

手漉和紙に関する研究

(第2報)「ネリ」のコロイド性について

猪川三郎・後藤良造

(木材化学第3研究室)

Saburo INOKAWA and Ryozo GOTO : Studies on Japanese Hand-made Paper

(II) On the Colloidal Behaviours of "Neri".

和紙の抄造に必要欠くことの出来ない「ネリ」と称せられる植物粘質液がある。この粘質液は抄造上極めて重要な頗る興味のあるもので、抄造する際にこれを水中に混入すると、

- 1) 三桎、楮、雁皮等の長繊維を水中でむらなく分散させ、
- 2) 紙床の剝離を容易にし、
- 3) 成紙の緊度を増し、これに光沢を与える、

等の役割を演ずるものである。従つて手漉和紙の優美さや強さは使用する繊維だけに起因しているのではなく「ネリ」にもその多くが依存していると云われている。「ネリ」には一般に "黄蜀葵" (*Abelmoshus Manihot*) の根から抽出される "トロロ" か又は "ノリウッキ" (*Hydrangea, paniculata, Varfloribunda*) の肉皮から抽出される "タズノリ" が使用されている。これらの粘質液は上記の極めて優秀な性能を示し、今のところ、これに代る合成粘液は造り得ないといつても過言ではなからう。

「ネリ」特に"トロロ"については化学的に比較多くの研究⁽¹⁾が行われている。「ネリ」は長時間の放置や激しい攪拌或は加温によつて、その粘度を低下することは小栗等⁽¹⁶⁾によつて報告され、更に粘質液をメチレンブルーで染色し余分のメチレンブルーを洗滌除去した後、これを顕微鏡下で観察すると粘質液が網目構造⁽¹⁷⁾を呈することが見出されている。併しこの網目構造は粘質液中に最初から存在するものでなく⁽¹⁸⁾、メチレンブルーの作用によつて始めて出来ること、又メチレンブルーの他に硫酸銅、塩化第二鉄、塩化クロム等の溶液で処理しても、これを観察出来ることなどが発表されているが、未だ「ネリ」自体の興味ある上記特性の構造化学的由来を明らかにするには至っていない。

著者等はこの点を解明する目的で先ず黄蜀葵粘質液 "トロロ" の2,3のコロイド性に及ぼす加熱及び超音波の作用について観察した。即ち、

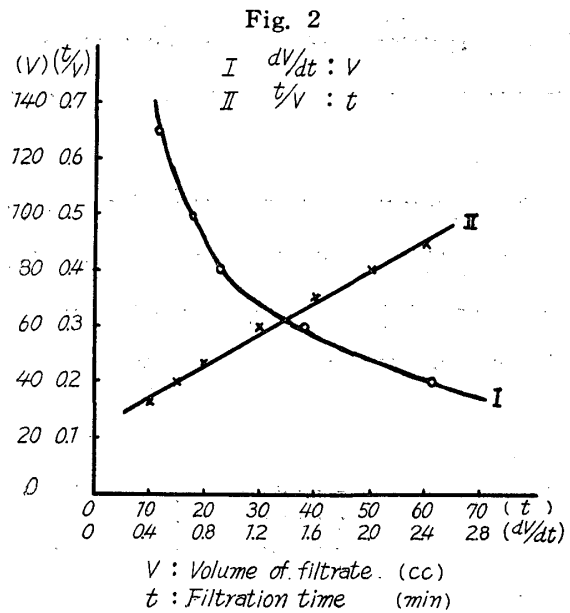
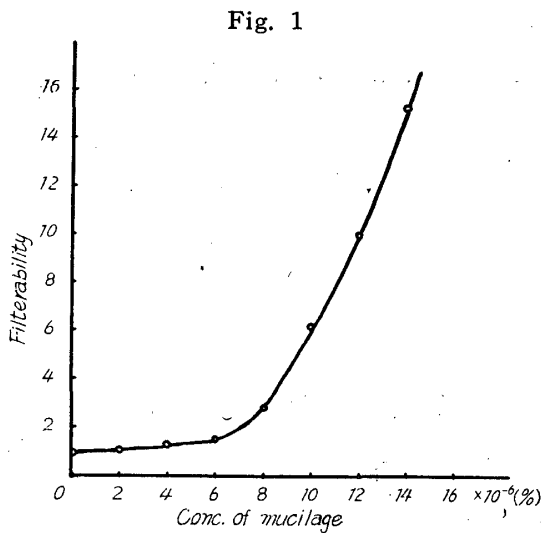
* Vegetable mucilage used for Japanese Hand-made Paper.

1) 粘質液の漏水性* (Filterability), 洩糸性 (Spinnability) 及び粘性 (Viscosity) に及ぼす加熱及び超音波照射の影響

2) 粘質液の電子顕微鏡による観察

1) 粘質液の漏水性, 洩糸性及び粘性に及ぼす加熱及び超音波照射の影響

i) 漏水性 粘質液の濃度を $0 \sim 1.6 \times 10^{-5} \%$ まで変えて, 各濃度に対する漏水性の変化を測定したところ Fig. 1 に示すように, ある濃度 ($8 \times 10^{-6} \%$) 以上から急に漏水性が増加することを知った。又 $1.2 \times 10^{-5} \%$ の粘質を Fig. 7 の装置において液をたえず 500 cc の目盛に合せ, 濾過時



間 (t) と濾過液量 (V) との関係とを求めると, Table 1 のようになる。この値から dV/dt と V との関係及び t/V と t との関係とを求めると, Fig. 2 に示すように, $t/V : t$ 曲線はほぼ直線となることがわかった。

竜沢等⁽²⁾ の研究によれば濾過速度 (dV/dt) は次式で表わされる。

$$dV/dt = \pi r^2 PN / 8 l \eta$$

r : 濾過孔の平均半径

l : 濾過孔の平均長さ

N : 濾過孔の総数

P : 濾過圧力

η : 濾過液の粘度

Table 1

| Filtration time (t) (min.) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|-----------------------------|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| Volume of filtrate (V) (cc) | 0 | 43 | 60 | 75 | 84 | 100 | 113 | 124 | 133 |

* 濾過時間に依存する性質

今 P, l, γ を一定とし r, N は濾過時間 (t) 或は濾過量 (V) の函数とする。

a) r は変化しないが孔の数が次式に従つて減少して行くとすると、

$$N_t = N_0 e^{-kt} \quad (N_0 \text{ は濾過前の孔の総数})$$

(k は恒数)

dV/dt と V とは直線関係を示す。これを完全閉塞型とする。

b) N は変化しないが孔の断面積が次式に従つて次第に小さくなって行くとすると、

$$\pi r^2 = \pi r_0^2 - k' V \quad (r_0 \text{ は濾過前の濾過孔平均半径})$$

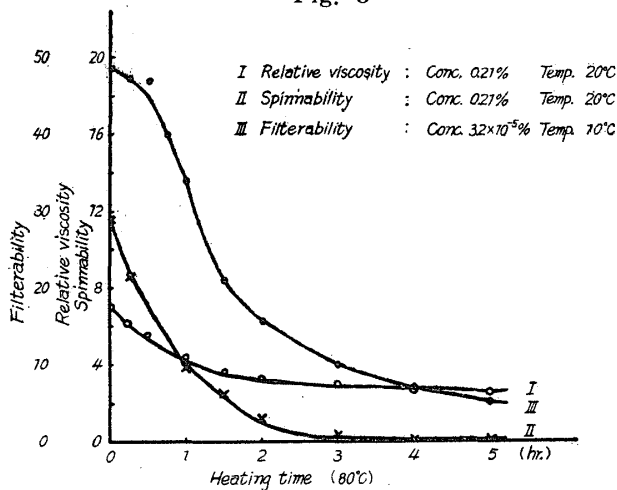
(k' は恒数)

t/V と t とは直線関係を示す。これを標準濾過型とする。

黄蜀葵粘質液の場合は上述の結果から、完全閉塞型より、むしろ標準濾過型に属するものと思われる。

ii) 加熱による影響 粘質液(濃度0.21%)を 80°C に夫々15分, 30分, 60分, 120分, 180分, 240分の各時間加熱し, 加熱後の相対粘度, 洩糸性及びその液を $3.2 \times 10^{-5} \%$ に稀釈したときの漏水性について測定すると Fig. 3 に示す通りである。即ち加熱によつて, 3者共にその値は低下するが, 洩糸性と漏水性とは, その低下が特に著しいことがわかつた。

Fig. 3



iii) 超音波照射の影響 粘質液(濃度 0.20%)を 50 Kcycles の超音波に夫々15秒, 30秒, 45秒, 60秒, 90秒, 120秒, 180秒の各時間照射(室温 8°C)し, 照射後の相対粘度, 洩糸性及びその液を $1.0 \times 10^{-5} \%$ に稀釈したときの漏水性を測定すると Fig. 4 に示すように超音波の照射によつて3者共に著しくその値を低下するが, 漏水性において, その低下が特に著しいことを知つた。なお超音波を照射すると

液温の上昇が見られるので, その程度を知るために銅~コンスタンタン熱電対を用いて測定したところ(室温 8°C) Fig. 5 に示すように超音波の照射による温度の上昇はたかだか 60°C であることを知つた。更に参考のため, 粘質液を 60°C に加熱したときの相対粘度, 洩糸性及び漏水性の変化を測定すると Fig. 6 に示すように変化は非常におそいことを知つた。即ち超音波の作用は加熱によるよりも, むしろ主として超音波自身の作用と思われる。

2) 粘質液の電子顕微鏡による観察

i) 黄蜀葵から抽出した直後の粘質液 (Photo. 1, 2)

Fig. 4

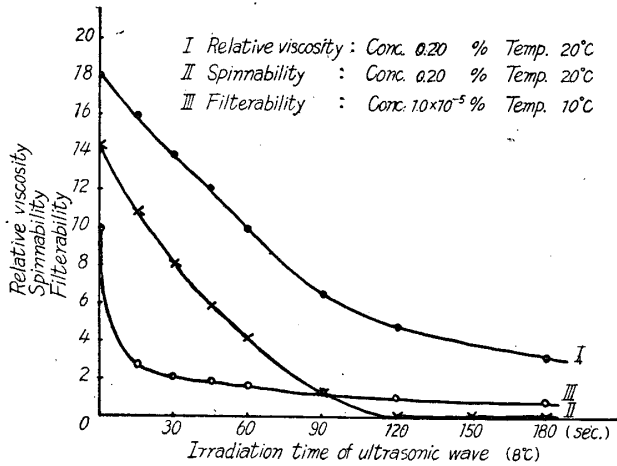


Fig. 5

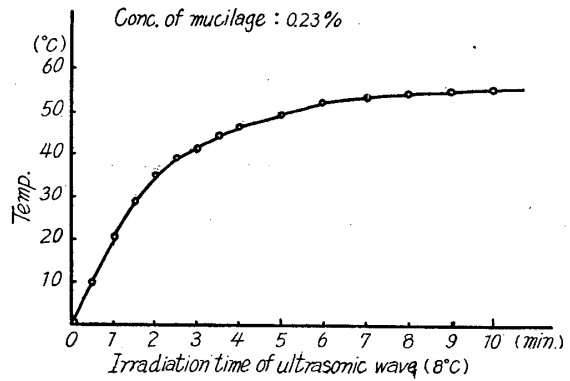
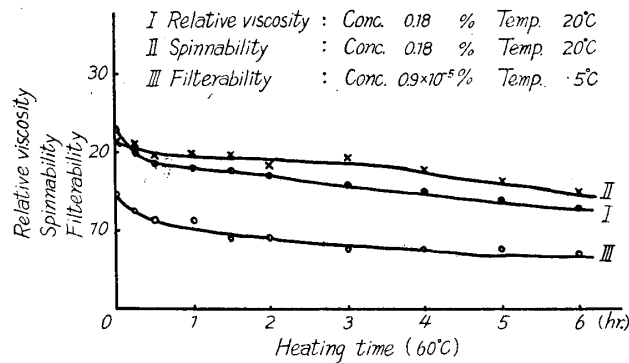


Fig. 6



ii) 80°C で5時間加熱後の粘液 (Photo. 3, 4)

iii) 超音波を3分間照射後の粘液 (Photo. 5, 6)

を夫々電子顕微鏡で観察すると写真から判断出来るように、Photo. 1, 2 には一面に網目構造 (Network structure) が存在する。併し Photo. 3, 4, 5 および6では、かかる網目の存在は発見出来ず、ただ網目の断片や、それが集合したと思われる痕跡が観察されるにすぎない。又これ等の写真から判断して、網目構造はメチレンブルー等を使用して染色したときだけに生成されるものではないことがいえる。

実験の測定結果と電子顕微鏡による観察の結果を合せ考え、電子顕微鏡写真にあらわれる抽出直後の粘質液の網目と加熱及び超音波の照射によるその破壊とが、実際の粘質液中においても同様におこっているとすれば、加熱及び超音波の照射による粘度及び洩糸性特に後者が激減するのは当然のことである。又漏水性の実験において、粘質液を稀釈するとき、立体的な網目はその型を保つたまま切断されて小さい網が液中に分散し、この網が濾紙の孔の径より大きい間は濾紙の孔の上にかぶさり、その有効面積を小さくするが、稀釈が過大になり切断が進みすぎると、最早や濾紙の孔を通過するようになると考えられる (Fig. 1)。更に加熱および超音波の照射も稀釈と同様に網目を切断するために、濾紙の目をつまめなくなると考えられる (Fig. 3, 4)。この網目の存在が和紙抄

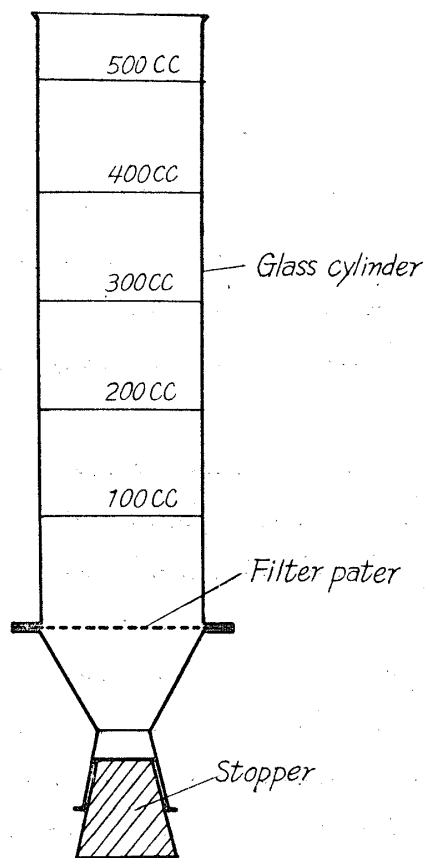
造中の繊維の分散にも大きな役割を演じているであろうことは想像するにたたくない。

実 験 の 部

- 1) 試料 昭和29年広島県因島産黄蜀葵を0.5%ホルマリンに漬けたもの(4カ月貯蔵)である。
- 2) 調製 ホルマリン漬にした試料を水洗後小刀で細片に截断し、これに0°Cで蒸留水に24時間浸漬し、抽出される無色の粘質液を綿布で濾別して用いた。
- 3) 濃度 アルコールとエーテル(8:2)の混合液を加えて、粘質物を沈澱させ、これを濾別乾燥後秤量して濃度をきめた。
- 4) 粘度 オストワルドの粘度計を用い、20°Cの恒温槽中で測定し、水に対する相対粘度をもつてあらわした。
- 5) 洩糸性 直径7mmのガラス棒の先端を円くし、粘質液中に1.5cm浸し、毎秒4cmの速度で引き上げ、液柱の切れるまでの長(cm)さを測定し(20°Cにおいて)、その10~20回の平均値をもつて洩糸性をあらわした。

6) 漏水性 Fig. 7 のような500cc入りの硝子製円筒の下面に東洋濾紙 No. 1 を一枚はさみ、

Fig. 7



a) 止め栓をはめ、蒸留水を500cc入れ、止め栓をはずして蒸留水が100cc, 200cc, 300cc, 400cc流れ出るに要する時間を測定(20°C)して、夫々 t_1, t_2, t_3, t_4 とした。b) 次に残りの蒸留水(100cc)を棄てて円筒内に粘質液を500cc入れ400cc流し出した。c) 更に残りの粘質液(100cc)を他に移し一濾紙はそのままにして一その円筒内に再び蒸留水を500cc入れ、その蒸留水が1cc, 200cc, 300cc, 400cc流れ出には要する時間を夫々 T_1, T_2, T_3, T_4 とした。

$T_1/t_1, T_2/t_2, T_3/t_3, T_4/t_4$ の平均値をもつて漏水性とした。

7) 超音波 粘質液20ccを径30mmの試験管にとり島津の超音波発生器S-200型を用いて、これに50K cycles (2,000 Volt, 220 mA)の超音波を照射した。

8) 電子顕微鏡 島津SM-T4型電子顕微鏡を用い、試料はこれをFormvar膜をはつた試料台上に採り、クロム(Cr)でshadowingをほどこして観察した。

要 約

1) 黄蜀葵粘質液の漏水性、粘度、洩糸性と、これに及ぼす加熱及び超音波照射の影響を調べ、加熱及び

超音波の照射によつて、漏水性、粘度、洩糸性、特に後者の二つが著しく減少することを認めた。

2) 粘質液の電子顕微鏡写真による観察から、抽出直後の粘質液には網目構造が存在し、加熱および超音波の照射によつて網目構造が破壊されることを認めた。

3) 網目構造の存在と漏水性、粘性、洩糸性とは密接な関係にあることが推察された。

Photo. 1. Electron micrograph of fresh mucilage (shadowed with Cr)

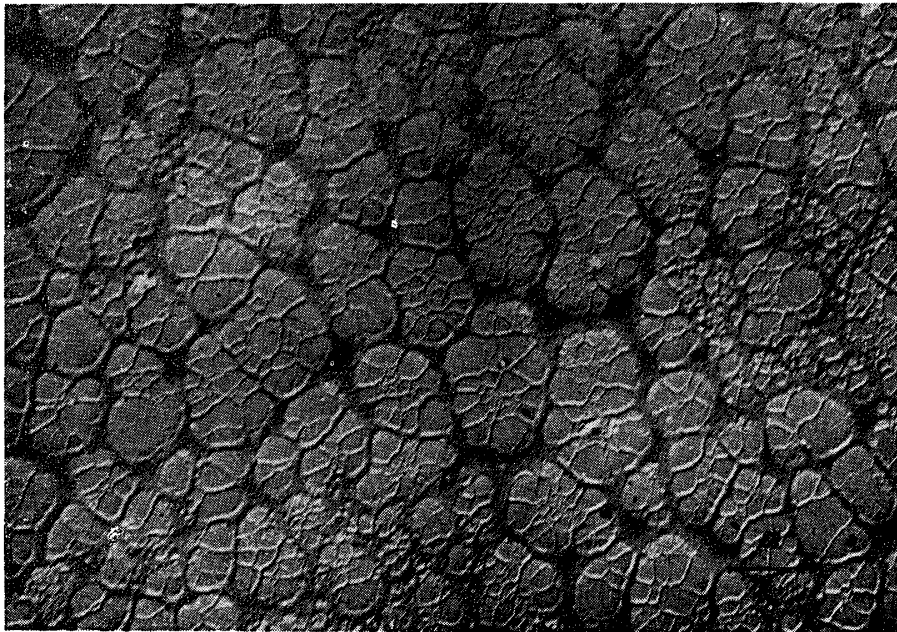


Photo. 2. The same aboue

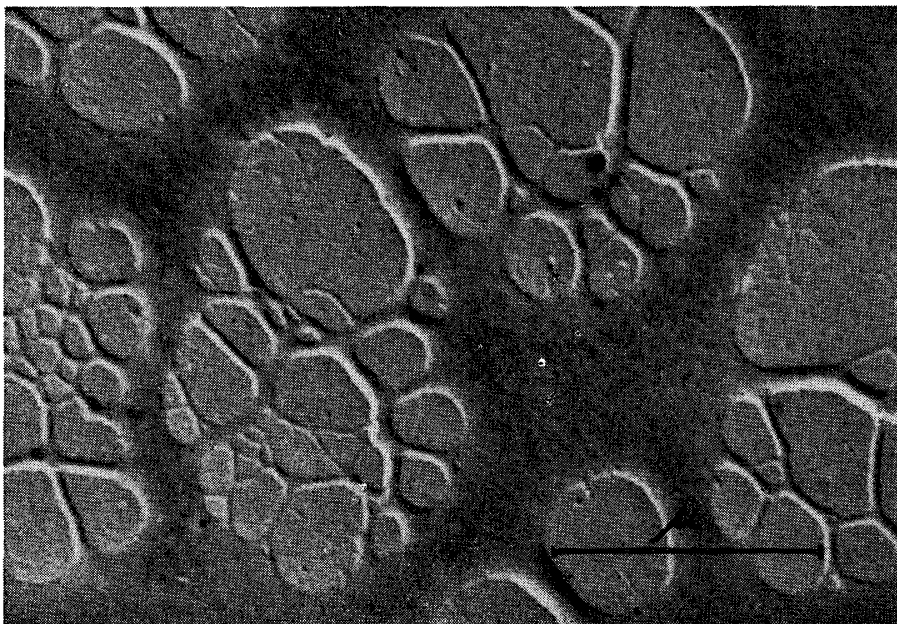


Photo. 3.

Electron micrograph of mucilage heated at 80°C for 5hrs (shadowed with Cr)

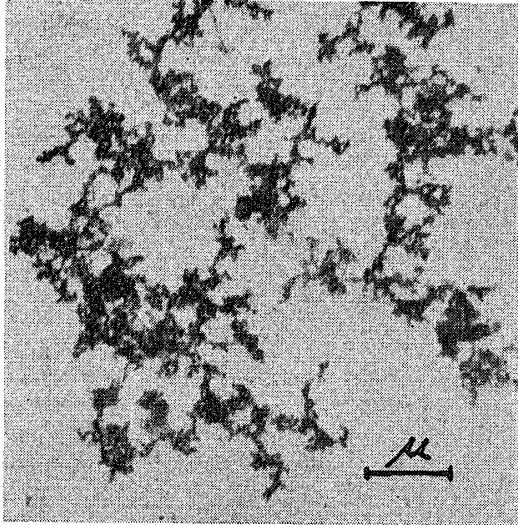


Photo. 4.

Electron micrograph of mucilage heated at 80°C for 5hrs (shadowed with Cr)

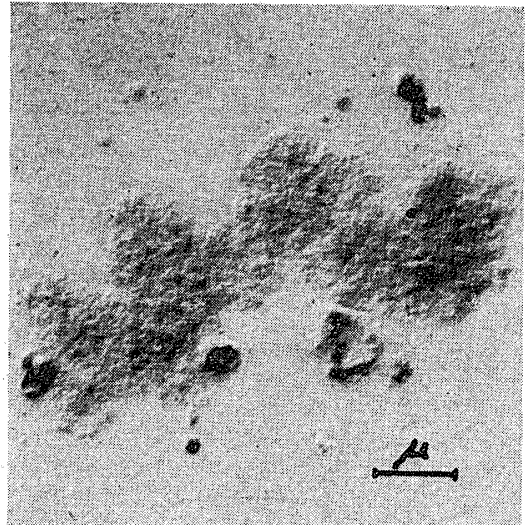


Photo. 5.

Electron micrograph of mucilage irradiated with supper sonic wave for 3 mins (shadowed with Cr)

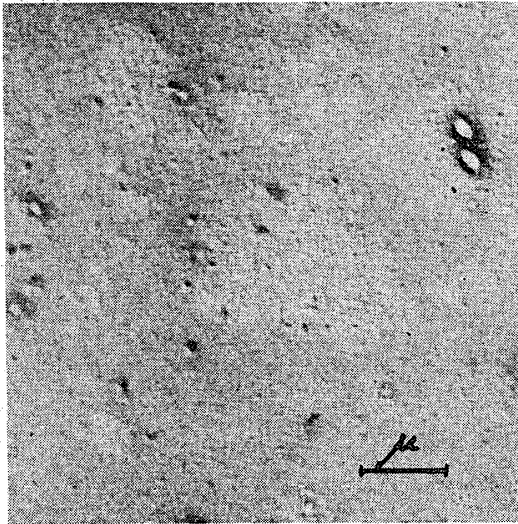


Photo. 6.

Electron micrograph of mucilage irradiated with supper sonic wave for 3 mins (shadowed with Cr)



Résumé

In the present reseach, some colloidal properties of the mucilage—"Neri"—from the root of Tororoaoi (*Abelmoschus Manihot*) are studied, particularly on 1) the effets of heating (Fig. 3) and irradiation by ultrasonic wave (Fig. 4) on the viscosity, spinnability and filterability* of mucilage, 2) the observation of mucilage by an electron microscope (Photo. 1, 2, 3, 4, 5, 6).

The experimental results may be summarized as follow :

i) In general, the viscosity, spinnability and filterability of mucilage decrease with increasing time of heating and irradiation by ultrasonic wave.

ii) From the electron micrograph, the writers have obtained evidences that there exists a network structure (Poto. 1, 2) in fresh mucilage, which is broken by heating (Poto. 3, 4), and irradiation by ultrasonic wave (Poto. 5, 6). The network structure may be considered as one of the important factor of the characteristic colloidal properties of the mucilage.

文 献

- (1) a 小 沢：工化 25, 389 (1922)
- b 小 栗：工化 35, 998 (1932)
- c 川 村：日化 60, 88 (1939)
- d 小 栗・川 崎：工化 45, 307 (1942)
- e 中 野・小 栗：工化 45, 644 (1942)
- f 小 栗・苔米地：工化 46, 146 (1943)
- g 町 田・内 野：日化 72, 925 (1952)
- h 鈴 木：紙及パルプ 6, 23 (1952)
- i 小 栗・篠 原・小 野：工化 58, 227 (1955) 等
- (2) 竜 沢・井 内・尾 鷲：繊維誌 9, 164 (1953)

なお本実験中電子顕微鏡写真は当大学化学研究所水渡教授ならびに滝山学士の御援助によつて、撮影したものであり、超音波の照射は同じく理学部化学教室金相学研究室小川講師の御好意によつたもので、茲に深く感謝の意を表す。又本研究費の一部は文部省科学研究助成補助金によつた。

* The term "Filterability" denotes the rate of clogging filter paper.