

## 糊料に関する研究

Study on the Pastes

中 村 亦 夫\*

Matao NAKAMURA

糊料には、デンプンやアルギン酸ソーダなどの天然物、CMC やメチルセルロースのような半合成品、そしてポリビニールアルコールやアクリル酸ソーダのような合成品があり、その用途は、食品添加物、接着剤、捺染のり、紡績のり、洗剤など多岐にわたっている。さて、その製品の性質も、その用途が要求する条件と共にレオロジカルに探究しなければならないことが多い。

## まえがき

研究室では、ここ数年目先を変えて糊料\*\*に取り組みでいるので、少し紹介させてもらう。

糊料を水に溶かしたいいわゆる“のり”は無論のこと非ニュートン流動で、各種チキソトロピー、ワイゼンベルク効果、様々な動的粘弾性を示し、レオロジカルに見ておもしろい品物である。ここで捺染のりの例について少し述べてみよう。この仕事は小企業で、ぱっとした問題ではないが、布地を美しく染め上げるうえで、染料と共に大切なことで、この捺染のりの良し悪しは染料以上に重要である。さてこの捺染のりは糊料屋さんか染物屋さんの要求に応じてのりを調製するのであるが、糊料屋さんはずB型粘度計を使って捺染のりの粘度を合わせる。この測定ではのりが非ニュートン性のために、ロータや測定のリターン数を打合せてないとだめである。その上のをりピーカに入れてガラス棒でかきまわして止め、棒のもどりをみたり、ガラス棒を液面から引き離してみたりして、一生懸命働かしている。むずかしくいえば、定常流コンプライアンスや曳糸性の定性試験をやっている。これらの性質もよくなっては、いかに粘度だけが要求に合致していても、よい捺染のりではないのである。しかし糊料さんはみな小企業なので、粘度以外未だ定量的な試験はやっていないし、染物屋さんの方も職人気質でそんな数値がなくとも別に平気のようである。私共は糊料のレオロジカルな性質の研究を行なって、ある程度は各種糊料の特性は把握したように思うが、さてこのレオロジカルな特性が、捺染の上でどう響くかは皆目わからない。してみると、いままでやってきたことは、理学的研究で、工学的研究でなかったようである。

もっとも工学部のある教授がいておられたが、レオロジーを工業に直接結びつけることは大変なことかもしれない。

ここで考えるに、高分子溶液のレオロジーの研究であるが、この際は高分子は純合成品で構造がよくわかっていること、高分子は無極性であること、そしてその溶媒

も無極性であること、がこの問題の解明に有利な三つの条件であることこの筋の権威者から聞いたことがあるが、さて糊料を研究するともなれば、高分子は天然物が多いし、溶媒は最も極性の高い水が最も一般的であり、それに溶ける溶質も極性の強い高分子である。なんとも大変なことだが、またおもしろ味もあろうかと考えている。

## 糊料について

糊料には非常に多種多様な種類があるが、なんとといっても私共が長年取り組んできたデンプン質が最も一般で、舌切り雀の童話ではないが、洗濯のりや表具用ののり（こののりのレオロジカルな性質も表具をやる上で大切）などに昔から使用されてきたのである。このデンプンのりも、デンプンの種類や加熱調製法により非常に異なり、このことはデンプン化学の分野の大きな問題となっているが、ここでは省略しよう。デンプン質の他、天然物の糊料には、海藻からの壁のりや高橋名誉教授のご専門のアルギン酸ソーダ、和紙の製造になくはならないトロロアオイや外国産のアラビヤゴムやトラガントゴムのような植物性粘質物などがある。一方セルロースはその構成単位がデンプンと同じグルコースであるのに、そのトランス型で対象性の良い分子構造から結晶性がよく、強固な分子間結合の故に水にはデンプンのように加熱では決して溶けないが、カルボキシルメチルセルロース(CMC)のように $-CH_2COOH$ 基をつけるとか、メチルセルロース(MC)のように $-CH_3$ 基をつけたり、ヒドロキメチルセルロース(HC)のように $-CH_2-CH_2-OH$ 基を付加することで分子間の結合力を弱めて、可溶性にした半合成品もある。その他純合成品にはポリビニールアルコール(PVA)別名ポパールやポリアクリル酸ソーダ(Na-PAA)などがある。図1、2は捺染のりの関係のパンフレットにでていたB型粘度計による各種糊料の速度勾配と粘度の関係を示した最もプリミティブなグラフであるが、糊の種類によりズリ・チキソトロピーがいかに様々な性質を示すかが分ると思う。

## CMC についての研究

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\* この字は当用漢字にはないが、“のり”ではかっこうがつかないので特に使用させていただいた。

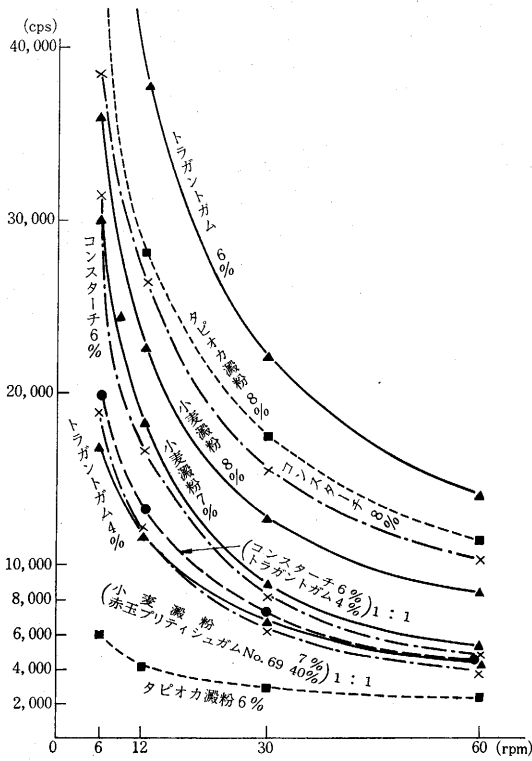


図 1

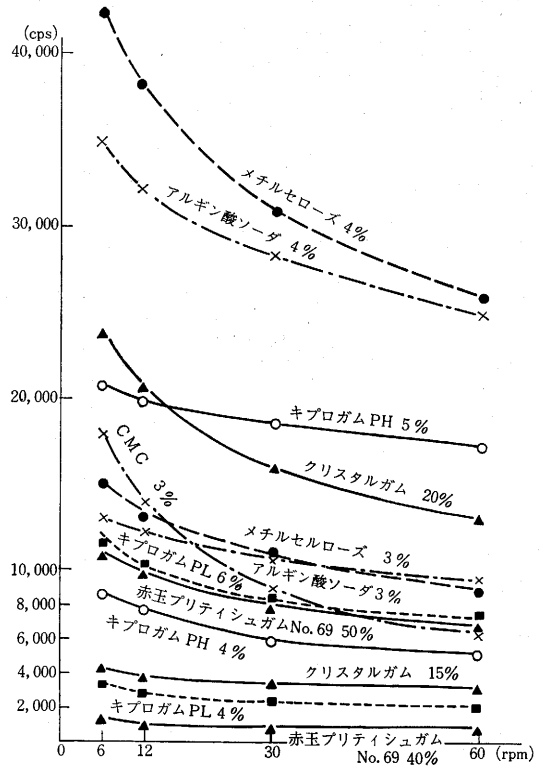


図 2

この研究は渡辺君\* が中心となって進めている分野で、その成果は工化誌など<sup>1), 2), 3)</sup>に記載してきたもので、CMC については本誌の研究解説<sup>4)</sup>にあるので参照していただきたいが、渡辺君のこの研究はパルプに対して30倍の溶剤を使用する独特な製造方法(この量の溶剤を使用するとパルプはスラリー状となり操作も容易となる)によったもので、その製造条件などを詳細に研究してきたものである。そのうちここで特にレオロジー的な面から興味のあるところを紹介しよう。

いま海藻から抽出しアルコール沈殿して製造する高価なアルギン酸ソーダを、セルロースにモノクロール酢酸を反応して製造する安価な CMC に代用できないかとは誰しも考えるところであるが、図 1, 2 から明瞭のようにかなり性質が異なる。

分子構造からすれば、図 3 のように非常に類似して、ただ側鎖の長さが  $-CH_2-O-CH_2-$  だけ CMC の方が長い。また CMC はカルボキシメチル基の付加量すなわちエーテル化度によりその性質が異なってくる。こうしたことを考慮しながら両者の性質の差を究明してみた。

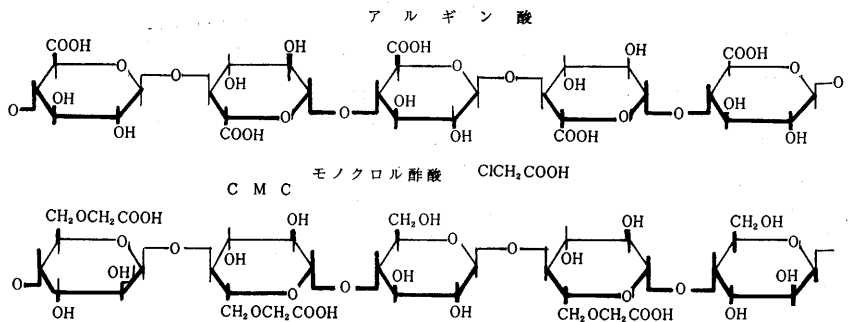


図 3

この研究では糊料の性質を動的粘弾性からみるため二重円筒型の内筒駆動型レオメータで試験した。

図 4, 5 の実験では、ある種の CMC とアルギン酸の濃度を適当に調製して、B 型粘度計での値が 150 ポイズ (P), 75P および 10P を示すような 3 種類ずつの試料をつくり、動的粘弾性について比較検討したのであるが、動的粘性  $\eta'$  の値をみると、アルギン酸は  $\omega$  の変化に対して増減が少なく、CMC の方は  $\omega$  の増加に伴ってははだしく減少している。これは図 1, 2 の定常流の速度勾配に対する傾向と一致する。そして動的弾性率  $G'$  の方は逆にアルギン酸の方が  $\omega$  の依存性の強いことを示している。

図 6 の実験結果は分子量の異なった各種のアルギン酸を、水溶液の濃度を調製することで見かけの粘度をだい

\* 本所研究員, 千葉大学助教授

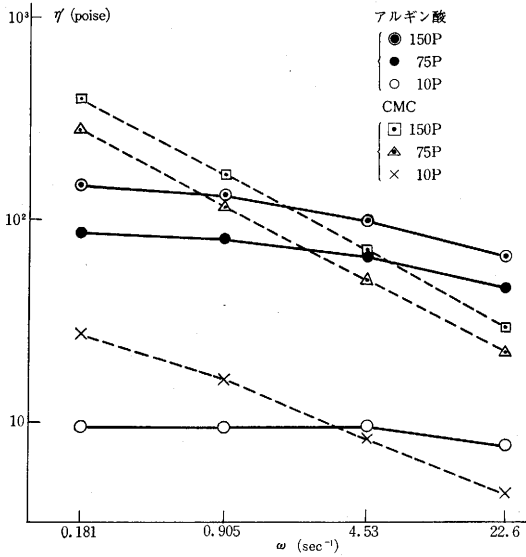


図 4

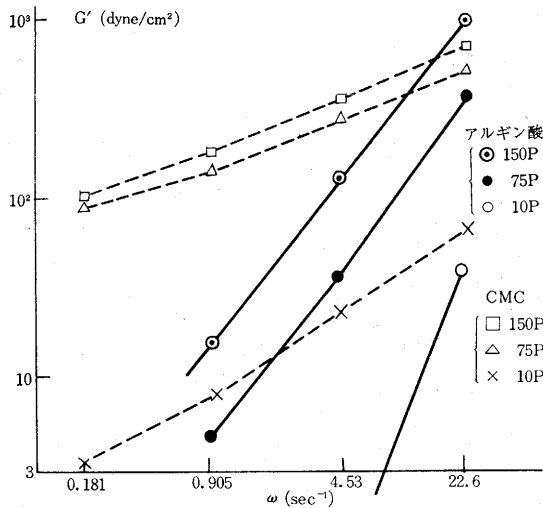


図 5

たい等しくしたもので、この  $\eta'$  と  $G'$  の測定値を見ると大差が見られない。図 7 は同様の実験を CMC で行なったものでこれも同じ結果となり、この範囲では分子量の大小が動的粘弾性の傾向に変化を与えるものではないようである。

さて CMC とアルギン酸の特性の差の原因として、さきに述べたエーテル化度の影響についての実験結果が図 8 であるが、 $\eta'$  および  $G'$  がエーテル化度の増加に伴ってその挙動がアルギン酸に近づくことは見られるが、これが両者の相違の主因とすることは、無理のようである。

さて渡辺君の溶媒法により CMC を製造する際に、一度エーテル化してできた CMC を再度エーテル化を試みて、その結果できた試料の動的粘弾性を測定したものが、図 9 である。2 段反応をやった試料は、 $\eta'$  が  $\omega$  の依存

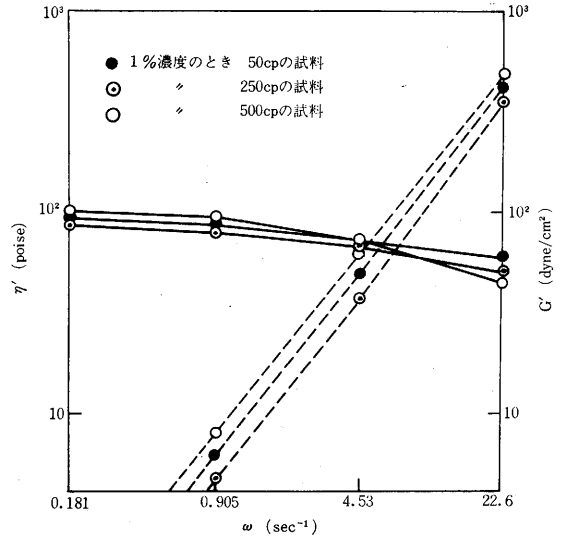


図 6

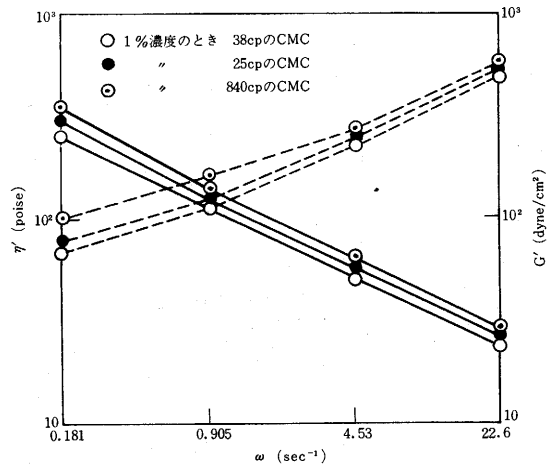


図 7

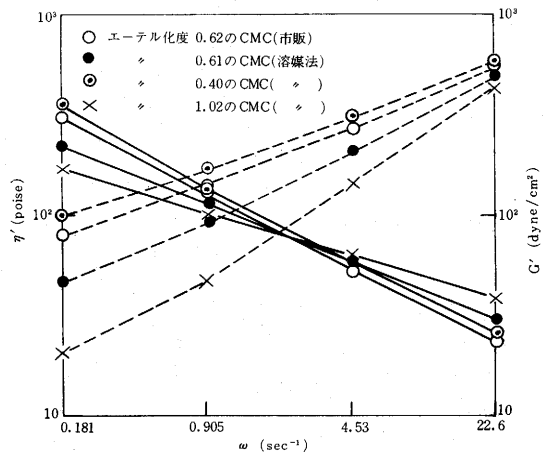


図 8

性を失ない、 $G'$  は逆に依存性を強め、アルギン酸の挙動に非常に近いものとなっている。特にここで注目する

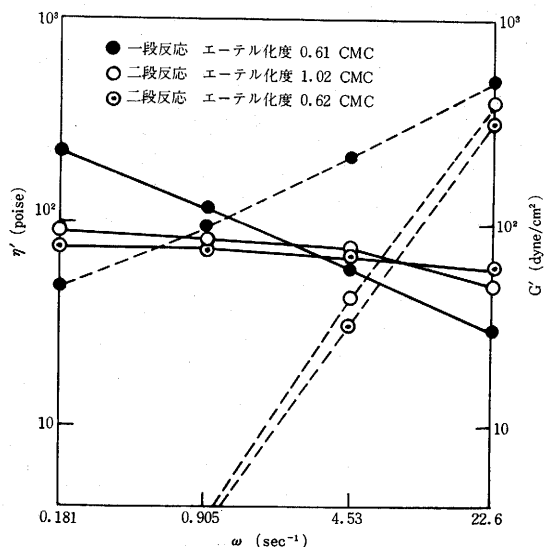


図 9

ことは、2 段反応によった試料はエーテル化度に関係なく、すなわち、1 段反応のものと同様に、2 段反応のエーテル化度の高い試料と同様、上記の傾向を示すことである。この実験によって CMC の特性がアルギン酸のそれと異なる原因がセルローズに対するモノクロール酢酸の反応の不均一性によるものと判断した。すなわち従来の CMC はカルボキシメチル基が巨大高分子中に偏在するために、その基の粗な部分の水酸基同士による二次構造の発生が容易になるためと考えた。

このように糊料は動的粘弾性を研究することは大切である。

### 糊料のマスターカーブ

高分子溶液について、動的粘弾性と振動角速度  $\omega$  および定常流粘性と速度勾配 ( $D$ ) の曲線を濃度または温度を変化させて描き、それら曲線の重ね合わせを行なって、マスターカーブをつくっていくことは、その試料の緩和スペクトルを描いて、その構造を予知するうえに重要である。

Na-PAA<sup>5)</sup> および CMC<sup>6)</sup> に関する重ね合せの研究は黒岩君\*が行なったものであるが、両者共に濃度の影響に関する研究である。

さてマスターカーブの研究は最初は Tobolsky<sup>7)</sup> によるポリイソブチレンの各温度における緩和弾性率の研究から、応力緩和の合成曲線が得られたものであるが、この適性は Marvin<sup>8)</sup> らによってきわめて広範囲の測定により裏打ちされたといえよう。

上記の Tobolsky の研究は応力緩和に関するものであるが、動的粘弾性の重ね合せについての研究については

De Witt ら<sup>9)</sup> などが有名で 2 サイクル以下の低周波領域および可聴波領域の二つの領域の  $G'\eta'$  を 2 種類のレオメータにより描いている。この故に重ね合せの適否も信頼がおけるものとする。

しかし 2 種類以上のレオメータで測定するのはやっかいためか、上記黒岩君の研究もそうであるが、深田氏のコラーゲンの研究<sup>10)</sup> や小野木氏のビスコースの研究<sup>11)</sup> などはどうも 1 種類の測定機でやっている。ここで考えなければならないのは Tobolsky の実験のようにポリイソブチレンといった理想的な試料で行なう場合でないときで、しかし実験範囲でその曲線が単調である際には、重ね合せの研究は注意が必要ではなからうか。やはり De Witt らの実験のように少なくとも 2 種類のレオメータで  $\omega$  の測定範囲を拡大することが必要ではなからうか。

### 電磁変換式レオメータ

私共の研究室では研究所の選定研究費による FT 式レオメータおよび機関研究による岩本製作所のレオメータオールマイティが皆様のおよげで整備され、3 サイクル以下の振動領域における動的粘弾性は十分な測定が可能である。そして可聴波領域のレオメータに関しては三部の高羽助教授のご助言と試作工場のご協力により電磁変換器型レオメータを用意できた。このレオメータは決して新しいものではないが、少し説明を加えよう。この装置の原理は図 10 に示すようなもので、ダイナミック ス

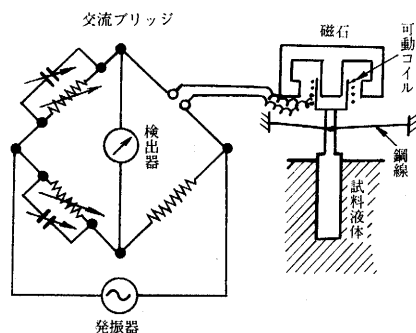


図 10 電磁変換器法

ピーカの磁石の可動コイルが音響板の代わりに、適当な鋼線で支持されている。可動コイルの下方は棒または薄い平板になっていて、糊料の中に浸されている。この可動部分の質量を  $M$  とし、鋼線の弾性率を  $k$  とする。可動部分  $M$  が、下部の試料から受ける粘弾性を  $F$ 、コイルを通じて電磁的に受ける力を  $F_{mag}$ 、上下振動変位を  $S$  とすれば

$$M\ddot{S} = -kS + F + F_{mag}$$

いま試料の力学的インピーダンスを  $Z$ 、コイルの電気インピーダンス  $Z_{el}$  (これは交流ブリッジで測定する) とし、いま可動コイルを固定したときの値を  $Z_0$  とし、コイルの全長を  $l$  cm、磁束密度を  $B$  ガウスとすれば

\* 元本所助手、山形大学助教授

$$Z_M = \frac{(Bl)^2 10^{-9}}{Z_{ei} - Z_0} - \left( i\omega M - i \frac{k}{\omega} \right)$$

- $\{ Z_M \equiv R_M + iX_M$  (力学的インピーダンス)
- $\{ Z_{ei} \equiv R + iX$  (電気的インピーダンス)
- $\{ Z_0 \equiv R_0 + iX_0$  (固定した際の電気的インピーダンス)

$$R_M = \frac{R - R_0}{(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2} (Bl)^2 10^{-9}$$

$$X_M = \frac{X - X_0}{(R - R_0)^2 + (X - X_0)^2} (Bl)^2 10^{-9} - \left( \omega M - \frac{k}{\omega} \right)$$

$R_M$  と  $X_M$  から  $\eta'$ ,  $G'$  が算出される。これ故この方法によれば全くの電気的測定のみでよいわけである。

$Z$  と  $\eta'$  および  $G'$  の関係は棒状の場合は

$$\eta' = \frac{R_M}{ah}, \quad G' = \rho\omega^2 b - \frac{X_M\omega}{ah}$$

$$a = \frac{2\pi}{l_n \frac{r_1}{r_2} - \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2 + r_2^2}}$$

$$b = \frac{-r_2^4}{2(r_1^2 + r_2^2)} - \frac{1}{2} r_2^2 \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{(r_1^2 - r_2^2)^3}{24(r_1^2 + r_2^2)a}$$

$r_1$  = 外套の半径  $r_2$  = ロッドの半径

$h$  = ロッドの浸液長  $\rho$  = 液体の比重

少しごたごたするが、電子計算機にお願いすれば、最も簡単な仕事のひとつである。

平板の場合はずっと簡単で

$$\eta' = \frac{2R_M X_M}{\rho\omega A^2} \quad A = \text{平板の浸液面積}$$

$$G' = \frac{R_M^2 - X_M^2}{\rho A^2}$$

棒状の場合と平板の場合には、それぞれの特徴があるが、ここでは省略させていただく。ここでこの装置の感度であるが、コイルの質量  $M$  と鋼線の弾性率  $k$  振動速度  $\omega$  の関係が下式のようにになるとき、すなわち共振する場合は

$$M\omega - k/\omega = 0$$

$X_M$  は電気的要因のみとなり、その近傍では感度がよくなり、その反対にこの値が大きな場合は電気的要因が響かず感度が低下する。つぎに棒状の場合と平板状の場合で多少異なってはくるが、 $\eta'$  が大きくなると  $R - R_0$  が小さくなっていく。研究室の装置では  $R_0$  が約10オームであるが、 $\eta'$  によっては  $R - R_0$  値が0.1オーム程度になる。こうなると鋼線の電気抵抗の温度依存性が1°C当り0.4%であるので、装置温度1°Cの差が、結果に40%も響くことになる。こうした欠点を取り除いたのが黒岩式レオメータである。

### 黒岩式レオメータ

この装置は黒岩君の考案によるもので<sup>12)</sup>図11のような構造である。すなわち機械的部分は電磁変換器とまったく同じであるが、可動部分の上下振動変位  $S$  を対向させ

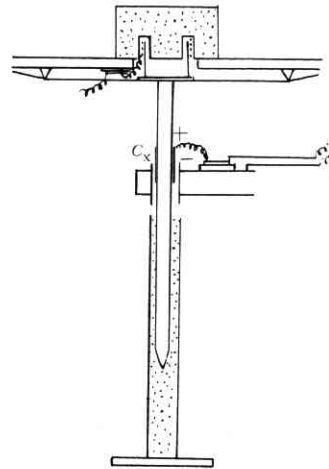


図11 コンデンサ・ピック・アップの構成図

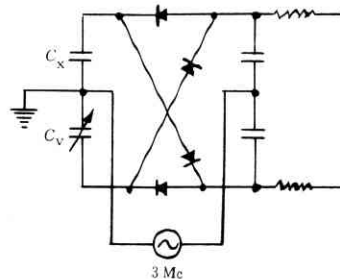


図12 ピック・アップ回路

たコンデンサ  $C_x$  の容量変化に変換し、これを図12のピック・アップ回路で電圧  $V$  に変換する。このピック・アップ回路は岩崎通信機(株)の微小変位計 MD-12である。この変位計は差動変圧器と比較して可動部分の質量が小さくてすむこと、 $S$  と  $V$  の比例性がよいこと、用途によっては大変位の測定も可能で、価格も無理がなく、会社の宣伝みたいになったが、便利な器械である。その全形が図13である。

$$MS = -kS + F + F_0$$

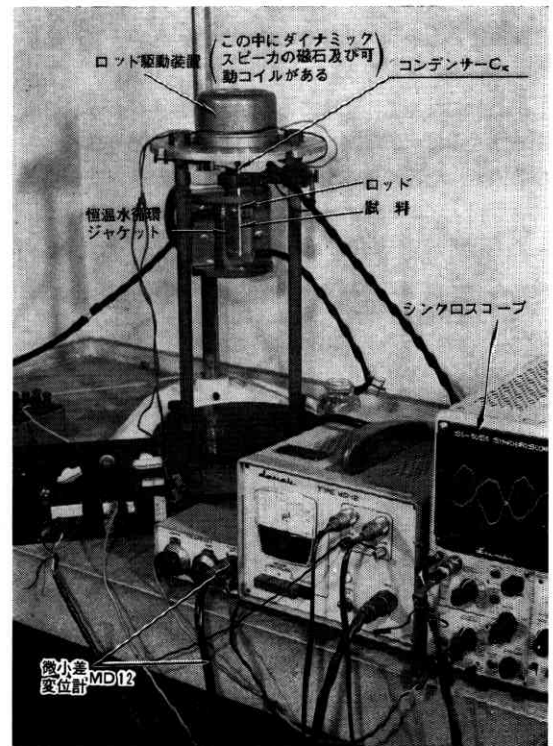


図13 黒岩式レオメータ

$$F_{ei} = 10^{-1} B I I$$

$$F = -Z \dot{S}$$

$$S = C V$$

$I$  は可動コイルに流れる電流,  $C$  はピックアップ・アップ回路による比例定数

$$\frac{I}{V} = x + iy \quad \begin{cases} x = |I/V| \cos \varphi \\ y = |I/V| \sin \varphi \end{cases}$$

$$R_M = \frac{Bl}{10 \cdot C} \frac{y}{\omega}$$

$$X_M = \frac{Bl}{10 \cdot C} x - \left( \omega M - \frac{k}{\omega} \right)$$

$|I/V|$  および位相差  $\varphi$  は, 電流と電圧をシンクロスコープによって, 同時に2本の正弦曲線に描かせることで容易に求めることができる. 電磁変換型レオメータでは, 試料部分を恒温にすることは無論のこと, 可動部分を含む本体自身をも恒温器に入れなければならなかった不便がある上, 交流ブリッジの平衡点の検出は煩瑣であり, 苦勞したが, このレオメータではその欠点がなく正確できわめて便利である.

最後に

レオメータ オールマイティおよび上記の黒岩式レオメータを併用することにより, かなり広い $\omega$ の範囲で, 改めて糊料の粘弾性曲線を描き, 重ね合せの研究を続行している. 図14は助手の甘利君がCMCについて得た粘弾性曲線である. これはほんの一例で, 近いうちに結果をまとめることと思う.

以上がこれまでの成果であるが, マスターカーブの研究ではさらに $\omega$ の範囲を広げたいことが私どもの心からの希望で, 超音波領域を測定できる装置が是非欲しくて

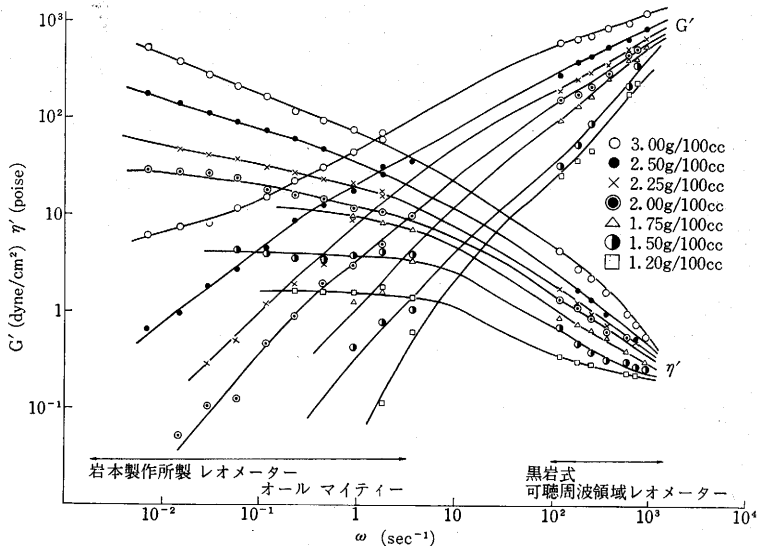


図14 Na-CMC (DP: 250, DS: 0.7) の動的粘弾性

ならない. 皆様のご支援を期待いたします.

(1968年11月5日受理)

文献

- 1) 渡辺 他, 工化誌, **68**, 278 (1964)
- 2) " , " , **69**, 1984 (1966)
- 3) " , 日化年会講演, 15114 (1968)
- 4) 渡辺, 本誌 **12**, 219 (1960)
- 5) 黒岩他, Bull. Chem. S. J., **39**, 1602 (1966)
- 6) " , Bull. Chem. S. J., **40**, 2195 (1967)
- 7) Tobolsky et al, J. Polymer Sci., **3**, 669 (1948)
- 8) Marvin, Proc. 2nd Intern. Congr. Rheology, p. 156 (1954)
- 9) De Witt, J. Colloid. Sci., **10**, 174 (1955)
- 10) 深田, 高分子, **11**, 1284 (1964)
- 11) 小野木他, 工化誌, **61**, 596 (1958)
- 12) 黒岩他, 工化誌, **70**, 1264 (1967)

次号予告 (2月号)

巻頭言	色 貞 文
研究解説	
同形ピストン音源による音場	鳥 飼 安 生
ガラスの強度	今 岡 正 稔
アイソトープ発電器	長 谷 川 洋
	加 藤 正 夫
	佐 藤 乙 丸
研究速報	
DC-705 からの放出ガスの測定	木 下 時 重
VHF 超音波による光散乱	富 永 五 郎
ボロンの電解採取に関する二, 三の実験 (I)	山 崎 正 之
—KBF <sub>4</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系の融点の測定—	黄 仁 和 基
プラズマジェットの治療反応への応用 (II)	江 石 上 隆 一
—ボロンの溶解とその二, 三の性質—	明 江 石 上 隆 一
交通事故の要因分析 (第2報)	石 上 隆 一
	明 江 石 上 隆 一
	江 石 上 隆 一
	小 越 加 藤 正 祐
研究室紹介	
野崎研究室	野 崎 弘