

# ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライドと ポリ酢酸ビニルエマルションおよびそれらの混合物の 吸着面の接触角の測定による親水性能の評価

樋口才二, 増渕雄一\*, 三俣哲\*\*, 瀧本淳一\*,  
小山清人\*\*, 鈴木淳\*\*\*

(県立長崎シーボルト大学看護栄養学部, \*名古屋大学大学院工学研究科,  
\*\*山形大学工学部, \*\*\*元長崎大学教育学部)

原稿受付平成15年6月16日; 原稿受理平成15年12月11日

## Hydrophilicity Evaluated by Measuring the Contact Angles of the Adsorption Surfaces of Dimethyldioctadecylammonium Chloride, a Poly(vinyl acetate) Emulsion and Their Mixture

Saiji HIGUCHI, Yuichi MASUBUCHI, \* Tetsu MITSUMATA, \*\* Jun-ichi TAKIMOTO, \*  
Kiyohito KOYAMA \*\* and Atsushi SUZUKI \*\*\*

*Faculty of Nursing and Nutrition, Siebold University of Nagasaki, Nagasaki 851-2195*

*\* Department of Computational Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603*

*\*\* Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata 992-8510*

*\*\*\* Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852-8521*

We evaluated the hydrophilicity by measuring the contact angles of model surfaces after their adsorption of dimethyldioctadecylammonium chloride (DMDOAC), a poly(vinyl acetate) emulsion (PVAc-E), and their mixture. The adsorbent surfaces used were vacuum-dried organic macromolecular agar gel containing each additive, and hydrophilic glass sheets (glass sheets) and hydrophobic polytetrafluoroethylene sheets (PTFE sheets) with each additive attached. With increasing concentration of each additive, the contact angle of the agar gel (109° without an additive) markedly decreased in a similar hyperbolic manner to about 1/3, resulting in hydrophilization. The contact angle of the hydrophilic glass sheets (33 degrees) showed a maximum value (a 2-fold increase), indicating hydrophobilization, at a low additive concentration, but this angle gradually decreased thereafter with increasing additive concentration. However, the maximum value after adding the mixture was very low, and the change in contact angle was negligible with increasing additive concentration, showing only slight hydrophobilization. The hydrophobic PTFE sheets (120 degrees) showed properties similar to those of agar gel; the contact angle decreased after adding each additive, showing hydrophilization. The degree of hydrophilization after adding the mixture was marked; the contact angle was maintained at slightly more than 20 degrees with increasing additive concentration (about 100 degrees decrease), showing very high hydrophilicity.

(Received June 16, 2003; Accepted in revised form December 11, 2003)

**Keywords:** hydrophilicity 親水性能, contact angle 接触角, dimethyldioctadecylammonium chloride ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド, poly(vinyl acetate) emulsion ポリ酢酸ビニルエマルション.

## 1. 緒 言

乾燥食品の吸水膨潤による復元性と, 咀嚼を検討す

る際に重要な吸水性能について, モデル食品系を用いて検討し先に報告した<sup>1)</sup>. すなわち, ジメチルジオク

タデシルアンモニウムクロライド (DMDOAC), ポリ酢酸ビニルエマルション (PVAc-E) およびそれらの混合物をそれぞれ含む真空乾燥した寒天ゲルの吸水重量の経時変化を測定し, それらの吸水性能を検討した. DMDOAC の添加はその疎水基でアガロペクチン鎖を被覆するために生じる界面活性剤の柔軟効果であり, PVAc-E の添加はデンプン粒のような中性分散層の存在を考えた高分子樹脂の充填剤補強効果である. その結果, ゲルの吸水性能は添加物の親・疎水性要因に影響されることが示唆された. そこで本報告では, 添加物の親・疎水性要因の影響について検討するため, DMDOAC 水溶液, PVAc-E 分散系およびそれらの混合物のそれを付着させ自然乾燥した表面に対する水の接触角に注目し, 接触角の添加物依存性について調べることを目的にした. 被吸着面としては, 典型例として, 親水性表面を有するケイ酸塩ガラス板 (ガラス板) と疎水性表面を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シートを採用した. すなわち, ガラス板と PTFE シート上に添加物の水溶液と分散系を付着させ自然乾燥した吸着表面と水との接触角の測定を行った. 加えて, 前報<sup>1)</sup>で用いた寒天に添加物を加えてゲルにし, その真空乾燥した表面に対する水の接触角の測定も行った. なお, 接触角の測定は液滴法<sup>2)</sup>とした. また, これら接触角の結果を考察する上で, 添加物の水溶液と分散系の表面張力と界面動電位の測定, 水溶液と分散系での添加物の平均粒径の測定, および添加物の水溶液と分散系をガラス板上で自然乾燥した吸着表面の原子間力顕微鏡 (AFM) による観察も行った. 以上, 得られた結果について報告する.

## 2. 実験

### (1) 試料

寒天粉末, DMDOAC および PVAc-E は, それぞれ関東化学(株), 和光純薬(株)およびクラリアントポリマー(株)から購入した. PTFE シートとガラス板は市販品を用いた.

### (2) 試験片等の作製

#### 1) 水溶液と分散系の作製

DMDOAC 水溶液と PVAc-E 分散系およびそれらの混合物は次のように作製した. DMDOAC の水溶液は, DMDOAC を温湯に溶解し, 0 mol/l から  $8.5 \times 10^{-3}$  mol/l までの 4 種類を作製した. PVAc-E 分散系は, PVAc-E を常温水に溶解し, 0 wt% から 0.5 wt% までの 4 種類を作製した. DMDOAC 水溶液と

PVAc-E 分散系の混合物は, 上述と同様に準備したそれぞれの水溶液を混合することにより, DMDOAC と PVAc-E の濃度がそれぞれ 0 mol/l と 0 wt% から  $8.5 \times 10^{-3}$  mol/l と 0.5 wt% になるまでの 4 種類を作製した. なお, これらは後述の表面張力, 界面動電位, 平均粒径の測定と原子間力顕微鏡の観察用および次述以降の試験片の作製の水溶液と分散系として準備した.

#### 2) PTFE シートとガラス板の試験片の作製

PTFE シートとガラス板を液性が中性のアルキルエーテル硫酸エステルナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテルを主成分とする市販洗剤を用いて洗浄した後, 蒸留水で洗浄し自然乾燥した. 次に, (2) の 1) で作製した DMDOAC 水溶液, PVAc-E 分散系およびそれらの混合物の 0.2 ml を PTFE シート上とガラス板上に自然滴下し自然乾燥した. 水溶液と分散系はほぼ円形に拡がり, PTFE シート上での拡がり面積はほぼ  $133 \times 10^{-6} \sim 177 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup> になり, ガラス板上でのその拡がり面積はほぼ  $201 \times 10^{-6} \sim 254 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup> であった.

#### 3) 寒天ゲルの試験片の作製

寒天のみのゲルと DMDOAC, PVAc-E およびそれらの混合物を添加したゲルを作製した. 寒天のみのゲルは, 寒天粉末を 10 g/l の濃度になるように温湯に溶解した後, その水溶液 100 ml をシャーレへ注ぎ, 室温まで自然冷却することにより作製した. シャーレから取り出した形成ゲルの大きさは, 直径が 92 mm で高さが 12 mm であった. なお, 以下のゲルの作製の場合もシャーレへの溶液の注ぎ量は同量の 100 ml であり, その形成ゲルの大きさも同上とほぼ同じ大きさであった.

DMDOAC を添加した寒天ゲルは, DMDOAC と寒天粉末をそれぞれ温湯に溶解した後, それらを混合することにより, 前述と同様の方法により作製した. ゲル中の DMDOAC の濃度は 0 mol/l から  $8.5 \times 10^{-3}$  mol/l までの所定の 4 種類とした. PVAc-E を添加した寒天ゲルは, 常温水に溶解した PVAc-E 分散系を上記と同様の寒天の水溶液に加えることにより作製した. ゲル中の PVAc-E の濃度は 0 wt% から 0.5 wt% までの所定の 4 種類とした. DMDOAC と PVAc-E を混合添加した寒天ゲルは, 上記のそれぞれの水溶液と分散系を寒天の水溶液に加えることにより同様に作製した. 添加濃度は, DMDOAC と PVAc-E がそれぞれ 0 mol/l と 0 wt% から  $8.5 \times 10^{-3}$  mol/l と 0.5 wt% までの所定の 4 種類とした.

## ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライドとポリ酢酸ビニルエマルションの吸着面の接触角の測定による親水性能

得られた各種寒天ゲルをシャーレから取り出したものをそのまま、重量が一定になるまで真空乾燥した。真空乾燥したゲルから約5mm四方を切り取り、水との接触角を測定するときの被接触試験片とした。試験片の多孔性は顕微鏡で見たところ添加物の有無により変化がなかった。DMDOACを含む真空乾燥した寒天ゲルを水中へ入れ、その水中に溶出する塩化物イオンを容量法<sup>3)</sup>で調べたところ、塩化物イオンは確認されなかった。

## (3) 表面張力の測定

DMDOAC水溶液、PVAc-E分散系およびそれらの混合物のそれぞれの濃度の表面張力を協和界面科学(株)の表面張力計CBVP-A3でWilhelmy法により測定した。測定は25°Cで行った。

## (4) 電気泳動速度による界面動電位の測定

DMDOAC水溶液、PVAc-E分散系およびそれらの混合物のそれぞれの電気泳動速度による界面動電位を大塚電子(株)の電気泳動光散乱光度計ELS-8000でレーザードップラー法により測定した。光源はヘリウム-ネオンのレーザーで、その波長は632.8 nmであった。測定角度は15度の一定とした。

## (5) 平均粒径の測定

DMDOAC水溶液とPVAc-E分散系のそれぞれの平均粒径を大塚電子(株)の動的光散乱光度計DLS-7000で測定した。光源はアルゴンレーザーで、その波長は488.0 nmであった。散乱角は90度の一定とした。DMDOACとPVAc-Eの混合物の場合については測定しなかった。

## (6) 原子間力顕微鏡観察

DMDOAC水溶液とPVAc-E分散系およびそれらの混合物のそれぞれを付着させたガラス板試験片の表面を、セイコーインスツルメンツ(株)のSP3800Nとオリンパス(株)のNV2000の原子間力顕微鏡で計測・観察した。なお、PTFEシートについては未観察であった。

## (7) 接触角の測定

最初に、DMDOACとPVAc-Eさらにそれらの混合物をそれぞれ含む真空乾燥した寒天ゲル試験片の表面に水を滴下させ、その接触角を測定した。次に、DMDOACとPVAc-Eさらにそれらの混合物を付着させたPTFEシートとガラス板の試験片表面に水滴を滴下し、その接触角を測定した。接触角の測定は協和界面科学(株)の接触角計CA-Dにより室温(20~24°C, 60~68 RH)で測定した。接触角を各10回の

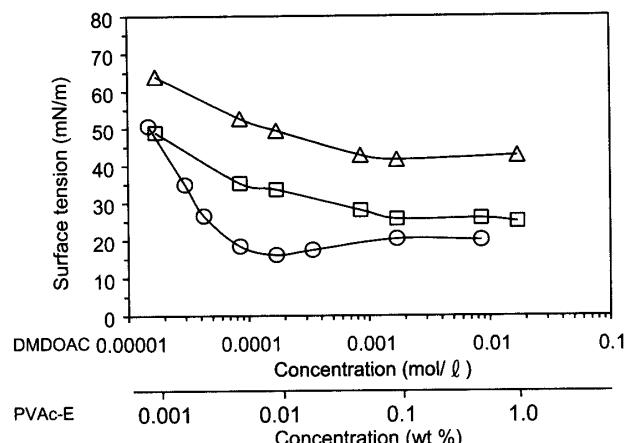


Fig. 1. Surface tension of an aqueous solution of (○) DMDOAC (mol/l), (△) a dispersed system of PVAc-E (wt%) and (□) their mixture

繰り返し測定し、その平均値と標準偏差を求めた。このとき、各被接触面および水は室温に馴染んだ状態とし、水滴の大きさは液滴調整器により直径が約1.5 mm以内の重力の影響をもたらさない範囲のものであった。

## 3. 結果と考察

## (1) 表面張力

DMDOAC水溶液、PVAc-E分散系およびそれらの混合物のそれぞれの表面張力の結果をFig. 1に示した。水の表面張力は71.2 mN/mで、DMDOACとPVAc-Eのそれぞれの添加濃度が増加するにつれてその表面張力は減少しそれぞれ一定値に達した。この図から、DMDOACの臨界ミセル濃度はほぼ $5.5 \times 10^{-5}$  mol/lであると推察され、本研究でのDMDOACの採用濃度範囲( $3.4 \times 10^{-4} \sim 8.5 \times 10^{-3}$  mol/l)は、臨界ミセル濃度以上であり、水溶液中のDMDOACはベシクルを形成していたといえる<sup>4)5)</sup>。

## (2) 界面動電位

DMDOAC水溶液、PVAc-E分散系およびそれらの混合物のそれぞれの界面動電位の結果をTable 1に示した。それらの界面動電位はそれぞれ+53~+58 mV, +20~+45 mV、および+24~+43 mVであり、いずれも大きい値であった。そのため、DMDOACのベシクルやPVAc-Eの粒子およびそれらの混合物の状態は、それぞれ分散しており凝集していない状態であったといえる。

## (3) 平均粒径

最初に、水溶液中のDMDOACのベシクルの平均

Table 1. Electrokinetic potential of an aqueous solution of DMDOAC and dispersed system of PVAc-E

Solute	Electrokinetic potential (mV)
DMDOAC	+53-+58
PVAc	+20-+45
{ DMDOAC PVAc	+24-+43

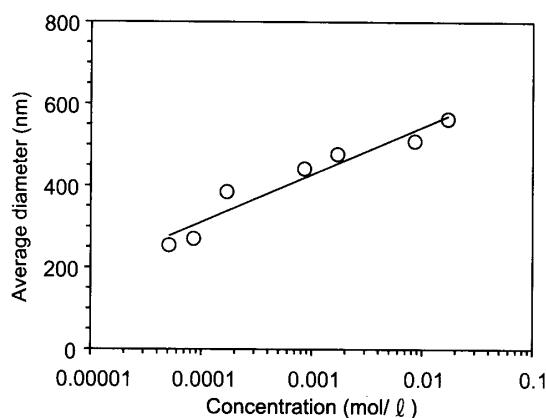


Fig. 2. Average diameter of vesicles of DMDOAC in an aqueous solution

粒径の結果を Fig. 2 に示した。平均粒径はその濃度の増加とともにほぼ直線的に増加していた。前述したように、本研究で採用した DMDOAC の濃度範囲は、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  から  $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  までの臨界ミセル濃度以上であり、そのベシクルの平均粒径は  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  時のほぼ  $400 \text{ nm}$  から  $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  時のほぼ  $500 \text{ nm}$  であった。DMDOAC の濃度が臨界ミセル濃度からあまり離れていない低濃度で界面活性剤が高くないときそのベシクルは球状であるが、さらに増すとそのベシクルの大きさが増加していくと考えられる。

次に、分散系の PVAc の球状の平均粒径を Fig. 3 に示した。平均粒径は、DMDOAC の場合と異なり、その濃度に依存せずほぼ一定の  $2 \mu\text{m}$  であり、DMDOAC のベシクルのそれより 4~5 倍大きかった。

#### (4) 原子間力顕微鏡イメージ

DMDOAC, PVAc およびそれらの混合物の付着ガラス板表面の AFM イメージを Fig. 4 に示した。(a) の DMDOAC の水溶液濃度が  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  と低いときのガラス板表面は、DMDOAC により全面が被覆されておらず、そのガラス板自身の表面が部分的に現れていた。これに対し、(d) の DMDOAC の水溶液

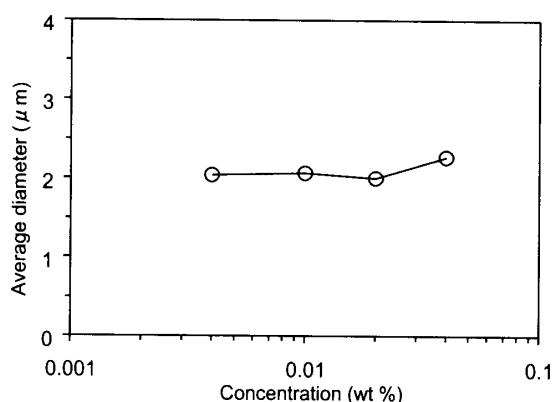


Fig. 3. Average diameter of the dispersed phase of PVAc-E

濃度が  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  と高いときのガラス板表面は、DMDOAC によりその全面が被覆されていた。このとき、DMDOAC の水溶液がガラス板上で乾燥するとき、その DMDOAC が形成するベシクル内の水がその外部へ乾燥移動するためベシクルが潰れた状態のイメージにあると考えられる<sup>6)</sup>。

(b) の PVAc-E の濃度が  $0.02 \text{ wt\%}$  と低いときには、(a) の DMDOAC の場合のときと同様に、ガラス板表面は PVAc により全面が被覆されず、そのガラス板自身の表面が現れていた。(e) の PVAc-E の濃度が  $0.1 \text{ wt\%}$  と高いときには、ガラス板の表面は PVAc の粒子によりその全面が被覆されていた。ここで、PVAc-E 分散系がガラス板上で乾燥するとき、その粒子は球状のままガラス板上に積み重なった状態のイメージにあると考えられる。

(c) の DMDOAC と PVAc-E の混合物の場合には、それぞれの濃度が  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  と  $0.02 \text{ wt\%}$  の低いときも、(f) の場合の濃度が  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  と  $0.1 \text{ wt\%}$  の高いときも、ともにガラス板の表面はその混合物によりその全面が被覆されていた。このとき、その混合物はガラス板の表面で凹凸を形成しているように見え、DMDOAC のベシクルが潰れた状態で PVAc の球形粒子を被覆した形でガラス板に付着している領域と、潰れたベシクルだけが付着した領域とが共存したイメージであると考えられる。なお、PTFE シートの場合については測定しなかったが、次項の接触角の結果において少し触れる。

#### (5) 接触角

##### 1) 添加物を含む寒天ゲルと水との接触角

DMDOAC, PVAc-E およびそれらの混合物をそれぞれ含む真空乾燥した寒天ゲルと水との接触角の結果

## ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライドとポリ酢酸ビニルエマルションの吸着面の接触角の測定による親水性能

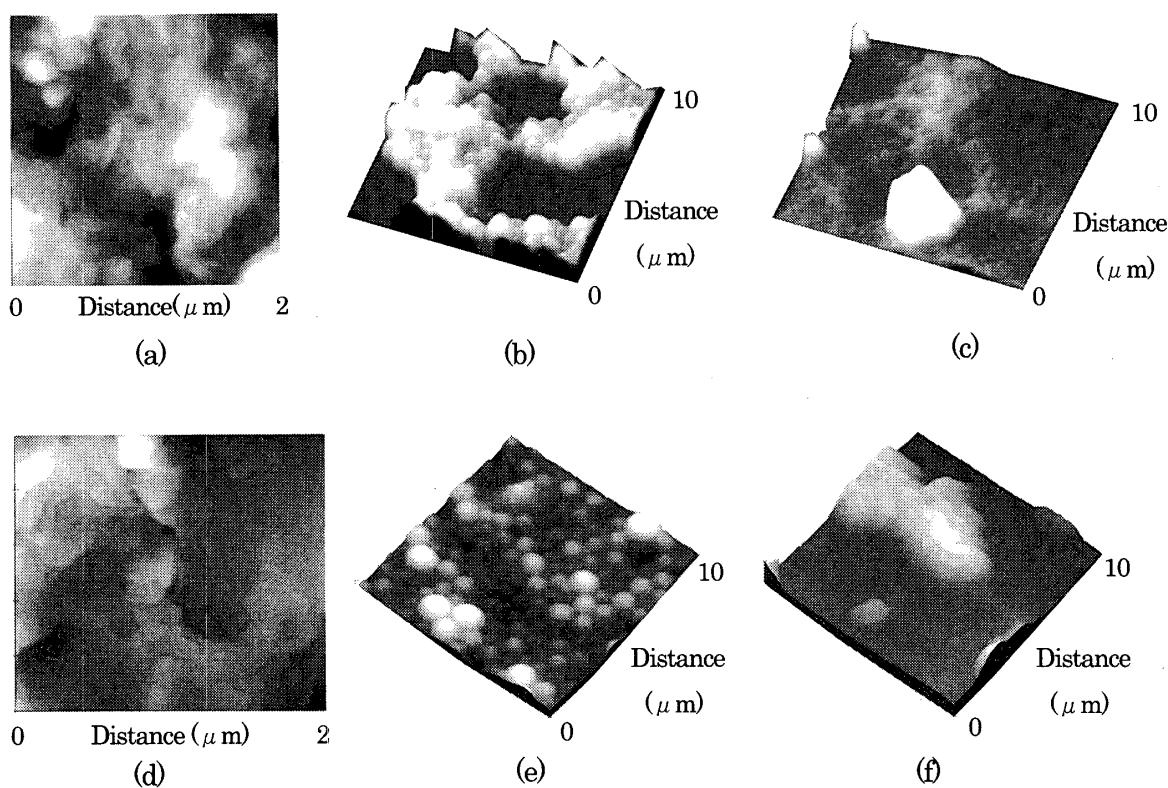


Fig. 4. AFM images of (a) DMDOAC at  $3.4 \times 10^{-4}$  mol/l, (b) PVAc-E at 0.02 wt% and (c) their mixture, and of (d) DMDOAC at  $1.7 \times 10^{-3}$  mol/l, (e) PVAc-E at 0.1 wt% and (f) their mixture

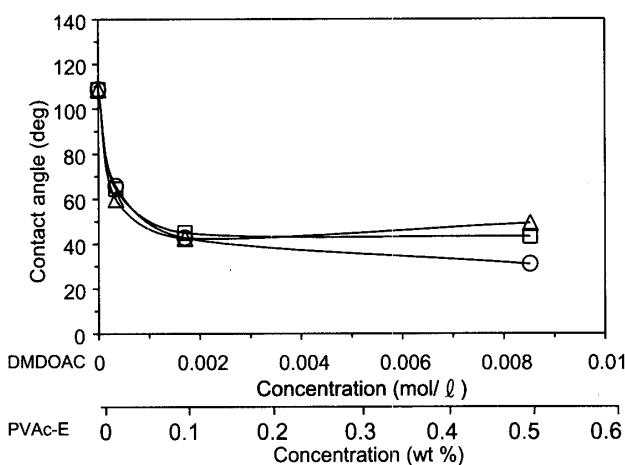


Fig. 5. Contact angle of the surface of vacuum-dried agar gel containing (○) DMDOAC (mol/l), (△) PVAc-E (wt%) and (□) their mixture with water

を Fig. 5 に示した。測定値の標準偏差はすべて 1.3~4.8 度の範囲にあった。寒天ゲルと水との接触角は 109 度であった。各添加物含有寒天ゲルの接触角は、いずれも添加物の濃度の増加とともに未添加の寒天ゲルの場合の接触角の 109 度から双曲線的に大きく減少した。各添加物を含むいずれの寒天ゲルの場合とも、

接触角の減少傾向は類似していたが、DMDOAC の単独添加の場合に接触角は 40 度弱と一番小さかった。各添加物を含んだ寒天分子がその網目を形成するとき、未添加時の寒天分子に生じる水素結合<sup>7)</sup>とその二重螺旋の形成<sup>8)~10)</sup>とが、添加物により抑制され二重螺旋の外側の疎水性を減少させ親水化させるためと考えられる。DMDOAC が寒天分子に吸着すると親水化されるためとも考えられる。このとき、DMDOAC の単独素材での親水化効果はやや大きいようであった。なお、今回の接触角の結果では、添加物を異にしたときの接触角がおおよそ同じ値を示していたが、これに対し前報<sup>1)</sup>では、添加物を含む真空乾燥した寒天ゲルの吸水重量はその添加物によりかなり差異が見られた。接触角の結果と吸水重量の結果との相違は今後の検討課題であるが、吸水重量では網目の膨潤に見られる粘弾性の影響の大きさも加わる。

## 2) ガラス板試験片と水との接触角

ガラス板上に DMDOAC 水溶液、PVAc-E 分散系およびそれらの混合物のそれぞれを滴下し、自然乾燥させた試験片表面と水との接触角の結果を Fig. 6 に示した。測定値の標準偏差は前項と同様であった。ガ

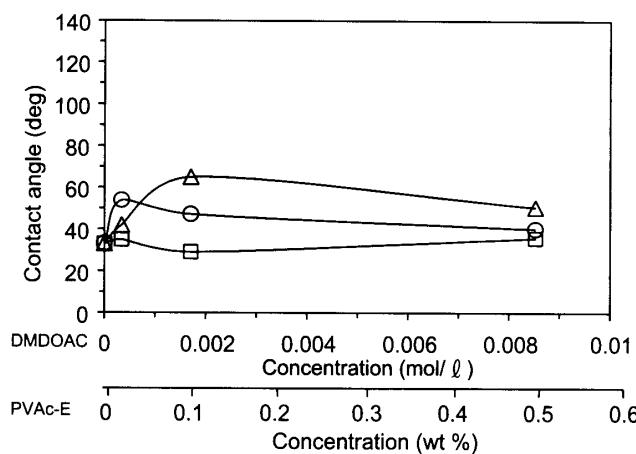


Fig. 6. Contact angle of (○) DMDOAC (mol/l), (△) PVAc-E (wt%) and (□) their mixture with water spontaneously dried on a polytetrafluoroethylene sheet

ラス板単独面の水との接触角は 33 度の親水性であった。DMDOAC が付着した表面での接触角は、添加濃度の増加とともに 33 度から増加し、その濃度が  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  で 54 度の極大を示したのち低下し、ほぼ 40 度の一定値を与えるようであった。これは DMDOAC の付着がその疎水基成因によりガラス板表面の親水性の低下をもたらしたためと考えられた。PVAc-E が付着した表面での接触角は、添加濃度の増加とともに増加し、0.1 wt% のとき 65 度で極大を示し、その後、低下し 0.5 wt% のとき 50 度を示した。これも DMDOAC の場合と同様に、ガラス板の親水性の低下をもたらしたが、その疎水化度は DMDOAC の場合以上であった。DMDOAC と PVAc-E の混合物が付着した表面での接触角は、ごく低濃度でわずかな極大を与え、その後 33 度よりやや親水化する領域もあり、添加濃度の増加に対してあまり疎水化せず、30~35 度の変化の小さい値を示した。

### 3) PTFE シート試験片と水との接触角

PTFE シート上に DMDOAC 水溶液、PVAc-E 分散系およびそれらの混合物のそれぞれを滴下し自然乾燥させた試験片表面と水との接触角を Fig. 7 に示した。測定値の標準偏差は前項の結果とほぼ同じであった。PTFE シートと水との接触角は 120 度の疎水性であった。DMDOAC が付着した表面の接触角は、その濃度の増加とともに 120 度から減少し、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  のとき 34 度で極小を示し親水化し、その後、50 度弱と親水化が緩和した。PVAc-E が付着した表面の接触角は、その濃度の増加とともに 120 度から減少し、

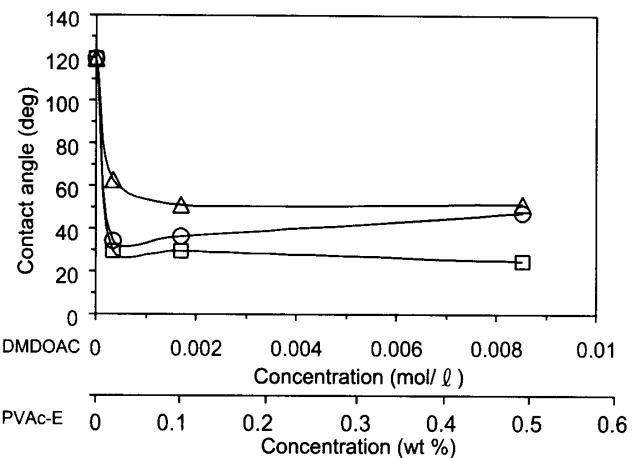


Fig. 7. Contact angle of (○) DMDOAC (mol/l), (△) PVAc-E (wt%) and (□) their mixture with water spontaneously dried on a silicate glass plate

0.1 wt% で 51 度を示した後ほぼ 50 度と一定の親水性を示していた。DMDOAC と PVAc-E の混合物が付着した表面での接触角は、添加濃度の  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  と 0.02 wt% で急減し、その後 25 度までさらに親水化した。この混合時の相乗的な親水化効果は、前項のガラス板試験片における混合時の疎水化の緩和、すなわち、親水性保持の結果に符合している。

## 4. 結論

ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド (DMDOAC)、ポリ酢酸ビニルエマルション (PVAc-E) およびそれらの混合物要素のモデル吸着面を取り上げ、その親水性能について接触角の測定により検討した。被吸着面は、添加物を含む真空乾燥した寒天ゲルおよび添加物を付着した親・疎水性別のケイ酸塩ガラス板 (ガラス板) とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シートとを用いた。その結果、寒天ゲルでの接触角は、いずれの添加物の場合もほぼ同一に添加濃度の増加に対して双曲線的に急減し、無添加時の 109 度から 3 分の 1 程度まで減少し親水化した。接触角が 33 度の親水性であるガラス板でのそれは、いずれの添加物吸着面の場合も低添加濃度のところで接触角が最大 2 倍の大きさの疎水化を示す極大値を持ち、その後、添加濃度の増加とともに漸減していた。このとき、混合添加時の極大値は極めて小さく、添加濃度に対して接触角はほとんど変化せず、余り疎水化しなかった。接触角が 120 度の疎水性の PTFE シートでのそれは、寒天ゲルの結果の性状と類似して、接触角が低下し親水化していた。このとき混合添加の場合

## ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライドとポリ酢酸ビニルエマルションの吸着面の接触角の測定による親水性能

のそれが顕著で添加濃度の増大に対してほぼ 20 度強の接触角を保ち、100 度ほど急減し、極めて高い親水性を示した。

## 引用文献

- 1) 樋口才二, 増渕雄一, 三俣 哲, 瀧本淳一, 小山清人, 鈴木 淳: ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライドとポリ酢酸ビニルエマルションを含む真空乾燥した寒天ゲルの吸水性能, 家政誌, **54**, 343-349 (2003)
- 2) 堤 和男:『コロイド科学IVコロイド科学実験法』(日本化学会編), 東京化学同人, 東京, 160 (1996)
- 3) 赤岩英夫:『第4版実験化学講座 15 分析』(日本化学会編), 丸善, 東京, 223-224 (1995)
- 4) Kunitake, T., and Okahata, Y.: A Totally Synthetic Bilayer Membrane, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3860-3861 (1977)
- 5) 井上圭三, 野島庄七: リン脂質の生物活性, ファルマシア, **20**, 869-876 (1984)
- 6) 中村和吉, 藤原夏美, 國枝博信: 二本鎖型カチオン界面活性剤の親水性表面への吸着形態, 日本油化学会誌, **46**, 1461-1465 (1997)
- 7) 埋橋祐二:『ゲルテクノロジー』(阿部正彦, 村勢則郎, 鈴木敏幸編), サイエンスフォーラム, 東京, 332 (1997)
- 8) Rees, D. A.: Structure, Conformation, and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **24**, 267-332 (1969)
- 9) Rees, D. A.: Shapely Polysaccharides, *Biochem. J.*, **126**, 257-273 (1972)
- 10) Arnott, S. A., Fulmer, A., Scott, W. E., Dea, I. C. M., Moorhouse, R., and Rees, D. A.: The Agarose Double Helix and Its Function in Agarose Gel Structure, *J. Mol. Biol.*, **90**, 269-284 (1974)