

一般論文

段ボールシート製造用澱粉接着剤用途におけるトウモロコシ澱粉懸濁液の保温温度と苛性ソーダ添加による糊化挙動への影響について

小役丸 孝俊^{*1}

Effect of Caustic Soda Addition and Incubation Temperature on Gelatinization Behavior of Corn Starch Suspension Using for Corrugating Starch Adhesives

Takatoshi KOYAKUMARU ^{*1}

段ボールシート製造用接着剤用途において、苛性ソーダの添加と保温温度の影響を 25wt%トウモロコシ澱粉懸濁液で検討した。対澱粉苛性ソーダ添加比率(以後**添加比率**)0~3.4wt%、保温温度 30~60℃にて検討した結果、懸濁液の糊化吸熱曲線は**添加比率**の増加と共に広く浅くなり、糊化温度幅が広がった。保温 30℃の糊化温度は、**添加比率** 0.48wt%以上で直線的に低下し、特に糊化の開始温度(**T_s**)が、ピーク温度(**T_p**)と完了温度(**T_c**)に比べて大きく低下した。30℃保温での特に低い **T_s** の澱粉は、40℃と 50℃の保温では糊化・溶解が進み、残存澱粉によって示される **T_s** は上昇した。**T_p** と **T_c** は保温温度による影響が殆んど無く、苛性ソーダの糊化温度低下作用には、保温温度上昇による促進はないと考えられた。30℃保温で**添加比率**が最も高い 3.44wt%では、無添加に比べて糊化吸熱量は 25%減少し、**T_s** は 20.2℃と大きく低下したが、**T_c** は 4.0℃、糊化吸熱量から算出した 95%の糊化度合に達する温度も 6.8℃と低下が少なかった。これらの糊化特性の知見を基に今後の接着剤への苛性ソーダの利用には、接着時の糊化温度低下のみならず、糊化吸熱量の減少や接着剤の調製にも適した**添加比率**を検討することが重要と考えられた。

It was investigated that the weight ratio (0~3.4wt%) of the caustic soda addition to the starch (**caustic-ratio**) and the incubation temperature (30~60℃) affected the gelatinization behavior of the 25wt% corn starch suspension using for corrugating starch adhesives. At the 30℃ incubation, the gelatinization starting temperature (**T_s**) extremely decreased as the **caustic-ratio** increased above 0.48wt%. However at the 40~60℃ incubation, the **T_s** suitably rose comparing with the **T_s** at the 30℃ incubation due to the gelatinization of the starch of lower **T_s** under each incubation temperature. At the 30~50℃ incubation, the gelatinization peak temperature (**T_p**) and the conclusion temperature (**T_c**) linearly decreased common to the different incubation temperature with the caustic-ratio increase above 0.48wt%. Consequently, the gelatinization enhanced with the caustic soda addition was not affected by the incubation temperature. With 3.44wt% of the **caustic-ratio** at 30℃ incubation, the gelatinization enthalpy and **T_s** decreased 25% and 20.2℃ respectively comparing with the caustic soda no addition, but **T_c** and the completing temperature for the 95% gelatinization ratio calculated from the gelatinization enthalpy decreased only 4.0℃ and 6.8℃ respectively. After this, it was considered that the optimum **caustic-ratio** used for the corrugating starch adhesives should be investigated into not only the decrease of the gelatinization temperature but also the reduction of the gelatinization enthalpy and the preparation of the adhesives on the basis of the gelatinizing properties described above.

^{*1}(独) 大阪市立工業研究所(〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50) 受託研究員, 元レンゴー(株)中央研究所
1 Osaka Municipal Technical Research Institute 1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan.

* As visiting researcher. Former company; Central laboratory of Rengo Co., Ltd.

**連絡者(Corresponding author), Tel & Fax +81-06-6419-5901, E-mail: qq648st9@blue.ocn.ne.jp

キーワード: 段ボールシート製造用澱粉接着剤、澱粉懸濁液、保温、対澱粉苛性ソーダ添加重量比率、糊化吸熱量、糊化温度低下、糊化度合到達温度

Keywords: corrugating starch adhesives, starch suspension, incubation temperature, weight ratio of caustic soda addition to starch, decrease of gelatinization temperature, gelatinization enthalpy, completing temperature for gelatinization ratio.

1. 緒言

段ボールの生産量は、最近の日本国内では大きな変動はないが、近隣の東南アジア諸国ではますます増加する状況にある。この段ボールシートの製造に使用されている接着剤は、1934年にアメリカのスタイン・ホール社で発明されたスタイン・ホール型(SH)澱粉接着剤¹⁻⁵⁾と、1965年に同じくアメリカのコンプロダクツ社で発明されたノーカーリヤー型(NC)澱粉接着剤⁶⁻¹⁰⁾が大部分を占めている。日本国内ではNC型接着剤が、ヨーロッパや東南アジアではSH型接着剤が多用されている。日本では段ボールシートの高速生産のために高澱粉濃度の接着剤が望まれ、安価な未化工澱粉のみで調製が可能であり、しかも接着剤調製装置の自動化も容易なことからNC型接着剤の普及が進んでいる。さらにNC型接着剤は、接着剤調製時に澱粉粒を均質にある程度まで部分的に膨潤させるところに最大の特徴があり、接着時の糊化が容易で高速貼合性に優れていると報告⁶⁻⁹⁾されてきた。著者はこれらの点について検討し、NC型接着剤は、均質に少し澱粉を膨潤させた接着剤ではなく、膨潤した澱粉と大部分の未糊化澱粉との混合物であること¹⁰⁾を報告した。従って、NC型接着剤の接着機構はSH型接着剤と同じであり、段形成された中芯原紙の段頂に塗布された接着剤が接着部の段ボール原紙のライナーと中芯と

の間で加熱されて、初めて接着に必要なレベルまで澱粉粒が膨潤糊化しゲル化して固着接着する。このように、段ボールシート製造用接着剤として使用されているSH型或いはNC型澱粉接着剤の大部分は未糊化澱粉であり、接着時の加熱により初めてこの含有する未糊化澱粉が糊化して接着力を発現する。この未糊化澱粉の糊化による接着剤の急激な粘度の増加については、良く知られているところである。しかしながら、澱粉のいかなる性状を利用して、このような利便性の高いNC型澱粉接着剤を一種類の澱粉から調製できるのかは明らかにされていない。

また、接着剤中の未糊化澱粉を接着時の短い加熱時間で容易に糊化を進めるために、糊化温度を下げる苛性ソーダが段ボールシート製造用接着剤には用いられると報告^{11,12)}されてきた。さらに加熱接着時の接着剤全体の昇温熱量を少なくするために、接着剤温度を40°C前後に保温調節している。苛性ソーダの利用については、糊化温度について渋谷ら¹¹⁾や高橋ら¹²⁾の報告があり、著者も既報^{10,13,14)}で報告しているが、糊化促進作用について定量性を高めた検討には至っていない。また接着剤の保温温度については、接着の促進を目指して温度を更に50~53°Cに高めた報告¹⁵⁾がある。苛性ソーダ無添加での保温温度と糊化挙動については、T. SHIOTSUBOの馬鈴薯澱粉での報告¹⁶⁻¹⁸⁾がある。しかしながら、今後の段ボールシー

ト製造の高速化や省熱化を目指すためには、さらに保温温度と苛性ソーダによる糊化促進作用について定量的な検討が不可欠である。

歴史的に澱粉は食品であり、加工利用の際に消化性や物性が大きく変化する糊化開始温度や完了温度といった糊化温度は重要な利用上の指標である。しかし、この糊化温度や糊化温度幅は、澱粉一粒の糊化温度や糊化温度幅¹⁹⁾ではなく、各種食用植物の含有澱粉全体が示す糊化温度であり糊化温度分布である。工業的な段ボール用接着剤への利用では、さらに元来の植物由来の糊化温度分布だけではなく、使用されている薬剤、特に苛性ソーダ添加比率と関連付けられた糊化温度や温度幅や糊化挙動についての定量性の高い知見が必要になる。前報¹⁴⁾で報告したようにトウモロコシ澱粉の糊化挙動は、澱粉濃度35%以上では濃度による影響が強くなるため、今回は段ボールシート製造用澱粉接着剤でよく使用されている25%澱粉濃度のトウモロコシ澱粉懸濁液を用いて次の検討を行なった。段ボールシート製造用澱粉接着剤の接着と調製に関わる苛性ソーダによる澱粉の性状変化と、保温温度による苛性ソーダの糊化促進作用への影響とを、保温温度を30～60℃に変え、対澱粉苛性ソーダ添加重量比率を0～3.44%に変えて、加熱糊化時の熱量的な変化を示差走査熱量計(DSC)で測定すると共に、保温時の溶解澱粉比率を測定して検討した。

2. 実験材料と方法

2.1 実験材料及びサンプルの調製

実験には王子コーンスターチ(株)から提供された普通トウモロコシ澱粉を用いた。澱粉を蒸留水

に懸濁し、攪拌しながら所定量の苛性ソーダ希薄水溶液を注意深く加え、25wt%重量パーセントの澱粉懸濁液を調製した。苛性ソーダ添加比率による影響は、苛性ソーダ添加重量を無水換算澱粉重量に対して0～3.44wt%(0～13.9mol%:mol, NaOH/mol, Glucose residue)に変えて検討した。各測定は所定量の苛性ソーダを添加した懸濁液を各保温温度で緩やかに攪拌しながら保温して1時間後に採取して行った。保温温度は30、40、50、60℃各±1℃の4段階にした。

3. 測定方法

3.1 澱粉懸濁液の熱量的糊化特性の測定方法

各試料の熱量的な糊化特性の測定は、前報¹⁴⁾までとは異なり熱流束型示差走査熱量計(EXSTAR 6000 DSC-6100; Seiko Instruments Inc., 東京; 以下DSC)を使用して行った。測定は澱粉懸濁液約15 μ gを銀製サンプルパン(容量15 μ L)に密封し、設定昇温速度1.5℃/minで20℃から95℃まで昇温して行なった。リファレンスには、蒸留水を同様に銀製サンプルパンに密封して使用した。糊化開始温度(T_s)と糊化完了温度(T_c)は、吸熱流量の微分値から熱流量の変曲点温度を読み取った。糊化ピーク温度(T_p)は、 T_s と T_c とを結んだベースラインから吸熱曲線が最も深く離れた温度を読み取った。糊化吸熱量(ΔH)は、ベースラインから測定温度での吸熱曲線を差し引いた吸熱量を T_s から T_c まで積算して算出した。 T_s から各測定糊化温度までの吸熱量も所定の温度間を積算して算出した。吸熱量の補正はインジウムの融解吸熱量を測定して行った。また、測定澱粉乾燥重量は、測定後のサンプルパンにピンホールを穿ち、105℃乾燥

器で5時間乾燥して恒量を得、添加した苛性ソーダ重量と空サンプルパン重量を差し引いて算出した。

3.2 澱粉懸濁液の溶解澱粉比率の測定と遠心分離沈殿容積比率の測定

所定保温温度で所定時間保温した澱粉懸濁液試料は、DSCの測定に供すると共に、残り約30mLを50mL遠沈管に取り、日立工機(株)製CR20B3型高速冷却遠心分離機にて15,000rpm、27,720×G、10分間の遠心分離を行い、上澄み層(上清)と沈殿上層部と沈殿下層部の各容積を読み取った。各層の容積比率は、澱粉懸濁液容積との比率とし、沈殿上層部は膨潤澱粉層に、沈殿下層部は未糊化澱粉層にみなした¹⁰⁾。また、上澄み層の一部所定重量をN/25の希硫酸で中和滴定して、懸濁液上澄み層の溶解苛性ソーダ量を測定した。また、別途残りの一部上澄み層は重量測定後、105℃の乾燥機に入れて約20時間恒量に達するまで乾燥し、固形分重量を測定した。量的な換算を行い、この固形分重量から先に中和滴定で求めた上澄み層に残る苛性ソーダ重量を差し引いて、上澄み層の溶解澱粉重量とした。この溶解澱粉重量を、使用した全澱粉無水換算重量で除して溶解澱粉比率を算出した。

4. 結果および考察

4.1 苛性ソーダ添加比率と膨潤澱粉層比率並びに溶解澱粉比率

対澱粉苛性ソーダ添加重量比率(以下、添加比率)の増加による、トウモロコシ澱粉懸濁液の溶解澱粉比率と沈殿上層部(膨潤澱粉

層部)の容積比率の増加をFig.1,aとbに示す。ここでの膨潤澱粉層比率は、遠心分離した沈殿上層部の容積割合であり、重量比率は不明なため膨潤の有無の目安とした。60℃保温では、添加比率0.94wt%から、溶解澱粉比率が

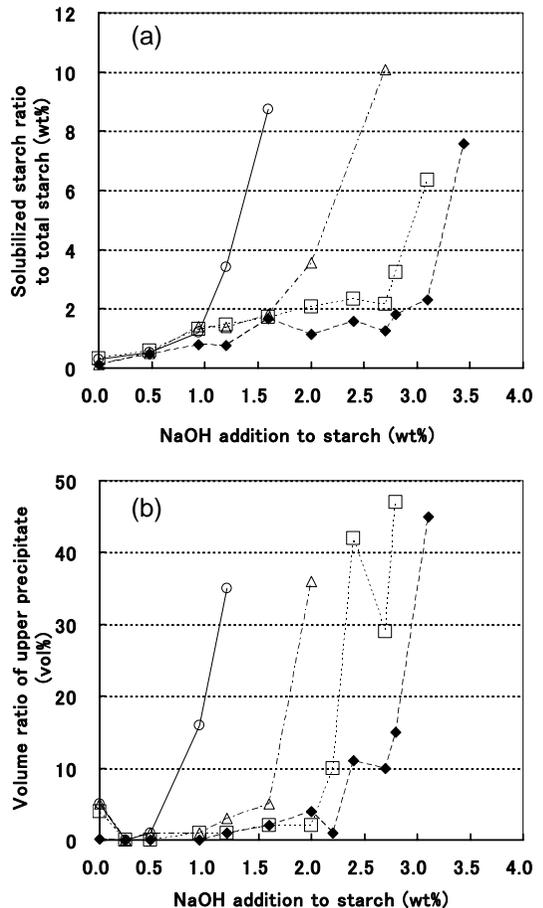


Fig. 1 The relation between the additional weight ratio of the caustic soda to the starch and a) the solubilized starch ratio to the each total starch and b) the volume ratio of the upper precipitate to the starch suspension volume at several incubation temperature.

◆, 30℃ incubation; □, 40℃ incubation; △, 50℃ incubation; ○, 60℃ incubation.

それまでの0.3%以下から1%に僅かに増加し、膨潤澱粉層比率と粘度の増加があった。1.20wt%からは溶解澱粉比率が3%以上になり、膨潤澱粉層比率と粘度の増加が顕著になった。50°Cでは添加比率1.60wt%で、溶解澱粉比率が1.8%以上になり、粘度が増加した。2.00wt%からは、溶解澱粉比率が3.6%以上になり、膨潤澱粉層比率と粘度が更に大きくなった。40°Cでは2.00wt%で溶解澱粉比率が2%になり、2.40wt%では膨潤澱粉層比率が少し増加した。2.80wt%では溶解澱粉比率が更に増加し、膨潤澱粉層比率と粘度の増加が顕著になった。

30°Cでは2.70wt%で溶解澱粉比率が1.2%以上になり、膨潤澱粉層比率が少し増加し、粘度が増加した。3.10wt%からは溶解澱粉比率が2.3%以上になり、膨潤澱粉層比率と粘度が更に明確に増加した。このように保温温度が高くなる程、溶解澱粉比率や膨潤澱粉層比率や増粘が始まる添加比率は低下した。

4.2 糊化温度に及ぼす苛性ソーダ添加比率と保温温度の影響

4.2.1 苛性ソーダ添加比率による糊化温度の変化

澱粉濃度25%における苛性ソーダ添加によるトウモロコシ澱粉の糊化温度変化をFig.2.a,b,c,d,e,fに示す。苛性ソーダ無添加30°C保温での糊化開始温度(T_s)は54.7°C、糊化ピーク温度(T_p)は65.4°C、糊化完了温度(T_c)は75.4°Cであった。また、30~50°Cの保温温度で、糊化温度は苛性ソーダ0.24~0.48wt%(0.97~1.94mol%)の低添加比率で、無添加よ

りも上昇した。30°C保温、添加比率0.48wt%では、無添加に比べて T_s は2.5°C上昇し、 T_p と T_c はそれぞれ3.9°Cと5.9°C上昇した。添加比率が0.48wt%よりさらに増加すると T_s 、 T_p 、 T_c 共に糊化温度は添加比率の増加に従って減少した。保温温度との関係では、保温30°Cでは T_p と T_c に比較して T_s の添加比率に対する依存性が高く、温度低下が著しかった。しかし、 T_s の温度低下は、30°C保温では添加比率が2.80wt%より高くなると鈍化した。保温40°Cでは、 T_s は30°Cと同様に低下するが、添加比率が2.70wt%より高くなると低下が鈍化した。保温50°Cでは、30°Cと40°Cに比べて添加比率増加による温度低下が少なく、2.00wt%を超えると更に低下が鈍化した。保温60°Cでは、 T_s は当然ながら60°C前後に上昇した。 T_s はこのように保温温度の影響を受けたが、Fig.2.b,cより明らかなように保温温度30°C~50°Cでは T_p と T_c は、保温温度による影響が少なく、0.48wt%より添加比率が高くなると、異なる保温温度でほぼ一致して直線的に温度低下した。 T_p は2.80wt%で60°Cに、 T_c は3.10wt%で70°Cに低下した。但し、 T_p と T_c については、30~50°Cの保温温度では変化は少なかったが、60°Cの保温温度では添加比率2.00wt%までの測定で、 T_s 、 T_p 、 T_c 共に他の保温温度よりも高くなり、苛性ソーダ添加による低下が少なかった。

4.2.2 苛性ソーダ添加比率による糊化吸熱曲線形状の変化

糊化吸熱曲線の形状は、Fig.3のDSC吸熱曲線に示すように、苛性ソーダ添加比率の増加と共に広く浅くブロードになった。保温30°Cでは糊化温度

段ボールシート製造用澱粉接着剤用途におけるトウモロコシ澱粉懸濁液の
保温温度と苛性ソーダ添加による糊化挙動への影響について

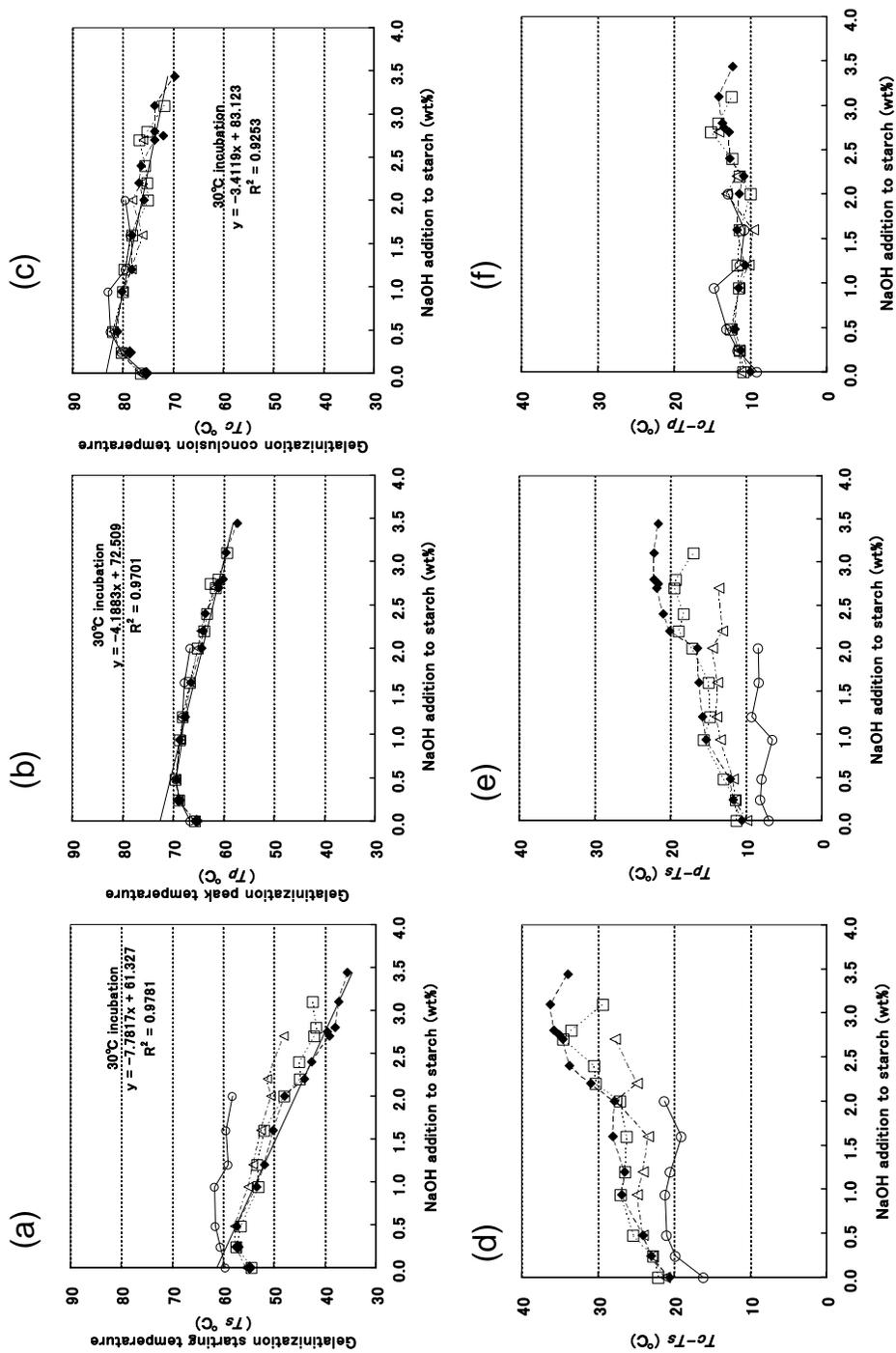


Fig. 2 The effect of the additional weight ratio of the caustic soda to the starch on the gelatinization temperature at several incubation temperature.

(a), the gelatinization starting temperature (T_s); (b), the gelatinization peak temperature (T_p); (c), the gelatinization conclusion temperature (T_c); (d), the gelatinization temperature width ($T_c - T_s$) between T_s and T_c ; (e), the gelatinization temperature width ($T_p - T_s$) between T_s and T_p ; (f), the gelatinization temperature width ($T_c - T_p$) between T_p and T_c .

◆, 30°C incubation; □, 40°C incubation; △, 50°C incubation; ○, 60°C incubation.

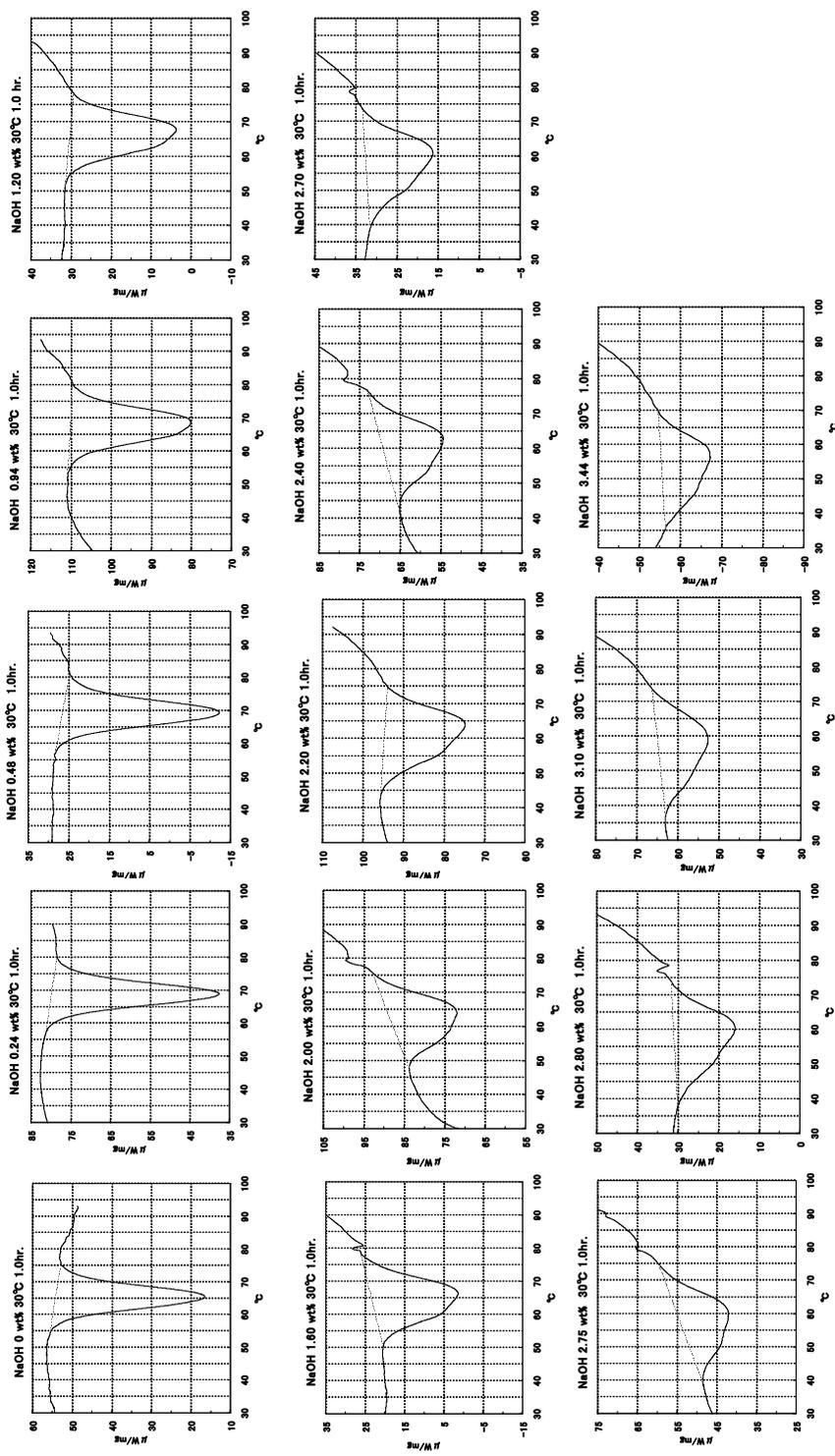


Fig. 3 The relation between the additional weight ratio of the caustic soda (0~3.44wt%) to the starch and the gelatinization endothermic curve by DSC after 1 hr standing at 30°C incubation.

幅は、Fig.2.dから明らかなように**添加比率**の増加と共に無添加の20.6℃から36.3℃まで広がった。保温40℃では**添加比率**2.80wt%まで拡大が続き、保温50℃では2.00wt%まで拡大が続いた。保温60℃では**添加比率**0.48wt%で拡大したが、他の低い保温温度に比べると糊化温度幅は20℃前後と狭く、測定した2.0wt%まで変化が少なかった。

さらに詳細にみると、ピーク温度(T_p)から完了温度(T_c)までの温度幅は、Fig.2.fに示すように10℃～15℃であり変化が少なかった。一方、糊化開始温度(T_s)からピーク温度(T_p)までの温度幅は、Fig.2.eに示すように**添加比率**の増加に従って、保温30℃では3.10wt%まで拡大が続き、温度幅は22.2℃に広がった。保温40℃では2.80wt%まで拡大が続き、温度幅は19.2℃に、保温50℃では2.00wt%まで拡大が続き、温度幅は14.5℃になった。保温60℃では苛性ソーダ無添加時から他の保温温度よりも狭い6.0℃から9.2℃の温度幅であった。

このように、苛性ソーダ添加比率が増加すると糊化温度幅は拡大したが、 T_p から T_c までの温度幅の変化は少なく、 T_s から T_p までの温度幅が拡大した。また、保温温度の影響としては、 T_p と T_c は30～50℃の保温温度では保温温度による影響が殆んどなく、 T_s のみが保温温度が30℃から40℃、50℃、60℃に上昇すると共に、**添加比率**に応じて30℃での T_s より高くなり、糊化温度幅が保温温度と共に狭くなった。また、保温温度40℃～60℃で T_s が、30℃の T_s よりも上昇する**添加比率**では、溶解澱粉比率と膨潤澱粉層比率が増加した。従って、**添加比率**の増加に従って糊化温度が低下し、保温温度近くまで糊化温度が低下した一部の澱粉が、

保温温度に応じて保温中に糊化して、残存澱粉によって示される T_s が保温温度と共に上昇したと考えられた。一方、 T_p と T_c は、30～50℃の保温温度で、0.48wt%以上の**添加比率**の増加により低下するが、低下の程度には保温温度の違いによる差異はなかった。T. SHIOTSUBOは、苛性ソーダ無添加の馬鈴薯澱粉懸濁液で、糊化は保温温度に応じて平衡状態となり、保温温度の段階的な上昇により段階的に進むと報告¹⁶⁾している。今回の結果から、苛性ソーダ添加トウモロコシ澱粉懸濁液に於いても、**添加比率**の増加に従って糊化温度が低下した澱粉も、保温温度に応じて段階的に糊化が進むと考察された。見方を変えると、苛性ソーダ添

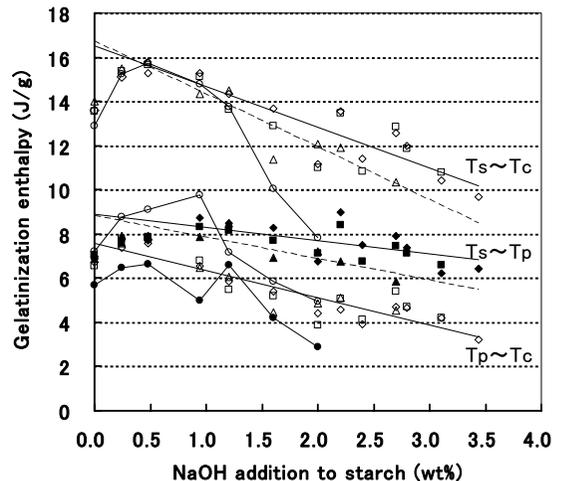


Fig. 4 The relation between the gelatinization enthalpy and the additional weight ratio of the caustic soda to the starch.

$T_s \sim T_c$, the gelatinization enthalpy from T_s to T_c .
◇, 30℃ incubation; □, 40℃ incubation; △, 50℃ incubation (dot line); ○, 60℃ incubation.

$T_s \sim T_p$, the gelatinization enthalpy from T_s to T_p .
◆, 30℃ incubation; ■, 40℃ incubation; ▲, 50℃ incubation (dot line); ●, 60℃ incubation.

$T_p \sim T_c$, the gelatinization enthalpy from T_p to T_c .
◇, 30℃ incubation; □, 40℃ incubation; △, 50℃ incubation; ○, 60℃ incubation.

Table 1 The completing temperature for 50%, 75% and 95% of the gelatinization ratio, and the calculated temperature of T_s , T_p and T_c at 30°C incubation.

	NaOH addition	0 wt%	0.48 wt%	2.40 wt%	3.44 wt%
50% Gelatinizing temperature	(°C)	65.3	69.3	60.9	54.0
75% Gelatinizing temperature	(°C)	67.5	71.8	65.2	58.9
95% Gelatinizing temperature	(°C)	70.8	75.5	70.2	64.0
Formula (at 30°C incubation)	R^2				
$T_s = -7.7817x + 61.327$	0.9781 (°C)	54.8	57.6	42.7	34.6
$T_p = -4.1883x + 72.509$	0.9701 (°C)	65.4	70.5	62.5	58.1
$T_c = -3.4119x + 83.123$	0.9253 (°C)	75.4	81.5	74.9	71.4
$\Delta H = -1.8421x + 16.499$	0.8163 (J/g)	13.60	15.61	12.08	10.16

加による糊化温度の低下は、苛性ソーダの添加比率にのみ依存し、30~50°Cの保温温度では、保温温度による更なる低温化の促進はないと考えられた。

4.3 苛性ソーダ添加比率による糊化吸熱量の変化

苛性ソーダ添加比率を変えた25wt%澱粉濃度懸濁液を30°C、40°C、50°C、60°Cの各保温温度で、1時間保温した後、対澱粉重量当りの糊化吸熱量(J/g)を測定した。Fig.4に各添加比率に於ける糊化吸熱量(T_s から T_c)と、 T_s から T_p までの糊化吸熱量と T_p から T_c までの糊化吸熱量とを併記した。Fig.4とTable 1に示すように、保温温度30~50°Cでは糊化吸熱量(T_s から T_c)も添加比率0.48wt%の低添加時に15.61J/gと、無添加時の13.60J/gよりも約15%大きくなり、更に添加比率が増すと減少した。30°Cと40°Cの保温温度では、糊化吸熱量は0.48wt%以上の添加比率の増加により直線状に減少した。30°C保温では、糊化吸熱量は苛性ソーダ2.40wt%添加で12.08J/g、3.44wt%で10.16J/gとなり、無添加時と比べて、それぞれ11%、25%、0.48wt%添加に比べて23%、35%減少した。糊化吸熱量の減少は、Fig.1,a,bに示す溶解澱粉比率

と膨潤澱粉層比率が増加する2.40wt%以前の添加比率からみられており、 T_s 、 T_p 、 T_c も併行して温度低下していることから、高い糊化温度の結晶状態から低い糊化温度の結晶状態へと遷移する苛性ソーダ添加による結晶性の低下に因ると考えられた。また、30°Cと40°Cの保温とでは、ほぼ同一直線に従って減少することから保温温度が30°Cから40°Cに上昇した際の糊化の進行はないと推察された。保温50°Cと60°Cでは、30°Cと40°Cの保温に比べて更に顕著に、添加比率の増加と共に糊化吸熱量が減少した。しかし更に詳細に検討すると、まず糊化温度はFig.2,b,cに示すように T_p と T_c は30~50°Cの保温温度による変化はなく、添加比率の増加と共に低下し、更に T_p から T_c までの温度幅はほぼ一定であった(Fig.2,f)。このことは、 T_p と T_c 間の澱粉は齊一に糊化温度が低下することを示唆している。ここで T_p から T_c までの糊化吸熱量は、Fig.4に示すように添加比率の増加と共に直線状に減少し、糊化吸熱量の減少程度には、30~50°Cの保温温度による変化がなかった。一方、糊化開始温度 T_s はFig.2,aに示すように、30°Cと40°Cの保温で

は添加比率増加により低下が著しく、 T_s から T_p までの糊化温度幅が広がる(Fig.2,e)。しかし、50℃の保温では添加比率の増加と共に30℃と40℃の保温よりも T_s が上昇して糊化温度幅も狭くなった(Fig.2,a,e)。Fig.4に示す T_s から T_p までの糊化吸熱量は、添加比率の増加と共に直線状に減少したが、 T_p から T_c の糊化吸熱量の減少に比べると減少の割合は緩やかであった。この減少割合は、保温温度が50℃に上昇すると少し大きくなった。これらを総合すると、添加比率の増加による糊化吸熱量の減少は、 T_p から T_c 間の糊化吸熱量の減少による寄与が大きく、保温温度上昇による減少は、 T_s から T_p 間の澱粉の糊化が保温温度に応じて進行して減少する影響が大きいと考えられた。60℃の保温では、 T_s から T_p までの糊化吸熱量は、他の保温温度に比べて少ないが、 T_p から T_c までの糊化吸熱量は、添加比率0.94%までは逆に増加し、さらに添加比率が増加すると減少する他の保温温度とは異なる糊化挙動を示した。 T_p から T_c までの糊化吸熱量はFig.4に示すように T_s から T_p までの糊化吸熱量より大きくなった。従って、60℃の保温温度では、 T_s の低い澱粉の糊化が進む一方で、糊化温度に近いためにアニーリング¹⁹⁾などにより保温中に残存澱粉の結晶性が増加したと考えられた。また別途、苛性ソーダの低添加において、無添加よりも糊化温度が上昇し、糊化吸熱量が増加しており、苛性ソーダ低添加時には予期に反して糊化が無添加よりも難くなることにも注意が必要と思われた。

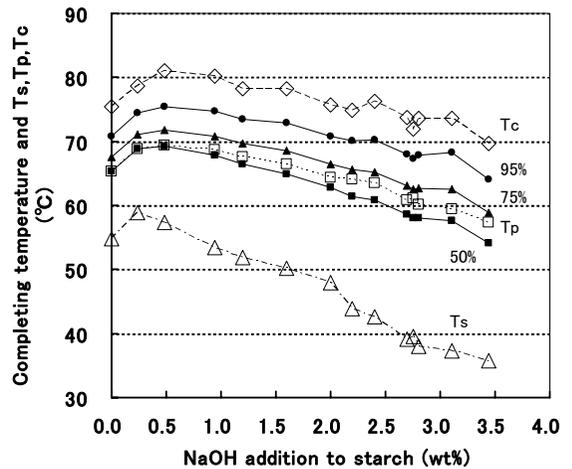


Fig. 5 The relation between the additional weight ratio of the caustic soda to the starch and the completing temperature for 50%, 75% and 95% of the gelatinization ratio calculated from the gelatinization enthalpy, and T_s , T_p and T_c at 30℃ incubation..
●, 95% gelatinization; ▲, 75% gelatinization; ■, 50% gelatinization; ◇, T_c ; □, T_p ; △, T_s .

4.4 接着時の温度と到達糊化度合について

段ボールシート製造で接着を良好にするために、従来から澱粉接着剤の糊化には多くの注意が払われてきた。糊化の指標には、加熱による接着剤粘度の増粘開始温度が着目され、一旦糊化が開始すれば連続的に増粘して糊化が進行するイメージがあった。このため接着剤の糊化開始温度(T_s)が重要視されてきた。しかし、T.SHIOTSUBOは苛性ソーダ無添加馬鈴薯澱粉懸濁液で、糊化が保温温度に応じて段階的に進行することを報告^{16,17)}しており、本報告での前述のように、苛性ソーダを添加したトウモロコシ懸濁液においても保温温度に応じて低い T_s の澱粉のみの糊化が進行し、 T_p と T_c には保温温度の影響が及ばないことが明らかとなった。

このため糊化の指標としては糊化ピーク温度

(T_p)と糊化完了温度(T_c)とがより重要と考えられる。しかし、糊化温度の低下を目指した苛性ソーダ添加の効果、Fig.2,a,b,cに示すような苛性ソーダ添加比率による糊化温度(T_s, T_p, T_c)変化だけでは、定量的な検討が不足していると思われる。澱粉懸濁液中で糊化開始並びに糊化完了温度近辺の対象澱粉粒の割合は、Fig.3の糊化吸熱曲線からかなり少ないとは見積られるが、 T_s, T_p, T_c 温度における糊化到達度合については、数値的には依然として不明確である。そこで新たに糊化吸熱量をパラメーターとして糊化度合が95%並びに75%と50%に到達する温度を読み取り、苛性ソーダ添加比率に対応させてFig.5とTable-1に示した。またFig.5には30℃保温での T_s, T_p, T_c も合わせて示した。

トウモロコシ澱粉懸濁液の糊化度合が95%に到達する温度は、Table1に示すように30℃保温の苛性ソーダ無添加で70.8℃、対澱粉0.48wt%苛性ソーダ添加で75.5℃、3.44wt%で64.0℃であった。この結果から95%の糊化を進めるために必要な温度は、3.44wt%の苛性ソーダを添加しても、無添加に比べて6.8℃、0.48wt%に比べて11.5℃の低下に留まることが明らかになった。また、糊化度合が75%に到達する温度は、同じく30℃保温の苛性ソーダ無添加で67.5℃、0.48wt%添加で71.8℃、3.44wt%で58.9℃であった。即ち3.44wt%の苛性ソーダ添加では、75%の糊化を進めるために必要な温度の低下は無添加に比べて8.6℃、0.48wt%に比べて12.9℃であった。糊化度合が50%に到達する温度は、苛性ソーダ無添加で65.3℃、0.48wt%添加で69.3℃、3.44wt%添加で54.0℃であった。50%の糊化を進めるために必要な温度は、3.44wt%の

苛性ソーダ添加で、無添加に比べて11.3℃、0.48wt%に比べて15.3℃の低下であった。因みに30℃保温での T_p までの糊化度合は、苛性ソーダ無添加での50%から苛性ソーダ添加比率と共に徐々に増加して3.44%の添加では67%になった。

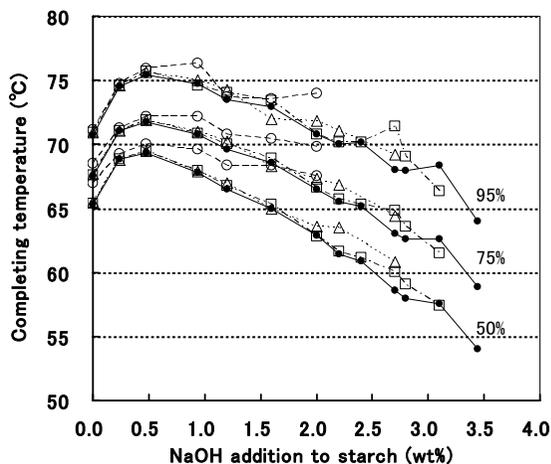


Fig. 6 The relation between the additional weight ratio of the caustic soda to the starch and the completing temperature for 50%, 75% and 95% of the gelatinization ratio calculated from the gelatinization enthalpy at 30°C, 40°C, 50°C and 60°C incubation. ●, 30°C incubation; □, 40°C incubation; △, 50°C incubation; ○, 60°C incubation.

4.5 糊化度合に及ぼす保温温度の影響

Fig.6に温度30、40、50、60℃で1時間保温後のトウモロコシ澱粉懸濁液の糊化において、苛性ソーダ添加比率に対してそれぞれの糊化度合が95%、75%、50%に到達する温度を示す。Fig.6から明らかなように、50℃までの1時間の保温では、それぞれの糊化度合に達するために必要な温度は保温温度により殆んど変らなかった。60℃の保温では苛性ソーダ添加による温度低下効果が更に少なかった。即ち、50℃までの保温1時間では、残存澱粉には殆んど変化がなく、糊化吸熱挙動に

は差異がないと考えられた。

4.6 苛性ソーダ添加による糊化温度低下効果

Fig.2,a,b,cに示す30°C保温での各近似直線式に従って苛性ソーダ添加比率0.48wt%、2.40wt%、3.44wt%での T_s 、 T_p 、 T_c を算出した結果をTable-1に合わせて示す。30°C保温での T_s は、苛性ソーダ無添加では54.8°Cであったが、添加0.48wt%では57.6°Cに上昇し、2.40wt%添加で42.7°Cに低下し、3.44wt%添加では34.6°Cに低下した。従って無添加に比べて3.44wt%添加では T_s は20.2°C、0.48wt%に比べて23.0°C低下した。ここで添加比率3.44wt%は、段ボールシート製造用トウモロコシ澱粉接着剤でよく使用されている2.0~3.0wt%の添加比率よりも高く、30°Cの保温でも少し増粘が生じていた。次に T_p は無添加では65.4°Cであったが、0.48wt%の添加では70.5°Cに上昇し、2.40wt%添加で62.5°Cに低下し、3.44wt%の添加では58.1°Cに低下した。低下温度としては、3.44wt%添加では無添加に比べて7.3°C、0.48wt%添加に比べると12.4°C低下した。 T_c は無添加では75.4°Cであったが、0.48wt%添加では81.5°Cに上昇し、2.40wt%添加で74.9°Cに低下し、3.44wt%添加では71.4°Cに低下した。低下温度としては、3.44wt%添加では無添加と比べて4.0°C、0.48wt%添加に比べると10.1°C低下した。即ち、苛性ソーダ添加により T_s の低下は顕著であったが、糊化が完了する T_c の温度低下は T_s の1/5~2/5に留まった。前項で示した50%並びに75%、95%の糊化度合到達に必要な温度から糊化促進効果を見積ると、対澱粉3.44wt%の苛性ソーダ添加に於いて、50%の糊化度合到達に必要な温度は54.0°Cになり、同添加比

率での T_p の58.1°Cよりは4.1°C低いが、 T_s の34.6°Cと比べると19.4°C高かった。更に75%の糊化度合到達には58.9°C、95%の糊化度合到達には64.0°Cの温度が必要であった。従って最も高い添加比率の3.44wt%においても、糊化が完了する T_c は無添加に比べて4.0°Cの低下、95%まで糊化を進めるために必要な温度は、 T_c よりは7.4°C低いが、無添加時に95%の糊化を進めるために必要な温度と比べて6.8°Cの低下に留まった。即ち、苛性ソーダを多量に添加しても、大部分の糊化を完遂するには、糊化温度の低下は無添加に比べて6.8°Cを下回る効果であった。かといって、苛性ソーダの更なる多量な添加は、一部澱粉の糊化温度がさらに著しく低下し、使用温度に応じて糊化が進行する。増粘は僅かな一部澱粉の糊化¹⁴⁾(3~10%)で起こるため、更なる苛性ソーダ添加比率の増加には限界があると考えられた。

5. 総括

段ボールシート製造用接着剤として国内外で多用されているトウモロコシ澱粉では、苛性ソーダ添加比率の増加に比例して糊化が低温化された。また、50°Cまでの保温温度では、苛性ソーダの糊化温度低下作用への更なる促進はなく、糊化に必要な温度には保温温度による低温化はなかった。しかし当然ながら、接着剤液の多くを占める比熱が高い水の温度を、保温温度上昇によって高くすることは、接着剤の加熱接着時の昇温熱量を減少し、接着を迅速に行うために大きな効果を発揮することは明らかであり、これを否定するものではない。しかし、更に60°Cまで保温温度を高

めると逆に残存澱粉の糊化温度が高くなり、糊化の様相が異なった。従って今回の検討結果からは、保温温度としては、50°Cが保温温度の上限と考えられた。

実際の段ボールシート製造用接着剤としての利用面からは、Fig.2,a,b,cに示すように、**添加比率**が増加するに従って、糊化開始温度(T_s)は著しく低温化するが、糊化ピーク温度(T_p)や糊化完了温度(T_c)の低温化は少なく、結果として糊化温度幅が**添加比率**の増加と共に大きくなった。30°C保温では、 T_s は**添加比率**3.44%で無添加に比べて23.0°C低下したが、糊化が完了する T_c は4.0°Cの低下、同添加で95%の糊化が完了する温度は、無添加に比べて6.8°Cの低下であった。即ち、**添加比率**の増加に従って、低い温度で糊化は開始するが、糊化を完了するには高い温度が必要であった。しかし、**添加比率**の増加と共に糊化温度幅がブロード化し、糊化吸熱ピーク全体が低温側にシフトし、糊化吸熱量が大きく減少することは、糊化の容易化を示しており、今後、速度論的な面からの糊化の検討も必要と考えられた。

また、**添加比率**増加と共に一部澱粉の糊化温度が顕著に低下して、糊化温度幅が広がり、使用温度により一部澱粉の糊化と溶解が進み、接着剤粘度が増加することは利用の制限ともなる。しかし反面、この苛性ソーダ添加によって T_s が特異的に低下する特性が、NC型澱粉接着剤の調製の利便性を向上させている。即ち、苛性ソーダ添加により一部澱粉の糊化温度が著しく低下し、使用温度に応じて一部の澱粉のみ糊化・膨潤・溶解し、糊化が段階的に留まるために、糊化澱粉高粘度部と低粘度未糊化澱粉部との異なる澱粉の状態の共

存を可能にし、適正粘度の段ボール製造用澱粉接着剤の調製を一種類の澱粉のみで可能にした。NC型接着剤は正に澱粉のこの性質を巧みに利用して調製されていると考えられた。また、SH型接着剤においても、接着剤調製完了時の**添加比率**は2.0~3.0wt%であり、**添加比率**に応じてメイン部澱粉の糊化温度が低下し、40°Cの接着剤温度では一部メイン部澱粉の糊化溶解が進んで、接着剤としての流動特性や粘度や粘着性の発現にキャリアー部と共に与っていると考えられた。このためトウモロコシ澱粉を用いて接着性の高い接着剤を調製するには、苛性ソーダの使用は不可欠と考えられた。

また前報で報告¹⁴⁾したように、NC型接着剤では、調製時に一旦**添加比率**を2.7~3.4wt%に高くして糊化温度を低温化し、機械的な攪拌も加えて、一部澱粉の糊化溶解を促進して適正粘度に調整する。その後に0.48wt%前後の苛性ソーダを中和して**添加比率**を下げて接着剤の調製を完了する。調製が完了した接着剤では、懸濁液と比較して同一**添加比率**での T_s は上昇しているが、 T_p と T_c は変わらず、糊化完了に必要な温度は懸濁液と同じであった¹⁴⁾。しかしながら、このことが接着剤の粘度の安定に寄与していると考えられた。

更に、糊化後の接着剤高温糊化液の物性に及ぼす**添加比率**の影響についても、既に報告¹³⁾しているように、適正量の苛性ソーダの添加(約2.6wt%)により、静的に糊化をする段ボールシート製造時の接着剤の加熱糊化ゲルの流動性と弾性率の最適化を可能にし、初期接着性が高まっている¹³⁾。

これらのことから、段ボールシート製造用澱粉接着剤への苛性ソーダの利用は、従来重要視され

てきた糊化温度の低下作用のみではなく、糊化吸熱量の減少や接着剤調製時の粘度の発現や、接着時糊化液の弾性と流動性とのバランスや、粘着性の増加など、他の効果作用も重要である。更には今後、苛性ソーダ添加時の糊化の速度論的な検討も加える必要がある。これらを総合して、今後、接着剤に利用する適正な苛性ソーダ添加比率を決定すべきと考えられた。また、新たな事実として、苛性ソーダの低添加比率時に無添加時に比べて糊化温度が上昇し、糊化吸熱量が増加しており、苛性ソーダを利用する上で注意すべきと考えられた。

6. 謝辞

本研究の場を与えて頂いた(独)大阪市立工業研究所の中野博文博士とDSC測定のご指導を頂いた同研究所の上利泰幸博士に深く感謝致します。

<参考文献>

- 1) Jordan V. Bauer, (Stein Hall Manufacturing Company), *U.S. Patent* 2,051,025 1936-8-18.
- 2) Jordan V. Bauer, (Stein Hall Manufacturing Company), *U.S. Patent* 2,102,937 1937-12-21.
- 3) Jordan V. Bauer, (Stein Hall Manufacturing Company), *U.S. Patent* 2,212,557 1940-8-27.
- 4) Jordan V. Bauer, (Stein Hall Manufacturing Company), *U.K. Patent* 466,062 1937-5-21.
- 5) W. O. Kroeshell, "Preparation of Corrugating Adhesives", (A Project of the Process and Quality Control Committee, Corrugated Containers Division), Tappi Press, Atlanta 30341, Georgia, pp. 5-37 (1977).
- 6) John J. Schoenberger, (Corn Products Company), *U.S. Patent* 398,061 1965-9-20, 特公昭48-5253.
- 7) John E. Maryanski and George C. Lecky, *Tappi*, **50** (8), 57A-60A (1967).
- 8) John E. Maryanski and George C. Lecky, *Tappi 52nd Annual Meeting*, 1-14, New York, N.Y., (1967).
- 9) G. Hurst, *International Paper Board Industry*, (12), 20-28 (1972).
- 10) 小役丸孝俊, *J. Appl. Glycosci.*, **57**, (3) 211-217 (2010).
- 11) 渋谷新四郎、高橋礼治、段ボールの技術、(4), 2-8 (1961).
- 12) 高橋礼治、山本正樹、澱粉工業学会誌、**17** (3), 289-293 (1969).
- 13) 小役丸孝俊, *J. Appl. Glycosci.*, **55**, (4) 245-254 (2008).
- 14) 小役丸孝俊、応用糖質科学、**1**, 247-256, (2011).
- 15) R. H. Williams, *Paperboard Packaging* (3), p. 59-60. (1961).
- 16) Toshiko Shiotsubo, *Agric. Biol. Chem.*, 47(11), 2421-2425 (1984).
- 17) Toshiko Shiotsubo, *Agric. Biol. Chem.*, 48(1), 1-7 (1984).
- 18) Toshiko Shiotsubo and Katsutada Takahashi, *Agric. Biol. Chem.*, 48(1), 9-17, (1984).
- 19) 久下 喬、北村進一、澱粉科学会誌、**32**, 65-83 (1985).

(原稿受付 2012年8月22日)

(審査受理 2012年10月17日)

