

黒色付き糊の作製に関する研究

遠田 雄大[†], 山口 悟^{†*}

[†]茨城県立水戸第一高等学校 化学部 〒310-0011 茨城県水戸市三の丸3-10-1

(2019年9月18日 受付; 2019年9月30日 受理)

Abstract

文房具店では様々な種類の糊が販売されている。その中でもスティック糊は、ケースや糊自体の色がとてもカラフルなものがたくさんある。しかしながら、かわいらしいカラフルな色付き糊はお店で見たことはあるが、男らしい黒色の色付き糊を見たことはない。そこで本研究では、初期段階として糊の中で最も構造が単純なチューブ糊である“でんぷん糊”に着目し、黒色付きでんぷん糊の作製方法の確立を目的とした。

色相環の補色の関係から、橙色と青色が補色の関係にあることが分かった。そこで、橙色として 1,3,5-トリニトロベンゼンを用い、青色と橙色の2色で黒色付きでんぷん糊を作製した。今回用いた2つの指示薬の変色域は、それぞれ、チモールフタレインが pH 8.4~10.6、1,3,5-トリニトロベンゼンは pH 12.0~14.0 であったので 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加え、糊の pH を 12.8 に調整した。加える pH 指示薬の物質量をそれぞれ変化させると、チモールフタレインと 1,3,5-トリニトロベンゼンが 1:6 の物質量 (モル) 比になったとき黒色になることが分かった。そこで、このモル比を保ったまま pH 指示薬の量を増やして、適切な色の濃さを決定した。

Introduction

現在、文房具店をはじめ、色々な店で様々な種類の糊が販売されているのを目にする。図1に、わたしたちがよく使っている代表的な市販の糊を示した。主に紙どうしの接着に用いられる固形の(a)スティック糊¹⁾、



図1 代表的な市販糊 (a)スティック糊, (b)でんぷん糊, (c)液体糊, (d)ゴム糊

最も一般的な水溶性接着剤である (b)でんぷん糊²⁾、主成分がポリビニルアルコールで接着力が特に優れていて、速乾性のある(c)液体糊 (ヤマト糊)²⁾、そして生ゴムをベンゼン・トルエンなどに溶かしたものでゴム製品の接着に用いられている(d)ゴム糊³⁾などがある。

図2に、市販されているカラフルな色付きスティック糊を示した¹⁾。図2にあるように、固形のスティック糊の中には、スティック糊のケースやその中身の糊



図2 カラフルな色付きスティック糊

の色自体が、青色や赤色、紫色など、とてもカラフルなものがたくさん存在している。しかしながら、このようなかわいらしいカラフルな色付き糊をお店などで見かけることはよくあるが、男らしい黒色の色付き糊を見たことは今まで一度もない。ここで、そのようなカラフルな色付き糊が販売されているにも関わらず、黒色付き糊が販売されていないことを不思議に思い、黒色付き糊を作製することはできないのかと考えた。そこで本研究では、固形のスティック糊を作製することは難しいと考えられるので、黒色付きスティック糊を作製するための初期段階として、まず、糊の中でも最も単純なチューブ糊である“でんぷん糊”に着目し、黒色付きでんぷん糊の作製方法を確立することを目的とした。

Experimental

1. でんぷん糊の作製

接着剤とは、あるモノとモノとを接着させる物である。その接着剤の中には、いくつかの分類がある。図3に、接着剤の分類を示した⁴⁾。接着剤は、まず大まかに、無機系と有機系の2つに分類されている。無機系に分類されたもののなかでも、更に、ケイ酸ソーダ、セメント、石膏、漆喰、セラミックスの5つに細かく

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@outlook.jp

※※※※ = outlook.jp

Present address : 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

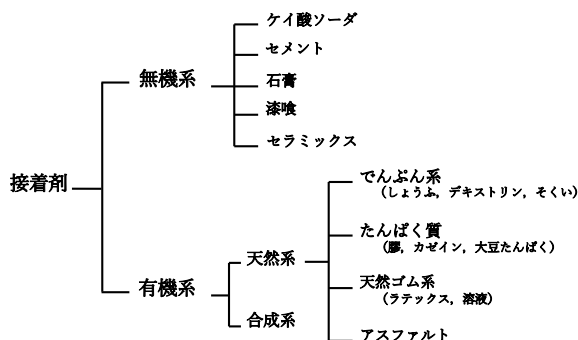


図3 接着剤の分類

分類されている。一方、有機系では、天然系と合成系の2つに分けられている。天然系の分類では、さらに細分化されていて、でんぷん系（しょうふ、デキストリン、そくい）、たんぱく質（膠、カゼイン、大豆たんぱく）、天然ゴム系（ラテックス、溶液）、アスファルトの4つに分類されている。今回の研究で作製するでんぷん糊は、有機系のなかの天然系の中のでんぷん系に分類されている。

でんぷん糊は、糊化が起こり、粘性が生まれることによって形成される。通常、お店で売られている馬鈴薯でんぷんやコーンスターチなどのでんぷんは、サラサラと乾燥した状態のものである。これは、 β 状態のもので、生でんぷん“ β -でんぷん”と呼ばれているものである。図4に、でんぷんの糊化のメカニズムを示した⁹⁾。図4(a)が β -でんぷん、図4(b)が糊化でんぷん“ α -

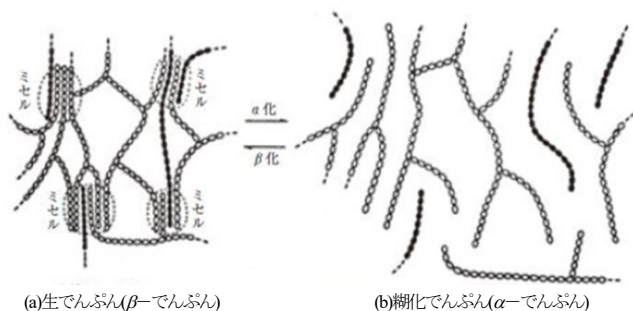


図4 でんぷんの糊化のメカニズム

でんぷん”を表している。図の黒丸は、アミロースを、白丸は、アミロペクチンを示している。

でんぷん糊ができるメカニズムは、 β -でんぷんを加水・加熱することで糊化（ α 化）が起こり、それと同時に粘性が生まれるというものである。このときの粘性をもったでんぷん糊の状態のことを α 状態といい、 α -でんぷんと呼ばれている。ここで糊化（ α 化）とは、まず、でんぷんを構成している分子（グルコース）であるアミロース・アミロペクチンによってつくられた鎖が分子間水素結合によって規則的に集合したミセル構造（結晶構造）を形成している。これが加水・加熱により分子間水素結合が切れてしまう。そして、まわりに存在している水分子が、分子間水素結合が切れたでんぷんの鎖の間に入り込んでいく。これにより、

でんぷん粒がどんどん水和して膨れていくことによって、粘性のあるでんぷん糊の状態になった α -でんぷんが生成されることである。このように β -でんぷんが加水・加熱されることによって糊化が起こるため、でんぷん糊ができる。

今回の実験では、水 50 g に馬鈴薯でんぷん、コーンスターチ、白玉粉、上新粉、葛粉、タピオカの異なる 6 種類のでんぷんをそれぞれ加え、数分間ホットプレート（約 180℃）で加熱・攪拌したものを自然冷却させ、それにエタノールを加える、という方法ででんぷん糊を作製した。でんぷんの量とエタノールの量を変化させて作製したものを見た目・硬さ・接着時間の3つの評価項目でそれぞれ市販のチューブ糊と比較し評価した。

II.色付きでんぷん糊の作製

色が消える固形のスティック糊には、糊を塩基性にするための何らかの塩基性の薬品と pH 指示薬が含まれている。図5に、色付き糊の色が消えるメカニズムを示した¹⁾。着材に糊を塗った後、ある程度時間が経

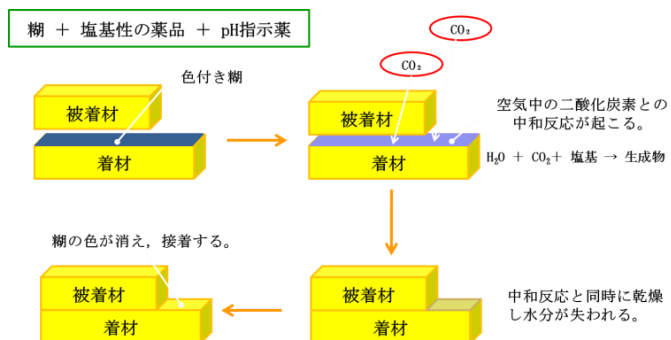


図5 糊の色の変化と接着のメカニズム

過すると、糊に含まれている塩基性の試薬と空気中の二酸化炭素との間で、中和反応が起こる。その糊の pH が高い状態から低い状態（塩基性から中性）に変化することにより指示薬が有色から無色へとだんだん変化していく。その結果として、元々の糊の色が無色であるため、糊自身の色が消失しているように見える。また、糊が接着するのは、糊を塗った後に中和反応と同時に乾燥して水分が失われていくためである。したがって、今回、黒色付きでんぷん糊を作製するために使用する pH 指示薬の条件は、塩基性のときに、色が付いていて、中性のときに無色であることである。

黒色の pH 指示薬でこの条件に当てはまるものは、存在しなかった。そこで、図7に示した色料の三原色に着目した⁹⁾。赤色（マゼンタ）・青色（シアン）・黄色（イエロー）の三色の物質を混合することによって、黒色を作製できることが分かった。そこで、今回は、色料の三原色の赤色（マゼンタ）・青色（シアン）・黄色（イエロー）のそれぞれの色の条件を満たす pH 指示薬を探して混合し、黒色を作製して、白色のでんぷ



図7 色料の三原色 赤色(マゼンタ)・青色(シアン)・黄色(イエロー)の3色でできる色を表している。

ん糊に加えることで、黒色付きでんぷん糊を作製しようと考えた。赤色(マゼンタ)で条件に当てはまっている指示薬にはフェノールフタレイン、青色(シアン)で条件に当てはまっている指示薬にはチモールフタレインとそれぞれ適している指示薬があることが分かった。しかし、残りの三原色の1色である黄色(イエロー)の指示薬だけは、条件を満たすものは、存在しなかった。そのため、色料の三原色を利用して、黒色付きでんぷん糊を作製することができないことが分かった。次に、他に黒色を作製するために適当な方法が何かないかを探索した。ここで、色相環の補色の関係ならば、黒色を作製できると考え、色相環に着目した。色相環とは、数種類の色でできた円状の図8のことで

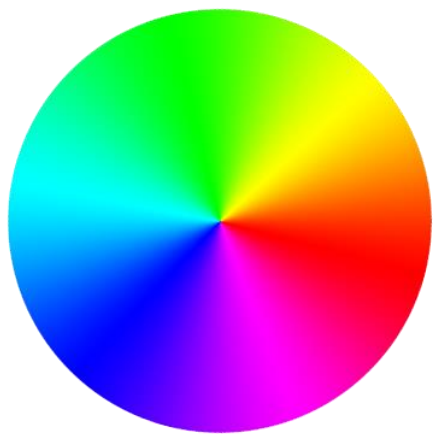


図8 色相環 対称の位置にあるもの同士を補色といい、黒色を作製できる。

ある⁹⁾。また、色相環で対称の位置にあるもの同士を補色といい、その色の物質を混ぜると黒色になり、光の場合は、白色になるものである。図8の色相環より、橙色と青色が補色の関係にあることが分かった。そこで、条件を満たす橙色の指示薬として1,3,5-トリニトロベンゼン、青色の指示薬としてチモールフタレインをそれぞれ用いることで、青色と橙色の2色で黒色を作製することで黒色付きでんぷん糊を作製しようと考

えた。今回用いたこれらの2つの指示薬の変色域は、それぞれ、チモールフタレインがpH 8.4~10.6 (pH 8.4未満のとき無色, pH 8.4以上で青色), 1,3,5-トリニトロベンゼンは, pH 12.0~14.0 (pH 12.0未満のとき無色, pH 12.0以上で橙色)であったので1.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で糊のpHを指示薬に色が着色するように調整して、指示薬を加えて白色のでんぷん糊に色を付けた。これらのpH指示薬は、エタノールと水に溶解させることで作製した。加えるpH指示薬の物質量をそれぞれ変化させて実験を行ったところ、チモールフタレイン溶液量と1,3,5-トリニトロベンゼン溶液量を1:6の物質量(モル)比で混合させたときに黒色を作製できることが分かった。そこで、このモル比を保ったままpH指示薬の量を増やしていくことで、黒色付きでんぷん糊の適切な色の濃さを決定した。また、水酸化ナトリウム水溶液の量を変化させたときに黒色付きでんぷん糊の消色時間が変化することから、水酸化ナトリウム水溶液の量と消色時間の関係を明らかにして、その結果から黒色付きでんぷん糊に適切な水酸化ナトリウム水溶液の量を決定した。

Results and Discussion

Experimental Iで作製したでんぷん糊の評価結果を表

表1 チューブ糊と6種類のでんぷんから作製したでんぷん糊

	チューブ糊	馬鈴薯	コーンスターチ	白玉粉	上新粉	葛粉	タピオカ
糊の色							
硬さ [%]	100	104	91	108	95	104	108
接着時間 [分]	36	38	39	41	40	42	39

1に示した。それぞれ作製したでんぷん糊の見た目を既製品のチューブ糊と比較すると、馬鈴薯でんぷんで作った糊はチューブ糊に比べ透明度があり、あまり似ていなかった。コーンスターチは、チューブ糊と色がとても類似していた。白玉粉は、チューブ糊に比べ、白さがやや強い感じがした。上新粉は、きれいな白色ではなかった。葛粉は、色はチューブ糊に似ていた。タピオカは、チューブ糊の色には似ておらず、馬鈴薯でんぷんで作製したものに近い色だった。糊の色では、コーンスターチがチューブ糊に最も近かった。また、糊の硬さは、一定量とることができるマイクロピペットを用いて、一分間それぞれのでんぷん糊をとり、どれだけの量をとれるかによって、チューブ糊の硬さを100という基準にして比較した。それぞれのでんぷんの量を調節することによって、すべてのでんぷんにおいて±10以内まで硬さが近いものを作製することが

できた。その中でも馬鈴薯でんぷんと葛粉の数値は、104 であり最も近づけることができた。その次に、上新粉が 95 という数値であった。白玉粉、タピオカが 108 という数値で次に近かった。コーンスターチの数値は 91 で、チューブ糊からは、硬度が最も遠かった。接着時間は、それぞれのでんぷんで作製したでんぷん糊を同じ量とって紙を接着するのに必要な時間と定義して測定した。その結果、チューブ糊の接着時間は、36 分であった。馬鈴薯でんぷんは、38 分であり、最もチューブ糊に近く、次は、コーンスターチとタピオカが 39 分であり、ほとんど変わらなかった。そのほかのでんぷんでは、上新粉が 40 分、白玉粉が 41 分、葛粉が 42 分というような順でチューブ糊に近かった。これらの見た目・硬さ・接着時間の三つの評価項目で比較した結果から、市販のチューブ糊に最も近いでんぷん糊は、コーンスターチを原料として作製したでんぷん糊であることが分かった。

Experimental I の結果から決定された既製品のチューブ糊に最も近かったでんぷん糊を用いて、Experimental II を行った。チモールフタレイン溶液 1.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 3.0 mL からチモールフタレイン溶液 4.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 12 mL まで溶液量を一定ずつ変化させることで黒色でんぷん糊の適切な色の濃さを決定した。その結果を図 9 に示した。水酸化ナトリウムの溶液は、それぞれの指

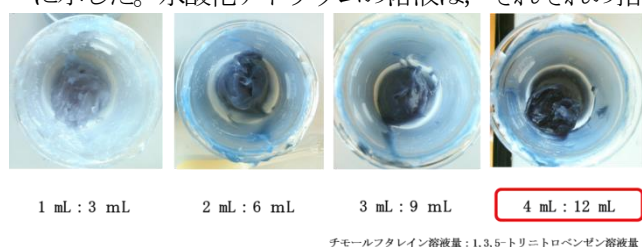


図9 作製された指示薬量の異なる黒色付きでんぷん糊

示薬に十分、色がつく量だけ加えた。チモールフタレイン溶液 1.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 3.0 mL のときは、でんぷん糊には、ほとんど色がつかず指示薬の量が足りなかった。次に、チモールフタレイン溶液 2.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 6.0 mL のとき、でんぷん糊の色は、グレー色っぽくなり、まだ黒色とは、言えない濃さのものであった。チモールフタレイン溶液 3.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 9.0 mL のとき、でんぷん糊の色は、量の増加にともない、色が濃くなったが、まだ黒色よりもグレーに近い色であった。チモールフタレイン溶液 4.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 12 mL のとき、でんぷん糊の色は、黒色になった。これらの結果からチモールフタレイン溶液 4.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶液 12 mL のときの組成が最も黒色に近いでんぷん糊を作製することができることが分かった。

消色時間についての評価方法として、1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の量を 1.5 mL から 4.0 mL まで変化させてそれぞれの消色時間を測定した。図 10 に、その結果を示した。1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液が 1.5 mL 未満のときは、全く色がでんぷん糊に付かなか

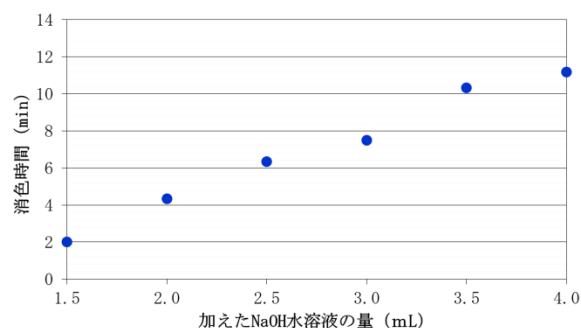


図10 水酸化ナトリウム水溶液の量と消色時間との関係

ったので色が消える時間を 0 分とした。横軸を加えた水酸化ナトリウム水溶液の量、縦軸を消色時間でグラフに示した。水酸化ナトリウム水溶液量 1.5 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は、約 2 分、水酸化ナトリウム水溶液量 2.0 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は、約 4 分 20 秒、水酸化ナトリウム水溶液量 2.5 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は、約 6 分 20 秒、水酸化ナトリウム水溶液量 3.0 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は、約 7 分 30 秒、水酸化ナトリウム水溶液量 3.5 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は、約 10 分 30 秒、水酸化ナトリウム水溶液量 4.0 mL のときの色が消えるまでにかかった時間は約 11 分 10 秒であった。水酸化ナトリウム水溶液量を増やしていき、3.5 mL になると約 10 分 30 秒、色が消えるのに時間がかかり、それより水酸化ナトリウム量を増やしていくとそれだけ色が消える時間も長くなっていった。したがって、水酸化ナトリウム水溶液量が 3.5 mL 以上の消色時間であれば糊を使用するときに十分な時間であると考えた。また、水酸化ナトリウム量が 3.5 mL のときには、でんぷん糊の指示薬に十分に色がついた。水酸化ナトリウム水溶液の量が多く、濃度が高すぎると、人体に悪影響を及ぼす可能性が高まってしまうため、水酸化ナトリウム水溶液の量は、できるだけ少ない量で濃度もできるだけ低くすることが好ましいと考えた。以上の結果から水酸化ナトリウム水溶液量は、3.5 mL が黒色付きでんぷん糊を作製するのに最も適切な量であることが分かった。

Conclusions

本実験から決定された黒色でんぷん糊の作製に適した条件は、コーンスターチ 9.0 g, 水 34 mL, 水酸化ナトリウム水溶液 3.5 mL, エタノール 3.0 mL, チモールフタレイン溶液 4.0 mL, 1,3,5-トリニトロベンゼン溶

液 12 mL であった。この条件で、既製品のチューブ糊に近い性質をもつ黒色付きでんぷん糊を作製することができた。

References

- 1) 株式会社トンボ鉛筆, <https://www.tombow.com> (2014 年 12 月).
- 2) ヤマト株式会社, <https://www.yamato.co.jp> (2014 年 12 月).
- 3) マルニ工業株式会社, <http://www.maruni-ind.co.jp> (2014 年 12 月).
- 4) コニシ株式会社, <http://www.bond.co.jp> (2014 年 12 月).
- 5) 食品科学便覧編集委員会, “食品科学便覧” 共立出版 (1978).
- 6) ウィキペディア, <https://ja.wikipedia.org> (2014 年 12 月).