

## 墨の作製法の検討

下野 晃\*, 澤田 善秋

鈴鹿工業高等専門学校 生物応用化学科 (〒514-0294 三重県鈴鹿市白子町)

\*shimono@chem.suzuka-ct.ac.jp

## A Study of Ink-cake Manufacturing Process

Akira SHIMONO\* and Yoshiaki SAWADA

Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology,  
(Shiroko-cyo, Suzuka-shi, Mie 510-0294, Japan)

(Received April 20, 2010; Accepted May 24, 2010)

### Abstract

The traditional process of manufacturing ink-cake is complicated. It requires exceptional skill and experience, particularly in the mixture of the raw materials, which include soot, glue, and water, and in the dehydration. Since the dehydration process is long, cracks and deformities may form on the surface due to changes in the surrounding temperature and humidity. To address this issue, soot itself was directly treated with an acid mixture and hydrophilicized, allowing the formation of a crude ink-cake containing smaller amounts of water and glue than that made in the traditional process. The crude solid ink was press-molded while being heated at 60 °C, cooled to room temperature, demolded, and finally dried in the dehydrator at 80 °C for three days. This process results in an ink-cake without cracks or deformities. The completed ink-cake was close in value to store-bought ink-cake, as its density equaled 1.31 g/cm<sup>3</sup>. Its Vickers hardness was 33.7 VHN; its surface resistance was 260.0 Ω, as determined by the distance between the terminal ends, i.e., 10 mm; and its compressive strength equaled 184 MPa. Ultimately, the calligraphy with the ink-cake produced in the manner described here was equivalent in quality to that produced with store-bought ink-cake.

**Key-words** : Ink-cake, hydrophilicised soot, dehydration process from crude ink-cake

### 1. 緒言

伝統的な墨の作製法では、煤、膠、水を重量比 10 : 6 : 12 に少量の香料を加えて均一に混練し、得られた生墨を木型に入れ

て加圧成型した後、乾燥させる工程が一般的である。しかし、乾燥には数ヶ月間を要することや、乾燥期間中の気温や湿度の変化により表面にひび割れが生じる可能性があるため、長年の

経験や知識から得られた技術や複雑な乾燥工程が必要とされている[1-2]。この乾燥工程で一番問題となるのは、生墨からの多量の水分の蒸発による生墨の収縮過程での墨の表面と内部との含水率の違いにより生じる歪みであると考えられる。

本研究では、元の生墨に含まれる水分量を抑えることによりこの乾燥工程を簡便化する事を目的とし、膠とこれを溶解する水の含有量を抑えた生墨が作製できないかを検討した。膠の役目としては、墨の形を保つための成型剤、墨汁とした際に煤の保護コロイドとなる事、そして紙の上での煤の固着剤になる事があげられる。そこでまず、疎水性である煤を親水化する事により、煤を取り囲んで水に分散させている保護コロイドとしての役目を持つ膠の量を減らす事が出来るのではないかと考えた。そして、それが出来ればその膠を溶かすための水分量も減らすことが可能になることに着目し、カーボンナノチューブの親水化処理法[3]を参考にし、煤の親水化を行った。これにより、伝統的な墨の製法で用いられる煤、膠、水の混合比に比較して半分量の膠と水分量の生墨を得ることができた。そして、この生墨を金型で加圧成型し、80℃、3日間乾燥させて作製した墨について諸物性の測定と筆跡の観察を行い、市販の墨と比較した。

## 2. 実験方法

### 2.1 カーボンブラックの親水化

煤の親水化には体積比3:1の濃硫酸-濃硝酸の混酸を用い、カーボンブラック(三菱化学社製)をこの混酸溶液中で、40℃、24時間、スターラーで攪拌しながら処理した。そして、得られた煤をNaOH水溶液で中和した後、セロハンチューブで透析して硝酸イオン、硫酸イオンを取り除いてから水分を蒸発させた。また、より過酷な条件として80℃、48時間の処理も行った。そして、これらの煤について赤外分光分析測定を行った。

### 2.2 親水化したカーボンブラックとゼラチンの混合比の決定

本研究では、純度が高く、品質の安定性が保たれているといった観点から、膠より精製されるゼラチン(新田ゼラチン社製)を膠の代わりに用いた。親水化したカーボンブラックとゼラチンの限界混合比を決定するために親水化した煤とゼラチンの重量比をそれぞれ10:6, 10:4, 10:3, 10:2で変化させて作製した墨汁で半紙に文字を書き、紙への煤の固着性や筆跡を目視や手触りで評価した。

### 2.3 墨の作製方法

2.2の評価結果より親水化した煤とゼラチンの重量比を10:3と決定した。そしてこれに水を加え80℃で攪拌し、スラリー状にした。そして伝統的な製法での生墨の膠と水の重量比は2:1なので、この比(従って、煤:ゼラチン:水=10:3:6となり、

伝統的な生墨の煤に対する膠と水の重量比の半分となる)になるまで水分を蒸発させながら混練した。次に、この生墨を温かいうちにあらかじめ60℃程度に温めておいたステンレス製の金型(図1)に入れ、50MPa、15分間加圧成型し、その後80℃で3日間乾燥させた。



図1 ステンレス製金型  
金型サイズ : 縦23 mm x 横87 mm x 深さ20 mm

## 2.4 墨の諸物性測定

得られた墨に関して熱重量分析、密度、ビッカース硬度、圧縮強度、表面抵抗を測定し、1.5丁で3000円程度の比較的高級な墨(鈴鹿墨)および、一般的な教材用の墨(1.5丁で800円程度)の物性と比較した。熱重量分析は昇温速度20℃/minで室温より500℃までの温度範囲で水分の蒸発、膠および煤の焼失挙動を追跡した。密度の測定は、電子密度計を用い、アルキメデス法で測定した。ビッカース硬度の測定は、4.903 N, 5 secの負荷条件で各試料3点ずつ測定を行い、その平均値とした。圧縮強度は、縦、横、高さがそれぞれ20 mm, 8~15 mm, 10 mmの試験片を用いて3回の測定の平均値とした。表面抵抗は端子間距離10 mmのプロープを墨の表面に接触させて1つの試料につき5回の測定の平均値とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 親水化したカーボンブラックの性質

図2に未処理のカーボンブラックと混酸で40℃、24時間処理後、中和および透析処理したカーボンブラックの水への分散状態を示す。未処理のカーボンブラックは(a)のように水に分散せず凝集し、浮いたり沈んだりしているが、混酸処理したカーボンブラックは(b)のように均一に水に分散し、親水化されたことが確認された。

また、これらの試料について赤外分光分析の結果を図3に示す。未処理のカーボンブラックと40℃、24時間混酸で処理した試料とを比較すると1597 cm<sup>-1</sup>付近に僅かな変化が見られた。また、さらに過酷な条件である80℃、48時間で処理した試料ではこの変化が大きくなった。これは親水基が導入された事による変化であると考えられる。そして、過酷な条件で処理する

ことにより、より多くの親水基が導入されたと考えられる。この混酸処理に関しては 40 °C, 24 時間処理した試料の赤外分光分析結果では僅かな変化しか認められなかったが、図 2 に示すように水に均一に分散することが確認されたのでこの条件を採用した。

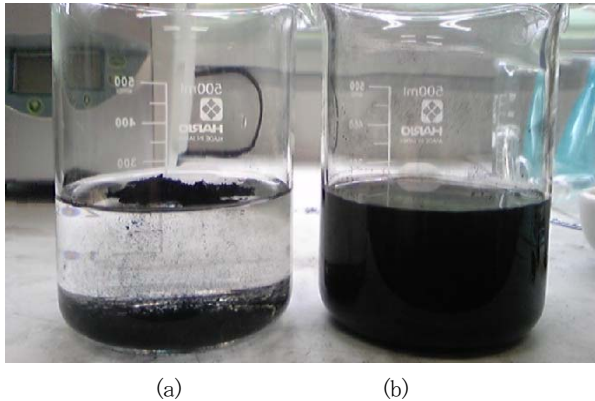


図2 カーボンブラックの水への分散  
(a) 未処理, (b) 混酸処理

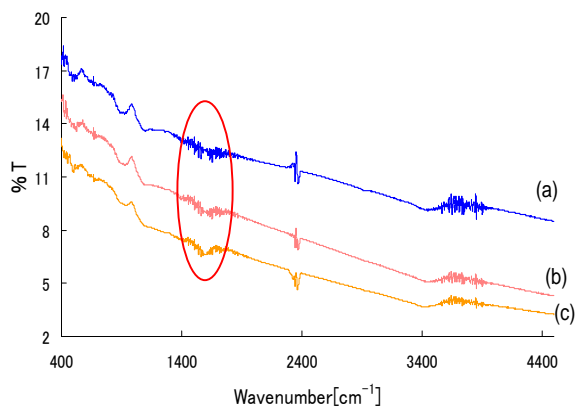


図3 カーボンブラックの赤外分光分析結果  
(a)未処理, (b) 40 °C, 24h 処理, (c) 80 °C, 48h 処理

### 3.2 親水化したカーボンブラックとゼラチンの混合比の決定

親水化したカーボンブラックとゼラチンとの重量比を 10 : 6, 10 : 4, 10 : 3, 10 : 2 とし、水を加えて墨汁を調製し半紙に文字を書いた結果、10 : 2 の墨汁では水のにじみが生じ、また、乾燥後の墨の光沢や固着性が市販の墨に比べて劣ることが確認できた。一方、図 4 に示すように 10 : 3 の墨汁で書いた文字はにじみも無く、また、乾燥後の墨の光沢や墨の固着性も市販の墨から調製した墨汁で書いた文字と遜色はなかったので親水化したカーボンブラックとゼラチンの重量混合比を 10:3 と決定した。

### 3.3 墨の作製および緒物性

2.3 で述べた親水化したカーボンブラックとゼラチンの重量

比 (10 : 3)、および工程で墨を作製し、その表面を 800 番のサンドペーパーで研磨した試料を図 5 に示す。図から分かるようにこの墨のふち付近に磨き残しが認められるが、研磨した部分にもこの磨き残しの部分にも目視で認められる様なクラックは無かった。



図4 墨の筆跡  
(a) 市販の墨 (b) 自作の墨



図5 自作の墨  
白丸で囲んだエリアは磨き残し

図 6 に自作の墨、鈴鹿墨および教材用の墨の熱重量分析結果を示す。いずれの墨においても室温より 180 °C 付近までに水の蒸発に伴う重量変化が見られた。また、200 から 400 °C 付近の温度範囲での重量減少はゼラチン単体の熱重量分析から推察してゼラチンの熱分解および炭化過程によるものであると考えられる。従って、自作の墨では伝統的な製法で作製された鈴鹿墨に比較してこの温度範囲内での重量減少率が小さくなったと考えられる。また、400 °C より高温側での重量減少は、炭化したゼラチンおよび、煤が雰囲気中の酸素と反応して二酸化炭素となり焼失してゆく過程であるが、自作の墨は他の墨に比べて急激に重量が減少した。これは、セラチン含有量が少なく、ゼラチンが熱分解、炭化された後に他の 2 つの墨に比べて煤が雰囲気中の酸素に晒されやすく焼失しやすかったためであると考えられる。

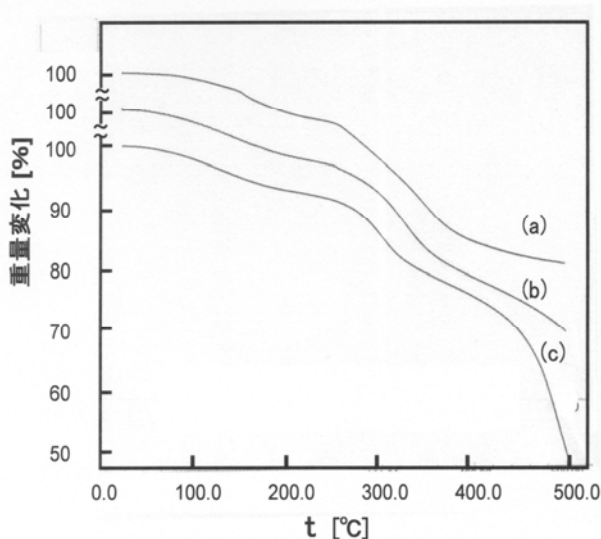


図6 墨の熱重量分析  
(a) 鈴鹿墨 (b) 教材用墨 (c) 自作の墨

表1に3種類の墨の諸物性を示す。この表で、含水量は熱重量分析における室温から180℃の温度範囲での重量減少から求めた。自作の墨の含水量は、乾燥機で3日間乾燥した墨を直ちに測定した値は10.4%であったが、乾燥後1ヶ月経過した墨の含水率は6.9%となった。自作の墨の物性値は、この1ヶ月経過したものについて測定した。表から分かるように密度および表面抵抗は鈴鹿墨と教材用の墨の間の値となった。この表面抵抗については、煤が導電性が高く、一方、ゼラチンは絶縁物質である事からこの値が高いほど煤のゼラチンへの包括性が高いと考えられる。自作の墨においては、煤に対するゼラチンの重量比を伝統的な製法に比べて半分としたが、作製工程において、スラリー状での攪拌操作を経由させたため煤とゼラチンが均一に混合され、混練工程で良好な包括がなされこの値が大きくなったと考えられる。また、ビッカース硬度および圧縮強度に関しては他の2つの墨よりも少し大きな値となった。これについては生墨成型時の成型圧や成形時間を検討する事で同程度の値

の墨を作製することが可能であると考えられる。しかし、この値を有する自作の墨を硯石で磨ってみたが特に磨りにくいという印象は無く、また調整した墨汁で半紙に文字を書いたところ図4に示したものと同様の筆跡が得られた。

表1 各墨の物性値比較

試料	鈴鹿墨	教材用墨	自作の墨
含水量 [%]	4.8	6.9	6.9
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.41	1.10	1.31
表面抵抗 [Ω]	402.7	145.7	260.0
ビッカース硬度 [VHN]	24.0	18.6	33.7
圧縮強度 [MPa]	147	125	184

#### 4. 結論

煤を混酸で処理し、煤自体を親水化することにより伝統的な製法で得られる生墨よりも水分量と膠（ゼラチン）量を抑えた生墨を調製する事ができた。この生墨を60℃の加温状態でプレス成型した後に80℃、3日間乾燥する作製法でひび割れや変形の無い墨を得る事ができた。得られた墨の密度は1.31 g/cm<sup>3</sup>、ビッカース硬度は33.7 VHN、端子間距離10 mmで測定した表面抵抗は260.0 Ω、そして圧縮強度は184 MPaとなり、市販の墨と近い値を示した。また、実際に半紙に書いた文字を観察したところ市販の墨と比べて遜色はなかった。

#### 引用文献

[1] 日本の伝統的工芸品館 ” 鈴鹿墨のできるまで “  
<http://www.kougei.or.jp/crafts/1103/f1103.html>

[2] Kuretake ホームページ “墨のできるまで “  
<http://www.kuretake.co.jp/create/calligraphy/introduction.html>

[3] 愛産研ニュース (2008.3) “ カーボンナノチューブを用いた新機能皮膜の創製 “, 綿野 哲寛  
<http://www.aichi-inst.jp/html/news/news08/news72.pdf>