の小さい支持組織は被包括分子の熱膨脹を抑制するはずである。すなわち与えられた熱によって被包括分子は熱エネルギーを得るが、熱エネルギーに対応した分子運動が出来ず、見かけ上運動状態が束縛されると考えられる。

高分子ゲルにおいては、オ4章およびオ7章で既に明らかにしたように、ゲル中の水の熱膨脹は通常の水に比べて $1/10$ 以下に抑制されている。したがって高分子ゲル中の水の分子運動も見かけ上束縛され、その結果温度の上昇にともない NMR シグナル幅が増大すると考えられる。

以上の考察に基づけば、高分子ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果は、ゲルの支持組織の物性によって変るものと推察される。すなわち強固に構成されている支持組織においては上記異常効果が顕著に現われ、弱い支持組織とくにノリ状物質ではこの効果が弱められるはずである。

本章においては、オ5章に示した異常現象を確認する

とともに、"ミクは空間効果"の概念を確立する目的を以って、各種のゲルについて NMR シグナル幅におよぼす温度の影響を検討し、異常現象の機構を究明した。

8.2 実験

8.2.1 試料

前記第二章の導電率測定に用いたイオン交換処理水によって、所定の水含量に調製したアガロースゲル、カラジーンゲル、カードランゲルを、NMR用標準試料管(5 mm O.D.)に充填封入して、NMRスペクトル測定用の試料とした。

原子吸光分析による試料の灰分含有量を表 8-1 に示す。

表 8-1 試料の灰分含有量 (mg/g 乾燥試料)

	Mg	Ca	Na	K	Fe, Cu
アガロース	0.04	1.01	1.75	0.09	—
K-カラジーン	0.23	8.11	6.20	41.3	—
λ-カラジーン	0.77	15.98	18.79	18.80	—

なお水分定量は NMR スペクトル測定後、オ2章に記載した方法と同様に 705°C 、24時間乾燥法によって行なった。

8.2.2 NMR スペクトル測定

高分解能スペクトルの測定はオ3章およびオ5章に述べた方法に従って行なった。

シグナル幅は、オ3章およびオ5章における記載の場合と同様に半値幅 (Hz 単位) によって表示した。

8.3 実験結果

8.3.1 アガロースゲル中の水の NMR シグナル幅に

およぼす温度の異常効果

アガロースゲルの NMR シグナル幅は、温度の上昇にともなう広くなる異常現象が見出されたが、シグナル幅の増大がゲル中の水に起因するのか、あるいはアガロースに起因するのか明確な結論は得られていない。

しかし、オ3章で確認したように、アガロースの NM

Rシグナルは非常に幅が広いので、ゲル中の水のスペクトルに対して作図上ほとんど影響をおよぼさない。

したがって、アガロースゲル中の水の NMR スペクトルにおよぼすアガロース自身の影響は一応無視出来ると考えられ、アガロースゲルの NMR シグナル幅が温度の上昇にともなう広くなる異常現象はゲル中の水に起因すると解釈できる。

次にアガロースゲル中の水のシグナル幅におよぼす影響を詳細に検討するため、 0°C ~ 60°C の温度範囲において 5°C 間隔でアガロースゲル中の水の高分解能 NMR スペクトルを測定した。その結果を図 8-1 ~ 図 8-3 に示す。

図 8-1 には水分含量 92% のアガロースゲルにおける水の NMR シグナル幅と温度との関係を示したが、 0°C ~ 35°C の温度範囲では温度の上昇にともなうゲル中の水の NMR シグナル幅が著しく広くなっている。他方 35°C 以上では、温度の上昇にともなうシグナル幅は再び減少している。すなわち、一般にみられる *motional narrowing* とは逆に、温度の上昇にともなうシグナル幅

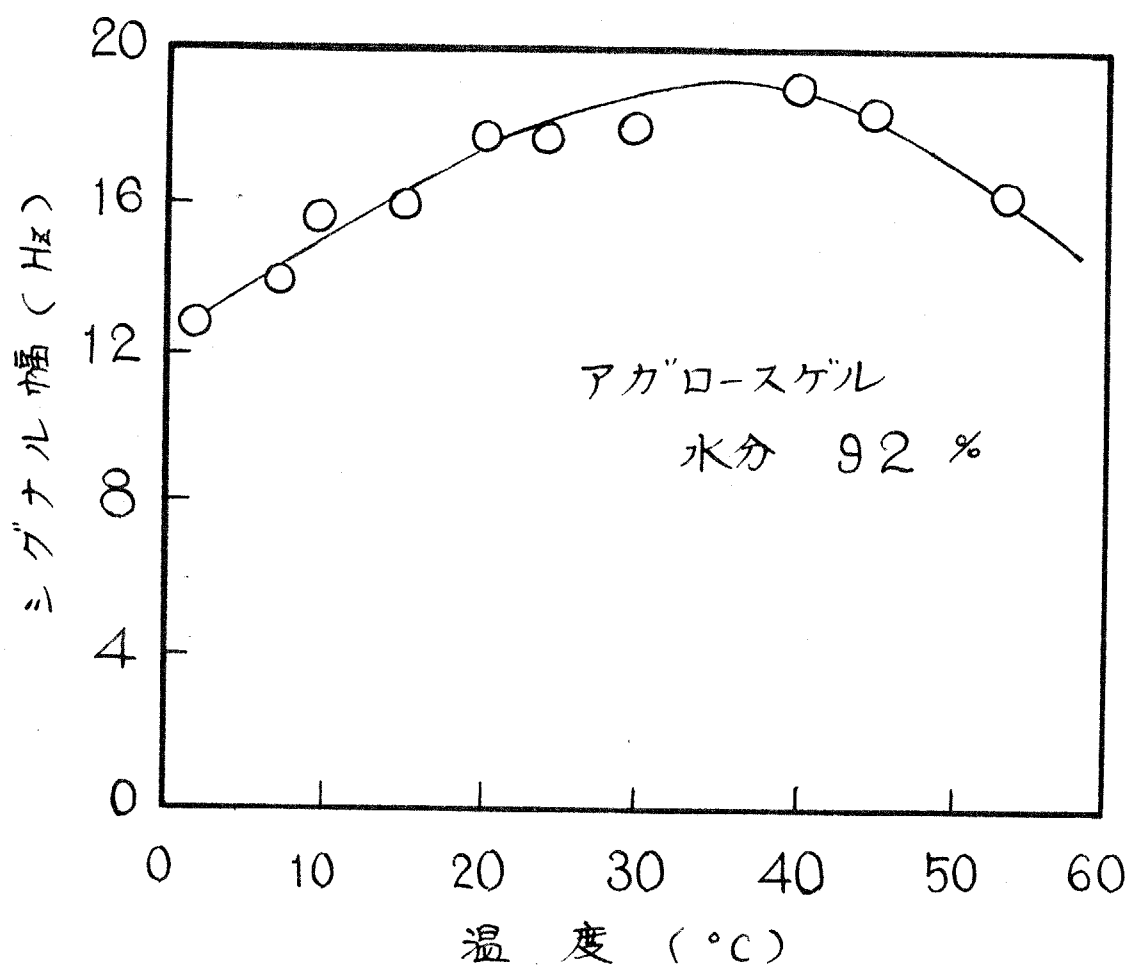


図 8-1 アガロースゲル中の水の NMRシグナル幅に
およぼす温度の異常効果 (1)

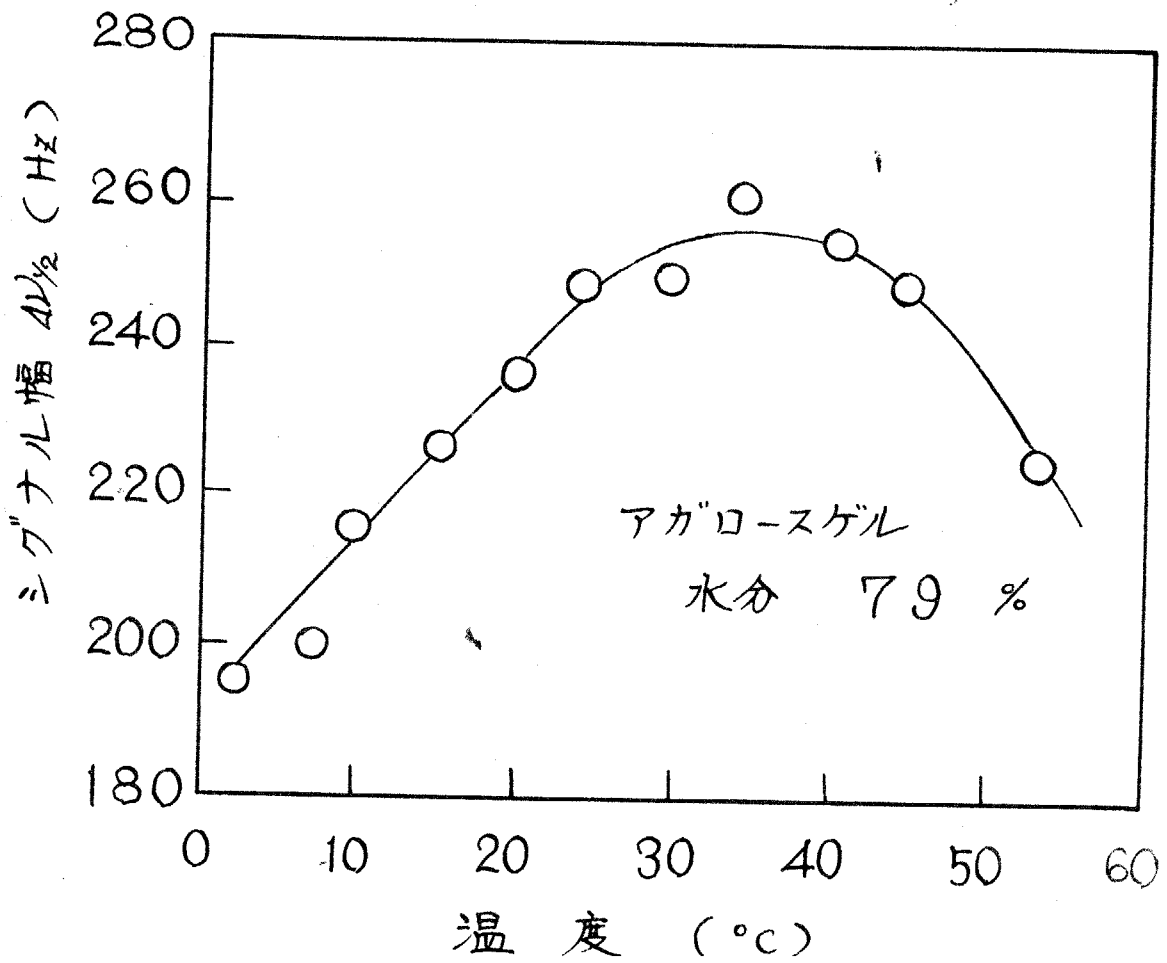


図 8-2 アガロースゲル中の水の NMRシグナル幅に
およぼす温度の異常効果 (2)

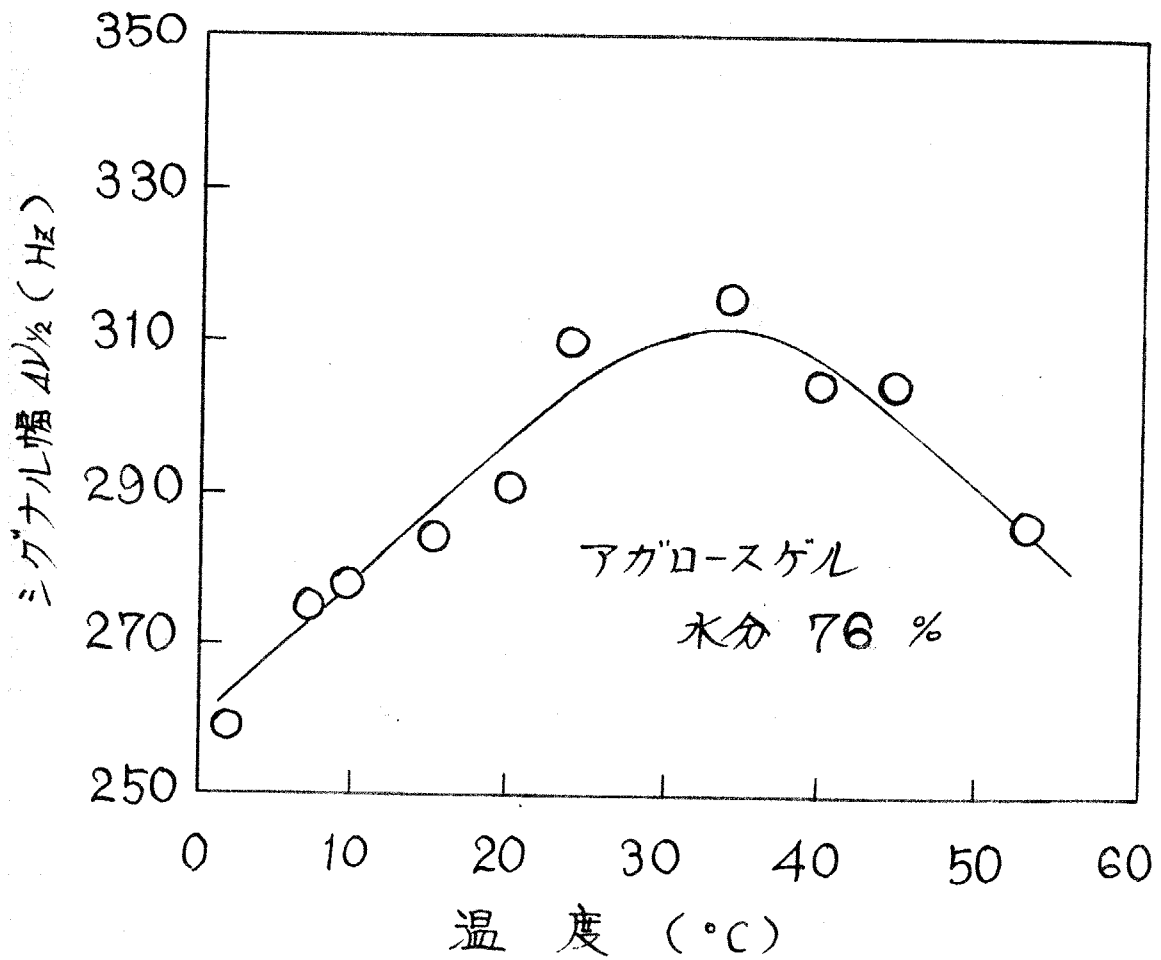


図 8-3 アガロースゲル中の水の NMRシグナル幅におよぼす温度の異常効果 (3)

が増大する異常現象がアガロースゲルにおいて見出された。

図8-2および図8-3は、図8-1と同様に水分含量76%および72%のアガロースゲルにおける水のシグナル幅におよぼす温度の影響を示した〔シグナル幅-温度〕曲線であるが、水分含量92%のアガロースゲルと同様に $0^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ においては温度の上昇にともないシグナル幅が増大し、約 35°C にシグナル幅の極大点が存在している。

8.3.2 カラジーンおよびカードランゲル中の水の

NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果

アガロースゲルにおいては、温度の上昇にともないゲル中の水のNMRシグナル幅が増大する顕著な異常現象が認められた。

上記異常現象の機構は色々と考えられるが、著者はゲル中の水の熱膨脹におよぼすゲルの支持組織の効果と同様に、高分子の立体的網状組織が被包接分子である水におよぼす効果と仮定した。

ところでこの異常現象が上記仮定のように支持組織が水におよぼす効果ならば、機械的に強いアガロースゲルと、機械的強度は幾分小さいが柔軟性のあるカラジーンやカードランゲルとでは、異常現象に差異が認められるはずである。

すなわちゲル支持組織の強いアガロースゲルでは異常現象が顕著に現われるが、他方カラジーンやカードランゲルにおいてはアガロースゲルに比べて異常現象が著しく現われないと推察される。

κ -カラジーンゲルにおけるゲル中の水の NMR シグナル幅と温度との関係を図 8-4 に示す。水分含量 90.5% の κ -カラジーンゲルにおいては、所期の通り温度の上昇に対してシグナル幅はほとんど変化せず、アガロースゲルほど顕著に異常現象が認められない。しかし温度の上昇にともないシグナル幅は減少しているのので明らかに異常現象が認められる。一方水分含量 85% の κ -カラジーンゲルでは温度の上昇とともにシグナル幅は増大し、異常現象が認められるが、アガロースゲル程ではない。

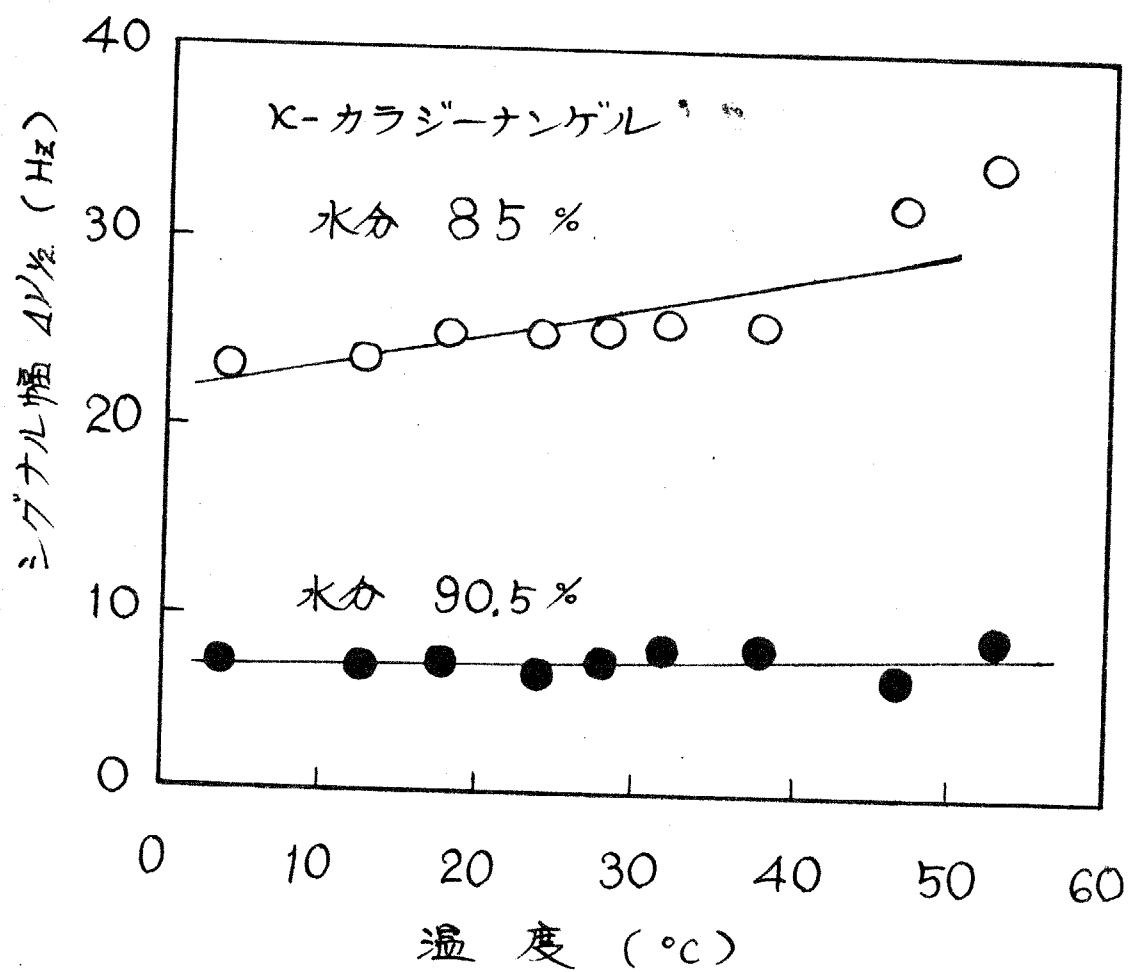


図 8-4 κ-カラジーンゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果

カードランゲルにおける水の NMR シグナル幅におよぼす温度の影響を図 8-5 に示す。水分含量 91.8% および 89.5% のカードランゲルにおいては κ -カラジーンゲルとほとんど同程度の異常現象が認められる。

すなわち、所期の通りアガロースゲルよりも機械的に弱くむしろ柔軟性がある κ -カラジーンゲルやカードランゲルにおいては水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果が、アガロースゲルほど顕著では無いが、明らかに異常現象が見出された。

しかも κ -カラジーンゲルおよびカードランゲルの [シグナル幅 - 温度] 曲線には極大点が存在しない。一方アガロースゲルの [シグナル幅 - 温度] 曲線には約 35°C に極大点が存在することは既に述べた通りである。この極大点の存在は後述する通りに、ゲル支持組織が熱の影響で弱くなり被包接分子の熱膨脹を抑制し得なくなると解釈した。

図 8-6 に λ -カラジーンゲルにおける [シグナル幅 - 温度] 曲線を示す。 λ -カラジーンゲルにおいては、水分含量 93.5% では温度の上昇にもよるシグナル幅

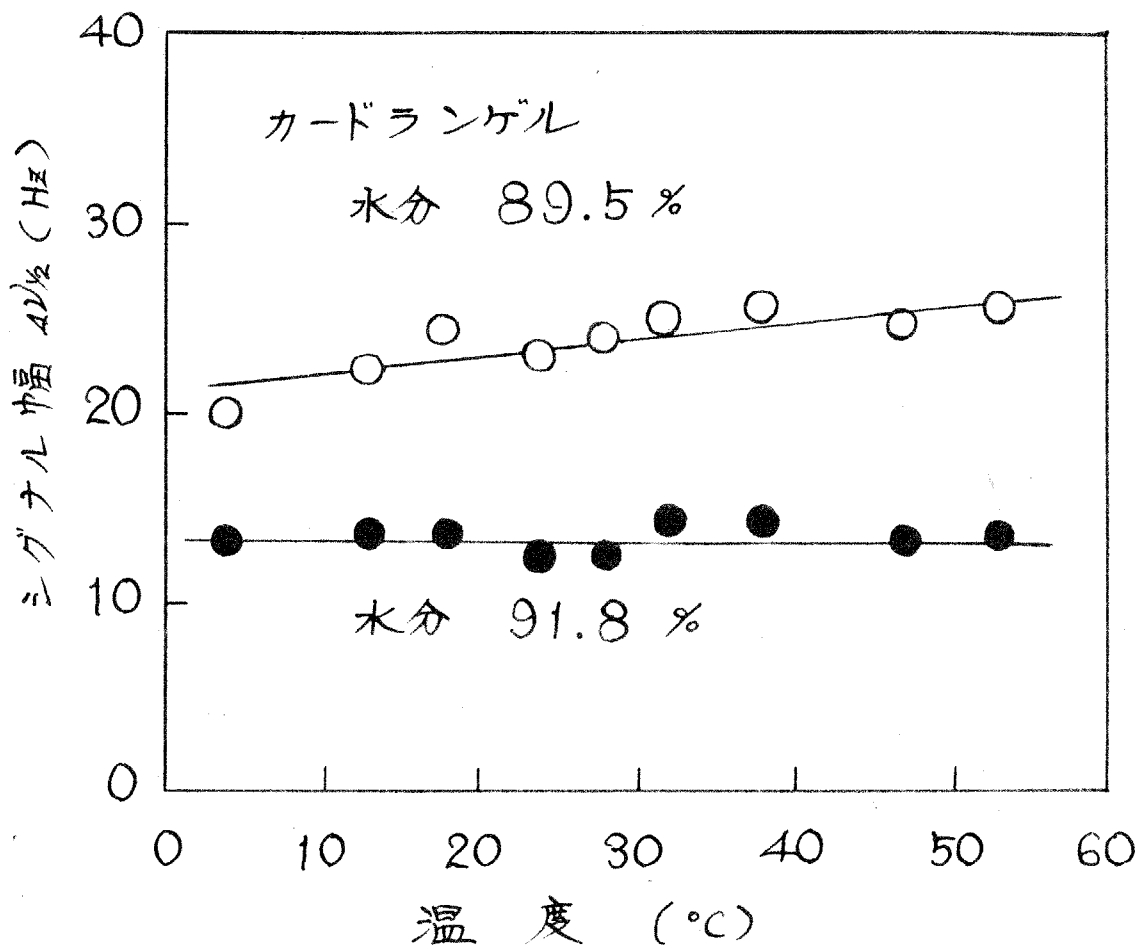


図 8-5 カードランゲル中の水の NMRシグナル幅におよぼす温度の異常効果

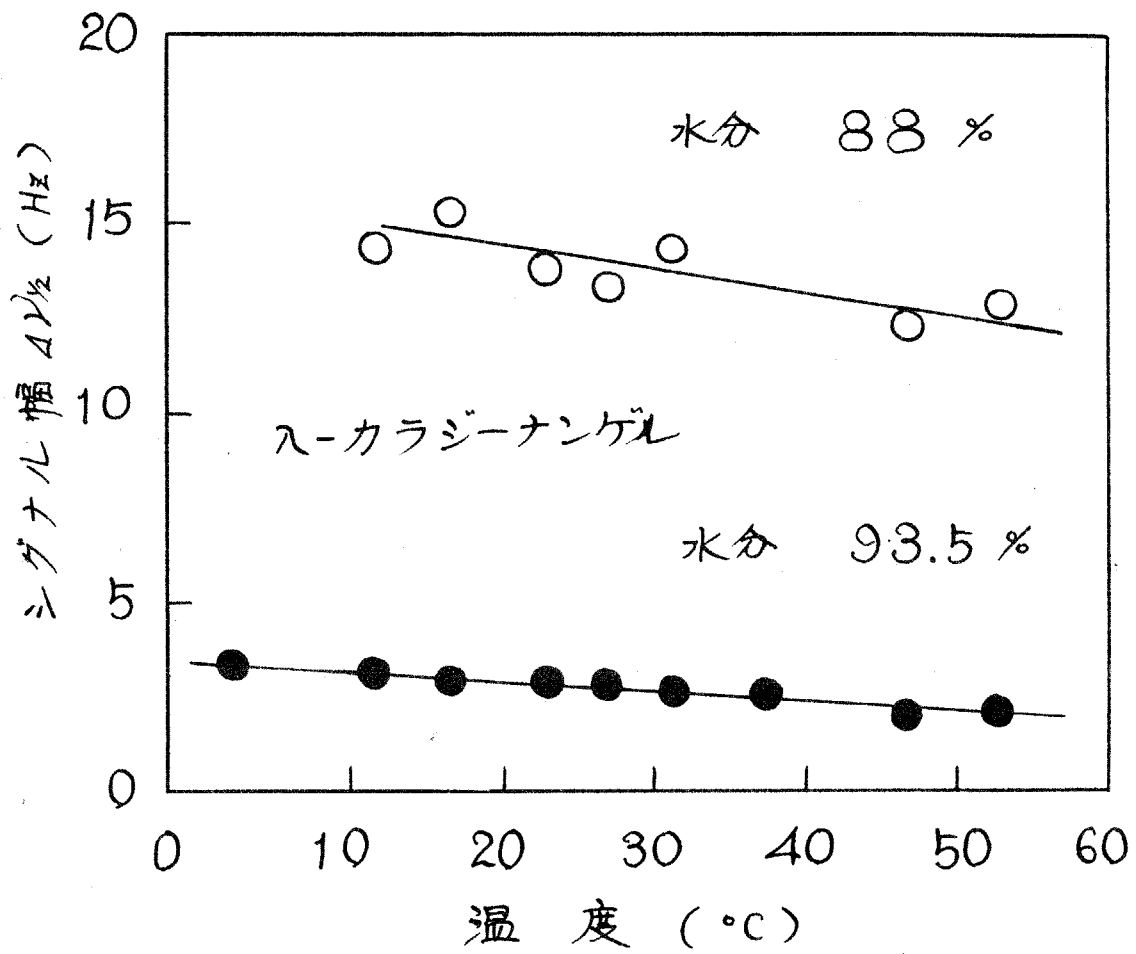


図8-6 λ-カラジーンゲルにおける水のNMRシグナル幅と温度との関係

がほとんど変化しないが、水分含量 88% ではアガロースゲルあるいは κ -カラジーンゲルやカードランゲルとは異なり、温度の上昇とともにシグナル幅が減少する。すなわち異常現象が認められなくなる。

以上、アガロース、 κ -カラジーン、 λ -カラジーンおよびカードランゲルについてシグナル幅におよぼす温度の影響を詳細に検討したが、すべてのゲルについて温度の異常効果が見出された。しかも所期の通り、シグナル幅におよぼす温度の異常効果はゲルの支持組織にきわめて密接な関連性があり、ゲルの支持組織が強いアガロースゲルにおいてはこの効果がもっとも顕著であり、 κ -カラジーンゲルおよびカードランゲルではアガロースゲル程著しい効果は認められなかった。

8.4 考察

ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果はアガロースゲルのみならず、 κ -カラジーンゲルおよびカードランゲルなどにおいて見出された。しか

しこの異常効果はアガロースゲルにおいて著しく現われるが、カラジーンゲルとカードランゲルではアガロースゲルほど顕著な異常効果が現われない。

ところでオ9章において述べるように、アガロースゲルはゲル強度あるいは弾性率とともにカラジーンゲルおよびカードランゲルよりも大きいので、アガロースゲルは機械的強度が大きく、一方カラジーンゲルとカードランゲルはアガロースゲルほど機械的強度がないが柔軟性に富んだゲルであるといえる。したがって上記異常効果におけるアガロースゲルとカラジーンゲルあるいはカードランゲルとの差異は、ゲル支持組織の強さに起因すると推察される。

すなわち強固に形成されているゲル支持組織は、被包接分子である水の熱膨脹に対して著しい抑制効果を示すことができるが、支持組織が弱ければ水の熱膨脹を抑制し得なくなる。

ゲルの支持組織は高分子の立体的網状組織であるが、立体的網状組織には小さな空隙が数多く存在する。ゲルはこの小さな空隙に多量の水を包接している。

いまこの小さな空隙を“マイクロ空間”(Micro-space)と呼ぶことにする。マイクロ空間は高分子鎖に空間を限定された数Å~数100Åの大きさをも有した空間と推定されるので、“マイクロ空間”の特性は高分子の立体的網状組織の特性に対応するはずであり、強固な組織のマイクロ空間は変形しにくい。

ところで前記異常効果はゲル支持組織の強さに関連することと示した。したがってゲル中の水のNMRシグナル幅におよぼす温度の異常効果は、ゲルの支持組織の“マイクロ空間”がゲル中の水におよぼす効果と同一こととできる。

すなわち、“マイクロ空間”に包接された水分子は、マイクロ空間の支持組織によって熱膨張を抑制され、その結果温度の上昇にもよらないNMRシグナル幅は増大して見かけ上水分子の運動状態が束縛される異常現象として観測されるものと考えられる。

著者は以上の考察をもとに、この異常現象はマイクロ空間が被包接分子の水におよぼす効果であり、“マイクロ空間効果”(Micro-space effect)と呼ぶことを提

唱する。

W.S. Brey⁸⁻¹⁾らはリゾチームの吸着木について NMR シグナル幅の温度依存性を検討して、吸着木の活性化エネルギーを求めているが、水分含量 488 mg/g 程度のリゾチームにおいては温度の上昇とともにシグナル幅が増大するため、活性化エネルギーは負になってしまうので結果から削除している。しかもこの異常現象については何の指摘も考察もなされていない。しかしこの現象を“ミクロ空間効果”として説明できる。

一方 NMR シグナル幅におよぼすミクロ空間効果とはまったく別途の現象であるが、さわめて密接な関連性のある現象を Allan⁸⁻²⁾らが示した。Allan⁸⁻²⁾らは Sephadex ゲルにタンパク質などの高分子電解質を包接させてゲル中の空間（ミクロ空間）と被包接分子との関連性を究明した。すなわち Allan⁸⁻²⁾らはタンパク質が等電点において最少の体積を示し、pH に依存して体積が変化するのに対して、Sephadex の体積は pH に依存して変化しないことに着目し、タンパク質を等電点の pH で Sephadex に包接させ、その後 pH を変化させて Sephadex 中のタンパク質を流

おこせた。その結果、所期の通り、タンパク質は体積が膨脹するため、Sephadexのゲル空間から出られることが示された。

著者は上記現象も広義の“マイクロ空間効果”として説明できると考える。すなわち著者の見出した異常現象と以上の諸事実とも合わせて考えると、“マイクロ空間効果”は、マイクロ空間を構成する包接物質と被包接物質との間に著しい物性の差異がある場合、外界の変化に対する物性変化の小さい包接物質が、物性変化の大きい被包接物質の分子運動を抑制する効果として説明できる。

8.5 結 言

高分子ゲル中の木の NMR シグナル幅におよぼす温度が効果を検討している途上、温度の上昇にともなうシグナル幅が増大する異常現象を見出した。

異常現象はアガロースゲル、カラジナンゲル、あるいはカードランゲルなどについて認められたが、アガロースゲルにおいてもっとも顕著に現われ、以下次の順序で

異常現象が弱まる。

アガロースゲル > K-カラジーンゲル, カードランゲル > ス-カラジーンゲル

すなわちゲルの支持組織が強固に形成されているゲルにおいてもっとも顕著に上記異常現象が現われることがわかった。

既にゲルの支持組織はゲル中の水の熱膨脹を著しく抑制することが示されているので、上記異常現象はゲル支持組織のミクロ空間が被包接物質である水の分子運動を抑制する効果と考え、"ミクロ空間効果 (Micro-space effect)" の概念を提唱した。

第9章 高分子ゲル中の水の物性と高分子ゲル

物性との相関性

9.1 緒言

高分子ゲル中の水は全て高分子の立体網状組織によってゲル外への流出を妨げられ流体としての流動性、および熱膨脹を抑制されていることを第4章において示した。さらに高分子のゲル支持組織が水におよぼす効果の一つとしてゲル中の水のNMRシグナル幅が温度に対して異常な依存性を示すことを見出し、この効果をゲル支持組織のマイクロ空間に起因するものと考え“マイクロ空間効果”なる概念を提唱した。以上の新事実からも明らかによりにゲルの高分子支持組織の物性とゲル中の水の物性とは密接な関連性があるといえる。

一方、従来高分子物性におよぼす水の影響は色々と検討されてきたが、水の物性と高分子物性との相関性は余り研究されていない。すなわち高分子中の水の物性についての知見にもとづき、高分子物性を検討する試みはほとんどされていない。とくに高分子ゲルの物性をゲル中

の水の物性に着目して検討し、両者の物性の相関性を研究した例もない。

食品の *texture* は食品工学における重要な課題である。食品の *texture* が水にきわめて密接な関連性があることはしばしば指摘されるところであるが、詳細についてはまったく明らかにされていない現状になる。

本章は、これ迄本研究で得られた数多くの知見に基づき、ゲル中の水の物性とゲル物性との相関性を検討し、水の物性に着目して高分子ゲルの物性を解明しようとするものである。

9.2 実験

9.2.1 試料

各種水分含量に調製したアガロースゲル、K-カラジナンゲル、入-カラジナンゲル およびカードランゲルを試料として用いた。各試料の灰分含有量を表9-1に示す。

水分定量は第2章に記載した方法と同様に行なった。

表 9-1 試料の灰分含有量*

	Mg	Ca	Na	K	Fe, Cu
寒 天	0.73	4.22	1.16	0.22	—
アガロース	0.04	1.01	1.75	0.09	—
κ -カラジナン	0.23	8.11	6.20	41.3	—
λ -カラジナン	0.77	15.98	18.8	18.8	—

* 単位 : mg/g 乾燥試料

9.2.2. NMR スペクトル測定

高分子ゲル中の水の NMR スペクトル測定は第 8 章に示した方法と同様に行なった。

9.2.3 ゲル強度および弾性率の測定

ゲル強度およびゲルの弾性率の測定は中央理研製岡田⁹⁻¹⁾式ゼリー強度試験器を用いて行なった。

9.3 実験結果

9.3.1 ゲル物性による高分子ゲルの分類

従来、ゲル強度やゲル弾性率がゲルの特性として扱われてきた。寒天、カラジーン およびカードランゲルのゲル濃度とゲル強度との関係を図9-1に示す。またゲル濃度と弾性率との関係を図9-2に示す。

弾性率とゲル濃度との関係においては、寒天とカラジーン、およびカードランゲルとの間に顕著な差が認められるが、ゲル強度とゲル濃度との関係においては上記のよう顕著な差が3者のゲル相互間に認められない。すなわちゲル強度のみに着目して、ゲルの特性を体系的に分類することはきわめて困難である。ゲルの弾性率に基づいてゲルの特性を分類することは有効であるが、ゲル相互間の関係は必ずしも明確に説明できない。

一方、各種ゲルにおける〔応力-歪〕曲線を図9-3に示す。すなわち横軸の歪 ϵ は、応力 (g/cm^2) を与えたときのゲルの変形度 $\Delta l/l$ (l は応力0のゲルの長さ、 Δl は応力を与えたときのゲルの縮み)を示す。

図9-3で明らかのように、寒天は応力に対する歪が

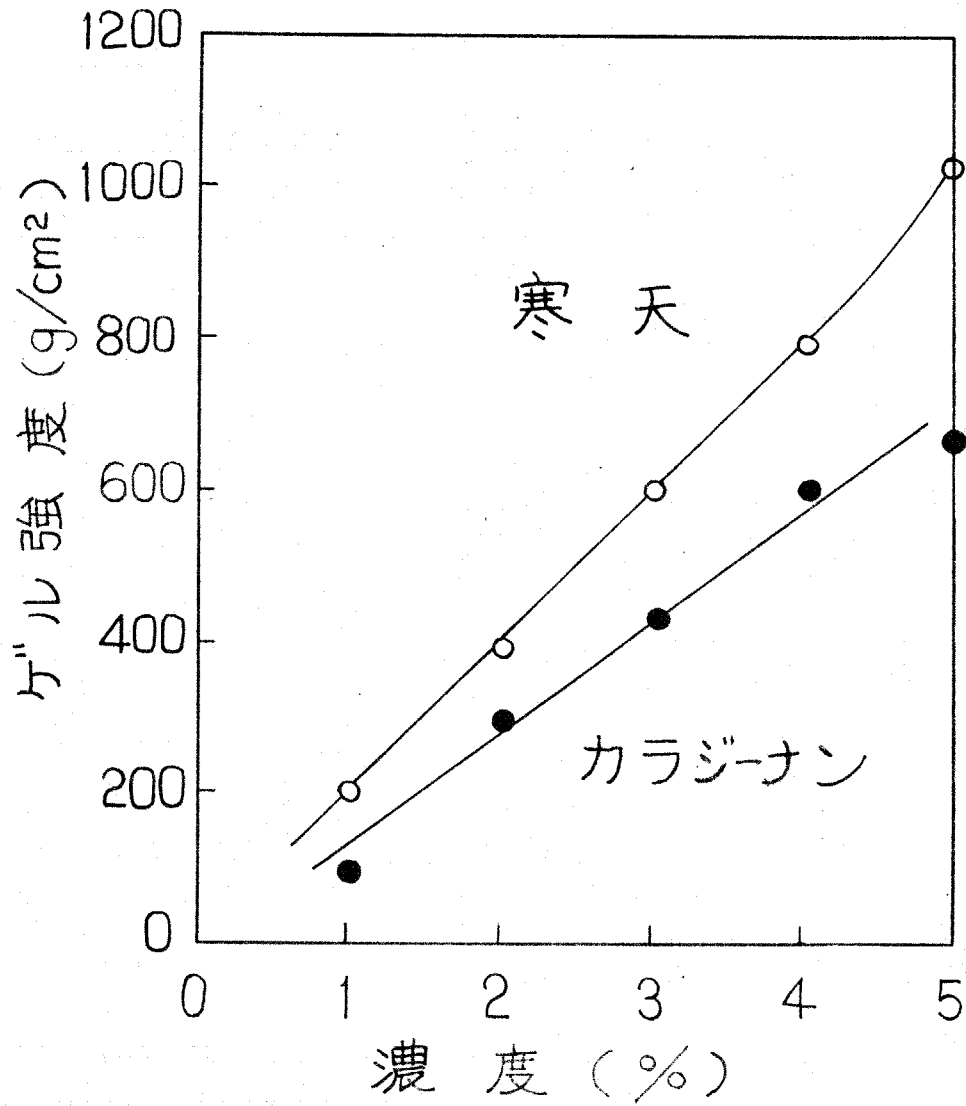


図9-1 各種ゲルにおけるゲル濃度とゲル強度との関係

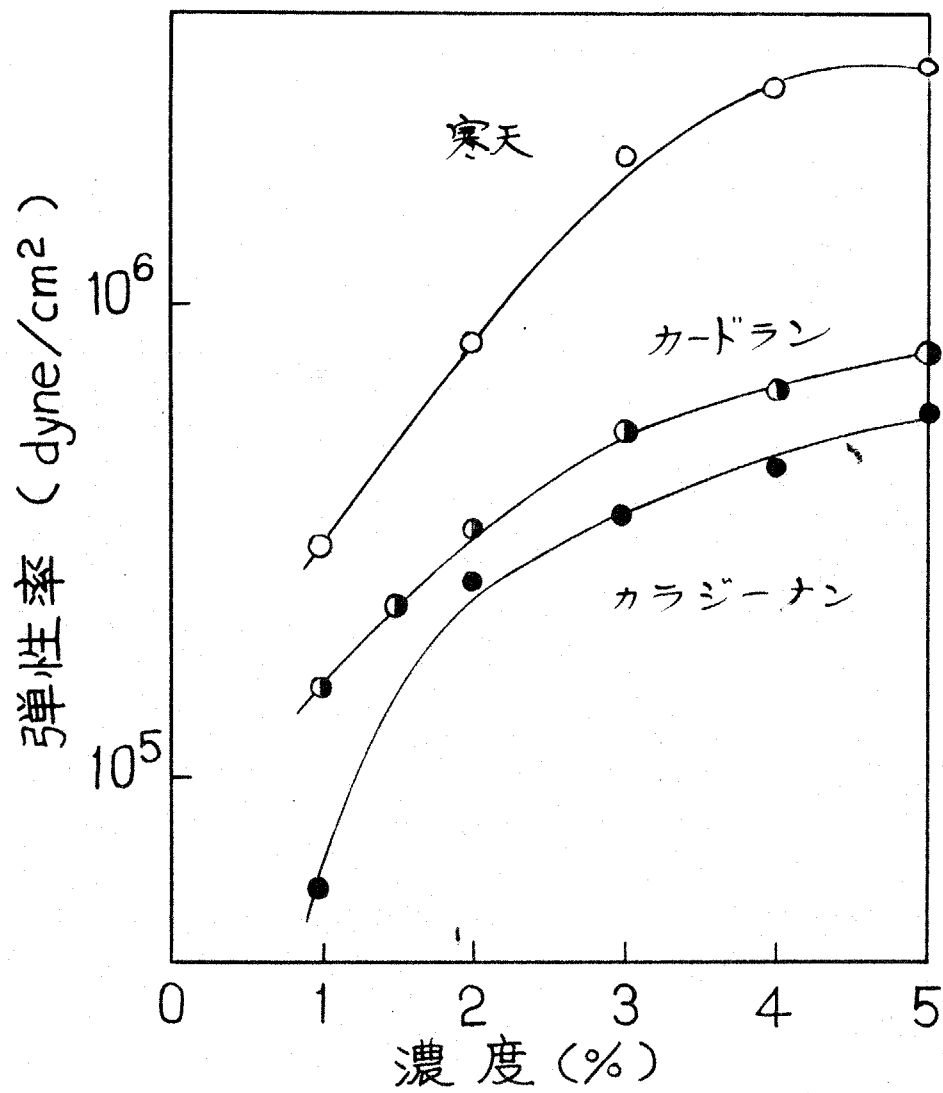


図9-2 ゲル濃度と弾性率との関係

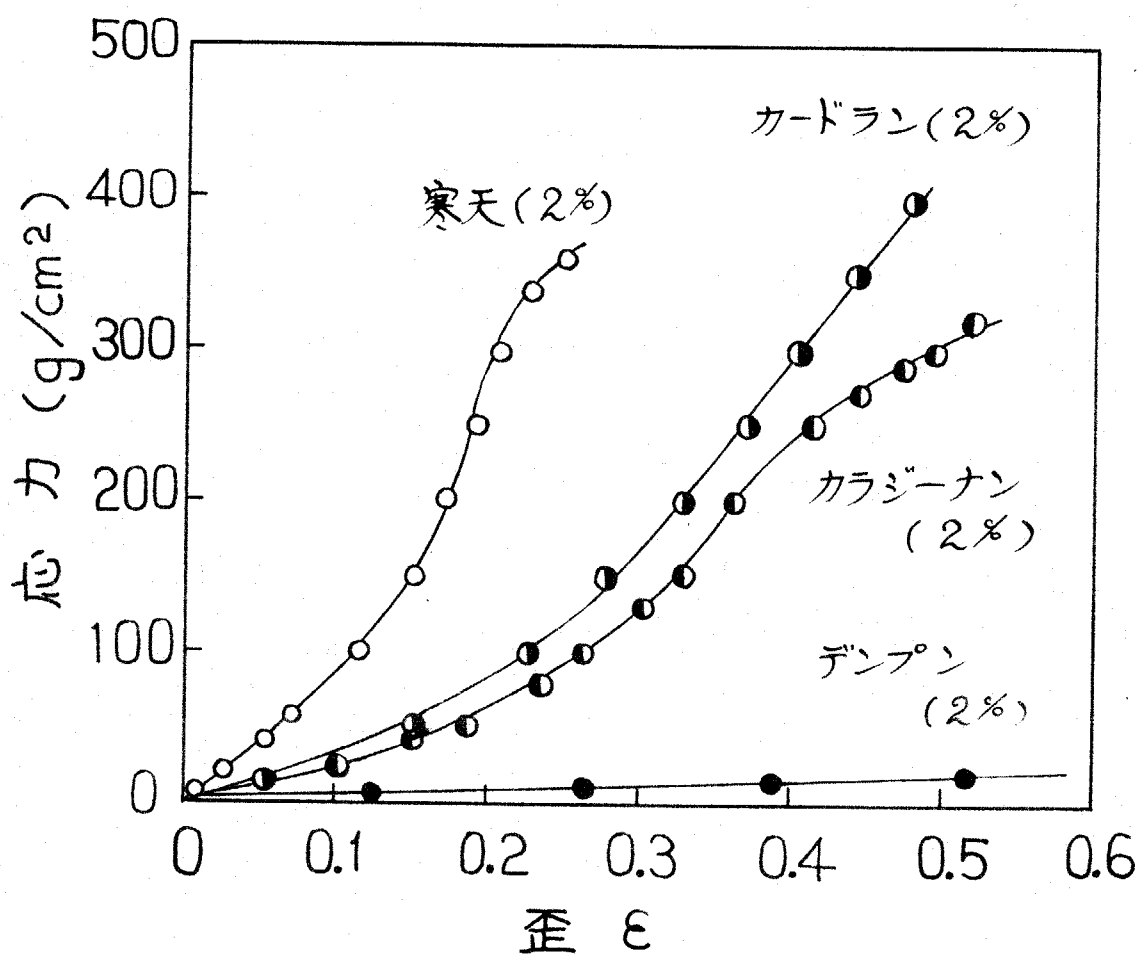


図9-3 各種ゲルの[応力-歪]曲線

他のゲルに比べて小さく、カラジーン、およびカードランは寒天よりも歪が大きい。しかしデンプンノリなどはさらに歪が大きくなる。

したがって〔応力-歪〕曲線を知ることによってゲルの機械的特性を体系的に分類することが出来る。すなわち、寒天ゲルは〔応力-歪〕曲線の勾配が著しく大きく、機械的にきわめて強固である。またデンプンノリなどのノリ状物質は〔応力-歪〕曲線の勾配がきわめて小さく、ゲルに比べて機械的強度が著しく小さい。さらにカラジーン、およびカードランのように弾性力があり、しかもやわらかさのあるゲルは上記の寒天状物質と、ノリ状物質の中間的な〔応力-歪〕曲線の勾配を示す。

以上の特性から、ゲル状物質を次の3種類に分類できる。

(1) 寒天ゲル類

(2) カラジーンゲル類

(3) デンプンノリ類

9.3.2 ゲル中の水のNMRシグナル幅とゲル物性との
相関性

ゲル状物質を〔応カー歪〕曲線の形態から分類すると、

(1) 寒天ゲル類 (2) カラジーンゲル類 (3)

リ状物質の3種類に大別出来ることを前節9.3.1に示した。

既に本章の緒言で述べたように、ゲルの支持組織はゲル中の水の特性和きわめて密接な関連性をもっているはずである。したがってゲル中の水の特性に着目しても、上記のようなゲルの体系的分類が可能であると考えられる。

ここではゲル中の水の特性和としてNMRシグナル幅に注目して、ゲルの体系的分類を試みた。

ゲル中の水のNMRシグナル幅とゲル濃度との関係を図9-4に示す。シグナル幅は第8章の場合と同様に半値幅で表示してあるので、シグナル幅が広くなれば水の運動状態が束縛されていると考えられる。図から明らかのように、〔シグナル幅—ゲル濃度〕曲線の型は次の3種類に分類できる。

(1) シグナル幅がゲル濃度に著しく依存し、ゲル濃度の変化に対してシグナル幅が対数的に増大するアガロー

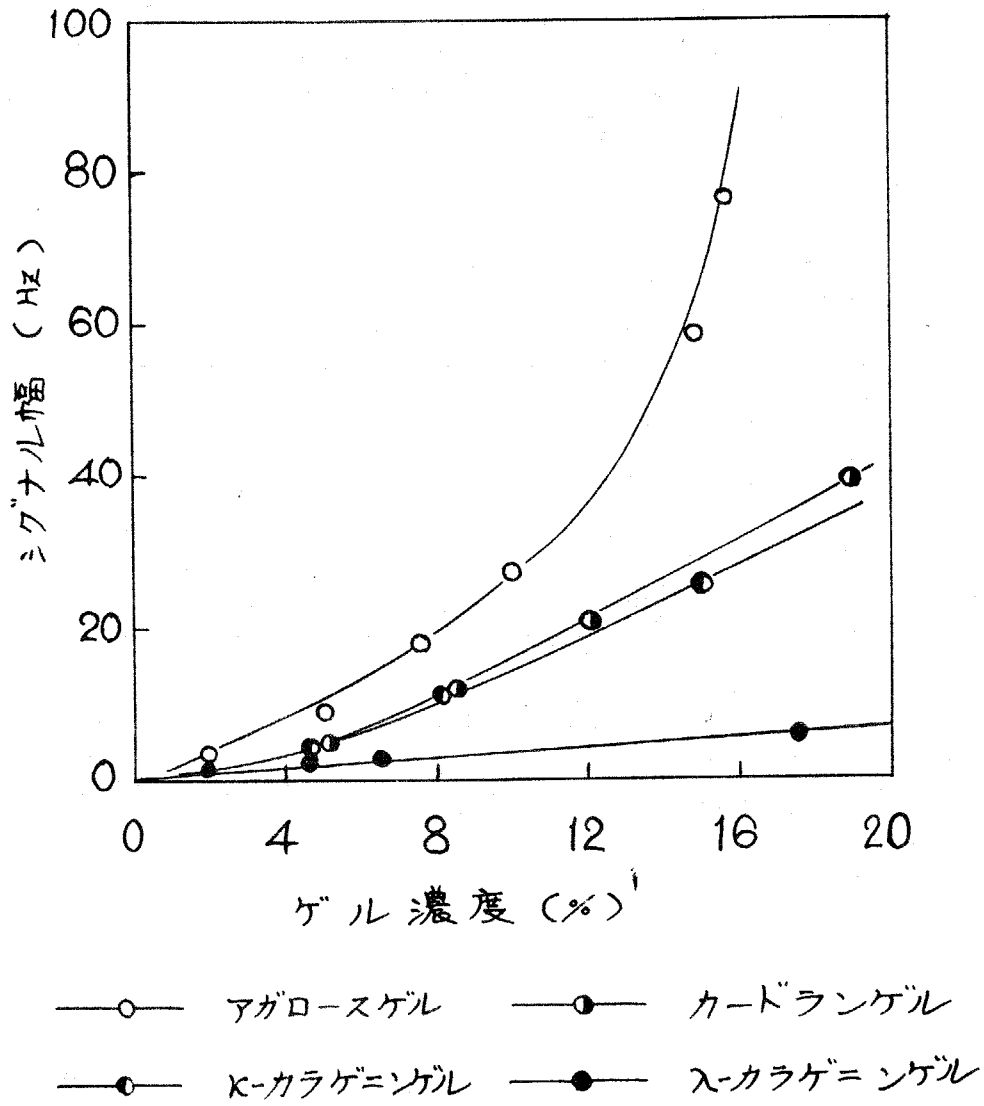


図9-4 ゲル濃度とゲル中の水のNMRシグナル幅との関係

ス類

(2) シグナル幅がゲル濃度にほぼ比例して単調に増大するカラジーン類

(3) シグナル幅に対してゲル濃度がほとんど影響を与えず、〔シグナル幅-ゲル濃度〕曲線の勾配がきわめて小さいデンプン類

である。

〔シグナル幅-ゲル濃度〕曲線の型に基づくゲルの分類は、ゲル物性に基づくゲルの分類ときわめて良く一致している。

9.3.3 “マイクロ空間効果”とゲル物性との相関性

前記第8章において、ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果は、ゲル支持組織のマイクロ空間が被包接分子である水におよぼす効果であるとして“マイクロ空間効果”の概念を提唱した。

ここでは“マイクロ空間効果”とゲル物性との相関性を検討して、ゲル物性とゲル中の水の物性との相関性を究明した。

アガロースゲル, カラジーンゲルあるいはカードランゲルにおいては "マイクロ空間効果" が既にオ8章において見出されているが, 上記ゲル中の水の NMR シグナル幅におよぼす温度の影響を図9-5に示す。アガロースゲルにおいてはシグナル幅におよぼす温度の影響すなわち "マイクロ空間効果" が著しい。しかし他のゲルにおいては一定マイクロ空間効果が認められるが, シグナル幅は温度の上昇とともにほとんど変化しない。

すなわち "マイクロ空間効果" はアガロースゲルにおいてもっとも顕著に現われ, 以下次のような順次であることがわかった。

アガロースゲル > K-カラジーンゲル, カードランゲル > S-カラジーンゲル,

以上のマイクロ空間効果が顕著に現われる順位は, 図9-4における [NMRシグナル幅 - ゲル濃度] 曲線の勾配の大小に対応している。

すなわち "マイクロ空間効果" の大小によっても, ゲル物性の分類が可能である。

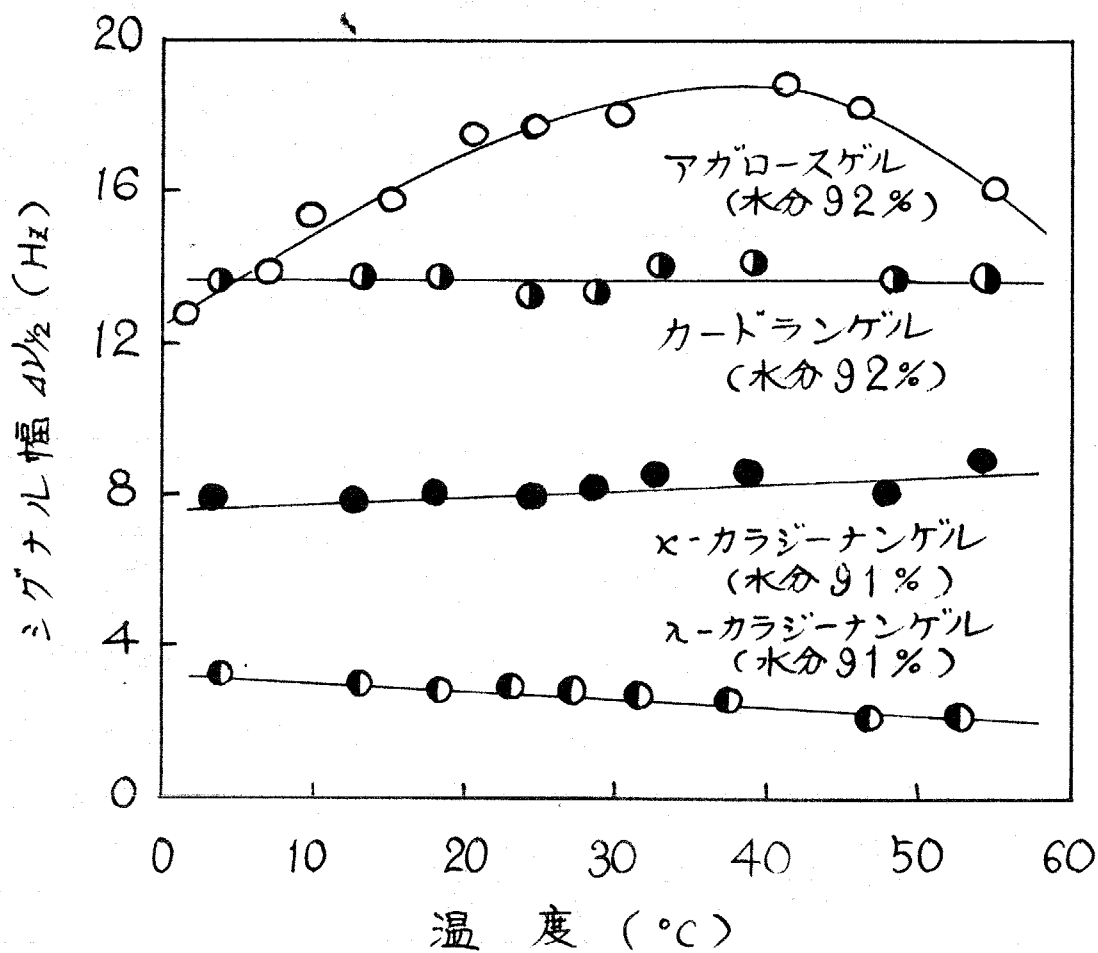


図9-5 各種ゲルにおけるマイクロ空間効果

9.4 考察

高分子ゲルのレオロジー的性質に基づき、ゲル状物質を次の3種類に大別できる。

(1) アガロース、寒天ゲル類

(2) κ-カラジーンゲル類 (ゼリー状あるいはプリン状物質)

(3) コリ状物質

図9-4 および図9-5 から明らかのように「ミグナル幅 - ゲル濃度」曲線あるいはミクロ空間効果の大きさにおいて、上記3種類のゲル状物質間には顕著な差異がある。したがって、ゲル中の水の物性に基づいてゲルの物性を分類することが可能である。

一方、ゲル中の水の熱膨脹が抑制されたり、あるいは「ミクロ空間効果」がゲルの支持組織の強さに起因することも既に示した。したがってゲルの支持組織の強さがゲル中の水の物性に重要な寄与をしていること、またゲル物性にも重要な寄与をしていると解釈できる。

9.5 結 言

高分子ゲル状物質をシオロジ-的性質, とくに〔 ν カ- ν 歪〕曲線の傾きと形状に基づき次の3種類に分類できることを示した。

- (1) アガロースゲル, 寒天ゲル類
- (2) カラジーンゲル類
- (3) ノリ状物質

上記各級のゲル状物質は, ゲル中の水の物性において相互に顕著な差異があり, 水とゲル両者の物性間に密接な関連性があることを示すことができた。

(1) アガロース, 寒天ゲル類においては, ゲル中の水の〔NMRシグナル幅-ゲル濃度〕曲線の勾配が著しく大きく, ミクロ空間効果は他のゲル状物質よりも顕著に現われる。

(2) カラジーンゲル類においては, 〔NMRシグナル幅-ゲル濃度〕曲線はほとんど直線的であり, しかも勾配は寒天ゲル類に比して小さい。またミクロ空間効果も寒天ゲル類よりも小さい。

(3) ノリ状物質においては, 〔NMRシグナル幅-ゲ

ル濃度]曲線の勾配はほとんど0になり、ミクロ空間効果も著しく小さいが、あるいはミクロ空間効果が認められない。

以上のことから、ゲル支持組織の強さがゲル物性決定の重要な因子であり、しかもゲル中の水の物性に大きな寄与をしていることが結論できた。

第10章 総括

生物組織あるいは食品における水の状態、性質および機能を解明すること究極の目的として、高分子の立体的網状組織のミクロ空間に多量の水を包接している高分子ゲルを研究材料に選び、核磁気共鳴法、ディラトメトリ—あるいは電気伝導度法などの物理化学的測定法を用いて、ゲル中の水の状態および性質を究明した。

その結果、次のような新しい事実を見出した。

(1) 電解質を添加した高分子ゲルの導電率は、同濃度の電解質水溶液の導電率に比して著しく低い値を示す。

(2) 高分子ゲルにおける電解質の電気伝導に対する抑制効果を、高分子の影響によって自由度を失っている水すなわち電解質解離作用を示さない水に起因すると仮定すれば、電気伝導を抑制する水の量 w_{non} はいわゆる結合水量 w_{bound} とはるかに上まわっている。

(3) [ゲルの導電率 $\log \kappa_0$ - 水分含量 w] 曲線には二つの屈曲点 A, B が存在する。しかも屈曲点 A の水分含量はいわゆる結合水量に一致する。

(4) ゲル中の水のプロトン NMR シグナル幅 $\Delta\nu_{1/2}$ は、ゲルの水分含量によって異なるが、一般に通常の木に比して著しく広い。

[$\log \Delta\nu_{1/2} - w$] 曲線には屈曲点 A, B が存在し、屈曲点 A の水分含量はいわゆる結合水量に一致する。しかし A, B 間の水分含量においてシグナル幅は水分含量に余り依存しないので、曲線はこの領域において平坦である。

(5) ゲル中の水の熱膨脹率は通常の木に比して数%程度である。すなわちゲル中の水の熱膨脹は通常の木に比して著しく抑制されている。

(6) i) 水分含量約 20% 以下の低水分含量ゲルにおいては、温度の低下とともにゲル中の水のプロトン NMR シグナル幅 $\Delta\nu_{1/2}$ は一様に増加し、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では転移はない。

ii) 水分含量約 20% ~ 30% のゲルの場合には、約 -20°C に NMR シグナル幅が著しく変化する一つの転移点がある。

iii) 水分含量数 70% のゲルにおいては、上記 ii)

のゲルと同様な約 -20°C の顕著な転移の他に、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に転移点が分布している。

iv) 水分90%程度の高水分含量のゲルにおいては、上記iii)のゲルと同様な 0°C の顕著な転移点と、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に分布した転移の他に、 0°C にきわめて着しい転移がある。

(7) i) 水分含量約25%以下の低水分含量のゲルの導電率は $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で一様な変化を示し、転移は認められない。

ii) 水分含量約25%～数10%のゲルの導電率は、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において漸次変化し、この温度範囲に転移点が分布していることも示している。

iii) 水分含量数10%以上の高水分含量ゲルの導電率は、上記ii)のゲルと同様な $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における転移の他に、 0°C の顕著な転移がある。

(8) i) 水分含量約30%以下の低水分含量ゲルの比体積は $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で一様に変化し、転移は認められない。

ii) 水分含量約30%～数10%のゲルにおいて

は、 $0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、温度の上昇にともなう比体積が漸次減少する。すなわちこの温度範囲に転移点が分布していることを示している。

iii) 水分含量数 10% 以上の高水分含量のゲルにおいては上記 ii) のゲルの転移の他に、 0°C におけるきわめて顕著な転移がある。

(9) ゲル中の水の 0°C における状態転移にともなう比体積変化は、通常の水に比して数% 程度である。

(10) 水分含量数 10% 以上のゲルにおいては、温度の上昇にともなうゲル中の水の NMR シグナル幅が増大する。しかもシグナル幅におよぼす温度の異常効果は、アガロースゲルにおいても著しく現われ、①アガロース、寒天類 ②カラジーン類 および ③ノリ状物質の3者の間に顕著な差異がある。

(11) [ゲル中の水のプロトン NMR シグナル幅 $\Delta V_{1/2}$ - ゲル濃度] 曲線の勾配および形状は ①寒天類、②カラジーン類 および ③ノリ状物質の3者の間に顕著な差異がある。

以上の諸事実に基づき次の結論を導くに至った。

(I) 従来高分子ゲル中の水は結合水と自由水に分類されていた。しかし結合水と自由水の2種類に限定した分類では上記の事実を説明することは出来ない。

(II) 従来の自由水をさらに少なくとも二つに分類すると上記事実を合理的に説明することが出来る。

(III) 従来自由水は通常の水と同一視されていたが、ゲル中の自由水はゲルの支持組織によって熱膨脹を著しく抑制されている。したがって全てのゲル中の水は通常の水と異なっていると解釈する方が妥当である。

(IV) 上記 (I) ~ (III) の結論に基づき、ゲル中の水を3種類に W_1 , W_2 および W_3 として大別することを提唱する。通常の水を W_0 とすれば、本研究で明らかとなった W_1 , W_2 および W_3 の特性は表 10-7 のように示される。

(V) ゲル中の水のプロトン NMR シグナル幅におよぼす温度の異常効果は、高分子のゲル支持組織が被包接分子である水の熱膨脹を抑制していることに起因する。すなわちゲル支持組織によって空間が制限されたミクロ空間

間が水分子におよぼす効果であると解釈されるので、“ミクロ空間効果 (micro-space effect)” の概念を提唱する。

ミクロ空間効果は一般に、ミクロ空間を形成する包接物質と被包接物質との間に顕著な物性上の差異がある場合に生ずると考えられる。

表 10-1 W_1, W_2, W_3 の特性

	通常の水	ゲル中の水		
	W_0	W_1	W_2	W_3
従来の分類	自由	水		結合水
電気伝導に対する抑制効果	ない	ある		
状態転移温度	0°C	$0^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ に分布している	$0^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ に転移点なし	
NMRシグナル幅	\sim 数 Hz	\sim 数 10^2 Hz	\sim 10^3 Hz	
熱膨脹率 (W_0 と基準)	1.0	約 0.07	約 0.07 \sim 0.03	約 0.03

(VI) ゲルの物性はゲル中の水の物性とさわめて密接な関連性があり、ゲル中の水の物性はゲルの物性を解明する上でさわめて有力な知見を与える。

以上の研究成果から、生体高分子の立体的網状組織によるミクロ空間が水の物性におよぼす効果を明らかにし、従来の水に関する知見に対して新しい重要な見解を提唱することができた。

文 献

- 1-1) D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water" Oxford Univ. (1969)
- 1-2) 関集三, "物性物理学講座 17巻" 共立 (1961)
- 1-3) J.L. Kavanau, "Water and Solute-Water Interactions" Holden-Day (1964)
- 1-4) O.Ya. Samoilov, "電解質溶液の構造とイオンの水和" (1957) 上平恒訳
地人書院 (1967)
- 1-5) J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933)
- 1-6) J. Morgan, B.E. Warren, *ibid.* **6**, 666 (1938)
- 1-7) A.H. Narten, M.D. Danford, H.A. Levy, *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 97 (1967)
- 1-8) J.A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, **A 205**, 163 (1951)
- 1-9) J.A. Pople, D.P. Santry and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965)
- 1-10) J.D. Bernal, *Proc. Roy. Soc.*, **A 280**, 299 (1964)
- 1-11) T.T. Walk and D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2079 (1965)
- 1-12) E.U. Franck and K. Roth, *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 108 (1967)
- 1-13) M. Falk and T.A. Ford, *Can. J. Chem.*, **44**, 1699 (1966)
- 1-14) L. Hall, *Phys. Rev.*, **73**, 775 (1948)
- 1-15) T.A. Litovitz and E.H. Carnevale, *J. Appl. Phys.*, **26**, 816 (1955)
- 1-16) H.S. Frank and W.Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957)
- 1-17) G. Némethy and H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962)
- 1-18) J.W. Perran and S. Levine, *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 131 (1967)
- 1-19) Yu.V. Gurikov, *Zhur. Strukt. Khim.*, **6**, 817 (1965)
- 1-20) K. Arakawa and K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 303 (1969)
- 1-21) M. Magat, *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 145 (1967)
- 1-22) K. Bujis and G.R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2035 (1963)
- 1-23) V. Vand and W.A. Senior, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1869 (1965)
- 1-24) G.E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3249 (1964); **44**, 1546 (1966)
; **47**, 114 (1967); **48**, 224 (1968)
- 1-25) W. Lucke, *Discuss. Faraday Soc.*, **43**, 115 (1967)
- 1-26) G.S. Kell, *J. Chem. Engng. Data* **12**, 66 (1967)
- 1-27) J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933)
- 1-28) W.G. Schneider, H.J. Bernstein and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **28**, 601 (1958)
- 1-29) N. Muller, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2555 (1965)
- 1-30) J.G. Powles, *J. Chem. Phys.*, **21**, 633 (1953)
- 1-31) S.H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1371 (1960)
- 1-32) C.H. Collie, et al., *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 145 (1948)
- 1-33) E.H. Grant, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1575 (1957)

- 1-34) R.W. Rampolla, *J. Chem. Phys.*, **30** 566 (1959)
- 1-35) S.K. Garg and C.P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, **43** 2957 (1965)
- 1-36) S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of the Processes" McGraw-Hill, New York (1941)
- 1-37) K. Krynicki, *Physica* **32** 167 (1966)
- 1-38) D.W.G. Smith, J.G. Powles, *Molec. Phys.*, **10** 451 (1966)
- 1-39) J.A. Glasel, *Proc. Natn. Acad. Sci., U.S.A.*, **55** 479 (1966)
- 1-40) H.S. Frank and M.W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13** 507 (1945)
- 1-41) G. Némethy and H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36** 3401 (1962)
J. Phys. Chem., **66** 1773 (1962)
- 1-42) B.V. Deryagin, *Discuss Faraday Soc.*, **42** 110 (1966)
- 1-43) *Science News*, **94** 615 (Dec. 2, 1968)
- 1-44) E. Willis, G.R. Rennie, C. Smart and B.A. Pethica, *Nature*, **222** 159 (1969)
- 1-45) L.J. Bellamy; *Chem. Ind. (London)*, 686 (1969)
- 1-46) R.W. Bolander, *Nature*, **221** 1233 (1969)
- 1-47) S.R. Eklander, *Phys. Rev. Letters*, **22** 177 (1969)
- 1-48) E.R. Lippincott, R.R. Stromberg, W.H. Grant and G.L. Gessac, *Science*, **164** 7482 (1969); *Science News*, **96** 23 (1969)
- 1-49) D.L. Rousseau and S.P.S. Porto, *Science*, **167** 1920 (1970)
S.L. Kurtin, et al., *Science*, **167** 1921 (1970)
- 1-50) J. Donohue, *Science*, **166** 1000 (1970)
- 1-51) 水島三一郎 赤坂四郎 編 東健一 "蛋白質化学. IV" 共立出版 (1956)
- 1-52) D.J. Bleas, et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **154** 17 (1968)
- 1-53) W.S. Brey, Jr., et al., *J. Colloid. Interface Sci.*, **26** 306 (1968)
- 1-54) J.A. Glasel, *Nature*, **218** 953 (1968)
- 1-55) G. Sherman, E. Fujimori, *Nature*, **219** 375 (1968)
- 1-56) J. Clifford, B. Sheard, *Biopolymers*, **4** 1057 (1968)
- 1-57) F. Vargas, *J. Gen. Physiol.*, **51** (5, Part 2) 1238 (1968)
- 1-58) G. Chapman and K.A. McLauchlan, *Nature* **215** 392 (1967)
- 1-59) M.P. Klein and D.E. Phelps, *Nature* **224** 70 (1969)
- 1-60) O.G. Fritz, et al., *Nature*, **218** 1051 (1968)
- 2-1) 日本化学会編, "実験化学講座 7", 丸善 (1966) p. 421
- 2-2) 日本化学会編, "実験化学講座 15(下)", 丸善 (1966) p. 240
舛阪 渡, 室井 常, "水分の定量" 東京化学同人 (1969) p. 16
- 3-1) N. Bloembergen, E.M. Purcell and P.V. Pound, *Phys. Rev.* **73** 706 (1948)

印刷報文

- 1) 天然高分子ゲルの電気伝導性
水口純, 高橋正昭, 相沢益男, 日化 91(8) 723 (1970)
- 2) 天然高分子ゲル中の水の電解質解離作用
水口純, 高橋正昭, 相沢益男, 日化 91(10) 961 (1970)
- 3) Proton Magnetic Resonance Line Width of Water in Macromolecular Gels
M. Aizawa, J. Mizuguchi and S. Suzuki, S. Hayashi and N. Mitomo,
Biopolymers (投稿中)
- 4) Proton Magnetic Resonance Studies on Properties of Water in Macromolecular Gels
M. Aizawa, J. Mizuguchi and S. Suzuki, T. Suzuki, H. Toyama,
Biopolymers (投稿中)
- 5) Thermal Expansion of Water in Macromolecular Gels
M. Aizawa, S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)
- 6) Dilatometric Studies on Properties of Water in Macromolecular Gels
M. Aizawa and S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)
- 7) Anomalous Temperature Dependence of Proton Magnetic Resonance Line Width of Water in Macromolecular Gels
M. Aizawa, J. Mizuguchi, S. Suzuki, T. Suzuki, H. Toyama,
Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)
- 8) ポリウオーター (総説)
水口純, 相沢益男, 高分子 19 231 (1970)
- 9) ポリウオーター (総説)
鈴木周一, 相沢益男, ファルマシア 7 19 (1971)

その他

- 10) 生物工学と電気化学 (総説)
水口純, 相沢益男, 工化 72 388 (1969)
- 11) ニコチンアミドジヌクレオチドホスフェイトの酸化還元系を用いた電池
高橋不二雄, 相沢益男, 水口純, 鈴木周一, 工化 73 62 (1970)
- 12) ニコチンアミドジヌクレオチドの酸化還元系を用いた電池
高橋不二雄, 相沢益男, 水口純, 鈴木周一, 工化 73 66 (1970)
- 13) 化学品の電解製造 (総説)
水口純, 鈴木周一, 佐藤利夫, 相沢益男, 化学と工業 23 990 (1970)
- 14) 電極表面におけるタンパク質, アミノ酸の吸着
相沢益男, 水口純, 鈴木周一, 日化 91 1022 (1970)

謝 辞

本研究を行なうにあたり、本学名誉教授故水口純先生には終始御懇篤な御指導を賜ったが、本研究途上急逝された。ここに御冥福を祈るとともに深甚の謝意を表します。

さらに本研究を行なうにあたり、また本論文を複製するにあたり、本学教授鈴木周一先生に終始御懇切な御指導を賜った。本学助手高橋不二雄博士、同佐藤利夫博士をはじめ本学資源化学研究所生物資源部門の諸氏には適切な助言と本研究遂行上の便宜をはかって頂いた。とくに高橋正昭、久保雅彦の各氏には一部共同研究をして頂いた。核磁気共鳴吸収の測定に際しては、日本電子K.K. 林昭一、鈴木昭夫、三友紀子および外山教諸氏の長期間にわたって協力して頂いた。原子吸光分析は工業技術院四国工業試験所加藤俊作氏にお頼りした。また本研究を学位論文として終結する際には本学教授西岡篤先生ならびに同助教授中条利一郎先生に御懇切かつ適切な御助言を賜った。ここに深く感謝の意を表します。