

# イオン交換体としてのアルギン酸誘導体の研究

Studies on the Derivatives of Alginic Acid as Ion Exchangers

山辺 武郎・田中 米吉・妹尾 学

アルギン酸はカルボキシル基(-COOH)を含む高分子化合物であるから、イオン交換体として利用でき、とくに第二鉄イオン(Fe<sup>3+</sup>)に対する選択吸着性があるので注目されている<sup>1),2)</sup>。しかしアルギン酸のアルカリ金属塩およびマグネシウム塩が水溶性であることは、イオン交換体として大きな欠点であり、かつその交換容量も同じカルボキシル基をもつアンバーライト IRC-50 にくらべるとかなり小さい。したがって本研究はホルマリンによる架橋により苛性ソーダ不溶解部分の生成、カルボキシメチル化による交換容量の増大について検討した。

## 1. ホルマリンによる架橋

1) 実験方法および結果 アルギン酸 80 g, 37% ホルマリン (HCHO) 300 ml, 35%濃塩酸 120 ml をよく混合、時々振盪しながら、常温(15~20°C)で反応せしめた。一定時間ごとに約 10 g を分取し、十分洗浄した後、50~100 メッシュにフルイ分けて試料とした。ついで 1 g の試料をとり、0.5 N 苛性ソーダ溶液に投入、デカンテーションにより溶解部分を除去、十分洗浄してアルカリ不溶解部分のみを残し、10% 塩酸で H 型とした後、十分洗浄、乾燥し、秤量してアルカリ不溶解部分生成率(%)を求めた。また別の試料のアルカリ不溶解部分を 0.5 N 苛性ソーダ溶液中に沈降せしめてその容積を測定し、生成した架橋アルギン酸の膨潤度を求めた。以上の結果を第 1 表に示す。

第 1 表 架橋アルギン酸の生成率および膨潤度

反応日数	0	3	6	9	12	14	16	19	23
アルカリ不溶解部分生成率(%)	1.4	18.7	21.9	26.1	49.1	24.0	8.1	3.5	1.4
膨潤度(0.5N NaOH 溶液中の沈降量) ml/g	—	55	52	56	56	56	51	47	—

ついで架橋アルギン酸試料の Na 型および H 型をとり、種々の塩酸濃度における Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> の交換量を求めた。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表 架橋アルギン酸の Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> に対する交換量

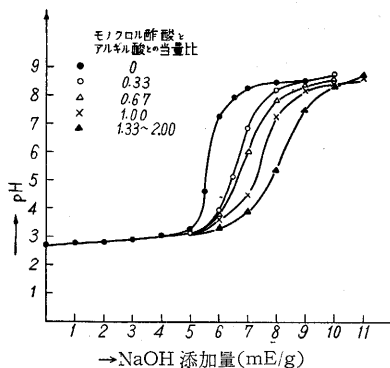
塩酸濃度(N)	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	
	Na 型	H 型	Na 型	H 型	Na 型	H 型
0	1.96	0.39	1.79	0.27	—	6.67
0.001	1.62	0.36	1.47	0.14	4.70	3.88
0.01	0.23	0	0.21	0	4.32	3.54
0.1	0.03	0	0.20	0	0.91	2.12
1.0	0	0	0	0	0	0

2) 実験結果の考察 架橋アルギン酸の生成率は 12 日まで増加し、以後減少する。これは同時にアルギン酸分子の解重合がおこるためと思われる。しかも得た生成物の膨潤度(沈降量)は Na 型では 56 ml/g と著しく

大で、普通のイオン交換樹脂(数 ml/g 程度)にくらべて架橋度は低いものと見なされ、カラム法への使用は困難と考えられる。しかし交換容量は架橋によって低下しないので、バッチ法ならば Na 型でも十分使用可能で、かつ第 2 表に示すように Na 型は H 型よりも一般に交換容量が大であるので、とくに鉄とのイオン交換反応には有効と思われる。

## 2. カルボキシメチル化

1) 実験方法および結果 カルボキシメチル化はアルギン酸にカルボキシメチル基(-CH<sub>2</sub>COOH)を導入し、交換容量を増大せんとするものである。架橋アルギン酸(1. の方法で得たもの) 1 g を 50% 苛性ソーダ 25 ml とねり、モノクロル酢酸(CICH<sub>2</sub>COOH) 0.18~1.08 g を加え 50~60°C で反応せしめる。1 日放置し、塩酸で処



第 1 図 アルギン酸の滴定曲線

理し、水洗、乾燥して試料とする。試料に 0.5 N 食塩溶液を加えておき、20°C で苛性ソーダで滴定し、第 1 図のような滴定曲線を求め、変曲点より交換容量(総交換容量)を定めた。なお第 1 図の滴定曲線において苛性ソーダ添加量が 5 mEq/g までは、どの試料もほぼ同じ曲線を示す。加えたモノクロル酢酸の量(アルギン酸との当量比で示す)に対する試料の交換容量の関係を第 3 表に示した。

第 3 表 カルボキシメチル化したアルギン酸の交換容量

モノクロル酢酸添加量(アルギン酸に対する当量比)	0	0.33	0.67	1.00	1.33	1.67	2.00
生成物試料の交換容量(mEq/g)	5.6	6.5	6.7	7.2	7.5	7.5	7.5

2) 実験結果の考察 第 3 表から明らかなように、モノクロル酢酸の当量比 1 程度の添加によって交換容量は約 1.4 倍となって、明らかにカルボキシル基の増加したことを示す。しかし滴定曲線によればカルボキシメチル化したアルギン酸は未処理のアルギン酸にくらべてやや弱解離性のようである。(1959. 7. 20)

## 文献

- 1) 高橋, 江村, 分析化学 7, 568 (1958)
- 2) 妹尾, 山辺, "弱酸性イオン交換体による鉄の吸着" 日本化学会第 12 年会講演 (1959. 4. 2)