

木材製品の研究 (五)

— 接合剤の化學的検討三 —

沖 中 忠 一

緒 論 (カゼイングルー)

カゼイングルーが木材接合に用いられる歴史は西洋では可なり古い。しかし盛になつたのは第一次世界大戦の後、飛行機製造の刺戟を受けた以後の事である。日本でも合板製造の接合剤としては以前から用いられて來たが日本式家具指物の接合には古來慣用の押糊(ソクイ)が用いられてカゼイングルーは用いられない。其理由は被接合材を黄乃至褐色に汚染するから清楚を尙ふ日本の家具指物には不適當とするが故である。塗料を施す事を原則とし、時には着色する事もある洋家具製造にはカゼイングルーを多く用いる。漸次洋家具が普及するに伴うてカゼイングルーの消費が多くなりつゝある。

第一章 カゼイングルーの調製 一

— 苛性ソーダを用いる場合 —

原理的に云うとカゼインを水中に分散(溶解)させて粘着性ある粘稠液にすると兎も角接合剤となる。カゼイン

は一般に水に溶けないと信ぜられてゐる。化學的に純粹でしかも自然性を失うていないカゼインは僅ながら水にとける⁽¹⁾。しかし接合劑となし得る程の粘稠な液になる程にはとけない。カゼインの微粉を水に懸濁させておいて炭酸ソーダか或は亞硫酸ソーダを一掴み撒き落とすと炭酸ガス或は亞硫酸ガスが少しく發生するのが認められる程度の溶解度である。實際的には不溶解と云ふ方が穩當であらう。従つてカゼインの粘稠な溶液を得るには工夫がいろいろあり、そこに問題も潜んでゐる。

カゼインは前記の様に炭酸ガスや亞硫酸ガスを發生させる事實から考えると直ちに酸の一種、而も炭酸や亞硫酸よりも強い酸である事が分る。またアルカリ水溶液に溶けてアルカリを中和する。また反對に鹽酸其他の比較的強い酸水溶液にも溶けて中性にする迄には行かないが酸度を低減する。即ちカゼインは鹽基に對しては酸として作用し、強酸に達しては鹽基として作用し酸と鹽基との兩性を持つ。またカゼイン溶液を陽陰の兩電極間に置いて直流電壓を加えると其溶液の水素イオン濃度の如何によつて陽極え或は陰極え動く。溶液の水素イオン濃度が pH 四・六以下(酸性)ならばカゼイン分子は陰極に引かれて行く。即ち pH 四・六以下の酸性液ではカゼインは陽イオンとなつてゐる。pH 四・六以上の水素イオン濃度ならば陽極に向つて引かれてゆく。即ち pH 四・六以上の水溶液ではカゼインは陰イオンとなつてゐる。水素イオン濃度が丁度 pH 四・六ならばカゼインは陰極えも陽極えも引かれない。即ちカゼインは pH 四・六の水溶液では電離してゐない。pH 四・六がカゼインの等電點である⁽²⁾。

カゼインは斯様に二つの顔を持つていて状況によつて其どちらかを出す。其一つの顔たる鹽基性は自由アミノ

基-NH₂であつても一つの類たる酸性は酸基-COOHである。純粹なる單獨のカゼインではアミノ基と酸基とが中和して自分仕舞の鹽を作つて居る。それが等電カゼインである。自分仕舞の鹽を作るのに一分子内で、自分の手で自分の足を握る様に分子内鹽を作るのか、はたまたA分子のアミノ基がB分子の酸基と結合する様に他の分子を結合相手としてゐるのかとまた一つの問題である。式を用ひて云うと、



甲か乙どちらかであるかが重大な問題である。

カゼインの分子量は二、一〇〇乃至二、四〇〇の幾倍かである。即ち二、一〇〇乃至二、四〇〇の分子量の個體が幾つか集つて一箇の集合體即ちミセルを形成して行動單位となつてゐるのである。そのミセル形成の集合力を單に物理力とは考えられないので前記の乙型の結合と考えられる。PauliやRobertsonが蛋白質の熱凝固を脱水と考へて、



と説明したのもアミノ基と酸基との連鎖で多数の個體が連結してミセルを形成すると考えたからである。

カゼイン・ミセルが酸或はアルカリの作用を受けるとアミノ基と酸基との結合が解離する。酸の作用で解離する場合には自由になつた酸基は作用した酸の爲に抑制されてイオンにならないがアミノ基はイオンとなつて作用した酸の陰イオンに對立する。アルカリで解離する場合は自由になつた酸基がイオンになつてアルカリ金屬イオンに對立するかくイオン化するとカゼインは溶液となる。言いかえるとカゼインはアルカリ金屬鹽或は鹽酸其他の酸(一鹽基酸)の鹽になると水溶性となり、濃度が高いと其水溶液は粘稠であつて接合劑として用いる事ができる。工業に實施されるのはナトリウム鹽とカルシウム鹽とである。

ナトリウム鹽は可溶性であるから接合能が耐水性でない。耐水性は接合施工後に不溶性になる事即ち接合施工の作業中だけ可溶性であつて施工を完了し乾燥してしまつた後は不溶性になる接合劑にのみ期作し得る。カルシウム鹽は此の條件に對して萬全とはいかないがカツカツ及第である。そこでこのカツカツと云う點が検討されるべき事になる。

カゼインは吸濕性の白い粉であると昔から云はれる。一八度(攝氏)では殆ど不溶だがアルコールとエールとで充分に脱脂したのは〇・二四乃至一・〇〇四%だけ水にとけると云はれた⁽⁴⁾。しかしツォーラーが其後に得た純カゼインは吸濕性でないし水に溶けるのも極く微量であると云う⁽⁵⁾。吸濕性であると云う觀察は誤である。そう誤つたのは不純なカゼインを見ていたからで、カゼインは灰分を多く含む程吸濕性が強い。そして灰分を含まないカ

ゼインは工業規模で作られていない。従つて市販品は必ず灰分を持つてゐる。だから必ず水分を含んでゐるもので其水分量は大氣湿度と平衡關係に在り、其平衡は湿度と温度との支配を受ける。湿度が高い程、温度が低い程含有水量の多い事は他の膨潤性ゲルと定性的には同様である。カゼインも水に浸漬すると吸水して容積がふえる。一般に蛋白質の膨潤は浸漬する水の酸素イオン濃度によつて異なるもので等電點に於いて最少で、酸性側に向つても、鹽基性側に向つても、等電點を去る程膨潤の度を増し、酸性域にも鹽基性域にも膨潤極大のpHがあり、其pHを越すと膨潤も次第に少くなる。即ち蛋白質の膨潤は純水に浸漬する場合よりも、酸或は鹽基の水溶液に浸漬する場合の方が吸水量が多くて容積もより大きくなる。(第一一圖参照)

カゼインの粒を苛性ソーダ水溶液に浸漬した場合、粒の表面が膨潤して Na_2O と OH^- とが入り込み膨潤部分が軟になると同時に其部分のカゼインはナトリウム鹽となる。カゼインナトリウム鹽は水溶性であるから、生成するに従つて徐ろにはあるが溶けてゆき、溶け去つたあとにまたナトリウム鹽が生成する。かくて全粒が溶けてしまふ。どれだけの苛性ソーダがカゼインの百瓦を水に溶かすに必要であるかに問題がある。實際家は多年の經驗からカゼイン百瓦を水に溶かすには三・九五瓦の苛性ソーダが必要であると云う。實施される處方でもカゼイン一〇〇瓦に對して苛性ソーダ四瓦が最少量であり筆者の經驗もそうである。所がT. B. Robertsonはカゼイン一瓦が鹽を作る一酸鹽基の最少量は 11×10^{-4} 瓦當量であると云う。苛性ソーダの分子量は四〇であるからRobertsonに従うとカゼイン一〇〇瓦と鹽を作る最少量は〇・四四瓦でよい事になる。此の量は實際家の主張する量の九分の一に當る。Robertsonが純粹な試料を用いて測定し、片倉、中島氏其他實際家は不純なる工用カゼ

インを用いたに依る相違だけとするには此の差が餘りにも大き過ぎる。何かの事情が試料の相違以外のどこかに伏在してゐなくてはならぬ。

Robertson はカゼインと結合して鹽を作る鹽基の量を瓦斯電極を用いて電氣的に測定してゼイン一瓦と鹽を作る苛性カリの量を第一表の様(9)に測定した。

第一表

鹽 I	11.4×10 ⁻⁵ 瓦當量 KOH, (639.5×10 ⁻⁵ 瓦)
鹽 II	22.8×10 ⁻⁵ 瓦當量 KOH, (1279.0×70 ⁻⁵ 瓦)
鹽 III	46.6×10 ⁻⁵ 瓦當量 KOH (2558.0×10 ⁻⁵ 瓦)
鹽 IV	91.2×10 ⁻⁵ 瓦當量 KOH (5116.0×10 ⁻⁵ 瓦)
鹽 V	182.4×10 ⁻⁵ 瓦當量 KOH (10232.0×10 ⁻⁵ 瓦)

上の第一表から見られる如くカゼインの一分子は一六個の一酸鹽基と結合し得る。前記の様に實際家がカゼイン百瓦に對して三・九五瓦の苛性ソーダと結合させて生成する鹽は略第一表の鹽 N に當る。

前記の様に實際家と Robertson との主張に大きな開がある様に見えるが、實はそうでない。實際家は溶解するに要する最少量を云ふ Robertson は溶ける鹽を作るに要する最少量を云てるのである。斯様に仲裁しようとする時、溶かすに要する最少量と溶ける鹽を作るに要する最少量とは一致しない場合があつても不合理でない事、理論を突きつけてそれで得心願う外なく、またそれで充分と思う。

カゼイン粒を苛性ソーダ水溶液中に浸漬したとき、砂糖を水に浸漬した時の様に表層から次第に單純に分子が水中を泳ぎ出して行くのではない。前記のように先づ膨潤軟化して膨潤と同時に生成したカゼイン・ナトリウム鹽即ちカゼイン陰イオンとナトリウム陽イオンとが水中に泳ぎ出して行くのである。即ち、溶解に先づ膨潤に依つ

てゼリー相が形成する。従つてゼリー相とそれと接する溶液相との間にゼリー平衡(Proctor's Jolly Equilibrium)⁽⁵⁾の成立を考えなくてはならぬ。

極めて薄いカゼインの一片を苛性ソーダ水溶液中に浸漬した場合を考えよう。水は Na^+ と OH^- とを引きつれてカゼイン薄片中に入つてゆく。そしてカゼイン分子の酸基とアミノ基とが鹽を形成してゐる箇所作用してそれを解離させて OH^- はアミド基に Na^+ は酸基に夫々引き合つて進む。アミド基の電離は酸基の電離より弱い事は純カゼインは弱いと云うても炭酸や亜硫酸よりも強い酸としての態度を現す事から分る。従つてアミド基の荷電と近付いて来た OH^- の荷電とは中和してアミド基は電離を閉止して水酸化アンモニウム型の構成になる。酸基の方は電離したまゝで Na^+ と對立して陰イオンとなつてゐる。そして薄膜全體は水を吸収して膨れ且つ軟になつてゼリー相を形成してゐる。化學式で表すと、



ゼリー相では

カゼイン・イオン濃度 + 水酸基イオン濃度 = ナトリウム・イオン濃度

溶液相では

水酸基イオン濃度 = ナトリウム・イオン濃度

カゼイン酸基は何と云うても弱い酸であるからカゼイン・イオンと Na^+ とが當量割合で溶液に全部のカゼインを保つ事はできない。其事は加水分解の理論から明瞭である。従つてゼリー相ではカゼイン・イオン濃度よりもナ

トリウム・イオン濃度の方が大きい筈であり、其の差に相當する陰イオンは水酸基イオンの外にない。依つて上式が生れる。斯様に苛性ソーダ水溶液は二つの相に分配されて兩相のイオンが平衡に落ちついた時にこのカゼイン薄片は溶解する。従つて全部が只一つの分散相(溶液)になつてしまつた時には其溶液ではカゼインが化學的等量の Na^+ よりも、尙溶液に保ち得る量の Na^+ よりも遙に多くの Na^+ と對立共存し、その Na^+ にカゼイン・イオンと OH^- とが共同して對立する事態に立ち至る。

處でカゼインは第一表の様に鹽 I から鹽 V まで相手さえあらば順次に作つて行くから、全體が一つの分散相となつた時には加水分鮮の理が要求する丈の水酸基イオンを残して他はカゼインの酸基、それは一分子に一六個あると考えられる酸基を次々と電離させ、吐き出す水素イオンと中和して水となつてしまふ。斯様に考えると溶解するに要する苛性ソーダの最少量が溶ける鹽を作るに要する最少量とに可なりの開きがあつても不合理でない事が分る。

カゼインを溶すに要する鹽基の最少量と溶ける鹽を作るに要する鹽基の最少量とに大きな開きのある事は鹽基が一酸鹽基の場合にはさして深刻な問題ではない。カゼインの一酸鹽基鹽は鹽 I から鹽 V まで皆よく溶けるからカゼイングルーを作る問題ではさして深刻でない。しかしカゼインの二酸鹽基鹽は鹽基が多い程溶けにくくなつて鹽 V は不溶性である。溶かすには溶ける鹽を作る量よりも多くを用いなくてはならず、多く用いてやつと溶した結果は溶けない鹽ができると云ふ、九尺二間に戸が一枚と云う難關にさしかゝる。

第二章 カゼイングルーの調製二

—消石灰を用いる場合—

實際に多く用いられる**カゼイン・グルー**は**カゼイン**と消石灰とを水で練つて粘稠な液體とした物である。其處方はカゼイン百瓦に對して消石灰一六瓦、水三〇〇瓦とする事が推奨される。カゼインを可及的微粉にして水浸し充分に膨潤させた後に消石灰を加えて迅速に練捏溶解させる。斯く調製した物は時間が経過するに従つて粘度が次第に高まつて一時間後には全くゲル化してしまふ。ゲル化した物は粘着性が全くない。従つて練り上げ後三十分以内の粘着性がある間に被接合面に塗布し、接着しなくてはならない。苛性ソーダで調製したカゼイン・グルーの如く何時までも液體ではない。接着後はゲル化して呉れるのが望ましいがゲル化に到る迄の時間の短い事が消石灰を用いるカゼイン・グルーの難點である。斯様な處方が歐洲で古くから行はれて來たが此難點に阻まれてニカワの如くには發展しなかつた。第一次世界戦争の後飛行機製造工業に於いて木材接合に其の耐水性が買はれて、ゲル化を遅延する工夫が種々行はれ、他の工業にも廣く用いられる様になつた。殊に合板の接合劑としてはカゼイングルーが唯一の物である觀があつた。

カゼインは前記の通りアルカリ水溶液にはよく溶ける。しかし**アルカリ土金屬鹽**はアルカリ鹽の様にはとけな^い。酸に對しても鹽酸や醋酸其他の**一鹽基酸鹽**はよく溶けるが**硫酸、砒酸等**の**二鹽基酸鹽**は一般に難溶性である。酸に對しての斯様な態度を鹽基に對しても取るのであつて**一酸鹽基**なるアルカリ金屬のカゼイン鹽はよく溶けて

二酸鹽基なるアルカリ土金屬鹽は難溶性である。

第一表に鹽Ⅰ乃至鹽Ⅴを示した様にカルシウム鹽にも五種の鹽が考えられるがカルシウムが多い程難溶である。茲で難溶と云ふ意味は無機鹽類に關して云うのとは内容が違ふ。無機鹽類で難溶と云えば終始一貫して溶解量の溶い事である。カゼインのカルシウム鹽(其他膠質一般)で難溶と云うは溶解度と云う概念で了解する事はできない屬性である。一時は溶けた姿即ち分散相であつても時の経過と共に粘度を増して遂にはゲル化する如きをも難溶と云うし、また溶かす(分散させる)のに時間が多くかゝるか或は激しい機械的或は他の物理的處理を必要とするをも難溶と云う。一般にコロイドの分散には溶解度と云はれる概念で律する事のできる限界が溶質と溶媒と(分散相と分散媒と)の割合の上にない。カゼインのカルシウム鹽がカルシウムを多く持つ程ゾルからゲルに變る速度が速なのである。

カゼインの百瓦を溶液となし得る鹽とするに要する水酸化カルシウムの最少量は 22×10^{-3} 瓦當量即ち〇・八一四と云はれる。實際家の前記の處方では比の値の二〇倍に當る一六瓦を要求する。其要求の理由は(一)前章でナトリウム鹽の場合に就いてクドクド検討した様に Procter's Jelly Equilibria に立つてゲル相の水酸化カルシウムの外に溶液相にもそれと平衡する丈の水酸化カルシウムが必要である事と(二)第一表の最高鹽基量たる鹽Ⅴを作るに要する量即ち水酸化カルシウムではカゼイン百瓦當り六・七五瓦以上を用いないと規格に合う接合力を發揮しな⁽¹⁴⁾との二つ理由による。比等の要求に應ずる量の石灰を用いた結果が前記の如くゲル化を來するのである。

Zeller 氏 "Offficial Behavior 790" p. Casein combined with small amounts of calcium, the acid calcium caseinates, dissolves in water to form a milky solution, but, as the content of calcium is increased, the salt becomes less and less soluble.

と實驗結果を述べてゐる。そして第一表の鹽Ⅳの水溶液がはじめてフェノールフタレインを赤くする。水酸化カリウムと水酸化カルシウムも電離度は變らないから、カゼインのカルシウム鹽も鹽Ⅳでフェノールフタレインを赤くすると見てよからう。純カゼイン一瓦を十分の一規定鹽酸二五耗に溶解して、フェノールフタレインを指示薬として滴定すると三四立方耗の十分の一規定苛性ソーダを加えた時指示薬が發色する。それは Zeller の云々 acid calcium caseinate は鹽Ⅲ以下に相當する。即ち鹽Ⅱ成は鹽Ⅲは乳狀の溶液(ソル)になると考えねばならぬ。

十分に膨潤して水に浸つてゐるカゼインの粒の群に消石灰を加えた場合其の量が僅であつても粒の表面、カゼイン分子一並びの表面の薄層に對しては鹽Ⅴを作る程にもなるであらう。W. F. Hoffman & R. A. Gortner によればカゼインの等電點 pH 四・六と pH 一〇・五との間では質量作用以上にカルシウム・イオンがカゼインに吸着されると考えられる。また山田延雄及加藤重忠はカゼイン百瓦は二〇瓦の消石灰と結合し得ると報告した。山田・加藤の量二〇瓦は鹽Ⅴの約三倍に當る。前記の様にカゼインはカルシウムを多く取る程溶けにくくなるのであるから、カゼイン粒の表面は一時的に難溶性の薄膜で包まれる。しかしその表層に結合或は吸着されたカルシウムはカゼイン粒ゲルの内部に滲透して行くであらう。其時粒外の溶液相の消石灰濃度が高いと表層のカルシウムが内部へ進み去つたあとを溶液相から續々とカルシウムが押しかけて来るから粒の表層の難溶性はな

なか解消しない。解消しないばかりでなく難溶性層は益々厚みを増して行く。溶液相の消石灰濃度が低いと表層のカルシウムが内部え立ち去つたあとえ押しかけて来るカルシウムがないから表層は次第に易溶性に傾いて行つて遂に溶ける様になる。溶けて乳状の液になる。斯様な機作でカゼインは溶けて行くのであるから鹽Ⅱを作るに充分な程、多くとも鹽Ⅱに相當する量を超えない程度の消石灰を用うるとゲル化の心配のないカゼイングルーを一應作り得る。しかしその程度のカルシウム量では接合力が満足し得る程度でない。前記山田等の試験成績ではカゼイン百瓦に對して消石灰を二五乃七五瓦を必要とするようである。斯る多量の消石灰を配合したカゼイン・グルーは調製するや否や直ちに用いなくてはならない事は想像にあまりある。

・處でカゼイン・グルールの調整工程は溶解即ち練捏が時間と動力と勞力とを喰ふ仕事であり且つ技巧をも要するのである。しかし先づ少量の消石灰を用いて溶け易い鹽Ⅱ、多少は鹽Ⅲが混在しても鹽Ⅱを目當に溶液(ゾル)を準備しておいて使用の直前充分の接合力を期待し得る量に消石灰を補うと云ふ二段の工程に分つが反つて策を得た方法と思う。

カゼイン・グルー調製をカゼイン溶解と消石灰混合との二段の工程に分けて行うとするならば溶解を苛性ソーダで行うやり方を検討しなくてはならない。廣く用いられる處方ではカゼイン百瓦を二百瓦の水に浸漬して充分膨潤させ、苛性ソーダ一瓦を水五〇瓦に溶かした水溶液を加えて練捏して粘稠なゾルとなしそれに消石灰二〇瓦を加えて混合する。斯様に調製したカゼイン・グルーは調製が樂である丈でなく、ゲル化が著しく遅い。半日位経過した液でも支障なく使う事ができる。

所でカゼインは pH 10 前後の鹽基度からアルカリ性分解を起して pH が増す程分解が烈しく起る。此の分解は溶液を見詰めて居たからとて目撃し得る様な異變を現さない。カゼインは他の多くの蛋白質に比べてアルカリの分解に對して甚だ鋭敏である。カゼインはアルカリの作用を受けると先づ分子が割れてアルブモースになる。アルブモースは接合無能物質である。更に作用が進むと自由アミノ基が切れて離れ其上磷酸が切れて離れる。カゼオ・プロタルビン酸、リザルビン酸等に變つて行く。カゼインのアルカリ分解は 0—15 度（攝氏）でも起る。カゼインが溶解工程中に一部分でも分解するとそれ丈接合力が弱る。前記の處方では水一立中に苛性ソーダ 2.20 瓦即ち 5・5 モル溶けて居る。此位の濃度では略 90% 近く電離しているから此苛性ソーダ溶液の pH は一三位である。カゼインは侵入して來るアルカリの水酸基を消化して水にする事は前に述べた通りであるが斯様な強いアルカリ液に接觸すると分解する危険が多分にある。アルカリは欲しいが其分解作用が恐ろしいと云う進退兩難に陥るわけである。此進退兩難を救う物がある。それは弱酸である。

弱酸、例せば醋酸水溶液を苛性ソーダで中和する場合苛性ソーダ水溶液を少しずつ加えてゆくと次第に pH は上つて行く。しかし半分位中和した時には苛性ソーダ水溶液を加えても pH が變らない。此の現象は生成した醋酸ソーダが pH 變化を牽制するのであつて緩衝作用と呼ばれる。一般に弱酸強鹽基酸は水酸基イオンの侵入に對して緩衝作用を發揮する。従つて苛性ソーダを用いてカゼインを溶かすには弱酸のナトリウム鹽を並用して其緩衝作用によつて水酸基イオンの急激な侵入をなだめて分解作用を恣にさせない様にする事ができる。

多くの種類の弱酸の中、廉價で且つ入手容易な物は硼酸、磷酸、亞硫酸、錫酸、砒酸、炭酸、弗化水素酸、珪

酸等である。

處で弱酸強鹽基鹽は水溶液に於ては加水分解を起して弱酸が分子態となり強鹽基陽イオンに對立する陰イオンは加水分解で生成した水酸基イオンである。その場合の水酸基イオン濃度は次の式で略計算する事ができる。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K} C}$$

K_w : 水の電離定數
 K : 弱酸の電離定數
 C : 濃度

即ち弱酸強鹽基鹽の水溶液は加水分解を起して苛性ソーダを生成して持つている。従つてカゼインを溶解する力がある理であり、實驗の結果もそうである。カゼイン百瓦を溶かす弱酸ナトリウム鹽の最少量は中島顯三、片倉健四郎夫々の實驗結果では第二表の通りである。⁽¹⁹⁾前記加水分解の公式によつて水六〇〇瓦に第二表の量を溶かした溶液のpHを計算すると第三表の通りになる。苛性曹達水溶液よりも著しく鹽基性が緩和されていても溶解の目的を達する事ができる。

弱酸ナトリウム鹽溶液で溶解してカゼイン・グルーは苛性ソーダで溶解したのと同様にゲル化の心配はないがそれでした場合は耐水性がない。これに消石灰を添加すると耐水性になる。カゼインのアルカリ鹽溶液にカルシウム鹽の溶液を加えると直にカゼイン・カルシウム鹽が複分解によつて沈澱する。鹽を加えてすらそうなのだからまして消石灰を加えてはゲル化の心配が起つて来る。諸種アルカリ並に弱酸ナトリウム鹽及び苛性ソーダ水溶液にカゼインを溶かした液の粘度は第一圖乃至第一〇圖に示す。⁽²⁰⁾

カゼイン・グルーの粘性は單純な液體の粘性とは趣きを異にし、一般ゾルの例の様に流す壓力の増大と共に減少

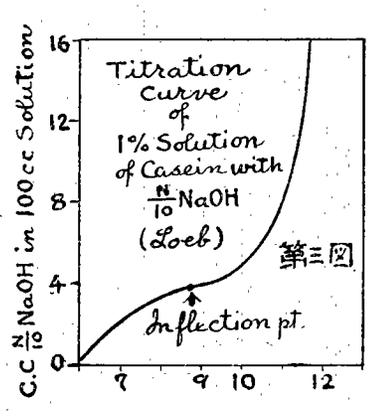
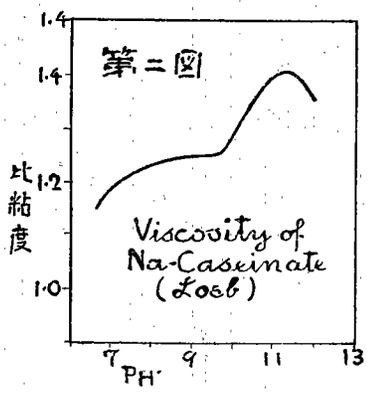
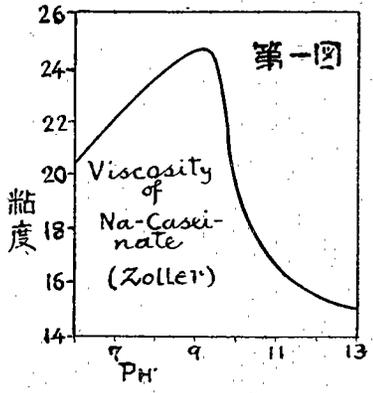
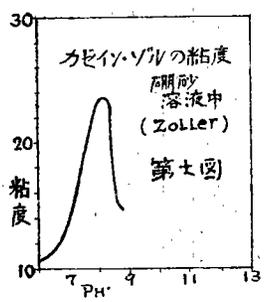
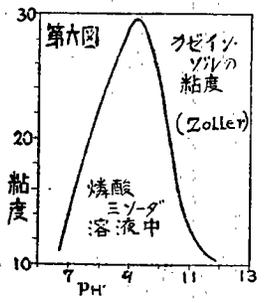
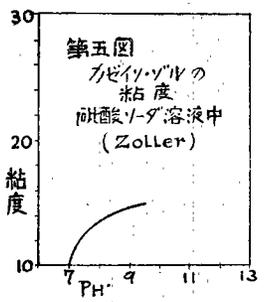
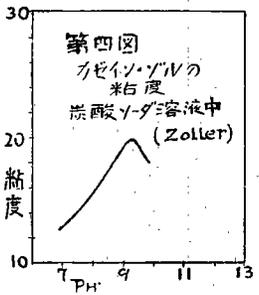
第 二 表
カゼイン100瓦を溶すに要する量(瓦)

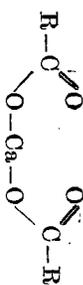
	中島値	片倉値
硼 砂 (10水鹽)	14.7	14.7
磷酸三ソーダ (12水鹽)	12.3	12.3
錫酸ソーダ (3水鹽)	20.0	—
炭酸ソーダ (無水)	16.0	5.14
亜硫酸ソーダ	—	14.0
砒酸ソーダ (12水鹽)	30.0	—
弗化ソーダ	74.0	—
苛性ソーダ	3.95	3.95
水酸化アンモニウム	—	3.45

第 三 表
水 600C.C に溶かした溶液の pH

	溶解瓦當量	濃度 C	$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K} C}$	pH
硼 砂	0.077	0.128	9×10^{-3}	11.96
磷酸三ソーダ	0.089	0.163	(3.8×10^{-5})	9.58
錫酸ソーダ	0.15	0.250	1.25×10^{-3}	11.1
炭酸ソーダ	0.30	0.500	3.9×10^{-3}	11.59
砒酸ソーダ	0.21	0.350	4.3×10^{-5}	9.63
弗化ソーダ	1.5	2.500	4.3×10^{-5}	9.53
苛性ソーダ	0.1	0.167	(90%電離)	13.12

する傾向がある。これは液の體系の内部組織が流動によつてかき亂されるからだと説明され、斯様な性格の粘性を構造粘性と云ふ。⁽²¹⁾ カゼイングルーの體系中でカゼインは多数分子が集合して一個となり所謂ミセルを形成し、ミセルが抱いている水分量即ち膨潤程度、或はミセルを形成する分子の數によつてミセル一個の大きさがきまゐる。ミセルが大きい程ゾルは粘度が高い。⁽²²⁾ カルシウム・イオンと共にあるカゼイン分子は、 Ca^{++} を連鎖として連結して大きな集團を作ると考へる。

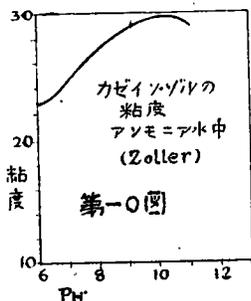
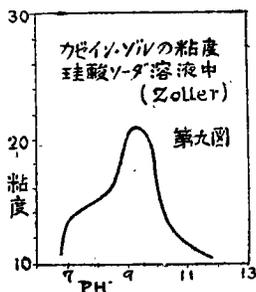
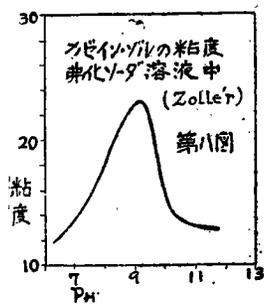




の連鎖形式で集團して行くと考えられるが Ca に結びつく手たる COOH は Robertson に従えば一六本も考える事ができる。大きさの等しい球體が集つて行儀よく位置を占めると一個の周圍を取り巻いて接觸する球は一二箇ある。楕圓回轉體でも同大同形ならば同様である。

註 一個の球を平盤上に置いて等大の球で取りまくには六個なくてはならない。其七つの上に乗るのは三個である。空間的には下にも三個考えられるから一二個が一個を包む。

即ち一個のカゼイン分子は Ca を連鎖として一二個の同僚と連結して一團となる。その一團が水中を泳ぎ回つてゐる中に他の一團と出會うた時には合一または更に大きな一團となる。斯くしてミセルは次第に大きくなつて行く。ミセルが大きくなるにつれてゾルは次第に粘度が高まる。トドのつまりには全カゼイン分子が一個のミセル



ルとなる。即ちゲル化してしまふ。斯様な過程でゲル化するのであるから此處がゲル化の關門だと云う臨界状態はない譯で新生時のゾルからゲルに至るまでの粘度の變り方は連続的である。其過程中に接合に用い得る程度の粘着性ある状態、其状態も刻々好しくない方向に變りつゝあるが即も角役に立つ状態がある。其の状態が時間的に長い程よい譯である。即ち長いグルーと短いグルーとがある事になる。消石灰のみで溶解したグルーではミセル以外の泳ぎ手は $\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{OH}$ とであるからミセルが連結する爲の連鎖となる $\text{Ca} \cdot$ に出合う確率はザツと二分の一であろう。苛性ソーダで溶解して後に消石灰を加えたグルーでは $\text{Na} \cdot$ もあるからミセルが $\text{Ca} \cdot$ に出合う確率が減らされる。 $\text{Na} \cdot$ は一價イオンでミセルが連結する連鎖にはなり得ない。従つてグルーは粘度の増進、トドのつまりのゲル化が遅い。弱酸ナトリウム鹽で溶解して、消石灰を加えたグルーでは尙それ等の外弱酸のイオンがあつて共に泳ぎ廻つてゐるから、ミセルが $\text{Ca} \cdot$ に出合確率が尙少く、粘度増進、トドのつまりのゲル化も尙遅い譯である。實際ゲルの長さは此の順序である。また弱酸ナトリウム鹽を多く用いたのほどゲル化の速度は遅く、酸基は何であつてもゲルの長さは加える鹽の當量數に比例する美しいグラフを中島は出してゐる⁽²⁾。

第二表第三表の弱酸ナトリウム鹽でカゼインを溶かした液に石灰を加えると不溶性のカルシウム鹽が生成して接合乾燥の後のトドのつまりはカゼイン・カルシウム鹽が減つて、化學的には苛性ソーダで溶解して後消石灰を加えたのに近い組成となる。従つて耐水性は若干劣ると考えねばならない。接合強さは苛性ソーダを混用したかからと著しい變り方は見られないが若干強まる傾向は認められる。

消石灰のみで調製したグルーの接合層は單なるカゼイン・カルシウム鹽である。苛性ソーダ或は弱酸ナトリウ

ム鹽を並用して調製したグルルの接合層はカゼイン・カルシウム鹽とガゼインナ・トリウム鹽との緊密な混合或は複鹽である。抑、接合の強弱は接合層たるグルルの弾性が重大な因子である。一時的な引張強度や剪斷強度も重大因子には相違ないが木材接合の場合には殊に接合層ゲルの弾性が接合の運命を決定的に支配する。

木材製品の組立に於いては纖維方向とそれに直角方向、換言すると木理方向と年輪方向或は髓線方向とが接合される場合が多い。合板・合材では特にそんな接合が多い。そして乾濕の變動による伸縮は木理方向の二〇倍内外に年輪方向には起る。そして接合した木材製品は濕度の變動止む時なき大氣中に在る。木材の含水量は大氣濕度と平衡を保つのであるから木材の含水量も止む時なく變動している。従つて木材は常に伸縮しつゝある。木理方向と年輪方向とでした接合層では伸縮が相伴はない。年輪方向の材が伸縮する程には木理方向の材は伸縮しない。勿論木材にも弾性があり、弾性餘效もある。従つて伸縮不齊の中間に挾つて居る接合層には歪ができる。接合層は兩掌の間に挟まれて揉まれて居る様な境遇に在る。接合層に弾性の必要な事は之れ以上言葉を用いる必要はあるまい。然るに接合強度の試験は引張強度と剪斷強度とに限られて居る。接合層となるべきゲルの弾性力學的試験研究が其上に是非とも必要であると思う。しかしゲルの含水量、引いては大氣濕度との關連に於ての研究が必要である。

一般に親水膠質ゲルは或る含水量を保つ時に弾性は最大であつてそれより濕つても乾いても弾性は衰える。水分量が増して行くと變形の塑性部が多くなつて遂には全然弾性を失う。そうなると粘着している丈で接合力は零と云はねばならない。水分量が減つて行くと次第に脆くなつて全乾になると接合力は零となる。カゼイン・グルー

の接合に於いても其傾向を顯著に認める。カゼイン・グルー接合を耐水性と云うはむしろ迷信とも云うべきで、膠や押糊よりも稍勝る程度である。誤つて雨露に晒されたベニヤ合板を見てカゼイン・グルーの耐水性の真相が知れるではないか。大抵の合板は蒸気で蒸すと半時間以内には剝離する。

カゼイン鹽の吸濕性はカルシウム鹽よりもナトリウム鹽の方が強い。接合層がカゼインのナトリウム鹽とカルシウム鹽との混合ゲルである事がその弾性を調節すると思う。吸濕性のナトリウム鹽が接合層が乾き過ぎない様に大氣湿度の低下に對して保護する。其反對に大氣湿度の上昇に際しては好しくない程にも吸濕する。従つてナトリウム鹽を含む接合層は湿度の低い地域で強くて高い地域で弱いと考へねばならない。

第三章 カゼインの製造

カゼインは乳汁の主成分の一である。カゼイン・グルー其他に用うるカゼインは専ら牛乳から採る。牛乳の組成は飼い方、飼料の種類、牛の品種、牛の健康状態によつて異なるが大體の平均は水分八七・三、脂肪三・七、カゼイン二・九、グロブリンとアルブミン〇・五一、乳糖四・九、灰分〇・七%である。灰分はカルシウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、アンモニウム等の鹽基、燐酸、枸橼酸、微量の硫酸及重炭酸等である。搾り立の生乳は電氣的に測定してpH 六・六五の酸性である。表面張力は〇・〇三で水の〇・〇七五より弱い。表面張力が斯様に弱い事からも考へ及ぶように乳汁はコロイド液である。しかもコロイド化學の基礎的知識の多くを乳汁から得たと云はれる程にも代表的なコロイド液である。

乳汁が白濁している原因は磷酸カルシウム其他の不溶性鹽類の微粒が浮游している事にもあるが脂肪の微粒が浮游している事が最大原因である。水と脂肪とはまじらない組合せの代表的な組である。水と脂肪とを一所に振盪するか攪拌するかすると乳狀に白濁して完全に均一にまじつたかに見える。しかしそう見えるのも一時でやがて脂肪の微粒が見え初め、その微粒の数が三三五相寄り相集つて滴が次第に生長しつゝ水面さして上つて行く。遂には脂肪は上層に水は下層に分れて澄み返る。乳汁ではカゼイン其他の蛋白質が脂肪の極微の滴の會合を阻んでいるから單なる水との場合の如くには脂肪の分離が速でないが其傾向は明に認められる。乳汁を長時間靜置すると脂肪が液面に浮き出て来る。また遠心機にかけると速に脂肪を分ち取る事ができる。分ち採つた脂肪分は大體水分六七・六、脂肪二三・八、カゼイン四・一、乳糖四・〇、灰分〇・六%であつてこれがクリームである。残りの液が脱脂乳である。クリームを長時間攪拌していると脂肪球が次第に大きくなる。大豆大になつた時篩で乳汁と漉し分ける。脂肪をバターの原料にする。脂肪を採り去つた残りの液を生乳からのクリームからのカゼイン製造の原料とする。

カゼインは陰イオンとなつて乳汁中にとけてゐる。相手の陽イオンはカルシウムとマグネシウムとである。そうしてpH六・六五程度の弱い酸性を現してゐる。乳汁に酸を加えるとカゼイン・イオンの電離が抑制されてカゼイン分子となる。カゼイン分子は分子態では水に溶けないから沈澱する。酸を加えてpH六・四にした時全部のカゼインが沈澱する。pH六・四を超える程も酸を加えると沈澱が少いか或は超え方が大きいと全く沈澱を起さない。そればかりか一旦沈澱したのがまた溶ける。pH六・四以上の酸性液中ではカゼインは陽イオンに

電離する。従つて乳汁からカゼインを沈澱させるには乳汁の水素イオン濃度を丁度 pH 六・四にしなくてはならない。乳汁を三倍以上位に水で薄めて酸を加えた場合は沈澱するが乳汁其まゝに酸を加えたのでは全體が豆腐の様に凝固する。比の原理で沈澱させて分離するのがカゼイン製造の主工程であるが、後に續く工程、固體と液體即ちカゼインと沈澱母液との分離を樂にする爲及びカゼインをなるべく變質させないように採る爲の二條件に適はしめようとして種々の方法が案出された。また酸を特に加えないで元から乳汁中に含まれている乳糖を酸酵によつて乳酸に變らせその作用でカゼインを凝固させる古來の方法も行はれる。



コロイド液から凝固して沈澱する凝固物はそれが乾き切つた時に比べて甚だしく容積が大きい。酸化アルミニウムが溶液から凝固した時には乾いた時の四〇〇—五〇〇倍の體積である。そう⁽²⁾な、すべて蛋白質を溶液から沈澱させた凝固物は多量の水を吸着して極度に膨潤して斯く嵩たかくなつてゐる。カゼイン製造の場合嵩のたかい凝固物を沈澱させるとそれは軟かすぎて濾過し壓搾除水をやりにくい。單に扱ひ丈の問題だけではない。

カゼインの場合凝固物の比容積は凝固させる酸の種類によつて著しく異なる。カゼインの粒を種々の酸水溶液に浸漬して膨潤させて見た結果では鹽酸は硫酸よりも二倍以上に膨潤させる。第一一圖、⁽²⁾斯様に膨潤に對する酸の影響が著しい。今問題にしてゐる凝固物は膨潤した物で沈澱するのであ

第四表 弱酸と電離恒数

酸名	電離恒数
琥珀酸	6.6×10^{-5}
石炭酸	8.6×10^{-5}
酒石酸	1.86×10^{-5}
性酒石酸	1.5×10^{-5}
琥珀酸	1.5×10^{-5}
性酪酸	9.7×10^{-4}
石炭酸	4.0×10^{-4}
石炭酸	2.1×10^{-4}
石炭酸	1.4×10^{-4}

るが凝固劑たる酸が與える膨潤えの影響が明に認められて鹽酸でした凝固物よりも嵩が高く軟い。乳酸でしたのも嵩高く軟い。従つて工業では凝固劑とする酸の選擇が必要であるがその選擇にはカゼインを變質させないで凝固さす物たるべき事に意を用いなくてはならない。

製法一 醱 酵 法

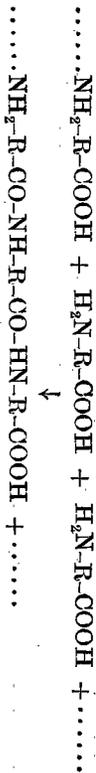
乳酸、醋酸、等その電離恒数がカゼインの等電點 $pH \times 10^{-7}$ に近い酸がカゼイン溶液からカゼインを沈澱さすのに都合がよい。其理由は加え過しても等電點をあまり甚しくは超えないから其酸のカゼイン鹽を作る機會が少にある。手近い酸の中そんな酸を拾ひ上げて見るとその電離恒数は第四表の通りである。⁽²⁴⁾ 此内價格から考えて

醋酸、蟻酸、枸橼酸は用いる見込が立つけれども、乳酸が乳を醱酵させると生成する物であるから買入れなくてはならない他の酸より經濟的に有利である。醱酵によつて乳酸になる元の物質たる乳糖は採取すると醫藥に配合するとか其他用途の廣い物であるからこれを乳酸に醱酵させてしまふ事は乳糖の市況によつては一概に有利とは云えまい。しかし經濟はともかく得るカゼインが良質である。

新鮮な脱脂乳に乳酸菌を加えて適温に放置すると乳糖が醱酵して乳酸が生成して脱脂乳は次第に酸性をまして行く。pH 四・六に達したならば全部のカゼインが凝固する。醱酵が行き過ぎると乳酸は更に酪酸に變

るが酪酸は乳酸よりも第四表で見ると如く更に弱い酸であるから心配はない。カゼインが凝固すると全體が軟い豆腐状になる。此の凝固物は多量の水を吸収して膨潤したミセルの集團であつて半流動體とも見做すべき程軟い。従つて濾して搾るとかの處理はできない。濾布で濾そうにも布目をもれて皆出てしまう。此の難關を突破する爲に凝固物に直接蒸氣を吹き込んで攪拌しつゝ四〇乃至五〇度(攝氏)に温める。其結果凝固したカゼインはムラムラと母液と分れて母液が澄んで来る。こうなつたのは布袋で濾し集める事ができる。

さて此所で問題となる事は加熱がカゼインを變質させはしまいかと云う疑問である。卵アルブミンが六五度(攝氏)で熱凝固する如く乳アルブミンも七五度で熱凝固を起す。斯様な熱凝固は脱水反應であると云う Pauli の見解を布衍して Robertson は蛋白質分子が



に脱水反應で重合して行くのであると説明をつけた。カゼイン溶液は熱してもアルブミンの様には熱の爲に凝固を起さない。純カゼインは極く僅かしか溶けないから熱で凝固するや否やアルブミンの様には簡単に見定める事はできない。しかしアルブミンのアルカリ鹽溶液は熱すると直ちに熱凝固するがカゼインのアルカリ鹽溶液は可なりの高温度に熱するのではないと熱凝固しない。カゼインのカルシウム鹽或はマグネシウム鹽の溶液である牛乳も暫く沸騰するのでないと液面の被膜はできない。さればカゼインは熱凝固を起さない様である。しかし熱した結果としてカゼインは明に色にも溶け方にも其他物理的性質にも變化を來す事が見られる。Zoller がカゼイ

ンと名付けた物は正規のカゼインが自然性を失うた物であろう。

酸酵で凝固した前記の豆腐状物に直接蒸氣を吹き込むと目標温度は四〇—五〇度（攝氏）であつても生蒸氣に接するカゼイン・ミセルは短時間にもせよ一〇〇度に熱せられる。従つて一〇〇度に熱しられたカゼイン・ミセルは溶解性のよくない β ・カゼインに變化する危険がある。従つて其製品を用いてカゼイン・グルーを調製すると純力ゼインを用いる場合には溶けてくれない。

以上の作業法は不連続的であつて小規模に行うにはよいが大規模向きでない。如上の作業で分離した母液をそのまま放置すると酸酵は尙も進んで益々多くの乳酸が生成する。その液を新鮮脱脂乳に加えてpHをカゼインの等電點なる四・六にする事ができる。従つて第二回目からは酸酵を尙進めて乳酸を多くした母液を加えて脱脂乳を凝固させる方法を執ると作業を連続的にする事ができて大規模に行い得る。凝固物を生蒸氣で熱する事は同様であるから同じ缺點がある。

連続的法でも不連続法でも酸酵法の母液からは乳糖を取る事はできない。

製法二 酸 添 加 法

乳酸は弱酸であるから脱脂乳の水素イオン濃度をpH六・六五からpH四・六に高めるには可なり多量に必要である。乳酸イオンに對立する事になるカルシウム・イオンもマグネシウム・イオンも共に強い鹽基であるから乳酸カルシウムや乳酸マグネシウム²の緩衝作用を考へても、また之等鹽基のカゼイン鹽の緩衝作用を考へても納得できるであらう。従つて強酸を用いて凝固させるならば緩衝作用はカゼイン鹽だけになるから加うべき酸の量

は少くてすむ。

價格を考慮に入れて、用いてもよかりそうな強酸は鹽酸と硫酸と硝酸とである。しかし硝酸は蛋白質のどれとも反應して黄色化合物を作るサントゲン反應を起す危険があるから避けるがよい。工業に實施されるのは鹽酸或は硫酸を用いる方法である。此の作業の概要は左の様である。

〔A法〕 新鮮な脱脂乳に直かに蒸気を吹き込んで五二度（攝氏）を超えない温度に温めておいてから攪拌しつゝ三〇%硫酸を少しずつ脱脂乳の比重が四・六になるまで加えてカゼインを凝固させる。脱脂乳一疋に對して硫酸約二・六二瓦位の割合である。母液が清澄になつた時酸添加及び攪拌を中止する。凝固カゼインを沈澱させて濾過して取る。

〔B法〕 脱脂乳に硫酸を充分に加えて固く凝固させて沈澱させ、母液を流し去り、残る凝固塊を其槽中でよく碎き水を加え生蒸気を吹き込んで七七乃至八〇度（攝氏）に熱する。熱するとカゼインは全體がプラスチックな塊になる。それを捏ねて出来る丈け抱き込んでいる水を搾り出して桶に入れて放置すると汗かく様に水を吐き出し（離漿）て緊密な塊となる。此の方法では濾過も水を除く目的の壓搾も必要でない。

〔C法〕 硫酸の代りに鹽酸を用うるのであるが原理的には新味を認めない。A法に準じて鹽酸で凝固させる。しかし鹽酸で凝させたのは軟かで壓搾する際に布に粘着するから凝固物に稀硫酸を少しく加えて凝固を硬くして壓搾する。

〔D法〕 鹽酸での凝固物は前記の様に軟いが硫酸で硬くする代りにC法に準えて凝固物を水で解いて蒸気を直接

に吹き込んで八〇乃至八五度まで熟する。熟した結果半流動性のプラスチックな塊になる。放置すると離棄する。

〔E法〕 前記諸法では次節に検討する如く良質のカゼインは得られない。その缺點の起る原因を避けたのが本法である。脱脂乳を新鮮ならば三五度（攝氏）以下に、少しく酸敗した物ならば二八度位に保ちつゝ、攪拌しながら約一・一規定の鹽酸（市販品を八倍に稀釋した程度）を少しずつ加えてpH四・六の酸性にする。此温度を保つて操作すると凝固物は粒狀に沈澱する。沈澱物をpH四・六の稀薄鹽酸で十分に洗滌し、遠心分離機を用いて除水する。

製法三 レンネット法

レンネット（凝乳素）を以つて凝固させる方法である。レンネットは仔牛の胃粘膜から採つた物で粉末或は錠劑として市販される。チーズ製造の第一工程たるカゼイン凝固に用いる物である。本法では脂肪量少く且つ酸味の全くない新鮮な脱脂乳を原料とする。水で稀釋したレンネットを三五度（攝氏）内外の温度の脱脂乳に、脱脂乳一〇〇〇立當り一五〇—二〇〇蚝を加えて五—二〇分置くと凝固してしまふ。レンネットを多く加える程凝固は速である。レンネットで沈澱して來る凝固物はカゼインの分解した物であつてバラカゼインと呼ばれる。チーズ製造の中間物である外カゼイン・プラスチックの原料とされる。接合劑には用いない。

製品の検討

レンネット法で得るカゼインは接合劑に用いないから除外する。

接合劑として用うる立場からカゼインを批判するには(一)グルー調製に關して、膨潤性、溶解(分散)性(二)接

合施工に關して粘着性、粘度 (三)接合力の三方面から検討しなくてはならない。鑑識に當つては脂肪量少く、低温でよく溶解し溶液は粘度高く且つ粘着生強く、扱い易く、不溶解物の沈澱や浮渣のない物がよいとせられ、之等の條件は灰分と酸度とがメマスとされる。灰分も酸度も低いとされ、しかし之れ丈の條件で鑑識するので充分といえないと思う。前記三方面から嚴密な検討が必要であらう。

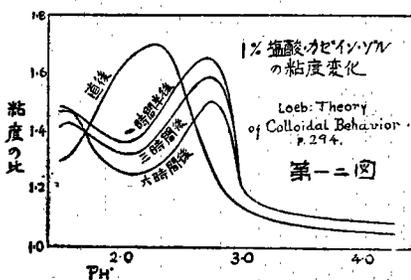
一、膨潤 カゼインは水に浸漬されると水を吸い込むと同時に微少な溶ける。その溶解積は 32×10^{-12} である。外の溶液相の水素イオン濃度よりも溶けないでいるゲル相の水素イオン濃度の方が高いからゲル相の水素イオンは溶液相へ出て行こうとする。しかしゲルを組織しているカゼイン分子が陰イオンとなつていて引くからそれを引きつれなくては動けない。そこで水素イオンが出て行こうとする力で網狀(ヘチマ狀)組織が引き擴げられ、できた隙間に水が入つてゆく(斯様な考え方で Procter は *Jell Equilibria* の理論を立てた)。若しカゼインが不純であつてイオン化する物質を含んでいると其物の滲透壓で溶液相から水を吸い込んで膨脹するであらう。従つて斯様な不純物は膨潤を援ける。従つて灰分の多いカゼインはよく膨潤する。よく膨潤すると云う事は吸濕性が高いと云ふ事と同義である。以前、純粹なカゼインを作り得なかつた當時はカゼインを吸濕性物質であると思つてゐた。Zoller が灰分を不純物として含まないカゼインを作つて、それは水で濡らす事も容易でなると述べている。(註) 前にも述べた如く灰分の多いカゼインは湿度計となし得る程に吸濕性である。そしてその吸収している水分は中々除き切れない。水分が多いと微生物の害を受けて分解變質し易い。従つて灰分の多い品は安心して貯える事ができない。醱酵法でも酸凝固法でも灰分となる成分は可溶性であるからよく洗滌すれば或る程度までは

除き得る筈である。醱酵法の製品は、殊に生蒸氣で温めて得た製品はよく洗滌されていて灰分は一・七八%位である。凝固物其まゝを搾つた物は二・四六%も灰分を含む。

二、溶解 充分に水で膨潤させておいて鹽基を加えて溶解させるのに速にとけるのがよい。硫酸で凝固させた物は鹽酸や乳酸で凝固させた物よりも膨潤も溶け方も悪い。硫酸がカゼインに作用すると不溶性の硫酸鹽を作る。硫酸で凝固させる方法でも脱脂乳を $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を目標にして加えるのであるが加える酸が三〇%もの濃い硫酸であるから、入り込んできた硫酸の滴に先づ接觸する液は直ちに $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ なるカゼインの等電點を突破されてカゼインは不溶性の硫酸鹽になつてしまう。従つて製品が硫酸鹽を不純物として含む事になる。そんなカゼインを鹽基性の水で溶解しようとしても鹽基が其硫酸鹽を分解した後でなくては溶けない。即ち硫酸で凝固させて得たカゼインは溶けにくいと言はれるの理のある事である。

殺菌の目的で一度高温度に熱した乳から得たカゼインも製造中に高温に熱する工程を経て作られたカゼインも共に溶けにくい。これは或る程度βカゼインに變質した物と考えられる。此の變質の機作はよく分らないが脫水反應による重合であろうと考えられるが筆者がカゼインを水と共にガラス封管中で熱した實驗では著しくアマイロ窒素の増加を認め²⁸た。それから考えると單なる重合ではなく分解或は分解を伴う重合と考えられる。βカゼインになつてしまつた物は溶け方も悪く接合能もない。従つて母液との分離を容易にする目的で凝固物を熱する事は接合劑の立場からはよい方法とは云えない。

三、粘着性と粘度 粘着性はミセルが小さい程強く粘度はミセルが大きい程高い。粘度が高い程粘着性も強い



が、それはカゼインの本性を發揮しているのであつて不純物や分解産物のなす行動ではない。しかし澱粉糊の例では一旦ゲル化した物を機械的に解膠すると著しく粘着性を現して来る。カゼイン・グルーでもゲル化の一步手前位までも粘度をました物を乳鉢で練るとか機械的にミセルを碎くと粘度が下つて粘着性を増す。即ち粘度は粘着性とは別な概念である。

可溶性の金屬鹽(アルカリ金屬以外)をアルカリ・カゼイン鹽溶液に加えると直ちに複分解を起して其金屬のカゼイン鹽が沈澱する。勿論カルシウム鹽を加えてもカルシウム・カゼイン鹽ができて凝固が起る。不純物とし

様に思われ易いがそれは或る程度以上の粘度がないと粘着性は現れないからである。一般にゾルの粘度が調製後の経過時間によつて著しい變化を來す例に漏れずカゼイン・グルーも調製直後と若干時間経過した後とは著しく粘度が異なる。カゼイン・グルーは鹽基性であつて、しかもカゼインは鋭敏に鹽基の作用に分解されるから粘度變化の機構は複雑であろう。比較的安定と見られる酸性域に於いては鹽基性域に於けるよりも粘度變化の機構も比較的單純であろうと思はれるがそれでも第一二圖に示す様な込み入つた變り方である。鹽基性域殊に實用されるグルーの pH では可なりの分解がカゼイン分子に起ると見られる。アミノ基や磷酸基がち切り取られて分子其物に質的な變化が起る。従つて粘度變化の複雑さが思いやられる。問題は消石灰で調製したグルーの粘度が時と共に増進する事である

- (1) Robertson: *Physical Chemistry of Proteins*, (1918); Cohn: *J. Gen. Physiol.* 5, (1923) 521.
- (2) Michaelis & Pechstein: *Biochem. Z.*, 47 (1913), 260
- (3) Zoller: "Colloidal Behavior" by Bogue (1924), 789; Cohn & Hendry, *J. Gen. Physiol.* 5 (1923), 521.
- (4) *Biochemisches Handlexikon* 4. Bd (1911), 105.
- (5) Zoller: "Colloidal Behavior" by Bogue, (1924), 189.
- (6) Willon: "Colloidal Behavior" by Bogue (1924), 11.
- (7) 片倉健四郎。加工紙製造法(昭和一〇年)Ⅲ 九六。中島顯三。膠着劑(昭和十四年)一三四。
- (8) Roberts: *Physical Chemistry of Proteins*. (1918)
- (9) *Ibid.*
- (10) Procter: *J. Chem. Soc.*, 105 (1914), 313; 109 (1916), 307.
- (11) Bogue's *Colloidal Behavior* (1924), 793.
- (12) *Ibid.* 794.
- (13) 中島顯三。膠着劑(昭和一四年)一四〇
- (14) 山田延男。加藤重忠。航空研究所雜錄。第五號。九五
- (15) Paal, *Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft* 53 2195 (1902)
- (16) Plymmer u. Bayliss, *Amer. Journ. of Physiol.* 35, 227 (1902).
- (17) I. M. Kolhoff, *Farbenindicatoren Zweite Auflage* 32.
- (18) 中島顯三。膠着劑(昭和十四年)一三四。片倉健四郎。加工紙製造法(昭和一〇年)Ⅲ 九六
- (19)

- (20) Zoller; *J. Gen. Physiology*, 3 (1920) 635.
- (21) 玉虫文一、膠質化學(昭和十四年)三五
- (22) Loeb: *Proteins and the theory of Colloidal Behavior* (1924) 289~310.
- (21) 中島顯三。膠着劑 一四六
- (23) Loeb: *Proteins and the theory of Colloidal Behavior* (1924) 270
- (23) *Ibid.*, 353
- (24) 工業化學便覽(昭和十六年)上六三八—六四〇
- (25) Zoller: *Science*, 52 (1920), 613
- (26) Cohn & Hendry; *J. Gen. Physiol.* 5 (1923), 521
- (27) *Colloidal Behavior by Bogue* (1924) 788
- (28) S. Komatsu & C. Okinku: *Memoirs of the College of Science Kyoto Imp. Univ. Series A Vol X* (1927), No 3, No 5