

# 手漉和紙に関する研究

## 第7報 黄蜀葵粘質液の弾性について

木材化学第3研究室 猪川三郎・後藤良造・高月 昭

(昭和33年12月2日受理)

Saburo INOKAWA, Ryozo GOTO and Akira TAKATSUKI : Studies on Japanese Hand-made Paper VII. On the Colloidal Nature of *Tororoaoi* Mucilage (*Abelmoshus Manihot* MEDIC).

“ねり”は和紙の抄造に必要な欠くことのできないもので、和紙の優美さと強さとは、この“ねり”の性質に依存するところが極めて大きい。この“ねり”の中で最も広く使われているのは、黄蜀葵 (*Abelmoshus Manihot* MEDIC) の根から水で抽出される粘質液で、その粘質液は、そのままでは、ろ紙でろ過することか極めて困難であるが、これをミキサーに掛けることによつて、ろ過できるようになり<sup>1)</sup>、そのために、デンプンその他の夾雑物を除くことができる。しかし、このろ液は、まだ、非常に大きな弾性を有しており、しかもこの弾性は、粘質液を加熱するか、長期間放置するかすると、顕著に減少していく。本報では、この弾性に着目して実験を行い、得られた2, 3の新しい知見について報告する。

### 1 弾性におよぼすミキサー処理の影響

抽出後綿布でろ過した粘質液をミキサーで処理し、処理時間と弾性の変化との関係を調べたところ Table 1 のようになった。

Table 1

treatment time by mixer (min.)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.5	4.5
$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	11	5.8	3.5	2.7	2.3	1.5	1.3	1.4
$\eta_{30^\circ}$ (poise)	400	77	27	19	14	9	8	8
$\eta_{30^\circ}/G_{30^\circ}$	36	13.3	7.7	7.0	6.3	6.0	6.2	5.7

$G_{30^\circ}$  : Elasticity at 30°C       $\eta_{30^\circ}$  : Viscosity at 30°C

これを図で示すと Fig. 1 のようで、はじめ急速に低下し、やがてほぼ一定値となること、また  $\eta_{30^\circ}/G_{30^\circ}$  もはじめ急速に低下し、やがてほぼ一定値となることがわかつた。

### 2 弾性と粘質液濃度との関係

ミキサー処理を行つた粘質液からアルコール・エーテル (8 : 2) 混液を加えて得られた沈殿物を所定の濃度になるように水に溶かし、弾性と粘質液の濃度との関係を測定すると、Table 2 および Fig. 2 のようになった。

Table 2

concentration (%)	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	0.7	2.3	5.8	13.7	94

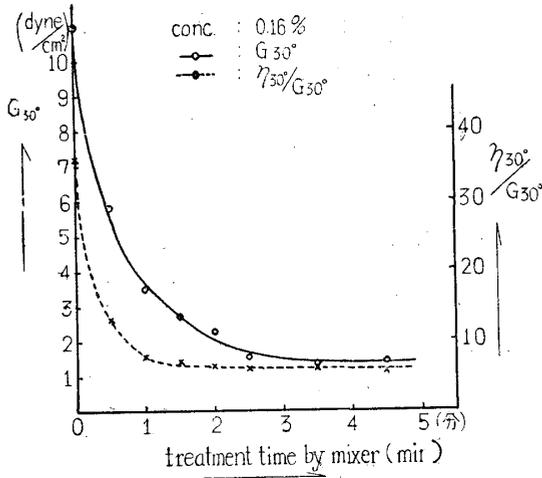


Fig. 1.

3 弾性におよぼす塩化ナトリウム, 塩化カルシウム, EDTA (disodium ethylene diamine tetra-acetic acid),\* およびシュウ酸ナトリウムの影響

ミキサー処理を行つた粘質液に塩化ナトリウム, 塩化カルシウム, EDTA, シュウ酸ナトリウムを種々の割合に加えたときの弾性のの変化を調べると, Table 3 および Fig. 3 に示すようになった。

黄蜀葵粘質物の灰分中には, カルシウムが多く含まれており, 黄蜀葵粘質液の曳糸性は, このカルシウムによるものであるともいわれている<sup>2)</sup> が, カルシウム塩をアルカリ塩におきかえる能力のある EDTA およびシュウ酸ナトリウムが, 粘質液の弾性を増加させる傾向にあり,

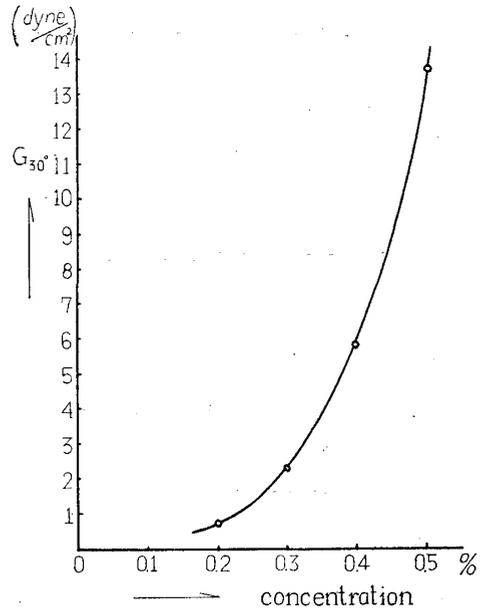
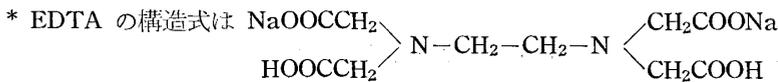


Fig. 2.

Table 3

concentration (%)		0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	NaCl	4.2	4.6	4.6	5.1	4.9	5.3
	CaCl <sub>2</sub>	5.1	3.9	3.7	3.8	3.8	3.7
	EDTA	4.5	4.9	5.0	4.9	4.7	5.4
	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.4	8.1	8.0	8.1	8.8	8.5



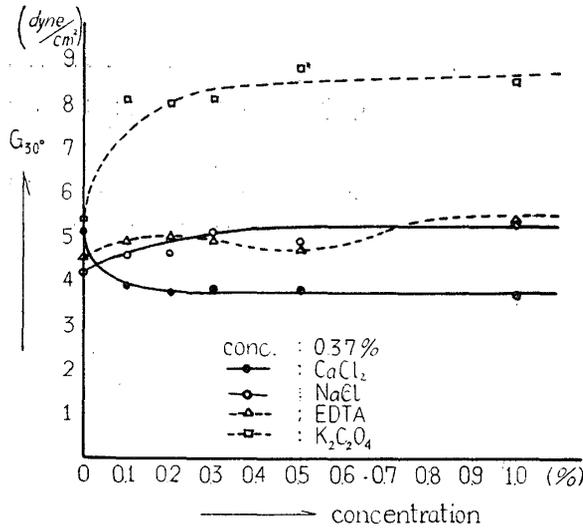


Fig. 3.

一方、塩化カルシウムが弾性を低下させる傾向にあることは、この場合カルシウムがあまり弾性に寄与していないことを示すものと思われる。このことは、また、次の電気透析の実験からも支持される。

4 弾性におよぼす電気透析の影響

ミキサー処理を行つた粘質液 (pH 5.0) を濃度が変化しないように電気透析にかけると、pH が約3になり、 $G_{30^\circ}$  は、はじめの 4.5から10に増加した。この電気透析した粘液に炭酸ナトリウムを加えて pH を変え、それにとまなう弾性の変化をみると

Table 4 および Fig. 4 のようであつて、極大のある曲線が得られた。一方、電気透析して  $G_{30^\circ}$  が10に増加した粘液に酸化カルシウムを加え pH を 4.2 にすると、 $G_{30^\circ}$  は 4.2 に下つた。

Table 4

pH	2.9	4.2	5.2	6.0	7.0	8.1	9.0	10.0	10.4
$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	10	15	20	18	12	1.1	9.7	6.2	2.8

このことから、弾性には電解基<sup>3)</sup> が大きな役割を持っていること、また、カルシウムは弾性に寄与していないことがわかる。

5 アルコール・エーテル沈殿物を再び水に溶かしたときの弾性

ミキサー処理を行つた粘質液にアルコール・エーテル (8 : 2) 混液を加えて生じた沈殿物をろ過して採取し、これを再び水に溶解して、原液と同一濃度にしたときの弾性を測定すると、Table 5 に示すように、もとの粘質液の弾性とほとんど変化がないことがわかつた。このことは、原粘質液において弾性をあらわしている物質がほとんど完全にアルコール・エーテル混液で沈殿することを示す。なお沈殿物を再溶解する際、沈殿ろ液\* を濃縮した液を加えても、

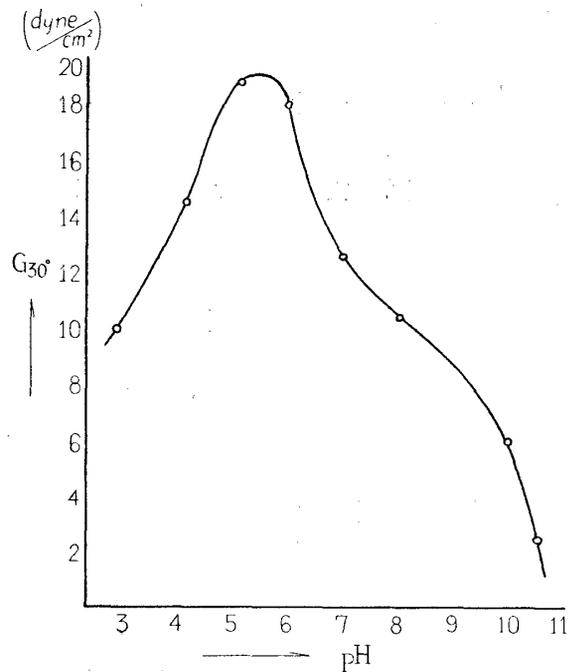


Fig. 4.

\* ミキサー処理を行つた粘質液に、アルコール・エーテル混液を加えて生じた沈殿物をろ過したろ液からアルコール・エーテルを留去した液。

弾性には、ほとんど変化がなかつた。また、加熱によつて弾性をなくした粘質液からの沈殿物を水に再溶解しても、やはり弾性はあらわれなかつた。

Table 5

	sample	concentration (%)	$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )
1	original mucilage	0.29	0.13
	solution*	0.29	0.12
	mixture of solution* and filtrate	0.29	0.12
2	original mucilage	0.30	4.1
	solution	0.30	4.3
	solution*	0.30	4.6
3	mucilage heated	0.43	~0.0
	solution*	0.43	~0.0

\* The solution obtained by dissolving the alcohol-ether precipitate

なすことができる。

### 7 弾性におよぼす加熱の影響

ミキサー処理を行つた粘質液 (pH 5.2) を炭酸ナトリウムで pH 6.8 と pH 8.8 とにしたもの、および酢酸で pH 4.0 としたもの、それぞれ70°に加熱して、それらの加熱時間と弾性の変化との関係を測定すると、Table 7 および Fig. 5 が得られた。すなわち pH 4.0 と pH 5.2 の曲線はあまり変わらないが、pH 6.8, pH 8.8 の曲線は著しく変化することを知つた。

### 6 重金属イオンによる沈殿物を 0.6% EDTA 水溶液にとかしたときの弾性

ミキサー処理を行つた粘質液に硝酸第二水銀の水溶液を加えて生じた沈殿物を 0.6% EDTA 水溶液にとかして、もとの濃度としたときの粘液の弾性を測定すると、Table 6 に示すように、その弾性はもとの粘質液の弾性とほとんど変化がなかつた。この結果と Fig. 3 の EDTA の曲線とから考えてみると、重属イオンによる沈殿物も粘質液の本体であるとみ

Table 6

	sample	concentration (%)	$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )
1	original mucilage	0.28	4.4
	solution*	0.28	5.6
2	original mucilage	0.37	4.5
	solution*	0.37	4.7

\* The solution obtained by dissolving the mercuric nitrate precipitate in 0.6% EDTA water solution

Table 7

heating time (min.)	0	20	30	40	60	90	120
$G_{30^\circ}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	pH 4.0	3.7 <sup>b</sup>	2.6	1.9	1.2	0.60	~0.0
	pH 5.2	4.3	2.7	2.0	1.4	0.53	—
	pH 6.8	5.6	4.7	4.1	3.6	2.8	1.7
	pH 8.8	5.1	2.5	2.4	2.2	2.1	1.7

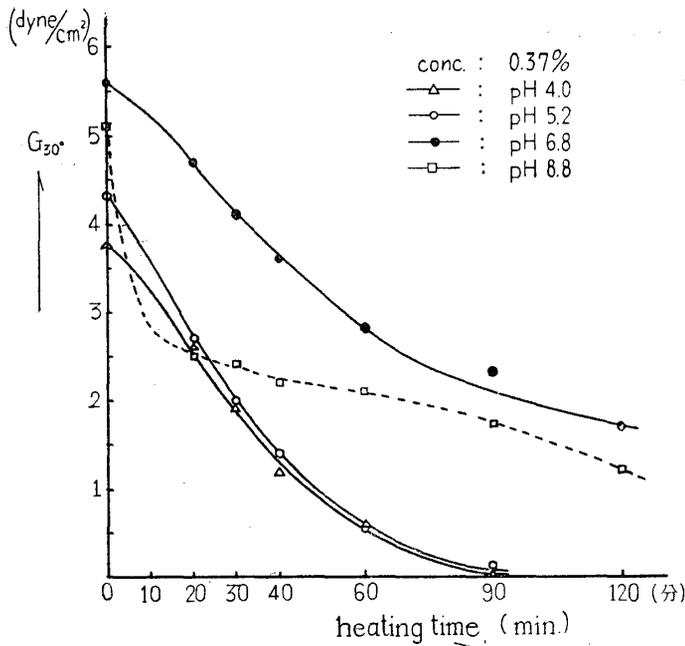


Fig. 5.

また、一方、ミキサー処理粘質液を30°, 40°, 50°, 60°, 70° および80°の各温度に夫々30分, 60分および90分間加熱したときの弾性の変化を測定すと、Table 8および、Fig. 6に示すように、温度が50°から60°になる点で急激な弾性の低下が見られた。

これらのことから、加熱による弾性の低下は、単なる加水分解などの化学変化だけによるものでなく、何か複雑な変化がおこっているものと考えられる。

Table 8.

heating temp. (°C) \ heating time (min.)		heating temp. (°C)					
		30	40	50	60	70	80
G <sub>30°</sub> (dyne/cm <sup>2</sup> )	30	5.1	5.0	4.9	3.7	2.2 <sup>b</sup>	1.2
	60	5.1	4.9	4.6	2.9	0.9	0.2
	90	5.1	4.8 <sup>b</sup>	4.4 <sup>b</sup>	2.5	0.2 <sup>b</sup>	—

実 験 の 部

- 1) 試料 昭和31年広島県因島産黄蜀葵を0.5%ホルマリンに漬けたものである。
- 2) 抽出 ホルマリン漬にした試料を水洗後、金ずちで充分にくだき、これを0°で蒸留水に24時間浸漬し、抽出される粘質液を綿布でろ過した。
- 3) 濃度 アルコール・エーテル(8:2)混合液を加

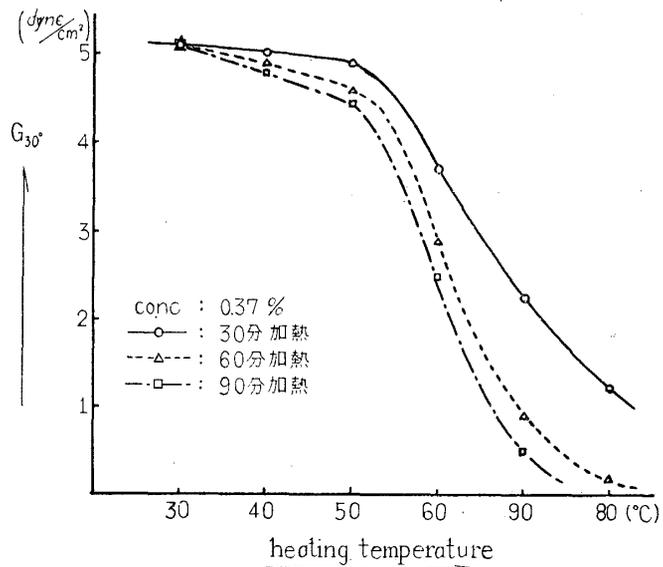


Fig. 6.

えて、粘質物を沈殿させ、これをろ別乾燥後秤量して決定した。

4) **ミキサー処理** 2) によつて得られた粘質液を東芝製 MX-2 型ミキサーに入れ、高速で粘度がほぼ一定になるまで処理し、セライトを入れて吸引ろ過した。

5) **弾性** 粘性共軸円筒型の回転粘弾性計により、温度30°で測定した。

### 要 約

- 1) アルコール・エーテル沈殿物および重金属イオン沈殿物は粘質液の本体とみなされる。
- 2) カルシウムは、粘質液の弾性に重要な役割をもつものではない。
- 3) 加熱による弾性の著しい低下は単なる加水分解などの化学変化だけによるものではない。

なお、本実験に用いた弾性測定装置は、本学化学科金相学研究室の岩瀬慶三教授ならびに佐野忠雄助教授の絶大な援助によつて製作されたもので、ここに厚く御礼申し上げる。また本研究の費用の一部は文部省科学研究助成補助金によつたものである。

### Résumé

Japanese hand-made paper, as well known, is very elegant and refined, strong and tenacious, and considered as a work of Japanese characteristic art. And it is said that its elegance and strength mainly depend upon the properties of "Neri" which is indispensable for making Japanese hand-made paper. "Neri" is the plant mucilage and the mucilage obtained from the root of *Tororoaoi* (*Abelmoshus Manihot* MEDIC) is most widely used. It is very difficult to filter the mucilage in original state through a filter paper, but the mixer treatment makes it very easy<sup>1)</sup> to filter, by which starch and other impurities can be removed. Thus, the filtrate obtained has still elasticity which considerably decreases by heating or longer standing of it.

The present report is concerned with some colloidal properties of the mucilage, especially its elasticity.

1) The relations between the mixer-mixing time and viscoelasticity of the mucilage which was filtered through cotton cloth are shown in Table 1 and Fig. 1. From Fig. 1, it is observed that the elasticity rapidly decreases, at the first period, with increase of the mixer-mixing time, then gradually becomes constant and also  $\eta_{30^\circ}/G_{30^\circ}$  shows the similar behaviors.

2) The relations between elasticity and concentration of the mucilage are summarized in Table 2 and Fig. 2.

3) The effects of sodium chloride, calcium chloride, disodium ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA)\* and sodium oxalate on the elasticity ( $G_{30^\circ}$ )

\* EDTA has a structure of  $\begin{array}{c} \text{NaOOCCH}_2 \\ \text{HOOCCH}_2 \end{array} \text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$  and replaces calcium ion in the mucilage by sodium ion.

of M-1\* are cited in Table 3 and Fig. 3. It may be shown from Fig. 3 that calcium is indifferent to the elasticity of M-1. Also, this result is supported by the next experiment of electro dialysis.

4) The electro dialysis of M-1 ( $pH : 5.0 ; G_{30^\circ} : 4.5$ ) at constant volume, decreases its  $pH$  to 2.9 from 5.0 and increases its  $G_{30^\circ}$  to 10 from 4.5. The change of elasticity for  $pH$ , when sodium carbonate is added to M-2, is shown in Table 4 and Fig. 4. The elasticity of M-2 reaches a maximum at  $pH$  5.2, while, when calcium oxide is added to M-2 its  $pH$  becomes 4.2 and its elasticity ( $G_{30^\circ}$ ) decreases to 4.2 from 10. These results may show that electrolytic groups<sup>3)</sup> play an important part in the elasticity of the mucilage, calcium not participating in it.

5) When P-1 is dissolved in the same concentration as the original, the elasticity of this mucilage solution is nearly equal to the original as shown in Table 5. Then, P-1 seems to be the substance by which the elasticity of M-1 is mainly caused.

6) When P-2 is dissolved in 0.6% aqueous solution of EDTA in the same concentration as the original, the elasticity of this mucilage solution is nearly equal to the original as shown in Table 6. Taking the results in Table 6 and Fig. 3 into consideration, the present writers imagine that P-2 seems to be an essential substance in the mucilage.

7) The following four samples of M-1 are heated at  $70^\circ C$  and the effects of heating on the elasticity of the mucilages are studied ;

- a) M-1 ( $pH$  5.2)
- b) Mucilage adjusted in  $pH$  6.8 by the addition of sodium carbonate
- c) Mucilage adjusted in  $pH$  8.8 by the addition of sodium carbonate
- d) Mucilage adjusted in  $pH$  4.0 by the addition of acetic

These results are tabulated in Table 7 and shown in Fig. 5. There is a parallel point in the curves of  $pH$  4.0 and 5.2, and also in  $pH$  6.8 and 8.8. Moreover, the elasticity changes of M-1 at various heating temperatures are cited in Table 8 and Fig. 6, and the curves in Fig. 6 show that the elasticity drops down between  $50^\circ$  and  $60^\circ$ . The results reported above seems to indicate that the decrease of the elasticity by heating is not caused by simple chemical changes, e.g. hydrolysis, oxidation and so on, but by more complex chemical or physical changes.

\* M-1 : Mucilage homogenized by a mixer and filtered

M-2 : Mucilage obtained by electro dialysis of M-1

P-1 : Precipitate obtained by the addition of alcohol-ether (8 : 2) mixture to M-1

P-2 : Precipitate obtained by the addition of mercuric nitrate solution to M-1

文 献

- 1) 猪川三郎, 後藤良造: 木材研究 **17**, 50 (1957)
- 2) 篤淵武雄, 大和田寛: 農化 **28**, 556, 781 (1954)
- 3) H. Staudinger : Organische Kolloidchemie p.245 (1950)