左：青墨の粒子
(平均粒径 $184\text{ m}\mu$)，
右：褐墨の粒子
(平均粒径 $54\text{ m}\mu$)

第1図 青墨と褐墨の粒子

左：「いか」墨の粒子，
右：墨の粒子（中国墨，
蟲出松煙）

第2図 「いか」墨の粒子
と墨の粒子

高 分 子 と 墨

宮 坂 和 雄*

1. ま え が き

墨はカーボンブラックをにきわで練り合わせて得られる凝集体である。カーボンブラックは、主に有機物の燃焼の際に副生するもので、高次の構造を持つ複雑な物質である。また、にかわは動物や魚の骨、皮、筋などを水で抽出して得られるコロイド物質で、タンパク質を主成分とする高分子化合物である。したがって、墨は高分子物質で組成される親水的挙動を表わす特異な凝集体であると認められる。磨墨によって得られる墨汁が高分子コロイド液として特有の挙動を表わすのは当然であるといふて良い。

2. 青 墨 と 褐 墨

カーボンブラックは燃焼材や燃焼条件が変化すれば、粒子の大きさ、会合性、色相などが対応する変化を現わすと同時に、品質に優劣の差を生ずるのが普通である。すぐれた品質のカーボンブラックを得るためには、燃焼材を精選するとともに、燃焼条件を適度に調整して、カーボン析出帯の位置を一定の限界内に維持するごとく留意することが必要である。

普通の燃焼条件下で得られるカーボンブラックは、茶かっ色の色相を呈するものが大部分である。油煙のよう

に外観ではみごとな青紫色を呈するものでも、製墨して見ると、その墨汁は茶かっ色を呈し、褐墨としての特徴を示すのが普通である。青色や紫色の染料、顔料を混合しないでは、青墨が得られない理由は、青色の色相を持つカーボンブラックが得難いためにほかならない。

青墨で描かれた作品は立体感を与える特長を有するために、相当に高く評価されているが、これは特有な色相にもよるが、褐墨に比較して粒子がはるかに大きいためであると認められる。カーボンブラックの粒子は、いずれも球状をなし、その粒径は褐墨 $30\sim 70\text{ m}\mu$ 、青墨は $100\sim 200\text{ m}\mu$ の範囲内にあるものが大部分である。その模様は第1図の電子顕微鏡写真のごとくである。

3. 「いか」の 墨

「たこ」、「いか」などの墨袋に貯えられている墨は、従来より油絵などを書く材料として用いられ、固有のセピア色を表わすため珍重されている。しかし、この墨はカーボンブラックのような無機物ではなくて有機物で、メラニンが主成分をなしている。この墨の粒子も電子顕微鏡ではカーボンブラックのように、球状を呈するもので、その大きさも相互に分別が困難なほど、類似しているのは驚くほかはない。

球状の粒子は安定度が高く、すぐれた展色性を表わすゆえ、着色剤としては好適すると認められる。

燃焼によって生成するカーボンブラックと、生体内に

* Kazuo MIYASAKA 共立女子大学教授・工博
High Polymers and Inksticks

産生される墨の粒子が、いずれも球状をなすことは、きわめて重要な意義があると考察される。これはメラニンのような特異な構造を持つ有機化合物でも、球状粒子として化成しうる事実を示唆するからにはかならない。

現在、応用されている有機着色剤の粒子は、針状、板状、塊状などの形状を持つものが多く、球状をなすものは、ほとんど見当たらない。したがって展色性のすぐれたものが少ないのみでなく、立体感を表わす彩色を施すことが困難である。もし、有機着色剤の粒子が電子顕微鏡下にて球状を呈するようなものが得られるならば、秀逸の色彩と展色性を表わすことが期待される。これは不可能なことではないと考えられる。メラニンさえも球状粒子に移行し得るならば、縮合多環芳香族の化合物を初めとして、その他、多くの高分子化合物も同様に球状粒子として変換し得るに相違ない。

4. 球 状 着 色 剤

電子顕微鏡下にて認められるカーボンブラックの球状粒子は、多数の結晶子（ミセル）の集合によって構成されている。結晶子は細長い棒状の形態をなしていると認められるゆえ、長鎖状構造を有する染料や顔料も球状粒子として化成しうるはずである。ススやカーボンブラックは、おもに、低分子物質の熱分解や不完全燃焼によって生ずるものである。したがって、その炭化温度では気相状態において形成され、熱分解された活性状態をなす炭素原子が自由な空間にて相互に縮合したものと認められる。したがって、結晶子は相互に独立した状態をなしていると考えるのが自然である。

これに反して高分子物質の燃焼によって生成される炭化物は、気相状態において自由に形成されたものではなく、液相または固相の状態にて縮合されたものにほかならない。それゆえ、加熱によって生成される各種の炭素結合は、樹脂状ないしガラス状をなし、その中に炭素原子核の網状構造が形成される過程をたどるものと推定される。したがって、形成される炭素の結晶子は相互に独立したものではなく、網平面の周辺には、なお多数の炭素結合が残存し、これが結晶子相互を連結する橋かけ結合のような役割を果たしていると認められる。これが木炭、コークスなどに見られる多孔性の塊状体に相当するものである。

第3図 球状、塊状炭化物の微細構造

このように球状粒子として生成するススやカーボンブラックには、分子量に一定の限界が存在し、この限界内において可能な限り高分子量の物質を燃焼する際に、結晶子が大きく生長した粒径の大きいものが得られるごとくである。これが青墨用のススとしての適性を持つものであると推定される。もちろん、燃焼条件のいかんによって炭素の析出状態が著しく変化するゆえ、高分子量の物質を燃焼すれば必ず青色の粒径の大きいカーボンブラックが生成するとは限らない。

一般に天然に得られる燃焼材は、低分子物質から高分子物質に至るまで、複雑な組成を持つ混合物が大部分である。したがって、燃焼によって生成するカーボンブラックも、大小雑多な粒径を持つ炭素粒子の混合によって組成されるのが普通である。そのために、呈する色相も青色より茶かっ色に至る、いろいろの色相の粒子が分散混合したものにほかならない。これでは秀逸の色相を表わす青墨用のカーボンブラックは得られない。このような難点を解消するためには、カーボンブラックに匹敵するとき優秀の安定性と展色性を表わし得る染料や顔料を研究開発しなければならない。

いろいろの色相を呈するとともに、球状粒子として分散し得るような着色剤を製造することができれば、カーボンブラックと類似するすぐれた展色性を表わしうるに相違ない。そうなれば、容易に立体感を伴うような彩色を行ないうるに至るであろう。

5. 合 成 樹 脂 墨

墨には専らニカワが凝集剤として応用されている。ニカワは粘着力が強く、保護コロイド物質としてもすぐれた特性を示すことは否定し得ないが、ニカワに匹敵するような性能を有する高分子化合物が得られないはずはない。ニカワは吸湿性が強く、カビが発生しやすいゆえ、墨を保存するのにははなはだしく不便である。この点、合成樹脂のように腐敗しがたく、カビも発生しがたいものは、好適すると考えられる。ただし、合成樹脂の中には強大な疎水性を表わすものが少なくない。製墨用の材料としては、ニカワに酷似するようなすぐれた親水性と、保護コロイド性を表わし得るものでなければならない。

ノリとして応用されるポバールや CMC、アルギン、アラビアゴムなどは、ある程度までニカワの代用品として役立つが、保護コロイド性が十分でなく、ニカワのような強大な粘着性を表わすことが困難なため、墨としての特性を付与するには不十分である。墨の組成成分としてニカワと同じような特性を持つ高分子化合物を合成することができるならば、安心して墨の保存ができるようになるであろう。そうなれば墨の保存中にニカワが劣化することによって、必然的に発生する墨の粒子の会合や拡

散浸透性の低下に基く、好ましくない線形成能の増大、表面効果の発生などの問題を完全に解消することができ、生きた墨としての性能を発現させるために役立つに相違ない。

6. 墨の進化

従来より墨には、ほとんど進歩が見られない。そのため、墨は私たちの生活とは少しずつ離れつつあるごとく感じられる。

ボールペン、ボールポイント、マジックインクなどが広く応用されて、使用上には余り便利でない墨の用途は、次第に減少の一途をたどっているのが現状である。墨も現代の生活に適合しなければ、いっそう、その存在価値が失われるに相違ない。墨の存在を価値づけるためには、現代的なものに進化させなければならない。そのためには、液状や粉状の形態にして軽便に使用することできるように、工夫する必要があると認められる。しかし、液状や粉状の墨が固形の墨に比較して、勝るとも劣らない特性を示すことが要求されるのは当然である。現状では液状ニカワを用いても、ポパールやアルギン、CMC、アラビアゴムなどの水溶性のニカワ状物質を応用しても、この点を十分に満すことは困難なようである。この問題を解決するためにも、親水性に富みニカワに相当する粘着性ならびにコロイド性を表わし得るような高分子物質を、新たに合成することの必要性が痛感される。

一般に親水性に富む合成樹脂、その他の高分子物質は粘着性、コロイド性が十分ではなく、ニカワに匹敵しないものである。また、十分なコロイド性や粘着性を表わしうるものは、親水性に乏しく、ニカワに代用することは困難なものである。この問題が解決されない限り、墨には余り進歩が見られず、斜陽化の道をたどるほかはないと考えられる。

7. 墨の粒子の凝集性

カーボンブラックの粒子は、二次粒子として凝集しやすいものである。電子顕微鏡にて観察される球状粒子は、相互に独立して存在するものはきわめて少なく、団粒子や団粒組織に会合しているのが普通である。墨をすって墨汁にする場合にも、墨汁の中には凝集状態にて分散している粒子が大部分である。微粒子になるほど、チクソトロピー現象によって凝集しやすくなるのは避けられない。高速度で回転するハイマー式のスーパーミクロンミルを用いて粉碎しても、カーボンブラックの粒子は二次、または三次粒子として凝集してしまうために、粒子を極限まで微分化することはきわめて困難である。

第4図 墨汁の粒子

カーボンブラックがいったん、二次粒子として凝集するときは、これを中核体としてさらに大きな粒子に生長し、凝集度を高めるごとく現象が顕著に発生しやすいものである。このように、せっかく、微粒子に粉碎しても容易に二次粒子に凝集し、次第に凝集度を高めるのでは、微粒子のみを捕集することは容易ではない。湿式のミクロンミルを用い、水中にて粉碎する際にも同様の現象が発生するものである。炭素粒子は摩擦、衝撃などの作用によって帯電、感応して相互に凝集するとともに、粒子相互間の吸引凝集作用も強大となるため、粉碎操作中においてさえ、既に凝集粒子の生成がおびただしいのが普通である。それゆえ、たとえ、粉碎直後のカーボンブラックを原料として製墨しても、墨の中には多量の凝集粒子が共存するのは避けられない。これが微分化した粒子のみによる製墨を困難にする理由である。

墨汁の中に認められる多数の凝集粒子は、スズリの種類や墨のすり方の巧拙によって、生成したものは比較的少なく、製墨の際に既に存在しているものが大多数である。このような凝集粒子は、端溪スズリや洮河緑石スズリなどの品質のすぐれたスズリを用いて磨墨しても、墨の粒子を完全な微粒子として分散させることは困難である¹⁾。したがって、製墨の際に混在するカーボンブラックの凝集粒子は、墨汁の拡散性を妨げ、線の形成能を高めて表面効果を強調し、不自然な墨色を表わす原因をなすものである。いわゆる死墨の粒子は、かかる凝集粒子の集団に外ならない²⁾。真に生きた墨としての特性を付与し、品質を均一優良なものにするためには、カーボンブラックの粉碎に伴う粒子の凝集性の問題を解決する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 宮坂和雄：青墨の研究(Ⅱ)，共立女子大学紀要(第11輯)
- 2) 宮坂和雄：墨の話，昭 40. 8. 5. 木耳社発行