トロロアオイ粘質物希薄溶液のパルプ層 における透過特性

石 川 久 雄*, 大久保 克 美*, 沖 妙*

The Permeability of a Dilute Tororo-Aoi Mucin Solution Passing Through Pulp Beds

Hisao Ishikawa, Katsumi Okubo and Tae Oki

Faculty of Agriculture, Ehime University

A study of the permeability of a dilute tororo-aoi mucin solution passing through wood pulp and Kōzo pulp beds was carried out by employing a apparatus shown in Fig. 1.

A dilute tororo-aoi mucin solution was remarkable the characteristic permeability through pulp beds than that of the other polymer solutions such as a dilute polyethyleneoxide or polyacryl amide solution. The fluent flow of the mucin solution through pulp beds proved to be unexplainable by Darcy's equation, $Q = \frac{KAP}{\eta L}$. The characteristic permeability was also found to be occurred by the interaction between mucin molecule in aqueous solution and the surface of capillary wall of pulp bed.

When the changes of the permeability of a dilute mucin solution by heating treatment were compared with that of the conformation of mucin molecule in aqueous solution, it was found that the transition of order structure, which was a week junction zone structure of the molecule, to helix one on heating above 60°C reduces remarkably the permeability.

1. 結 言

和紙の抄造に用いられるトロロアオイ粘質物(粘質物)は、溶液中でパルプをよく分散し、さらにすき網上での水の透過速度を減少させて、良質な地合の紙を作る作用があるといわれている¹⁾²⁾。しかし、この作用機構については、まだ充分解明されていない。抄紙に有効な粘質物と合成高分子の溶液は、水と同程度の粘度を示す希薄溶液であっても、パルプ層を透過する溶液の流動速度は、水と比べると非常に小さい³⁾⁴⁾。この現象は、粘質物溶液または高分子希薄溶液が、パルプ層の毛細管を流動するときに、管壁との相互作用で異状粘性を示し、低分子溶液を使っただけにはみられない、複雑な機構によって起こることが考えられている⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

粘質物希薄溶液が示す特異的な粘弾性は、60°C以上で加熱すると急速に消失した⁸⁾⁹⁾。このときに、粘質物分子の junction zone 構造は、らせん構造へ不可

逆的に転移した⁹⁾。

本報では、粘質物、ポリエチレンオキサライド (PEO) およびポリアクリルアミド (PAA) の希薄溶液に、木材パルプ又はコウゾパルプをけん濁させ、ガラスフィルター上に形成されるパルプ層における溶液の透過性を調べた。また加熱によって生ずる粘質物分子の conformation の転移が、パルプ層における粘質物溶液の透過性におよぼす効果について検討し、粘質物分子の coformation の転移と粘質物溶液の透過特性の関係について考察した。

2. 実験の部

2.1 粘質物溶液試料

粘質物は、既に報告した方法⁹⁾で、トロロアオイ根部から冷水で抽出し、アセトンで分別沈殿させて得た。MW, 1.5~2.0×10⁶。比較試験のために、市販の PEO (MW, 1.72×10⁶) と PAA (MW, 9×10⁶) を、水とアセトンを使って分別、精製して使用した。各試料は、室温でゆっくりかきまぜながら水に溶解して 0.05% 溶液を作り、目的に応じて希釈して用いた。

* 愛媛大学農学部 松山市樽味町 3 丁目

また、加熱処理した上記の高分子溶液（粘度がほぼ一定になるまで加熱）も使用した。

2.2 バルブ試料

気相状態で過酢酸一段漂白¹⁰⁾したアカマツ SP (N SP), ダグラスファー KP (NKP), 本邦産広葉樹 KP (LKP) と和紙抄造用に叩解された晒コウゾパルプを供試々料とした。各パルプの白色度は 88~90% であった。パルプ試料は、予め水によくけん濁し、ミキサーで 2 分間解離したのち、所定量の高分子溶液を加えて、ゆっくりかきまぜてパルプけん濁溶液 (1.25 g/250 ml) を調製した。同時に、東京計測株式会社製の B 型粘度計で、パルプけん濁溶液の粘度を測定した。

2.3 透過速度の測定装置

汙水過程において、フィルター上に形成されるバルブ層の容積、溶液の透過速度、駆動圧力およびバルブ層の空隙率の関係を、おのおの独立して測定する目的で、図 1 に示す装置⁷⁾を組立てた。装置の A 部 (2.0 × 80 cm) に、パルプをけん濁させた、粘質物または高分子の希薄溶液 250 ml を入れて 12 時間静置させ、グラスフィルター G1 上に沈降するパルプ層の容積を求めた。つづいて C のコックを開いて、初期の透過速度が一定になるように調節して、溶液を E 部から A 部を通じてシリンダーに流した。そして、バルブ層における溶液の透過速度とパルプ層の沈降容積の経時変化を調べた。D 部はマンオメーターであって、A 部の液面の高さととの差から、パルプ層両端における圧力差を読みとることが出来る。実験中は、E 部の水位は一定に保ち、20°C の恒温室にて透過実験を行った。

2.4 バルブの比容積

水中におけるパルプの比容積は、吉崎の方法¹¹⁾でパルプの膨潤度を測定し、計算して求めた。すなわち、水に 2 時間浸漬したパルプを汙紙上にとり出し、手早くパルプに付着した水を吸いとった。このときのパルプを秤量したのち、105°C で乾燥し、乾燥前後の重量の差からパルプの膨潤度を求めた。膨潤度は木材パルプでは 2.53、コウゾパルプでは 2.55 であった。パルプの比重を 1.54 g/cm³ として求めた水中でのパルプの比容積と、粘質物および高分子の希薄溶液中での比容積とがほぼ等しいと考えられるので、この値をもとにしてパルプ層の空隙率を算出した。

2.5 粘質物溶液の透過性

所定の温度で加熱処理した粘質物溶液を、パルプをけん濁した水溶液に加えて、ゆっくりかきまぜ、2.3 で述べた方法で、加熱処理による粘質物溶液のバルブ層における透過性の変化を調べた。この実験は、ほかの高分子溶液を使っても行なった。

Fig. 1. A apparatus of permeability measurement.

3. 結果および考察

3.1 バルプをけん濁した粘質物希薄溶液の透過性

NKP 及び LKP をけん濁した溶液は、透過速度測定装置の A 部で自然沈降させ、初期の透過速度を 200 ml/hr に調節し、パルプ層における溶液の透過量の経時変化で調べた (図 2, 図 3)。0.001% の粘質物を含むパルプけん濁液 (1.25 g/250 ml) を使って調べた粘質物溶液の透過速度は、時間の経過と共に次第に減少した。この傾向は、粘質物の濃度を増すと顕著になった。それに反し、水に同量のパルプをけん濁したときの透過速度は、時間に関係なく一定であった。一方、90°C で 5 時間加熱した粘質物希薄溶液にパルプをけん濁した場合では、溶液はパルプ層を透過しやすくなり、透過速度は水の透過速度に近づくことがわかった。また、溶液の透過量と透過時間の関係を示す透過曲線は、直線から若干ずれる程度であった。

繊維などの充填層における溶液の粘性流動の速度は、Darcy の法則¹²⁾に従い、次式であらわせる。

$$Q = \frac{KAP}{\eta L} \dots\dots\dots (1)$$

式中、Q: 単位時間当りの溶液の透過速度、 η : 流体の粘性係数、K: 透過速度恒数、A: 充填層の断面積、L: 充填層の厚さを示す。L と充填層両端における圧力差 (P) の間に一定した相関関係が成立すると仮定すると、充填層の空隙率に関係なく溶液は流動することになるから、次の関係が成立する。

$$L = \frac{L_f(P_f - P)}{P_f} \dots\dots\dots (2)$$

P_f は汙過終了時における、充填層 (厚さ、 L_f) 両端

- A : water.
 B : 0.001% mucin solution.
 C : 0.001% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.
 D : 0.003% mucin solution.

Fig. 2. Permeability of a dilute tororo-aoi mucin solution passed through NKP beds

- A : water
 B : 0.001% mucia solution
 C : 0.001% musin solution heated at 90°C for 5hr

Fig. 3. Permeability of a dilute tororo-aoi mucin solution passed through LKP beds

の圧力差である。(1)式に(2)式の関係を入れると、

$$Q = \frac{K' P_f P}{P_f - P} \dots \dots \dots (3)$$

$$K' = \frac{KA}{\eta LA}$$

- A : water.
 B : 0.0037% mucin solution.
 C : 0.0016% mucin solution.
 D : 0.0037% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.
 E : 0.002% PEO solution.

Fig. 4. Relationship between $1/Q$ and $1/P$ of a dilute tororo-aoi mucin solution passed through NKP beds

となる。(3)式を書き直すと、(4)式になる。

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{K' P_f} - \frac{1}{K' P} \dots \dots \dots (4)$$

従って、Darcyの法則が適用される場合では、パルプ層における溶液の透過量とパルプ層両端における圧力差の測定結果から、 $1/Q$ に対する $1/P$ をプロットすると、直線関係が成立する。

NKP, LKP 又はコウゾパルプ 1.25 g を水 250 ml にけん濁し、自然沈降させたのち、水の透過量とパルプ層両端における圧力差の経時変化を調べたところ、パルプの種類に関係なく、 $1/Q$ 対 $1/P$ の間に直線関係が成立した(図4, 図5, 図6)。それに反し、粘質物、PEO 又は PAA の希薄溶液 (η_{rel} 1.05~1.15) にパルプをけん濁させ、形成されるパルプ層の透過試験を行なった結果、 $1/Q$ と $1/P$ の間に直線関係は認められなかった。特に、粘質物希薄溶液にパルプをけん濁したときは、著しく曲った曲線を与えた。一方、90°Cで5時間加熱して、junction zone 構造をらせん構造に転移させた粘質物の希薄溶液⁹⁾に、パルプをけ

- A : water
 B : 0.001% mucin solution.
 C : 0.001% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.
 D : 0.004% PAA solution.
 E : 0.004% PAA solution heated at 90°C for 5 hr.

Fig. 5. Relationship between $1/Q$ and $1/P$ of a dilute tororo-aoi mucin solution passed through LKP beds.

ん濁させた場合は、加熱前の粘質物希薄溶液を使ったときと違って、 $1/Q$ と $1/P$ の間に二つの直線関係が認められた。

以上のべたことから、粘質物はパルプとの間で相互作用（粘質物分子のパルプへの吸着、または流路壁への配向）を起こし、パルプ両端における圧力差が増すと、毛細管壁付近での粘質物溶液の流動状態が変化することと、パルプ層における空隙率の低下によって、溶液の透過速度が減少することが予測される。また、粘質物分子の conformation を転移させると、パルプとの間の相互作用が消失して、粘質物溶液はパルプ層中で流動しやすくなることが考えられる。これらのことを解明するために、次に述べることを調べた。

3.2 粘質物希薄溶液の透過特性と粘質物分子の conformation の関係

NSP 1.88 g を、濃度の異なる粘質物希薄溶液 250

- A : water.
 B : 0.0016% mucin solution.
 C : 0.0016% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.

Fig. 6. Relationship between $1/Q$ and $1/P$ of a dilute tororo-aoi mucin solution passed through kōzo pulp beds.

ml にけん濁、自然沈降させ、パルプ層における透過速度を 200 ml/hr に保って、粘質物溶液の透過試験を行なった。5 時間透過したときのパルプ層の沈降容積と空隙率、およびパルプ層両端における圧力差を求めた結果を表 1 に示す。粘質物の添加量が 2.5~5.0 mg/250 ml の範囲で、これらの値は著しく変化した。パルプをけん濁させた粘質物溶液の粘度係数は、この添加量の範囲で最大値に達した。パルプけん濁液に対する粘質物の添加量がこれ以上になると、パルプはよく分散して密な沈降層が形成され、一定した透過速度を保つために、パルプ層両端における圧力差が急に増加したものと解釈される。しかし、パルプ層の空隙率と圧力差の間に、相関関係は認められなかった。

また、予め所定の温度で加熱した 0.003% 粘質物溶液に NKP 1.25 g をけん濁し、自然沈降させ、パルプ層における初期の透過速度を 200 ml/hr に調節して透過試験を行なった。5 時間後の粘質物溶液の透過量、パルプ層の沈降容積と空隙率、およびパルプ層両端における圧力差から、50°C 以上で加熱すると、粘質物溶液の透過特性が消失し、水にパルプをけん濁したときの測定結果に近づくことがわかった (表 2)。PEO

Table 1. Relationship between the concentration of tororo-aoi mucin solution and the permeability of the mucin solution passed through NSP bed

Mucin added (mg/250 ml)	A (Hz×10)	Volume of pulp bed (ml)	Degree of vacant space in pulp bed	B (cm, H ₂ O)
0.0	42	111	0.962	0.5
1.0	48	106	0.956	1.2
2.5	80	53	0.903	3.0
5.0	33	45	0.886	15.0
10.0	23	43	0.880	39.0

A : Viscosity coefficient of pulp-suspended solution.

B : Difference of pressure between upper and under surfaces of pulp bed.

NSP (1.88 g) was suspended in 250 ml of dilute tororo-aoi mucin solutions.

Permeability of dilute tororo-aoi mucin solutions : 200 ml/hr.

The measuring results were the results after 5 hr of permeation.

Table 2. Changes of the permeability of dilute polymer solutions passed through NKP beds by heating treatment

0.003% tororo-aoi mucin solution

Tempt. of heating (°C)	Permeability (ml/hr.)	Volume of pulp bed (ml)	Degree of vacant space in pulp bed	Difference of pressure* (cm, H ₂ O)
20	140	37	0.878	25.0
40	150	41	0.893	13.0
50	165	72	0.947	2.5
60	175	88	0.961	0.7
90	190	123	0.977	0.3
0.002% PEO solution				
20	210	174	0.988	0.0
50	230	154	0.986	0.0
90	235	154	0.986	0.0
0.003% PAA solution				
20	160	63	0.957	2.8
50	180	102	0.969	1.4
90	190	129	0.979	0.2
Water				
20	200	151	0.985	0.0
90	204	152	0.988	0.0

* : Difference of pressure between upper and under surfaces of pulp bed.

NKP (1.25 g) was suspended in 250 ml of each dilute polymer solution.

Permeability at initial : 200 ml/hr.

The measuring results were the results after 5 hr of permeation.

希薄溶液は、粘質物および PAA の溶液と異った行為を示した。PEO 溶液にパルプをけん濁させると、凝集作用によって繊維の足場構造が形成されるために、パルプ層の沈降容積は、水にパルプをけん濁したとき

よりはやや増加し、透過速度が早くなった。PEO 及び PAA の希薄溶液の透過特性も、50°C 以上の加熱によって急に消失した。

粘質物分子の junction zone 構造は、60°C 前後で

A : 0.0016% mucin solution.
 B : 0.001% mucin solution.
 C : water or 0.0016% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.
 D : 0.004% PAA solution.
 A, C and D : NKP, B : NSP.

Fig. 7. Changes of the degree of vacant space in pulp bed and the difference of pressure between upper and under surface of it during permeating a dilute tororo-aoi mucin solution.

らせん構造に不可逆的に転移し、粘質物溶液の特異的な粘弾性は失われる⁹⁾。このことを併せ考えると、粘質物溶液が示す透過特性は、粘質物分子が junction zone 構造をとるときに認められる特異的な現象であると考察される。

3.3 パルプ層両端における圧力差とパルプ層の空隙率の関係

パルプ層の充填状態は、溶液中でのパルプの分散状態で決められる。パルプ層における粘質物希薄溶液の初期透過速度を、200 ml/hr に調節して透過を開始し、実験の部で述べた方法で計算して求めたパルプ層の空隙率とパルプ両端における圧力差の経時変化を、図 7, 図 8, 図 9 に示す。パルプの種類によって、二つの値の間の関係は異なるが、パルプ層の空隙率は圧力差が増すと減少した。この傾向は、粘質物希薄溶液を使ったときが最も顕著であった。粘質物希薄溶液を透過した初期では、パルプ層の空隙率が急速に減少し、以後、空隙率の減少よりは、パルプ層両端における圧力差が増加する割合が著しかった。そして、PAA 希薄溶液を使って調べたときとは違った曲線関係を示した。

A : 0.001% mucin solution.
 B : water or 0.001% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.
 C : 0.004% PAA solution.

Fig. 8. Changes of the degree of vacant space in LKP bed and the difference of pressure between upper and under surface of it during permeating a dilute tororo-aoi mucin solution.

90°C で加熱処理した粘質物希薄溶液を使って、パルプ層における溶液の透過試験を行なったところ、パルプ層の空隙率とパルプ層両端における圧力差の間に反比例的な関係が成立した。

以上述べた実験結果から、パルプ層における粘質物希薄溶液の透過特性は、パルプ層の空隙率だけでは説明出来ないことがわかった。溶液中の粘質物が junction zone 構造をとるときに、パルプは凝集よりは分散されやすく、ち密なパルプ層が形成された。そして、粘質物分子がパルプに吸着または配位して、パルプ層の毛細管壁における溶液の流動を抑制するために、粘質物溶液の透過性が低下したものと考えられる。また、この溶液の透過特性は、加熱によって粘質物分子の conformation をらせん構造に転移させると消失し、同時に、パルプを分散する作用もなくなることがわかった。

4. 結 論

粘質物希薄溶液中で NKP, LKP またはコウジパル

A : water.

B : 0.0016% mucin solution.

C : 0.0016% mucin solution heated at 90°C for 5 hr.

Fig. 9. Changes of the degree of vacant space in kôzo pulp bed and the difference of pressure between upper and under surface of it during a dilute tororo-aoi mucin solution.

ブをけん濁させ、透過速度測定装置のA部で自然沈降させて作った、パルプ層における溶液の透過性を調べた。

パルプ層における粘質物希薄溶液の流動は、水、PAA 及び PEO の希薄溶液と比べると遅く、Darcy の法則に従わなかった。また、粘質物溶液の透

過特性は、パルプ層の空隙率の変化だけでは説明することが難しかった。粘質物とパルプ繊維との相互作用によって、毛細管壁付近での溶液の流動が著しく抑制されることに基因することがわかった。粘質物分子が junction zone 構造をとるときに、パルプは溶液中でよく分散し、ち密なパルプ層が形成されるが、加熱によってこの構造をらせん構造に転移させると、パルプ層の空隙率は増加し、粘質物溶液はパルプ層をたやすく透過した。このことから、粘質物希薄溶液のパルプ層における透過特性は、粘質物分子の conformation と密接な関係にあることが考察された。

参考文献

- 1) 錦城禎徳, 町田誠之, 紙パ技協誌, **14**, 35 (1960)
- 2) 錦城禎徳: 表面, **5**, 764 (1967)
- 3) S. Inokawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1473 (1960)
- 4) 錦城禎徳, 町田誠之, 紙パ技協誌, **18**, 273 (1964)
- 5) O. E. Öhrn, Polymer Sci., **17**, 137 (1955)
- 6) T. Mineshita, T. Watanabe, S. Ono: Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2217 (1967)
- 7) 錦城禎徳, 工化, **74**, 2355, 2359 (1971)
- 8) 石川久雄, 木下良郎, 大久保克美, 沖 妙, 木材誌, **16**, 173 (1970)
- 9) 石川久雄, 大久保克美, 沖 妙, 日化, 1973, 331
- 10) 大久保克美, 石川久雄, 木材誌, **20**, 127 (1974)
- 11) 吉崎 修: 高化, **12**, 414 (1955)
- 12) P. C. Carman, "Flow of gases through porous media", Butterworth (London) (1956), p. 1

48年度特許ダイジェスト発行のお知らせ

かねて特許抄録購読については格別のご支援をいただき厚くお礼申し上げます。

さて、特許ダイジェストを本年度も発行致しました。

すでにご高承のとおり、46年1月より特許新法が施行され件数が増大しておりますので、それらのチェックを能率的に行なうためには、本書が最適であると考えます、

ご希望の向きは部数に限りがありますので、下記

事項をご参照の上至急お申し込み下さい。

1. 内 容

- 1) 特許, 実用新案の公告公報抄録のみ
- 2) 掲載件数 502 件
- 3) 分類別に掲載 (公告番号順索引付)

2. 頒 価 8,000 円 (送料を含む)

3. 申 込 先 協会内特許委員会事務局

なお、47年版は若干在庫がありますので、ご希望の向きは併せてお申込み下さい。